

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18969

研究課題名(和文)「フローズンエマルジョン」新しいタイプの複合材料創製への挑戦

研究課題名(英文)Challenge to create a new type of composite materials : frozen emulsion

研究代表者

Komarov Sergey (Komarov, Sergey)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：20252257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「フローズン・エマルジョン複合材」新規金属基複合材料を提案し、製造工程の要素技術となる超音波援用エマルジョン化処理を確立し、実験と試料評価を通じて、本提案技術の有効性を検証した。また、エマルジョン形成の超高速観察と数値解析を行い、関連現象に関する理解を深め、エマルジョン形成の機構を解明できた。また、いくつかのFEC材料を試作し、その中の一つとしてAl-Bi複合材を挙げられる。Al-Bi複合材はAl母相に均一に分散した微細なBi粒子を含有するものであり、耐摩耗性に優れた滑り軸受材料として応用が期待されているので本研究ではAl-Bi複合材の機械的特性と摩耗性の評価を行ってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究が提案する加工性とリサイクル性に優れた「フローズン・エマルジョン」新しいタイプの複合材とその製造過程の要素技術を確立するのは世界で初めての試みである。本研究で実施したモデル実験、数値解析及び高温実験の成果により提案した要素技術の根本的な現象を解明することができ、さらにプロセスの有効性が実証することに成功した。本研究は、特に次のような展開が期待できる。新しい材料分野を開拓する、地球環境に優しいリサイクル可能な複合材料が使用できる、省エネルギーと環境負荷低減を達成可能なプロセスの開発が進歩する、ことに社会的意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：In the present project, a new type of metal-based composite material(frozen emulsion composite:FEC) and ultrasound-assisted technology for its fabrication have been proposed and its validity has been examined experimentally.Besides, the process related phenomena and FEC formation mechanisms have been investigated through observations with high-speed video camera and numerical simulation.Al-Bi compisite was one of the FEC materials fabricated and properly tested. This material is composed of fine Bi particles uniformly distributed over the Al matrix. This is why it has excellent wear resistance and considered as a candidate material for sliding bearing components.

研究分野：材料プロセッシング

キーワード：フローズン・エマルジョン 超音波 電磁力攪拌 新規複合材 ミクロ組織 機械的特性 Al-Bi系軸受
材 エマルジョン形成機構

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

金属基複合材料(MMC)は、高剛性、耐磨耗性、耐熱性を有しており、社会の様々な要請に応える先進材料として以前から注目を集めている。この代表的な例としてAl母材にSiCやB₄Cなど炭化物の強化材微粒子が分散したAl複合材が挙げられる。しかし、このようなMMC材料の研究開発はすでに40年以上に渡って行われているが、実用部品に利用された例は少ない。その理由として、金属母材と非金属強化剤との攪拌混合工程が多段階に渡って複雑であり、経済的・技術的な困難点が多いことが指摘される。また、従来製造工程では可能な形状に制限があり、塑性・機械加工が極めて難しく、リサイクル性も非常に低い。

しかし、視野を少し広げてみると上述の複合材料とは全く関係のない分野においても複合型構造を有する物質・製品が容易に見出される。これはエマルジョンである。エマルジョンは、乳濁液ともいわれ液中に混じりあわない他の液体が微細粒子となって、分散、浮遊している混合物である。

2. 研究の目的

本研究では、铸造性、加工性とリサイクル性に優れた「フローズン・エマルジョン」と呼ばれる新しいタイプの金属基複合材とその製造プロセスの要素技術となるエマルジョン化処理法の開発を目的とする。具体的には、水と油のように非溶解性の2つの金属系または金属と非金属の材料系を用い、両方の融点以上の温度で加熱溶解し、2つの融体相界面へ強力超音波を照射することにより、融体のエマルジョン化を進行させてから直ちに凝固させた新しい金属基複合材を創造する新規プロセスの開発を挑戦的に行う。

3. 研究の方法

本研究では、(1)常温モデル実験、(2)数値シミュレーションと(3)高温実験を行ったのでそれぞれの方法を以下に概説する。

(1) エマルジョンが形成しにくい2液系としてグリセリン-熔融ガリウムと水-熔融ガリウムを利用し、それぞれグリセリン中と水中ガリウムエマルジョンの特性に対する振動振幅や処理時間の影響を明確にした。実験では、4mlのガリウムと20mlの水(or グリセリン水溶液)をビーカーに入れて、ガリウムが溶けるために温度をシートヒーターにより60℃まで上げた。先端直径24mmのホーンを水中(or グリセリン水溶液)に入れて、以下の条件で2液間界面に超音波を照射した。条件:超音波周波数が20kHz、先端振動振幅が42, 48, 60 μm(p-p)、射時間が30, 60, 90 sec。超音波照射終了後、エマルジョン溶液をマイクロピペットで1ml採取し、減圧ろ過用フィルター上に滴下した。その後、ガリウム粒子の凝集を防ぐ目的で減圧ろ過用容器に適当量の冷水を加えて、真空ポンプにより真空を引き、フィルター上にガリウム粒子を捕捉し、SEM観察を行った。また、超高速ビデオカメラ(FASTCAM, NavaS12)を用い、シャッター速度200000fpsで水-ガリウム間界面を撮影して、界面でのエマルジョン形成の観察を行った。

(2) エマルジョン形成は、2つの段階で進行する。1段階目として、2液間界面から液滴が離脱され、音響流により水中(or グリセリン中)へ移動される。2段階目として、液滴がキャビテーション気泡の崩壊によりさらに分裂される。1つ目の現象について高速ビデオで可視化して調査できるが、液滴分裂については観察や測定などの実験的な調査は不可能であるので数値シミュレーションにより解析した。そのため、気液(キャビテーション気泡)・液液(エマルジョン液滴)三相流のモデル化しVOF(Volume of Fluid)法を利用して、気泡と液滴の挙動を数値的に解析した。これらは、連続の式、運動量保存式とエネルギー式を以下の流体率の移流方程式(1)と組み合わせて解いた。

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \alpha_i) + \nabla \cdot (\mathbf{u}_r \alpha_i (1 - \alpha_i)) = - \frac{\alpha_i D \rho_i}{\rho_i Dt} \quad (1)$$

ここで、 α_i は流体率、 t は時間、 \mathbf{u} は流速、 \mathbf{u}_r は相間相対速度、 ρ は密度である。

(3) 本研究では3種類の高圧実験を行った。1つ目の実験では約2kgのAl-Bi系合金を電気炉により溶かして、Cu, Mg, Znの合金元素を添加し、Fig. 1(a)に示す耐火物製処理容器に注ぎ入れ、溶湯にセラミックスホーンを浸漬させた。その前に、処理容器とホーン先端を予熱した。Al-Bi融液の温度が容器からの熱損失によって徐々に低下して、融液組成が溶解度ギャップ (Miscibility Gap) に到達すると融液中でBi液滴が生成しはじめる。この時、超音波を照射することでBi液滴が分裂し、融液内で均一に分布する。必要に応じて、Biショットを容器底面にも配置して、Al-Bi2融液間界面へ超音波を照射することによって界面からのBi液滴形成を促進する。最後に、融液の温度がある一定値以下に下がったときにスライドゲートを開け、超音波照射を継続しながら融液を出湯口直下に置かれたブックモールド(190×150×30 mm)に铸込んだ。実験終了後、インゴット内(Fig. 1b)からサンプルを切り出し、マイクロ組織観察を行った。また、インゴットの試験片を加工し、機械的性質の評価を実施した。

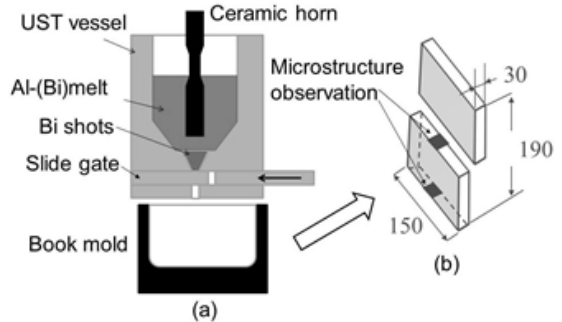


Fig.1 Experimental setup (a) and structure observation locations (b).

2つ目の実験では、約250gのAl-10%Bi合金を高周波誘導炉によって溶解し、溶湯にセラミックスホーンを入れ、電磁力攪拌と超音波照射を併用した条件でAl-Bi系フローズン・エマルジョン複合材を作成した。比較のため、超音波照射なし(電磁力攪拌のみ)条件においても溶湯温度と冷却速度を変化させて実験を行った。3つ目の実験では、アルミニウムと塩化物(or 酸化物)を約50gずつ用い、アルミナ坩堝内に溶かして、Nb合金製ホーンにより振幅24 μ m(p-p)で融液中に超音波を10minか60min照射した。その後、エマルジョン化した融液を銅製金型に铸込んで急冷した。得られたインゴットから試験片を切り出し、SEM/EPMA観察・分析によりマイクロ組織の調査を行った。

4. 研究成果

(1) 水(or グリセリン水溶液)と熔融ガリウムのモデル2液系利用した実験結果から次のようなことが明らかになった。超音波照射によりエマルジョン化されたガリウム液滴の粒径が幅広く分布するものであるが、

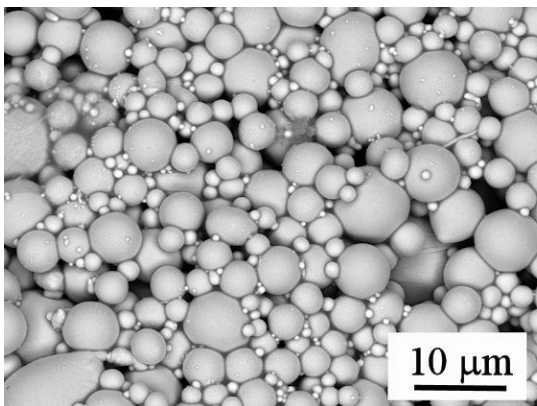


Fig.2 Gallium particles in glycerin solution

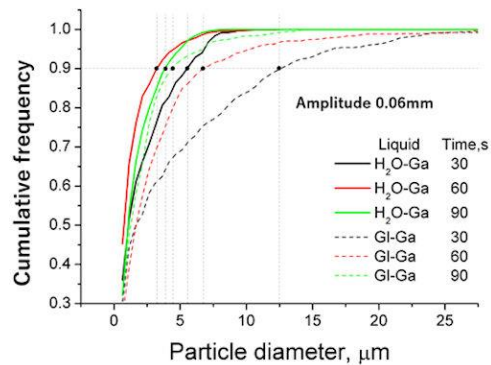


Fig.3 Cumulative distribution of Ga particle in size

全体の傾向としては、① 照射時間が一定の場合、液滴は振動振幅の増加とともに大きくなる。② 振動振幅が一定の場合、液滴粒径は照射時間が長いほど小さくなる傾向にある。いずれの条件においても、粘度が水からグリセリン水溶液へと増加させるにつれて液滴径は大きくなる。ガリウム粒子の代表的な SEM 画像と粒径累積分布をそれぞれ Fig. 2 と Fig. 3 に示す。高速ビデオカメラの観察結果からも振動振幅の大きい条件では 2 液界面から比較的大きな液滴が離脱し水中へ移動する途中でさらに分裂されることが明らかになった。したがって、金属基 FEC 材の作製においても超音波の振動振幅が高く、照射時間が長いほうが有効な条件であることが確認された。

(2) 上記の水-ガリウムのシステムに対して数値シミュレーションを行い、エマルジョン形成メカニズムを解明した。数値計算結果を Fig. 4 に示す。図中で左側円形のはキャビテーション気泡、右側の円形はガリウム液滴、その他の領域は水を示す。超音波を照射し音圧が減少するとキャビテーション気泡が膨張する。その後、超音波振動によっての音圧が上昇するが、液体の慣性によって気泡は膨張し続ける。その後、急激に気泡は収縮し、ガリウム液滴に向かって強く衝突する。この際、ガリウム液滴に向かって液体ジェットが発生し、その際の流速は 100 m/s を超える。液体ジェットの衝突によってガリウム液滴端が液滴本体から一部離脱し、微細液滴が水中に漂う。このようにして、微細な液滴が繰り返し発生し、エマルジョン化が進行することがわかった。

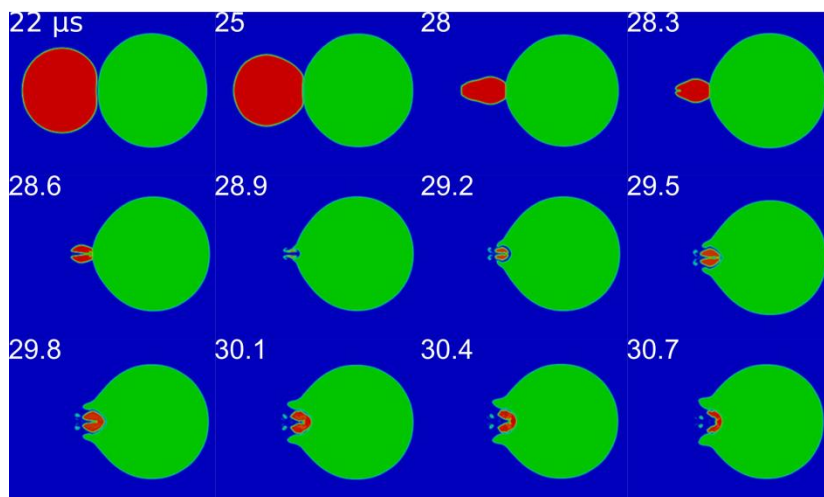


Fig. 4 Temporal evolution of dynamic movement of gallium-water-air interface during ultrasonic irradiation.

(3) 2 元系 Al-Bi 合金を用い、上記の条件で予備実験を行い、Bi 相分離とそれに伴う組織不均一性に対する Bi 添加量の影響について調べた。その結果、Al 中 Bi 濃度が 6~7%を超えたときには、均一な組織を得ることが困難であることから Bi 濃度の上限を 6%とした。次に、材料物性値計算ソフトウェア (JMatPro) により機械的特性と液相線温度を予測し、合金成分の最適化を行った。Fig. 5 に、Al-Bi 系合金の代表的なマイクロ組織を示す。前者の場合は、一次 Bi 粒子 (白丸) が粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以内の粒子であり、Al マトリックス中に均一に分散されている。また、Bi の一部が αAl 粒界に析出することがわかる。このような析出物 (二次 Bi) は αAl 結晶同士の結合力を弱める恐れがあるため、その発生はできるだけ避ける必要がある。各条件で得られた Al-Bi 系合金のマイクロ組織 SEM 像を 10 枚ずつ処理し、Bi 粒子の粒径分布を求めた。その結果、直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の Bi 粒子の割合が合金組成によらず 90%以上となっていることが明らかになった。また、Mg を含有したマイクロ組織においては、Fig. 5 のインサートに示すように、多くの Bi 粒子内に取り込まれている Mg_3Bi_2 化合物微粒子が観察されている。 $\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ は格子定数が Bi に近いいため粒子誘起核生成 (Particle Stimulated Nucleation) という機構で Bi 結晶の凝固・微細化を促進することが考えられる。

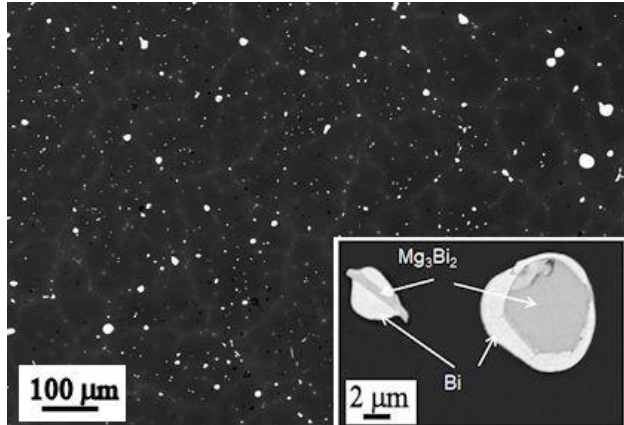


Fig.5 A SEM view of Bi particles in Al matrix

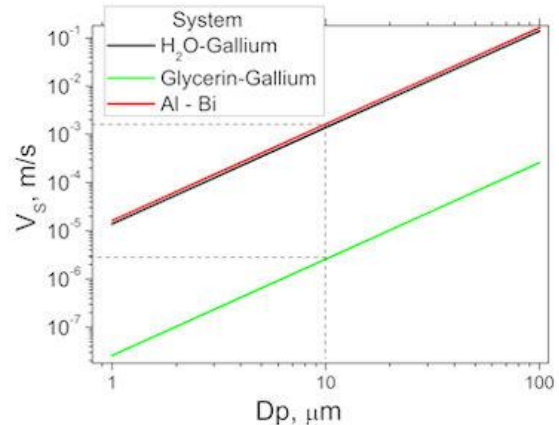


Fig.6 Sink velocity of Ga and Bi droplets as a function of their diameter

Bi 液滴は密度が Al の約 4 倍であるため生成してから溶融 Al 中に沈降し、それによってエマルジョンが分離しやすくなる。従って、FEC 材料の作製では液滴の沈降を抑制する必要がある。Fig. 6 に、Bi 液滴の沈降速度

$$V_s = \frac{2}{3} \frac{g D_p^2 \Delta \rho}{\mu} \left(\frac{1 + \kappa}{2 + 3\kappa} \right) \quad (2)$$

度 V_s と直径 D_p との関係を示す。比較のために、水-ガリウムとグリセリン水溶液のデータも示す。 V_s は 2 式で求められる。ここで $\Delta \rho$ は 2 液間密度差、 μ は液母相の粘性係数、 κ は液滴と液母相の粘性係数の比、 g は重力加速度。Fig. 6 からわかるように、粘性の高い液母相では上述のように微細な液滴が発生しにくいものであるが、直径の大きな液滴でも沈降速度が非常に遅いためエマルジョン相分離は起こらない。一方、水-ガリウム系と Al-Bi 系では液滴径が例えば 10 μ m 以内であれば沈降速度が 2mm/sec を超えないもので

あり、超音波照射によって発生される音響流の速度に比べて小さいためエマルジョン相分離を抑えることはまだ可能である。しかし、液滴径が数十 μ m になると沈降速度が著しく増加することで音響流のみでは分離が抑制できない状態になる。そのため、金属基 FEC の作製では超音波照射に加え電磁力攪拌を適用するのが有効であり、本研究では Al-10%Bi 二液系を用いそれを実験的に検証した。実験で得られた結果を粒径頻度分布として、その代表的な例を Fig. 7 に示す。両方の実験では高周波誘導炉を用い融液を溶解・攪拌しその中に超音波を照射した。照射最中に電磁力を調整しながら融液温度をゆっくり①または速く②下げた。いずれの場合にも直径 3 μ m 以下の Bi 粒子がほとんどであるが超音波照射の時間を長くして、温度をゆっくり下げた実験では Bi 粒子の個数も著しく増えることが確認された。その結果、高安定な Al-Bi フローズン・エマルジョン複合材の高効率作製が期待できる。

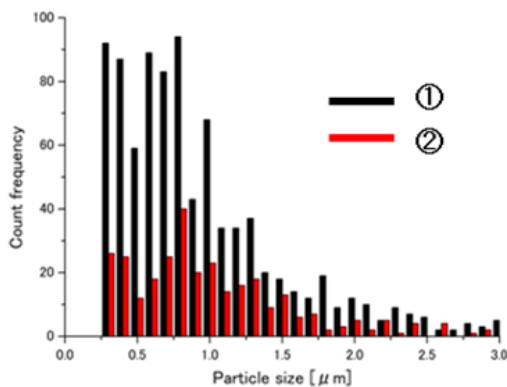


Fig.7 Count frequency particle size distribution

最後に、装置を Fig. 1 に示す実験で得られたインゴットの中央部から試験片を切り出し、熱間・冷間圧延を経て厚さ 2mm まで加工した後、JIS14B 試験片を加工し、その一部に熱処理を施し、機械的特性、硬度と圧延性の評価を行った。Al-4Bi-2Zn-0.7Cu-0.4Mg 複合材を作製した際に最も良好な結果が得られたので以下に概説する。引張強度 (MPa) : 125→276→223, 降伏応力 (MPa) : 56→225→189, 延性 (%) : 18→6→8.8, 硬度 (HV₅₀) : 68.2→78.2→70.1, ここで as-cast→圧延加工後→熱処理後である。また、本複合材料が圧延性にも優れたものであることが明らかになった。

両方の実験では高周波誘導炉を用い融液を溶解・攪拌しその中に超音波を照射した。照射最中に電磁力を調整しながら融液温度をゆっくり①または速く②下げた。いずれの場合にも直径 3 μ m 以下の Bi 粒子がほとんどであるが超音波照射の時間を長くして、温度をゆっくり下げた実験では Bi 粒子の個数も著しく増えることが確認された。その結果、高安定な Al-Bi フローズン・エマルジョン複合材の高効率作製が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yu Fang, Takuya Yamamoto, Sergey V. Komarov	4. 巻 48
2. 論文標題 Cavitation and acoustic streaming generated by different sonotrode tips	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 79-87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultsonch.2018.05.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Fang, Daiki Hariu, Takuya Yamamoto, Sergey Komarov	4. 巻 52
2. 論文標題 Acoustic cavitation assisted plasma for wastewater treatment: Degradation of Rhodamine B in aqueous solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 318-325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultsonch.2018.12.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Sergey Komarov
2. 発表標題 Fabrication of Al-based frozen emulsion composite through ultrasonic irradiation
3. 学会等名 International Conference on Aluminum Alloys, ICAA16 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sergey Komarov and Takuya Yamamoto
2. 発表標題 Ultrasonic-assisted Improvement of Solidification Structure in DC Casting of Aluminum Alloy
3. 学会等名 The Tenth International Conference on Materials Technologies and Modeling (MMT-2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sergey Komarov and Takuya Yamamoto
2. 発表標題 Development and Application of Large-sized Sonotrode Systems for Ultrasonic Treatment
3. 学会等名 TMS2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Yamamoto and Sergey Komarov
2. 発表標題 Investigation on acoustic streaming during ultrasonic irradiation in aluminum melts
3. 学会等名 TMS2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sergey Komarov and Yasuo Ishiwata
2. 発表標題 Fabrication of Al-based frozen emulsion composite through ultrasonic irradiation
3. 学会等名 16th International Conference on Aluminium Alloys (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yamamoto Takuya and Sergey Komarov
2. 発表標題 A Novel Numerical Model for Prediction of Hydrogen Bubble Behavior During Aluminum Casting
3. 学会等名 16th International Conference on Aluminium Alloys (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本卓也、Fang Yu,、セルゲイ コマロフ
2. 発表標題 超音波キャピテーション由来の音響流に対する新規数値モデル開発
3. 学会等名 化学工学会 第83年会、関西大学(大阪)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉川 昇 (Yoshikawa Noboru) (70166924)	東北大学・環境科学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	山本 卓也 (Yamamoto Takuya) (10804172)	東北大学・環境科学研究科・助教 (11301)	