

平成 22 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560220

研究課題名(和文)超音波を付与したナノ強化材分散融液の凝固による機能性複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of functional composite materials by solidification of nano solid-liquid suspensions with ultrasonic standing wave

研究代表者

義岡 秀晃 (YOSHIOKA HIDEAKI)

石川工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：80259845

研究成果の概要(和文)：

超音波定在波を伴うナノ強化材分散懸濁融液の凝固を追究して、母材中にナノ強化材が周期配列した異方性の強い複合材料の製造法を提示した。従来の製造法では困難であったナノミクロ構造とバルク形状の同時固定が、本手法によって実現できる可能性があることを明らかにし、凝固過程における超音波定在波の特性、懸濁粒子のミクロ挙動と動的凝固の関連性など、本手法を実際の材料製造へと発展させるための基礎的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：

Solidification of nano solid-liquid suspension with an ultrasonic standing wave was studied. In this study, we propose a new manufacture method of anisotropic composite materials by the following process: first, an array of solid particles in the melts is produced by radiation force of ultrasound, and next the matrix is fixed by the solidification.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：凝固，複合材料，超音波，結晶成長，ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

新しい機能や優れた特性を備えたナノマテリアルが材料開発の主流となりつつあるが、それにはバルク形状・寸法の固定だけでなく、微視的レベルでの組織の制御が前提となる。例えば、金属母材とそこに含まれるナノ粒子の組み合わせを微視的スケールで制

御したナノメタルは、通常の構造・組織を持つ同組成・同系の合金では得られない高レベルの特性（強度，耐食性，水素吸蔵性など）をもたらす。構造・組織の微細化は、一般に急速凝固などの液相制御法により、液体金属に現れる過冷却を利用する方向にあるが、ミクロ性の固定とバルクの成形が別の手段に

よるため、生産効率やコスト面で不利となり、これが市場規模拡大のネックとなっている。

代表者らはこれまでに、「ミクロ性とバルク形状の同時固定」を開発のコンセプトに、熱力学的に不安定な過冷却場が、凝固によって解消され安定系へと移行する過程、ならびに、その複雑な過程の結果として生じるミクロ凝固層の形成を実験的・理論的に追究してきた。これらの結果からは、凝固初期に形成される過冷却の分布と外部からの壁面冷却を工夫することで、固溶体繊維層が自己組織化した任意組成の方向性複合合金を比較的高速に製造できる可能性が明らかとされている。しかしそれらは目的とするミクロ性の固定を自己組織化のみによって実現するという点で Passive な組織制御と言える。本研究は、Active 組織制御を志向しており、凝固以前に形成された液中不均一層における凝固を対象とする。具体的には、強化材としてナノ粒子・繊維等を混入した懸濁融液中に、超音波の定在波による音響放射圧を付与することにより、ナノ強化材がミクロスケールで周期的に配列した液体ミクロ構造をまず成形し、凝固によってマトリックスを固定しようとするものである。以上の手法により、熱的操作ワンパスでバルク形状とミクロ構造を同時固定する新しい複合材料製造法の開発が望まれる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、超音波を利用して母材中にナノ粒子あるいはナノ繊維が周期的に分散配列した異方性の強い機能性複合材料の製造法を開発することにある。懸濁水に対して得られた知見をもとに、樹脂・金属融液に発展させる本研究の具体的な目的は次のようになる。

(1) 樹脂ならびに金属母材を融解・凝固させるための装置を組み、ナノ粒子・ナノ繊維などの強化材が混入された溶液内に超音波を付与したときのナノ分散質の密度分布、濃度分布、母体結晶の寸法等のミクロ構造の変化を計測・分析することにより、複合組織の発現に対して効果的な超音波の投入方法と熱的操作パラメータ（過冷却度や冷却速度）の影響を実験的に追究する。

(2) 音響場における懸濁融液相の状態、固液界面とナノ分散質との間に生じるミクロスケールの相互作用を考慮して、核生成と結晶成長モデルを展開することにより、凝固層のミクロ組織とマクロな伝熱条件とを連成したミクロ速度論を確立する。

(3) 速度論をベースに材料設計を行い、図 2 に示される複合組織を得るための材料成分・冷却方法・超音波発振制御の選択や繊維層の様な育成を図り、全く新しい物性を持った機能性複合材料を開発に資する。

## 3. 研究の方法

超音波の定在波による音響放射圧を利用して、凝固操作ワンパスでミクロ組織とバルク形状を固定する新たな複合材料製造法を確立するための基礎として、鋳型容器、加熱・冷却系、超音波発振回路、測定機器からなる装置を製作する。供試試料としては、アルミナ・シリカ懸濁水を供試したシミュレーション実験の他、母材融液として実際の樹脂試料や合金を供した実験を行う。シミュレーション実験は、材料製造過程での懸濁粒子と結晶界面の動的挙動のその場観察が可能であり、操作パラメータとなる超音波の周波数、強度、場の温度条件、濃度、冷却速度等が凝固様式に与える影響、ならびに超音波の投入方法による複合組織の多様化がポイントとなる。樹脂試料や合金を供した実験では、従来から明らかにされていない融液凝固の超音波の特性調査に加えて、高温環境における超音波の適用方法、音響ホーンを含む鋳型装置の設計、懸濁融液の準備と製造方法等の確立がポイントとなる。また、実験結果を踏まえた理論的追究により、ナノ強化材の規則配列層を固定するための凝固理論を展開する。

(1) 懸濁融液中に超音波定在波を効果的に投射するために、樹脂 (Gnyron)、合金 (Bi-Sn) の凝固過程における音速の温度依存性を調査する。超音波ホーンについては温度変化と高温環境における圧電振動子の耐久性を考慮したものとする。

(2) 超音波の定在波中に置かれた粒子に作用する力は、音響放射力  $F_s$ 、重力  $F_g$ 、浮力  $F_f$  からなる。このような力場を受けた粒子運動ならびに繊維質の運動に対する力学モデルを展開し、実験結果と比較することにより、音圧振幅、周波数などの各種パラメータとナノ強化材の運動速度、分布状態、配列構造との関係を明らかとする。

(3) ナノ強化材の規則配列層を固定するためのマトリックスの成長プロセスは、非平衡と平衡の凝固過程に大別される。前者においては、過冷却を駆動力として核生成、自由結晶成長ならびに熱力学的不安定場の緩和過程からなり、デンドライト状など複雑な界面形状のもとで比較的高速度に凝固進行する。後者は平らな界面形状のもとで比較的緩速に成長が進行する。それぞれ凝固過程における界面へのナノ分散質の取り込み・掃き出し機構を、ナノ混入物と界面との間に生じるミクロスケールの相互作用を考慮して解明する。

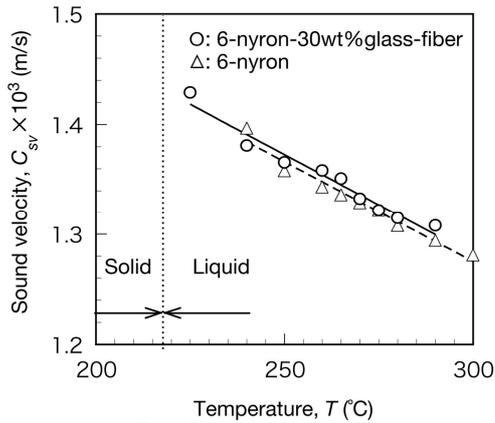
(4) 熱的操作条件（過冷却の大きさと分布、壁面冷却速度、材料中の分散質濃度等）と力学的操作条件（超音波の投入方法、圧力振幅、周波数等）に対して、凝固層の形態とナノ強化材の濃度分布などのミクロ状態を観測・測

定することにより、樹脂母材中にナノ強化材が緻密に規則分散したナノマテリアルを製造ために効果的な超音波の投入方法と冷却方法を実験的に明らかにする。

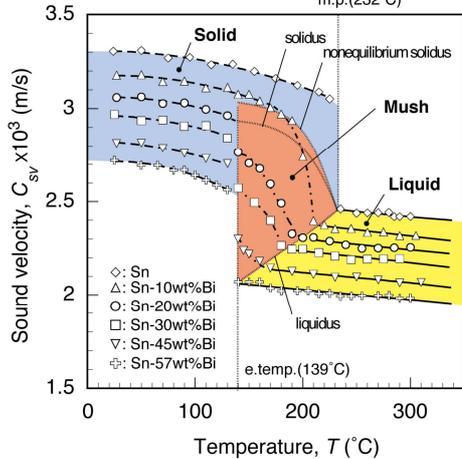
#### 4. 研究成果

母材となる試料融液中の音速測定結果を図1に示す。図1(a)は6 ナイロン(ガラス繊維を含む)に対する結果を、(b)は Bi-Sn合金の凝固過程における音速マップを示したものである。図1(b)より、液体、マッシュ、固体の3領域での音速分布の全体像が、初期組成をパラメータとして、相平衡状態図を基本とする液相線、固相線、共晶点等との関連づけのもとで理解される。共晶組成である57wt%の場合には、共晶点で液体から固体への相変化が生じ、この時点で音速ギャップは最大となる。共晶以下の組成においては、組成減少に伴いマッシュ-固相間での音速ギャップが減少していき、10wt%では消滅している。最大固溶限度 21.9wt%以下の 20wt%でもギャップが見られるのはコアリングによるマイクロ偏析が生じた結果であると考えられる。

非一様な温度分布の中で座標位置  $X=0$  に音源を持つ音波の進行面 $\xi$ に関する時間発展方



(a) 溶融樹脂の音速温度依存性



(b) 凝固中の Bi-Sn 合金の音速温度依存性

図1 試料融液中の音速測定結果

程式を

$$\frac{d\xi}{dt} = C_{sv}(X) \Big|_{X=\xi} \quad (1)$$

で表現する。

初期条件  $t=0; x=0$  のもとに式(1)を解いて、

$$\xi(t) = \begin{cases} \Xi(t) & (-x_1 \leq X \leq 0) \\ (c_1 T_h^2 + c_2 T_h + c_3) & (0 \leq X \leq x_2) \end{cases} \quad (2.a) \text{ and } (2.b)$$

を得る。ここで、 $\Xi$  は区間  $-x_1 \leq X \leq 0$  における微分方程式(1)の解である。特に、音速の温度依存性が線形 ( $c_1=0$ ) の場合には厳密解が得られ、

$$\Xi(t) = \frac{A_\beta \lambda_\beta (c_2 T_h + c_3)}{c_2 Q} \left( \exp \frac{c_2 Q}{A_\beta \lambda_\beta} t - 1 \right) \quad (3)$$

となる。

式(2.a)と式(2.b)の結果を踏まえて、ホーン長  $x_1, x_2$  がそれぞれ、4分の1周期 ( $t_c/4$ )の奇数倍に等しくなるように設定して次式を得る。(  $m, n=0, 1, 2, \dots$  )

$$x_1 = -\Xi \Big|_{t=-\frac{t_c}{4}(2m+1)}, \quad x_2 = (c_1 T_h^2 + c_2 T_h + c_3) \frac{t_c}{4} (2n+1) \quad (4), (5)$$

実際には、ホーン長の増大は音響エネルギーの損失に繋がるため、大きな音圧振幅を得るためには、自然数  $m, n$  を小さくする必要がある。以上、非一様な温度分布を有するホーンが振幅拡大器となる必要条件を提示した。ホーンの径部分の長さ  $x_2$  は、式(5)における  $n=0$  の解として

$$x_2 = (c_1 T_h^2 + c_2 T_h + c_3) \frac{t_c}{4} \quad (6)$$

で最適化される。

一方、ホーンの大径部分は、モールドと振動子間の熱抵抗としても機能しているため、ホーン長  $x_1$  の決定については振動子保護と振幅拡大の両観点からの設計が必要となる。

振動子とホーンの接触面温度  $T_i$  に関して、フーリエの式を適用して次式を得る。

$$T_i = \frac{Q}{A_\alpha \lambda_\alpha} \delta + T_l \quad (7.a), (7.b)$$

$$T_i = -\frac{Q}{A_\beta \lambda_\beta} x_1 + T_h$$

これらから  $Q$  を消去して次式を得る。

$$T_i = \frac{x_1 A_\alpha \lambda_\alpha T_l + \delta A_\beta \lambda_\beta T_h}{x_1 A_\alpha \lambda_\alpha + \delta A_\beta \lambda_\beta} \quad (8)$$

安全設計の観点から、振動子が耐えうる許容温度  $T_a$  を次式で定義する。

$$T_a = \frac{T_c}{s} \quad (9)$$

ここで、 $T_c$ はキュリー点、 $s$ は安全率である。振動子の温度が許容温度を超えないように、 $T_i \leq T_a$ 。(10)  
式(8)と式(9)より、 $x_1$ について整理して、

$$x_1 \geq \frac{A_\beta \lambda_\beta (T_h - T_a)}{A_\alpha \lambda_\alpha (T_a - T_l)} \delta \quad (11)$$

を得る。ホーンの大径部分の長さ  $x_1$  は、式(4)と式(11)を同時に満たす  $x_1$  の最小値をもって最適化される。

図2に、母材融液として合金系を用いるために製作された実験装置の概略を示す。装置は鋳型を含む簡易射出成形機、超音波送受信システム、温度制御・測定システム、冷却システムから構成される。上部に 10mm 穴を有したわせ、穴の両端を厚み 5.8mm のフランジ付きセラミック製導波円盤で蓋をして鋳型とした。導波円盤の外側には、グリス状シリコン、振動子、絶縁膜、冷却用ブロックを順に配置し、全体を鋳型鋼板にネジ締めした。冷却用ブロックは、振動子の温度をキュリー点の 1/3 程度に抑えるためのものであり、15°C の冷水によって熱交換した。振動子として、PZT 型圧電素子を用いた。超音波の送波については、波形発生器から発したパルス形信号をアンプによって増幅した後、振動子に投入し、波形をオシロスコープで観測した。受波側についてもほぼ同様の構成とし、波形を観測した。温度の制御と測定のため、1mm の K 型熱電対 2 点を試料近傍に設置した。

超音波を付与した媒質中の粒子に作用する力は、音響放射力  $F_s$ 、重力  $F_g$ 、浮力  $F_f$  からなる。従って、粒子の運動方程式は次式で表される。

$$a = (F_s + F_g + F_f) / m \\ = \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \left[ \frac{6\pi f A^2}{(2\rho + \rho_0)\rho_0 C_0^3} \sin\left(\frac{4\pi f}{C_0} y\right) - g \right] \quad (12)$$

ここで、 $\rho$ は粒子の密度、 $\rho_0$ は媒質の密度、 $d$

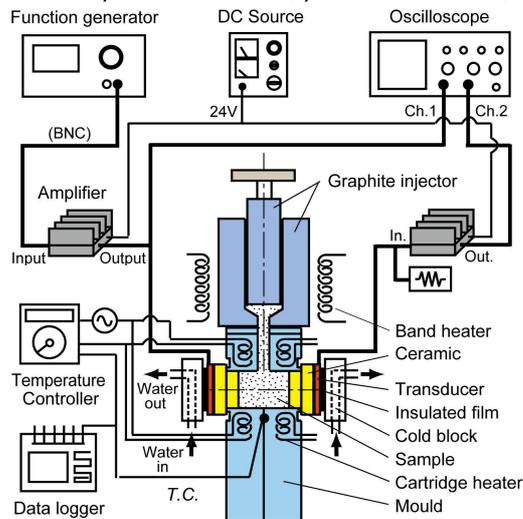


図2 実験装置概略

は粒子の直径、 $f$ は周波数、 $A$ は音圧振幅、 $C_0$ は媒質中の音速である。

まず、水中定在波中に置かれたアルミナ粒子に働く加速度の空間分布を解析した。結論的には、粒子は定在波の節から若干下方に集積する結果となった。粒子配列に対するパラメータ効果は次のようになる。

音圧振幅  $A$  が比較的小さいときには試料全域で負の加速度となり、粒子は配列されずに沈降する。 $A$  がある一定の臨界値を超えるとプラス方向の加速度が周期的に現れ、その大きさは  $A$  の 2 乗に比例して増大する。即ち、 $A$  が大きいほど粒子は速やかに平衡面に収束されると考えられる。また、粒子が集積される平衡面の位置は、 $A$  の増加に従い定在波の節に漸近する。

周波数  $f$  が大きくなるに従い、粒子が集積される平衡面の間隔は小さくなり、粒子に働く加速度は大きくなる。ここで粒子が音響放射圧の力を受けて整列するために最低限必要な発振音波の振幅を臨界音圧振幅  $A_c$  と定義すると、 $A_c$  は  $f$  の増加とともに小さくなることが判った。

粒子径  $d$  は、粒子運動の方向に影響しない。また、粒子に働く力は粒子径の 3 乗に比例するが、質量もまた粒子径の 3 乗に比例するため、粒子径は加速度に影響しない。

図4は、液体鉛金属中のアルミナ粒子に働く力場を示したものである。破線で示す  $a=0$  を境に、上側の領域では、粒子はプラスの力を受けるため鉛直上向きに輸送される。一方、下側の領域では、粒子はマイナス方向である鉛直下向きの力を受けて沈降する。このような符号の逆転は周期的に現れるため、 $X_1, X_2, \dots$  面が粒子の集積面となり、粒子は投入超音波の半波長の間隔で整列することになる。水中の場合と比較して、加速度の正負の周期分布が逆転しており、粒子の集積する平衡面は(節ではなく)定在波の腹付近、やや上方に分布している。これは、媒質である鉛の密度が分散質であるアルミナの密度より大きく

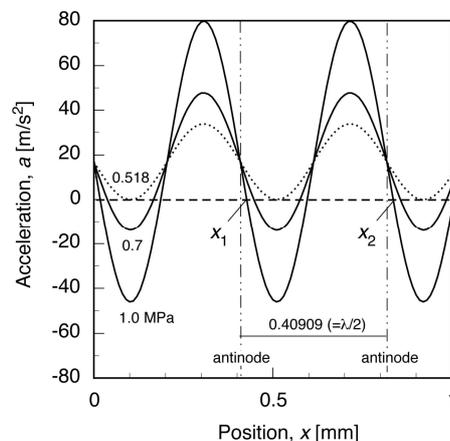


図3 定在波を受けた液体鉛金属中のアルミナ粒子の挙動

なったためである。臨界音圧振幅  $A_c$  と周波数  $f$  の関係は、水中の場合と同様、 $f$  の増加に従い  $A_c$  は減少した。しかし、 $A_c$  の値は比較的大きなものとなる。この理由としては、媒質である液体金属と分散質であるアルミナとの密度差のほか、液体金属中の音速が比較的大きいためであると考えられる。

強化材としてアルミナ粒子を懸濁させた Bi-Sn 系合金融液を供試し、2~8MHz の共振周波数を持つ振動子を用いて入力電圧にして 40Vpp 程度の超音波を投入した実験を行った。懸濁融液の準備は、粉体素材の混合融解によって達成された。粒子は母材内に均一分散したが、超音波周期に対応した混入微粒子の規則性は確認されなかった。この結果は、強化材としてガラス繊維が混入された 6-Nyron 樹脂を供試した実験においても同様であった。実用材料を製造するには、懸濁融液の粘性と超音波強度の点で改善が必要であることがわかった。

実用化に対する基礎を得るため、母材として水を、強化材としてアルミナ粒子、シリカ粒子を供試した凝固プロセスのその場観察を行った。定在波を受けた水中に注入された懸濁質は、最初注入の慣性によって対流するが、定在超音波の付与により、音響放射圧を受けた懸濁液中の微粒子は数秒から数十秒で発振面と平行に一定間隔を持った縞状の配列構造を形成し、その間隔は発振周波数の増加に従って小さく緻密なものとなった(図4)。また、定在波超音波を直交する2方向から投射した場合には格子状の配列が得られた。これらのことは、式(12)の表現からも判るように、粒子が定在波の節に集積した結果であり、その間隔は投入音波の半波長にほぼ等しい。しかし、一定時間の経過によって、微粒子の凝集、沈殿が開始し、温度差による対流効果とともに微粒子配列構造の崩壊が生じた。

次に、懸濁液中に得られた配列構造を凝固固定する実験を行った。凝固プロセスは、自由成長(非平衡凝固過程)、平衡凝固過程からなり、自由成長の段階では、複数の樹枝状結晶によって凝固進行することから、間隙融液に懸濁質が取り込まれ、微粒子配列は部分的に凝固固定された(図5(a))。平衡凝固においては平らな界面のもとで凝固が進行するため微粒子配列の固定が広範囲に実現する可能性があることが明らかとなった(図5(b))。図6に凝固実験で得られた壁面からの各位置における凝固前線位置の変化を示す。まず、容器内に粒子が整配列するのを確認した後、均一な温度から壁面冷却を開始した。このとき、壁面近傍の局所的な温度低下に対して力場が不安定となり、温度境界層程度の領域で粒子配列が崩壊する。このとき樹枝状の結晶が瞬時に過冷却全域に自由成長(a-b)し、次いで壁面冷却支配のもとで結晶が根元

から肥大化(c-d)するが、ここまでの凝固過程においては、先に述べた理由から凝固層へ配列構造の取り込みは部分的なものとなる。肥大化が自由成長の結晶先端に追いついた後は、平らな界面のもとで凝固が進行する平衡凝固の過程(d-e)となる。このとき、界面前方に懸濁粒子の配列構造が形成されている場合には、その配列パターンを残したまま粒子が固体中に捕捉された。

固液界面と微粒子の間には粘性抵抗力、電気二重層力、van der Waals 力が働いており、これらは粒子直径や表面電位ならびに凝固速度に依存する。その結果、アルミナ粒子(正の表面電位)は粒径が小さくなるほど斥力が優勢となり、凝固界面から掃き出される条件となる。このため、凝固界面に取り込まれなかった比較的小さな粒子と凝固気泡とが界面近傍に堆積し、このことが微粒子配列構造のその場的な固定を阻害する要因の一つと考えられる。

時系列的に生じる上述の諸現象を考慮して、本研究が意図する複合材料製造にとって効果的な懸濁融液の注湯、超音波の投入、冷却操作の方法などの操作要件等をまとめると次のようになる。

(1)注湯後は速やかに超音波を投射し、冷却操作の時期は、音響放射圧を受けて配列した懸濁質の凝集崩壊前に設定する。

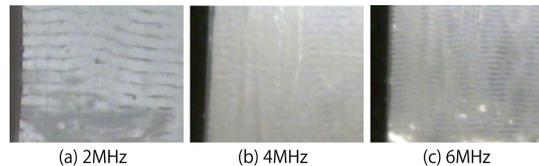


図4 懸濁液中の微粒子配列の様相

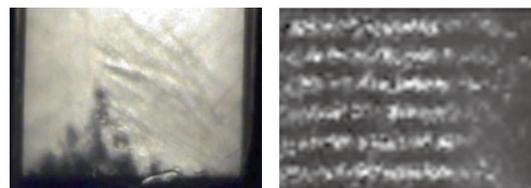


図5 凝固層への微粒子捕捉の様相

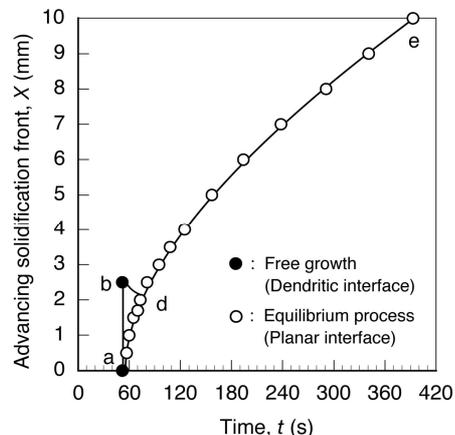


図6 凝固前線位置の時間変化

(2) 配列構造を広範囲に固定する場合には、比較的遅速の冷却操作によって、結晶成長が平らな界面のもとで進行する平衡凝固を利用の方が効果的である。

(3) 壁面近傍では過冷却温度勾配による対流の影響が大きく、また壁の影響により規則的な定在波が壊れやすいため配列構造の固定は材料中心付近に限定される。

(4) ラメラ状の構造を得るためには、定在波を一方方向に形成させ、格子状の構造を得るためには、定在波を2次元的に形成させることが有効である。

以上、懸濁融液中の懸濁質に超音波定在波の音響放射圧を付与することにより、懸濁質が周期的に配列したミクロ構造を形成させ、凝固によって固定する複合材料製造法を提示した。本手法の有効性は懸濁水を用いたシミュレーション実験によって実証されたが、合金系や樹脂に対しては本報告書作成段階では有効性が認められず、実用材料の開発が課題として残った。今後は、より強力な電磁超音波などを用いた研究を行っていく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

(1) 義岡秀晃，白川博樹，島倉貴史、合金凝固における音速の温度依存性、日本機械学会北陸信越支部第46期総会・講演会講演論文集、No.097-1, pp.407-408, (2009)

(2) 義岡秀晃，堀川悠介，白川博樹，飯田祐也，八賀正司、音響ホーン素材の音速測定、富山商船高等専門学校研究集録、第41号，pp.34-41(2009)

[学会発表](計1件)

(1) 義岡秀晃，白川博樹，島倉貴史、合金凝固における音速の温度依存性、日本機械学会北陸信越支部第46期総会・講演会 (2009.3)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

義岡 秀晃 (YOSHIOKA HIDEAKI)

石川工業高等専門学校・機械工学科・准教授  
研究者番号：80259845

(2) 研究分担者

八賀 正司 (HACHIGA TADASHI) H19-20

富山商船高等専門学校・商船学科・教授

研究者番号：80123305

(H20 H21: 連携研究者)

多田 幸生 (TADA YUKIO) H19

金沢大学・理工学域・教授

研究者番号：20179708

(H19 H20, H21: 連携研究者)

(3) 連携研究者