平成28年度

戦略的基盤技術高度化•連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「新素材傾斜材料による汚染のない超音波ホモジナイザーの開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人千葉県産業振興センター

目 次

第1章 研	T究開発の概要	
1-1.	研究開発の背景・研究目的及び目標	P-1
1-2.	研究体制	P-3
	(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
1-3.	成果概要	P-6
1-4.	当該研究開発の連絡窓口	P-6
第2章 本		
2-1.	傾斜材料製作条件の確立	P-7
2-2.	生産スケールに適した大型工具用傾斜材料の製作条件の確立	P-10
2-3.	生産用超音波ホモジナイザーの改良	P-11
2-4.	マーケティング調査への対応	P-14
第3章 全	体総括	
3-1.	研究開発の成果	P-15
3-2	成里に係ろ重業化展開	P-15

第1章 研究開発の概要

超音波ホモジナイザーは、先端の工具が伸縮した際、工具近傍に微小な気泡が生じ、その崩壊により生まれる強力な力を活かし効率よく乳化・分散を行う装置である。刃を用い破砕・分散・乳化を行う汎用的な粉砕器のように試料と刃の摩擦が無いことから、汚染(試料に刃の材料断片が異物として混入)が少ない装置とされており、医薬・福祉・化粧品・健康食品分野等においてナノ粒子を製造するために用いられている。

その一方で、超音波ホモジナイザーであっても汚染はゼロではなく、工具近傍で気泡崩壊が起きると、強力な力は先端工具にも及び、摩耗し剥がれ落ちた工具片が汚染となる。そのため、川下企業からはできるだけ汚染がゼロに近い超音波ホモジナイザーが求められている。

現在、汎用的に用いられる先端工具はチタン合金製であるが、耐エロージョン性が低く、摩耗が激しい。改善策としてチタン合金製工具の先端に耐エロージョン性のあるセラミックをロウ付けした工具が市販されているが耐久性などに課題が残る。

そこで、本研究では、チタン合金からセラミックへと段階的に変化する「傾斜材料」作製技術を確立し、その製造条件を最適化することにより高耐久な先端工具を開発する。

あわせて、開発した先端工具を組み込んだ生産用超音波ホモジナイザー装置について、気泡崩壊の 影響が最小限に抑制できる構造を流体力学的観点から検討することにより、生産装置の高度化を図る。

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

【背景】

「超音波ホモジナイザー」は、ナノサイズ粒子を効率よく製造できることから、ナノテクノロジーで用いられる数少ない乳化・分散機器の一つとなっている。その用途は、医療・福祉産業においては注射液や乳化物の生成、製薬産業においては蛋白質の抽出や菌体破砕、化粧品・健康食品産業においては分散・抽出など、幅広い。











大腸菌の破砕や蛋白質の抽出等

超音波ホモジナイザーの振動発生メカニズムは、①PZT 振動素子での 20KH z 共振振動の発生、②ステップホーンによる増幅(縦方向に大きな振動が発生)、③先端工具への伝達、となっている。

振動する先端工具が液体に浸されると、液体中で激しい圧力の波が生まれ、その圧力差から気泡が 生じる(この現象をキャビテーションという)。この気泡の崩壊による強力な力(マイクロジェット) を利用し、乳化・分散・破砕といった処理を行っている。

しかし、それは同時に、先端工具も強力なキャビテーションにさらされることを意味する。

標準チップのエロージョンの進行

チタン合金製標準先端工具







使用前

ジルコニアロウ付け先端工具



強力なキャビテーションは先端工具にエロージョンと呼ばれる摩耗現象を引き起こし、その結果摩

耗した工具片が異物となり、目的サンプルを汚染してしまう。目的サンプルの粒子サイズが小さくなればなるほど、異物の除去は困難であることから、ナノテクノロジー分野、さらには、わずかな汚染が問題となりうる医薬品、化粧品・健康食品、ファインケミカルといった分野においては、できるだけ汚染の少ない機器が必要とされている。

このニーズに応えるため、三井電気精機株式会社及び千葉県産業支援技術研究所(前:千葉県機械金属試験場)では、従来より、チタン及びジルコニア粉の配合割合を連続的に変え、パルス通電加圧焼結装置により焼結することにより、ロウ付けによることなく先端にジルコニアを配する「傾斜材料」を作製、超音波ホモジナイザーの先端工具として利用する研究開発に取り組んできた。

【目的】

本研究では、使用材料の種類や配合割合、焼結条件等を自由に設計し、材料開発ができるという本技術の特徴を活かし、製造条件の最適化を図り、「材料」面から耐エロージョン性の高度化を目指す。 併せて、生産スケールに見合った先端工具の大型化を図り、かつ、組み込まれる生産装置の構造について最適化を図ることで、「流体」面からも耐エロージョン性を向上させ、ユーザーが求める「汚染≒ゼロ」を実現する。

【目標】

本研究は4つのサブテーマから構成されており、以下に各サブテーマでの目標を記載する。

サブテーマ 1. 傾斜材料製作条件の確立 (小型 (φ20mm) での技術の確立)

・ 焼結原料の選定、試作

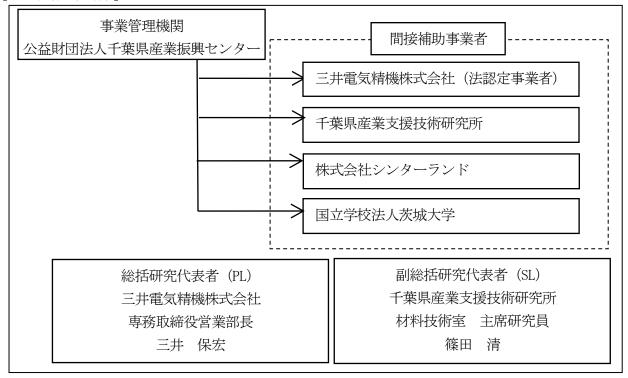
粒径や安定化助剤比率の異なるジルコニア原料粉末を用い、ジルコニア粉末間の結合度を向上させることにより、耐エロージョン性を向上させる。

- ・パルス通電加圧焼結装置による焼結条件の最適化 ジルコニア粉末間の結合が強固で、かつ、傾斜材料内部に歪みの生じない焼結条件(熱処理経過、 圧力、時間)を見いだし、耐エロージョン性を向上させる。
- ・先端工具の耐エロージョン性の確認 試作した小型先端工具材料を超音波ホモジナイザーに取付け、従来製品に対する耐エロージョン 性を評価する。
- サブテーマ 2. 生産スケールに適した大型先端工具用傾斜材料 (ø 36mm) の製作条件の確立
- ・パルス通電加圧焼結装置の制御技術の開発 大型先端工具傾斜材料が製作可能なパルス通電加圧焼結装置を導入し、操作可能な装置に改造する。
- ・大型先端工具用傾斜材料の焼結に用いる冶具の開発 焼結装置に適した大型先端工具傾斜材料用焼結治具を開発する。
- ・大型先端工具用傾斜材料の焼結条件の最適化 先端工具としての耐エロージョン性検証を通して、 φ36mm 傾斜材料の製作条件を確立する。 サブテーマ3. 生産用超音波ホモジナイザーの改良
- ・大型先端工具用傾斜材料からの先端工具加工工程の最適化 先端工具の設計方法を検討し、これを精度良く実現するための加工工程を確立する。
- ・先端工具・ホルダーギャップにおける流動特性とエロージョン現象の相関に関する検討 流体力学的視点によるエロージョン現象の緩和について検討し、超音波ホモジナイザー実機にお けるエロージョンの削減の可能性を検討する。
- ・生産用超音波ホモジナイザーの性能確認及び耐エロージョン性の確認 生産用連続処理型超音波ホモジナイザーを用い、耐エロージョン性を評価する。
- サブテーマ4. マーケティング調査への対応

研究開発の成果を発表し販路開拓を行う。

1-2. 研究体制

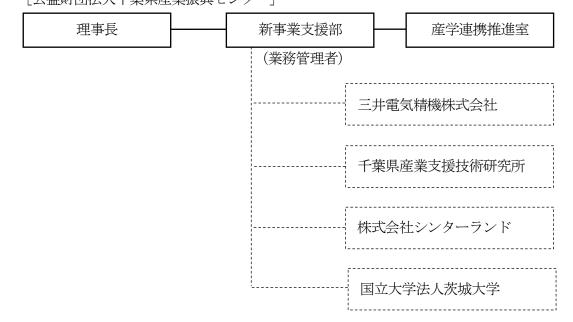
【研究組織(全体)】



【管理体制】

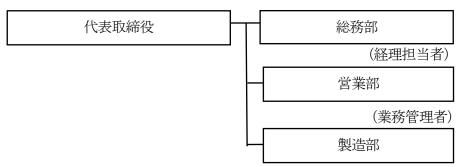
①事業管理機関(補助事業者)

[公益財団法人千葉県産業振興センター]

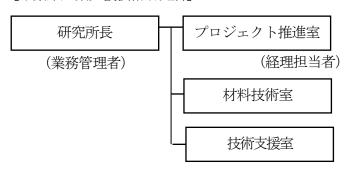


②間接補助事業者

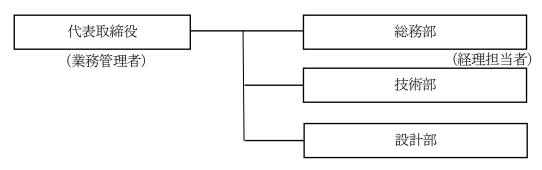
[三井電気精機株式会社]

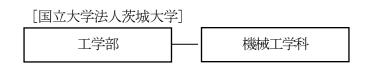


[千葉県産業支援技術研究所]



[株式会社シンターランド]





【研究者氏名】

三井電気精機株式会社

氏名	所属・役職
三井 保宏	専務取締役営業部長
山下 豊	製造部 製造課長
吉田 光之	製造部
三井 宜史	業務部
田中 隆裕	製造部

千葉県産業支援技術研究所

氏名	所属・役職		
篠田 清	材料技術室 主席研究員		
蓮見 薫	技術支援室 主任上席研究員		
吉田 浩之	材料技術室 上席研究員		
西村 祐二	材料技術室 研究員		

株式会社シンターランド

氏名	所属・役職		
佐藤 智宏	専務取締役		
竹井 進一	技術部 マネージャー		
西野谷 渉	設計部		

国立大学法人茨城大学

氏名	所属・役職		
田中 伸厚	工学部 機械工学科 教授		

【アドバイザー】

氏名	所属・役職		
深井 文雄	学校法人東京理科大学 薬学部分子病態学研究室 教授		
条井 貴行	株式会社ファンケル 総合研究所化粧品研究所 所長		

1-3. 成果概要

- ○従来のジルコニアロウ付け材料に比べて、大きく耐エロージョン性が改善される材料系による傾斜 焼結材料 (開発材 B) を得た。
- ○パルス通電加圧焼結装置による傾斜焼結材料の製造方法および事業化での生産性を前提とした焼結 材料から先端工具への加工工程を確立した。
- ○レーザドップラ変位計による共振時の変位(振幅)をモーダル解析することで、工具としての設計手法を確立した。
- ○流動解析により先端工具振動で発生する最大圧力を得た。この結果を適用し、キャビテーション気泡の成長シミュレーション(CRIMSON解析)を実施し、流れがない状態での崩壊挙動(時間、圧力)の定量評価を可能とし、キャビテーション気泡核の供給や滞留の制御による先端工具の損傷軽減の可能性までを確認した。新たに超音波キャビテーションの数値解析手法を得たことで、今後の装置高度化に向けて従来にない視点からの検討が可能となった。
- ○展示会出展(3回)、外部発表(3回)など、事業化に向けた情報収集・提供活動を実施した。また、 交流のあったユーザー候補企業をはじめ、川下ユーザーでの試作品評価に向けた活動を行った。

以上の結果、当初目的である各寸法の傾斜材料先端工具を用いた超音波ホモジナイザーの事業化に 関して、以下の成果を得た。

• ϕ 20mm

従来よりも大きく品質向上した先端工具を開発し、またその生産工程を確立したことにより、 φ 20mm 超音波ホモジナイザーでのH29年4月からの事業化体制が整った。

• φ 36mm

従来 ϕ 20mm 先端工具相当の耐エロージョン性が得られ、大型化に際する課題を確認した。 今後の補完研究を通し、生産型(連続式)超音波ホモジナイザーの事業化を目指す。

1-4. 当該研究開発の連絡窓口

事業者名	三井電気精機株式会社		
役職・氏名	専務取締役営業部長・三井 保宏		
連絡先	Tel:04-7125-5761		
	Fax: 04-7125-6105		
	E-mail: yasuhiro.mitsui@mitsuiec.co.jp		

第2章 本論

本研究は、傾斜焼結材料を用いた超音波ホモジナイザーの開発に向け、以下の課題を設定した。

- ・焼結材料およびパルス通電加圧焼結装置による焼結条件の最適化
- ・連続式での大量処理を可能とする大型化への対応
- ・これを用いた設計および製造条件の確立
- ・超音波キャビテーションのモデル化と数値計算を活用した装置の最適化
- ・垂直事業開始に向けた対外広報活動と情報収集
- これらの課題解決に向けたサブテーマの研究成果を以下に報告する。

2-1. 傾斜材料製作条件の確立

種々の原料について焼結体の試作を行い、耐エロージョン性と原料種類の関係性について考察するとともに、原材料および焼結条件の最適化を図ることを目的に検討を行った。

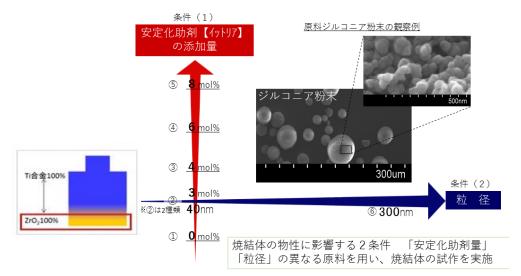


図. 種々の原料についての検討

(1) 開発材A

使用する先端工具原料として、安定化助剤量及び粒径の異なる種々のジルコニアについて焼結試験を 実施し、物性値(硬さ、弾性率、密度)評価、焼結体観察を行った結果を図に示す。

安定化助剤 (イットリア)	0mol%	3mol%		4mol%	6mol%	8mol%
原料粉末の粒 径	40nm	40nm	300nm	40nm	40nm	40nm
焼結後 の 写真 (粒径)	5µт 3∼8µm	<u>1</u> μm, ≒ 0.25μm	<u>1µm</u> ≒ 0.25µm	<u>∫um</u> 0.3~0.4µm	<u>1µт</u> 1∼2µm	<u>1µт</u> 1.5∼3µm
密度(g/cm³)	5.01	5.99	- 0.25μm	5.98	5.83	5.47
出及(g/ciii-)	5.01	5.99	0.09	5.90	5.65	5.47
ピッカース硬さ	測定不能	1370	1402	1375	1334	1188
破壊じん性値 (弾性率)	_ (-)	7.2 (き製一部エッジで 発生せず) (211)	7.2 (き製一部エッジで 発生せず) (217)	4.1 (全ヵ所き裂発生) (210)	2.3 (全ヵ所き裂発生) (204)	2.8 (き裂全エッジで 発生) (175)

図. 種々のジルコニアを用いた焼結体の試作結果

得られた物性値と JIS R 1646 に示された手法による耐エロージョン性評価の相関を確認し、安定化助剤 3mo1%粒径 40nm のジルコニアを使用原料として選定した。

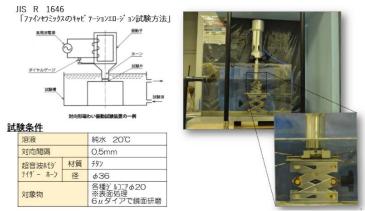


図. 耐エロージョン性評価の概略

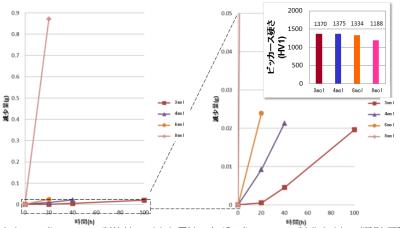


図. ジルコニア単体・対向形によるジルコニア減少量の経時変化

選定された原料に対して、焼結条件(焼結圧力、焼結時間、焼結温度、冷却時間等)の最適化を行った。温度及び圧力の各種組み合わせ条件にて焼結試験により得られた焼結体で物性値(硬さ)及び耐エロージョン性の評価を実施し、傾斜材料に使用するチタン合金の温度耐久性を考慮して、最適焼結条件(1300℃・30~50MPa、1200℃・50MPa)を得た。

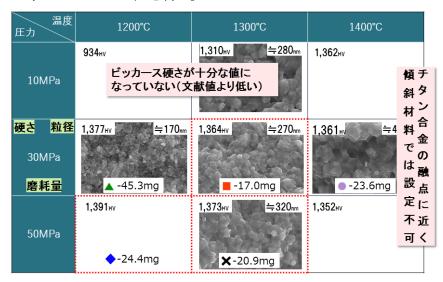


図. 焼結条件の最適化

(2) その他

更に、主剤の構成及び安定化助剤の添加剤を検証した。この結果、開発材Bを使用原料として選定でき、それらの ϕ 20mm 傾斜材料のエロージョン試験結果を図に示す。

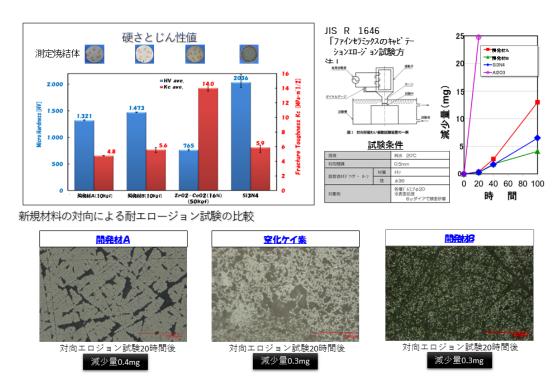
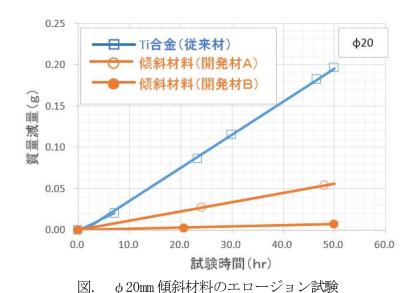


図. 主剤の構成及び安定化助剤の添加剤を検証



2-2. 生産スケールに適した大型工具用傾斜材料の製作条件の確立

(1) 焼結工程の確立

生産用スケールにおいて汎用的に使用される φ 36mm 傾斜材料の製作が可能な市販のパルス通電加圧焼結装置を導入した。傾斜材料は純金属層、複数の混合層、純セラミック層が一体的に焼結されるが、焼結体サイズが大きくなると熱膨張率の違いから、内部にクラックや空孔等が発生する懸念があり、2-1 項で確立した φ 20mm 傾斜材料の焼結条件をそのまま φ 36mm 傾斜材料に転用することは難しい。 先端工具傾斜材料の膨張・収縮は急激な温度変化が最も影響することから、2-1 項で得た焼結条件をベースに、加熱時間や冷却時間を高度に制御可能な専用焼結ロギングプログラムを設計し、それを搭載した焼結装置を開発し、大型先端工具用傾斜材料の製作装置としてカスタマイズした。

しかし、2-1 項で確立した ϕ 20mm の製作方法では先端工具との接合を螺旋接合により接合させていたが、大型工具用先端材料の場合螺旋接合部においてチタンバルクとの間においてフレッティング現象が発生し、工具としての機能が果たせないという問題が新たに発覚した。これに対し、新たな冶具の開発や配置方法の研究により、一体焼結法を考案し、特許出願する事ができた。これにより実用に耐え得る ϕ 36mm 傾斜材料の焼結を実現した。



図. 大型先端工具用焼結条件の最適化

(2) 焼結体から先端工具への加工工程の確立

焼結体から先端加工工具への加工工程では外周を研削する円筒研磨機、ジルコニア面を切削する平面研磨機、チタン部を切削する為の CNC 旋盤の導入により先端工具への加工工程を確立した。



図. 傾斜焼結材料から先端工具への加工

しかし、平面研磨において当初のラッピング研磨機では大型先端工具に使用する φ 36mm 焼結体の面積が大きい為、研磨時間が長時間になり事業化する上での生産性の課題が生じた。これに対し、研削機メーカーや砥粒メーカーを含めた検討を進め、新たに平面研削盤を導入の上で研磨工程の最適化を図った。これにより、これまで最大で 20 (時間/個)掛っていた平面研磨工程を 20 (分/個)に大幅に短縮することが出来た。



図. 表面研削盤導入による仕上げ工程の短縮



図. 工具寸法に応じた加工工程の最適化

2-3. 生産用超音波ホモジナイザーの改良

(1) 設計手法の構築

複合材料である傾斜材料において、超音波ホモジナイザーで安定した共振を得るために必要となる「音速」を測定した。更に、FEM 振動解析を実施するとともに、その結果を実測値と照合するためモーダル振動解析も追加的に実施する必要が生じたことから、中央大学に技術協力を求め、解析手法を習得した。

また、モーダル解析手法により三井電気精機㈱の持つFEM解析手法との相関が、本事業で導入したレーザードップラ変位計及びインピーダンスアナライザーによる共振周波数の測定により確認でき、加工形状を解析ソフトと実際の形状とで一致する事が解明でき、先端工具の設計手法を確立することができた。

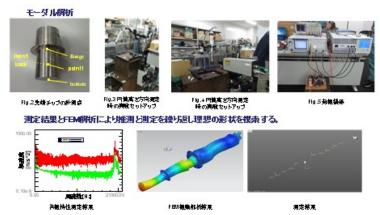


図. FEM 振動解析およびモーダル解析手法による設計理論の構築

(2) 超音波キャビテーション発生モデルの開発とエロージョン軽減への応用

生産用超音波ホモジナイザーでは、先端工具を配した超音波ホモジナイザーが取付部品(ホルダー)にセットされ、連続して接続されることにより、流路が形成される。このホルダーは超音波ホモジナイザーから生成されたキャビテーション気泡をサンプルに照射し、気泡崩壊時に発生する高速なマイクロジェットにより溶液の混合を促進する効果をもつ。しかし、材料近傍のキャビテーション気泡は、その崩壊により、強力なマイクロジェットによる材料損傷(エロージョン)を招くことから、流体力学でのアプローチにより、気泡の挙動やマイクロジェットの発生をコントロールすることでエロージョンを低減する手法を検討した。

○モデルの構築

ANSYS を用いた流動解析により先端工具振動で発生する最大圧力を得た。この結果を適用し、キャビテーション気泡の成長シミュレーション (CRIMSON 解析) を実施し、流れがない状態での崩壊挙動 (時間、圧力) の定量評価が可能なことを確認した。

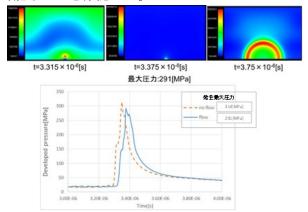


図. 先端工具振動で発生する最大圧力の評価

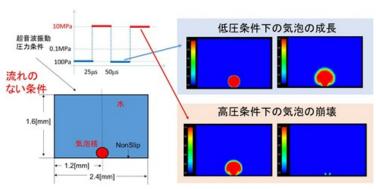


図. 流れがない状態での崩壊挙動の解析例

○流動条件の影響(実験的な検証)

確立された解析手法を用いて損傷削減効果のある流体力学的な方法を検討した。 流体シミュレーションの結果、超音波振動では変動周期が短いため、局所的な流れによる気泡生成時 の気泡の変形効果が少なく、損傷に与える影響は限定的である可能性が示唆された。

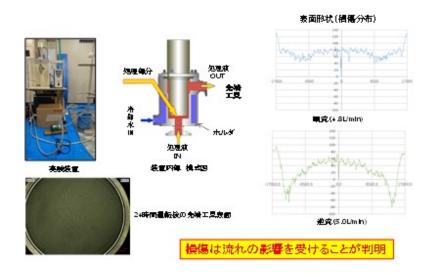


図. 流れによる先端工具の損傷実験

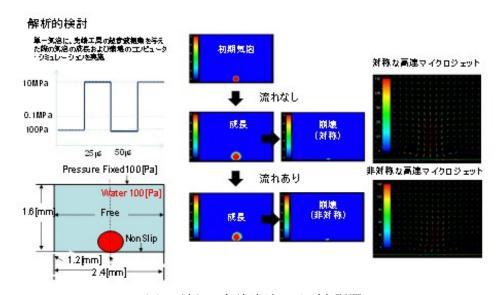


図. 流れの気泡崩壊に及ぼす影響

流動状況の候補として、高速順流、低速順流、高速逆流での耐エロージョン性の差異を実験的に検討し、損傷は流動条件の影響を受けることが判明した。これは、上記のシミュレーションの結果を否定するものではなく、大局的な流れの影響により、キャビテーション現象のもととなる気泡核の供給が豊富な部位において損傷が増加することを示すものであると考えられる。キャビテーション気泡核の供給量や滞留時間の観点から流れ場を制御することでの損傷量軽減の可能性もあり、今回得られたモデルを活用し、今後更に、実験的な検証を進めていく。一方、今回の検討結果から、現時点ではホルダーの構造は現状のままで問題ないことも確認できた。

2-4. マーケティング調査への対応

(1)展示会への出展及び展開

2015 粉体工業展大阪、2016 国際粉体工業展東京、2017 国際ナノテクノロジー展にて成果物の出展を行った。計画している事業化に対する評価及び今後の新たなマーケットへの可能性を視野に出展した結果、数多くの大手企業研究所に注目され、研究終了後の販売開始以降の具体的な導入検討先として展開している等、当初の事業計画通りに展開できるものと確信できた。その中でも、大手自動車メーカーT社や大手情報家電メーカーM社との交流によりサンプルのモニターとして製品を提供する事ができ、特に大手自動車メーカーT社では高い評価を頂戴している。

(2) 研究会等での発表

第20回通電焼結研究会(2015年12月)、第27回傾斜機能材料研究会(2016年11月)及び2017国際ナノテクノロジー展にて本事業の取り組みを講演した。研究会では各大学、公設試、研究機関、参加企業とのコミュニケーションが図られると同時に高い評価を得る事ができた。また、これらのコミュニケーションにより将来的な技術相談窓口の幅を広く持つ事ととなった。



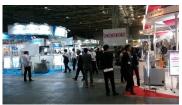




図. 2015 粉体工業展(大阪)

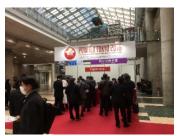




図. 2016 国際粉体工業展(東京)





図. 2017 国際ナノテクノロジー展

第3章 全体総括

3-1. 研究開発の成果

- ① 従来Ti合金に比べて大きく耐エロージョン性が改善される材料系による傾斜焼結材料 (開発材A) を得た。この商品の事業化に関して、
 - ⇒営業生産を前提とした能率での製造工程を確立した。 専用焼結治具構造をはじめとした焼結ノウハウを集積した。
 - $\Rightarrow \phi 20$ mmでのH29年4月からの垂直事業化体制が整った。
- ② 従来ロウ付材に比べて耐エロージョン性が大きく改善された商品の事業化に関して、
 - ⇒開発材Aに対して主剤の構成及び安定化助剤の添加剤を検証し、大幅に耐エロージョン性が向上する開発材Bを得た。
 - ⇒ o 20mmでの実機耐エロージョン性を確認し、事業化の目途が立った(品質安定性を検証中)。
 - ⇒ φ 36mmでの事業化へ向け、新たな焼結法(母材への一体焼結)を確立した。
- ③ 超音波ホモジナイザーの更なる高度化に向けた研究資源の蓄積に関して、
 - ⇒従来にない超音波キャビテーションの数値解析手法を得たことで、今後の装置高度化に向けた従来 にない視点からの検討が可能となった。
 - ⇒本研究成果である新たな焼結方法に関して、1件の特許を申請した。
- ④ マーケティング調査への対応に関して、
 - ⇒本事業成果を国際粉体工業展および国際ナノテクノロジー展に出展し、ユーザーへの周知を図った。 ⇒大手自動車メーカー、大手情報家電メーカーからのサンプル評価を受けた。

3-2. 成果に係る事業化展開

超音波ホモジナイザーはナノ粒子を形成する材料分散に対し有効な装置の一つであり、そこに使われる先端工具からの異物混入が極少量になる事で様々な業界への展開が想定できる。

一例を挙げるとリチュームイオン電池や燃料電池であり、これらの製作にはナノ粒子の触媒分散が必須であり、特にカーボンナノチューブの様な構造体の分散には超音波ホモジナイザーが最も有効な分散装置である。現在のリチュームイオン電池業界は2017年には6兆4000億円の市場規模があり、約3年間に1兆円規模で増大している。また、次世代電池としての燃料電池においても2兆5000億円の市場規模があり、これらの業界においてはこれまでの金属コンタミから無機物(ジルコニア等)に替われば、電池製品の性能向上も望めると考えられる。

既に、大手自動車メーカーにモニターとして無償提供しており、その結果は大変良好であるとの報告を頂戴している。また、本年度の広報活動として国際ナノテクノロジー展に出展し、すでに具体的な引き合いやテスト依頼があり、本事業の成果である先端工具の要求は高く、1~2年目において幅広く広報活動や製品の供給を実施しこれらの業界への定着を図る。

また、これまで使えない機械として扱われてきた製薬メーカー等にも自社販売、ODM 供給を含め展開していきたいと考えている。

更に、本事業で開発した手法は全てが日本発祥の技術であり、海外マーケットにおける海外規格の問題はあるものの、3年目以降にはこれらを世界的に展開する事も視野に入れている。