

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月3日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/129805 A1

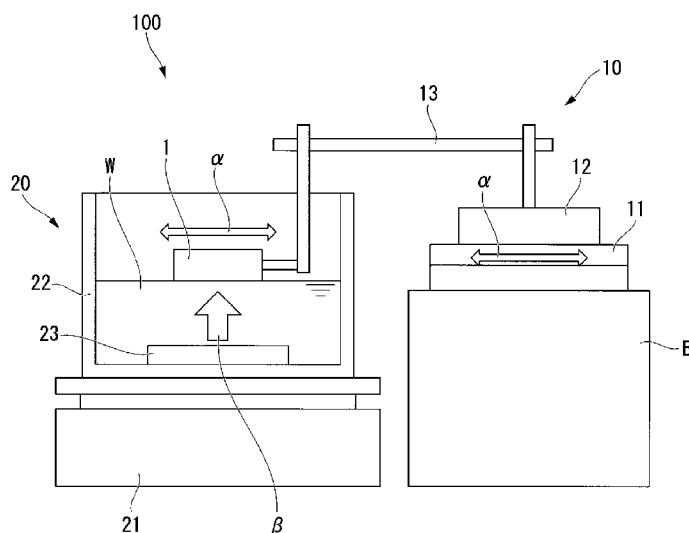
- (51) 国際特許分類:
B01F 3/08 (2006.01) B01F 13/00 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01) B01F 13/08 (2006.01)
B01F 11/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055604
- (22) 国際出願日: 2015年2月26日(26.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-038777 2014年2月28日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 学校法人日本大学(NIHON UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目
8番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中原 明生(NAKAHARA Akio); 〒1028275
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校
法人日本大学内 Tokyo (JP). 松尾 洋介(MATSUO
Yousuke); 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁
目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP).
伊藤 丸人(ITO Maruto); 〒1028275 東京都千代田
区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学
内 Tokyo (JP). 米山 瞭汰(YONEYAMA Ryota); 〒
1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24
号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL MIXING METHOD

(54) 発明の名称: 材料混合方法

[図2]



(57) Abstract: This material mixing method has: a step in which an external field is applied to a mixed material in which a particulate solid material and liquid material, or colloid particles and a colloid particle dispersion medium are mixed such that the volume ratio is equal to or higher than the liquid limit and equal to or lower than the plastic limit; and a step in which the mixed material is left to stand, and then an ultrasonic vibration having an energy exceeding the yield stress of the mixed material is propagated inside the mixed material.

(57) 要約: 材料混合方法は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子とコロイド粒子の分散媒とを、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合した混合材料に外場を加える工程と、混合材料を静置した後、混合材料の内部に、混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程と、を有する。

WO 2015/129805 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：材料混合方法

技術分野

[0001] 本発明は、材料混合方法に関するものである。

本願は、2014年02月28日に出願された日本国特願2014-038777号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、固体材料と液体材料とを混合した混合材料や、液体材料と液体材料を混合した混合材料のように、2種以上の材料を混合するという操作は、塗料、化粧品、建築等の多くの分野において多く行われている。このような混合材料は、濃度によって挙動が大きく変化する。

[0003] 例えば、発明者らの検討により、固体材料と液体材料とを混合した固液混合材料は、塑性を発現するほど固体材料が高濃度となると、攪拌時の流れや振動などの力学的な外場を受けることで、外場の方向に応じて内部にミクロで異方的な疎密構造が形成されることが分かった（例えば、非特許文献1参照）。

[0004] 例えば、高濃度の固液混合材料を一方向に往復させ振動させると、固液混合材料の内部には、振動方向に生じる圧縮波に起因した疎密構造が形成される。また、高濃度の固液混合材料を流動させると、固液混合材料の内部には、流れのせん断応力に起因した疎密構造が形成される。すなわち、固液混合材料には、力学的な外場に応じて、異方性を有する疎密構造が形成される。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：A. Nakahara and Y. Matsuo, “Imprinting memory into paste and its visualization as crack patterns in drying process”, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 74, No. 5, May, 2005, p. 1362-1365.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述のように、一見すると均一に見える固液混合材料が、ミクロに見ると異方的な疎密構造を有している場合、例えば、次のような課題が生じうる。
- [0007] 上記現象について、固液混合材料としてモルタルを想定した場合、内部に異方的な疎密構造が形成されたモルタルから得られるコンクリート体には、強度に異方性を有するおそれがある。
- [0008] また、固液混合材料において化学反応を進行させる場合、密な部分では相対的に疎な部分よりも反応が生じやすいことが予想される。すなわち、反応系全体としては、化学反応が進行しやすい箇所と進行しにくい箇所とが生じることとなる。そのような反応系では、反応が不均一に生じるおそれがある。
- [0009] しかしながら、固液混合材料の内部の異方的な疎密構造については、従来、検討自体がなされていなかった。したがって、固液混合材料の異方的な疎密構造を消去する技術については知られていなかった。
- [0010] 以上、疎密構造を有する混合材料が固液混合材料である場合について説明した。しかし、例えば、液体材料と液体材料とを混合する場合であっても、一方の液体材料が他方の液体材料中にコロイド状に分散した分散系の場合、液体材料と液体材料との混合材料が塑性を有するときには、混合材料中に上述の疎密構造が形成され得る。その場合には、同様の課題が生じるおそれがある。
- [0011] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、混合材料が内包する疎密構造の異方性を低減することができる材料混合方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合した混合材料に外場を加える工程と、前記混合材料を静置した後、前記混合材料の内部に、前記混

合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程と、を有する材料混合方法を提供する。

[0013] 本発明の一態様においては、前記外場は、力学的な外場であってもよい。

[0014] 本発明の一態様においては、前記粒子状の固体材料が誘電体または磁性体であり、前記外場は、電磁氣的な外場であってもよい。

[0015] また、本発明の一態様は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合しながら、得られる混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する材料混合方法を提供する。

[0016] また、本発明の一態様は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合して得られる混合材料を静置した状態で、前記混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する材料混合方法を提供する。

[0017] 本発明の一態様においては、前記超音波振動を伝播させる工程では、前記固液混合材料に対して複数の方向から前記超音波振動を伝播させる方法としてもよい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、混合材料が内包する疎密構造の異方性を低減することができる材料混合方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1A]実施例の結果を示す写真である。

[図1B]比較例の結果を示す写真である。

[図2]実施例で用いる実験装置を示す模式図である。

[図3A]実施例の結果を示す写真である。

[図3B]実施例の結果を示す写真である。

[図3C]実施例の結果を示す写真である。

[図3D]比較例の結果を示す写真である。

[図4]実施例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 本実施形態に係る第1の材料混合方法は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合した混合材料に外場を加える工程と、前記混合材料を静置した後、前記混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程と、を有する。

[0021] または、本実施形態に係る第2の材料混合方法は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合しながら、得られる混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する。

[0022] または、本実施形態に係る第3の材料混合方法は、粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合して得られる混合材料を静置した状態で、前記混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する。

[0023] ここで、本明細書において「体積比率」とは、具体的には下記式(1)または式(2)で表される値を指す。体積比率の単位は「%」である。

[0024] [数1]

$$\text{体積比率} = \frac{\text{固体材料の体積}}{\text{固体材料の体積} + \text{液体材料の体積}} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0025] [数2]

$$\text{体積比率} = \frac{\text{コロイド粒子の体積}}{\text{コロイド粒子の体積} + \text{分散媒の体積}} \times 100 \quad \dots (2)$$

[0026] 混合する材料が固体材料と液体材料とである場合には、上記式(1)によ

って体積比率を定義する。また、混合する材料がコロイド粒子と分散媒とである場合には、上記式（２）によって体積比率を定義する。

[0027] また、本明細書において、「混合材料の降伏応力」は、混合材料を調整した後、レオメーター（Physica MCR301、アントンパール社製）を用いて求められる値を指す。

[0028] 降伏応力の具体的な測定方法は次の通りである。

混合材料を水平に設置した２枚の平行プレートで挟み、下部の平行プレートを固定した状態で上部の平行プレートにトルクを加えて一方方向に回転させる。これにより、２枚の平行プレートで挟んだ混合材料にせん断応力を加える。せん断応力の強さの関数として混合材料の流動性を表すせん断速度を測定することにより、混合材料が流動を始める時のせん断応力が得られる。この「混合材料が流動を始める時のせん断応力」を、求める降伏応力とする。

[0029] また、本明細書において「液性限界」とは、固体材料と液体材料、またはコロイド粒子と分散媒を混合して得られる液状の混合材料について、液状と塑性状態との境界の体積比率を指す。具体的には、上述の方法で固液混合材料の降伏応力を測定したときに、降伏応力の値が０ Paとなる体積比率を指す。

[0030] また、本明細書において「塑性限界」とは、固体材料と液体材料、またはコロイド粒子と分散媒を混合して得られる混合材料について、塑性状態と半固体状との境界の体積比率を指す。具体的には、上述の方法で混合材料の降伏応力を測定したときに、降伏応力が測定限界を超える体積比率を指す。

[0031] すなわち、混合材料の体積比率が、液性限界以上かつ塑性限界以下である場合、混合材料は塑性体である。

[0032] 混合材料の「液性限界」「塑性限界」は、用いる固体材料および液体材料の組み合わせ、またはコロイド粒子と分散媒の組み合わせに応じて変化する値である。そのため、本発明の材料混合方法を実施する前に、予備実験を行いそれぞれの値を求めておくといよい。

[0033] また、混合材料の「降伏応力」は、混合材料の体積比率に応じて変化する値である。そのため、本発明の材料混合方法を実施する前に、予備実験を行い、複数の体積比率ごとに降伏応力を求め、混合材料の体積比率と降伏応力との関係を示す対応表やグラフを作成しておくといよい。

以下、本実施形態の材料混合方法について順に説明する。

[0034] (固体材料)

本実施形態の材料混合方法においては、固体材料として、粒子状であり、液体材料と混合して塑性体を形成するものであれば、無機材料と有機材料とのいずれも用いることができる。ここで「粒子状」とは、粉状および粒状の両方を含む。固体材料の粒子径分布は、単分散であってもよく、多分散であってもよい。

[0035] また、固体材料は、後述の液体材料に対して不溶であってもよく、溶解性を有していてもよい。固体材料が液体材料に対して溶解性を有する場合、固体材料を液体材料の飽和濃度以上に混合することにより、液体材料中に固体材料が分散している状態の混合材料には、本実施形態の液体混合方法を適用することができる。

[0036] 有機材料としては、でんぷん（コーンスターチ、片栗粉、馬鈴薯でんぷん）、小麦粉、米粉などの食品粉末であってもよく、種々の有機化合物の粉末であってもよい。

[0037] 無機材料としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム（別名：炭酸水酸化マグネシウム（ $m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、代表的な値は $m=4$ ， $n=5$ ））などの塩；

カオリンやベントナイトに代表される粘土、泥などの鉱物；

石炭、活性炭、グラフェン、カーボンナノチューブなどの炭素素材；

金属酸化物；を挙げることができる。

[0038] 金属酸化物としては、酸化マグネシウム、磁性酸化鉄、酸化チタン、チタン酸バリウムのような1種類の金属を含む酸化物であってもよく、 LiCOO_2 、 Li_2FeO_4 、ITO（インジウム－錫－酸化物）など、2種類以上の

金属を含む酸化物であってもよい。

[0039] (液体材料)

また、本実施形態の材料混合方法において用いる液体材料としては、水および有機溶媒のいずれであってもよい。有機溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール、ヘキサン、デカン、石油エーテルのような炭化水素の他、エーテル、ケトン、アミン、エステルなど、通常知られた種々のものを用いることができる。

[0040] なお、液体材料には、液体材料に可溶性物質が溶解していてもよい。「可溶性物質」は、有機物であってもよく、無機物であってもよい。

[0041] これらの固体材料および液体材料は、それぞれ1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] (材料混合方法)

次いで、材料混合方法について説明する。

第1の材料混合方法では、まず、上述の固体材料と液体材料、またはコロイド粒子と分散媒を、液性限界以上かつ塑性限界以下の体積比率となるように混合する。これにより、塑性体の混合材料が得られる。

[0043] しかし、混合材料が塑性体である（液性限界以上かつ塑性限界以下の体積比率である）と、混合材料が外場を受けた場合には、混合材料の内部に、外場の方向に応じて異方性を有するミクロな疎密構造が形成される。

[0044] 本明細書で対象とする「外場」とは、「力学的な外場」と「電磁気的な外場」との両方を含む。

「力学的な外場」とは、混合材料を攪拌したり流動させたりする場合に混合材料に加わるせん断力や、混合材料を一方向に往復させて混合材料に加える振動などを指す。

「電磁気的な外場」には、「電氣的な外場」と「磁氣的な外場」とを含む。「電磁気的な外場」とは、混合材料を構成する固体粒子が誘電体や磁性体である場合に、混合材料に対して加わる電氣的または磁氣的な外力を指し、例えばクーロン力やローレンツ力が挙げられる。電磁気的な外場は、定常的

であってもよく時間変動してもよい。電磁気的な外場が定常的であるものとしては、直流電流に起因したものが挙げられる。また、電磁気的な外場が時間変動するものとしては、交流電流に起因したものが挙げられる。

[0045] 例えば、混合材料を攪拌していると、攪拌の流れ方向に交差する方向に疎密構造が形成される。また、混合材料を流動させると、流動方向に交差する方向に疎密構造が形成される。詳しくは、攪拌の流れ方向や流動方向に沿って延在する「疎」な部分と、攪拌の流れ方向や流動方向に沿って延在する「密」な部分とが、攪拌の流れ方向や流動方向と交差する方向に交互に複数形成される。

[0046] また、誘電体や磁性体を分散質として用いた混合材料に対し、電場あるいは磁場を印加すると、電場方向や磁場方向と交差する方向に疎密構造が形成される。詳しくは、電場方向や磁場方向に沿って延在する「疎」な部分と、電場方向や磁場方向に沿って延在する「密」な部分とが、電場方向や磁場方向と交差する方向に交互に複数形成される。

[0047] また、固液混合材料を振とうさせると、加振方向に疎密構造が形成される。詳しくは、加振方向に交差する方向に延在する疎な部分と、加振方向に交差する方向に延在する密な部分とが、加振方向に交互に複数形成される。

[0048] そのため、本実施形態の第1の材料混合方法では、混合材料を静置した後、混合材料の内部に混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる（超音波振動を伝播させる工程）。これにより、混合材料の内部では、固体材料、またはコロイド粒子が揺さぶられ、ミクロに異方的な疎密構造が減少し、均一な構造の混合材料とすることができる。

[0049] 例えば、第1の材料混合方法を用いて得られた混合材料を固化または硬化させると、内部に疎密構造を有さない均一な構造の成形体を得ることができる。

[0050] また、第2の材料混合方法では、上述の固体材料と液体材料とを、液性限界以上かつ塑性限界以下の体積比率となるように混合しながら、得られる混合材料の内部に、混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振

動を伝播させる。

[0051] 上述の体積比率の混合材料の混合中において、混合材料の内部では、ある瞬間には混合により加わる外場に起因した異方的な疎密構造が形成され、またある瞬間には混合による外場に起因した新たな疎密構造が形成される。すなわち、混合材料の内部では、常に疎密構造が形成されている。

[0052] そのため、本実施形態の第2の材料混合方法では、混合しながら混合材料の内部に超音波振動を伝播させる。これにより、混合材料の混合中において固体材料、またはコロイド粒子が揺さぶられ、ミクロで異方的な疎密構造の形成を抑制し、均一な構造の混合材料とすることができる。

[0053] 例えば、第2の材料混合方法を用いて固体材料と液体材料、またはコロイド粒子と分散媒を混合しながら、混合材料中で化学反応を生じさせると、ミクロな反応場において濃度差が小さくなる。そのため、より揃った濃度条件で化学反応を起こさせることができる。

[0054] また、本実施形態の第3の材料混合方法では、混合して得られた混合材料を静置した状態で、混合材料の内部に超音波振動を伝播させる。これにより、混合材料の混合中において固体材料、またはコロイド粒子が揺さぶられ、ミクロで異方的な疎密構造の形成を抑制し、均一な構造の混合材料とすることができる。

[0055] 超音波振動の伝播は、通常、超音波振動子を用いて行う。超音波振動の伝播は、混合材料に対して複数の方向から行ってもよい。この複数の方向からの超音波照射は、例えば、1つの超音波振動子を用い、複数の方向から超音波照射を行うことで実現してもよく、複数の超音波振動子を用いて超音波照射を行うことで実現してもよい。

[0056] 混合材料の内部に伝播させる超音波振動は、混合材料の内部で徐々にエネルギーを失い、いずれ混合材料の降伏応力を下回るまで減衰する。そのため、例えば、第1の材料混合方法および第3の材料混合方法において、一か所からの一方向の超音波照射では混合材料の全体に超音波振動を伝播させることが困難である場合が想定される。例えば、静置する混合材料の量が多い、

または静置する混合材料が貯留されている容器が長尺である、などの場合である。そのような場合であっても、複数の方向から超音波照射を行うことで、所望の領域に超音波照射をすることができる。

[0057] なお、混合材料に対し複数の方向から超音波振動を伝播させる場合、混合材料の全体に超音波振動を伝播させることとしてもよく、一部の領域に超音波振動を伝播させ、残る領域は超音波照射を行わないということも可能となる。

[0058] 例えば、混合材料としてモルタルを想定した場合、一部の領域には超音波照射を行い、残る領域には超音波照射を行わないという処理をすると、一部の領域では均一な内部構造を有し、残る領域では疎密構造を有する混合材料が得られる。このようなモルタルから得られるコンクリート成形体は、均一な内部構造のモルタルに対応する部分と比べ、疎密構造を有するモルタルに対応する部分は相対的に低強度となると予想される。そのため、柱状や板状などの簡単な形状であっても、切欠きの形成や厚みの変更をすることなく、部分によって強度の違いを有するコンクリート成形体とすることができる。

[0059] また、第2の材料混合方法においても、混合材料の量が多い、混合材料を混合する容器が大きいというような場合に、複数の方向から超音波照射を行うことで、所望の領域に超音波照射をすることができる。

[0060] 例えば、第2の材料混合方法を用いて固体材料と液体材料とを混合しながら、混合材料中で化学反応を生じさせる場合に、複数の方向から超音波照射を行うことで、反応系全体の濃度条件を揃えて化学反応を起こさせることができる。

[0061] 以上のような材料混合方法によれば、混合材料が内包する疎密構造の異方性を低減することができる材料混合方法を提供することができる。

[0062] 以上、本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。上述した例は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

実施例

[0063] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] [1. 外観観察]

まず、本実施例においては、モデル実験により発明の効果を確かめた。

[0065] 以下のモデル実験では、固液混合材料を調整した後、室温・低湿度で乾燥させて、乾燥物を乾燥破壊させ、破壊の様子を観察することで、固液混合材料内の異方的な疎密構造を確認した。

[0066] 塑性体の固液混合材料を乾燥させると、疎密構造を保ったまま乾燥し、乾燥物に乾燥破壊が生じる。固液混合材料において「疎」な部分では固体材料が少ないため、乾燥物の対応する部分でも低密度となる。このような部分は、乾燥物において固液混合材料の「密」な部分に対応する部分よりも脆く低強度になるため、乾燥収縮によって割れやすくなる。そのため、乾燥破壊後の亀裂の様子を観察すると、固液混合材料では亀裂に対応した「疎」な部分があったと判断することができる。

[0067] <実験1>

(実施例1)

固体材料として炭酸カルシウム（鹿1級、関東化学社製）、液体材料として純水を用い、混合して複数の体積比率の固液混合材料を調整した。

[0068] 次いで、得られた固液混合材料を、容器型超音波洗浄機（SW5800、シチズン社製、長軸直径148mm、短軸直径125mm）の容器に直接に入れた後、卓上振盪機（FNX-220、東京硝子器械社製）を用いて水平方向に加振した。加振の条件は、以下の通りであった。

<条件>

振動数：40rpm、振幅：15mm、加振時間：1分間

[0069] 次いで、容器型超音波洗浄機を駆動させ、容器型超音波洗浄機内の固液混合材料に超音波振動を直接照射した。超音波照射の条件は、以下の通りであった。

〈条件〉

振動数：42kHz、照射時間：1分間

[0070] 超音波照射後、温度 $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $30\% \pm 10$ で固液混合材料を乾燥させ、乾燥物を乾燥破壊させて、破壊の様子を観察した。

[0071] (比較例1)

超音波照射を行わないこと以外は実施例1と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0072] 図1Aおよび図1Bは、乾燥物に生じた亀裂の様子を示す写真である。図1Aは実施例1、図1Bは比較例1の結果を示す。また、図中の両矢印は、卓上振盪機を用いた水平加振の方向を示している。

[0073] 図1Aに示すように、実施例1の乾燥物においては、亀裂が等方的に生じた。対して、図1Bに示すように、比較例1の乾燥物においては、加振方向と直交する方向に縞状の亀裂が形成された。実施例1では、超音波照射により固液混合材料の内部の異方的な疎密構造が減少または消滅した結果、乾燥破壊時に異方性を生じるほどの疎密構造が無くなったことを示していると思われる。

[0074] <実験2>

(実施例2)

固体材料をフッ化カルシウム（鹿1級、関東化学社製）とし、液体材料をエタノールとし、体積比率を20%、加振時の振動数を120rpmとしたこと以外は、実施例1と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0075] (実施例3)

固体材料を炭酸水酸化マグネシウム（鹿1級、関東化学社製）とし、体積比率を7.7%、加振時の振動数を120rpmとしたこと以外は、実施例1と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0076] (実施例4)

体積比率を12.5%としたこと以外は、実施例3と同様にして、乾燥物

を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0077] (実施例 5)

固体材料をコーンスターチ（特級、和光純薬社製）とし、体積比率を 47 . 4 %、加振時の振動数を 60 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0078] (実施例 6)

液体材料を塩化ナトリウム（特級、関東化学社製）の 0.1 m o l / L 水溶液とし、体積比率を 25 %、加振時の振動数を 99 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0079] (実施例 7)

体積比率を 35 % としたこと以外は、実施例 6 と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0080] (比較例 2 ~ 7)

超音波照射を行わないこと以外は、対応する実施例と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0081] 実施例 1 ~ 7 の結果を表 1 に示す。表では、各実施例の亀裂パターンと、対応する比較例の亀裂パターンとを比較した結果を示した。

[0082] 表中、結果の欄に示す「A」とは、対応する比較例における亀裂パターンが消滅し、等方的な亀裂パターンが観察されたことを示す。また、結果の欄に示す「B」とは、対応する比較例における亀裂パターンと同様のパターンは見て取れるものの、異方性が弱まった亀裂パターンが観察されたことを示す。

[0083]

[表1]

	固体材料	液体材料	体積比率 (%)	加振振動数 (r p m)	結果
実施例 1	炭酸カルシウム	純水	3 5 . 7	4 0	A
実施例 2	フッ化カルシウム	エタノール	2 0 . 0	1 2 0	A
実施例 3	炭酸水酸化マグネシウム	純水	7 . 7	1 2 0	B
実施例 4		純水	1 2 . 5	1 2 0	B
実施例 5	コーンスターチ	純水	4 7 . 4	6 0	A
実施例 6	炭酸カルシウム	NaCl 水溶液	2 5 . 0	9 9	A
実施例 7		NaCl 水溶液	3 5 . 0	9 9	A

[0084] 評価の結果、固体材料、液体材料を変更しても、超音波照射により固液混合材料の内部の異方的な疎密構造を減少または消滅させることが分かった。

[0085] <実験 3>

図 2 は、実験 3 で用いる実験装置 1 0 0 を示す模式図である。実験装置 1 0 0 は、加振装置 1 0 と超音波照射装置 2 0 とを有している。

[0086] 加振装置 1 0 は、基台 B 上に載置された加振器 1 1 と、加振器 1 1 上に載置されたスタンド 1 2 と、スタンド 1 2 に設けられたアーム 1 3 と、を有している。超音波照射装置 2 0 は、昇降機 2 1 と、昇降機 2 1 上に載置された水槽 2 2 と、水槽 2 2 の底面に載置された超音波振動子 2 3 と、を有している。

[0087] 加振器 1 1 は、卓上振盪機（F N X - 2 2 0、東京硝子器械社製）を用いる。スタンド 1 2 に設けられたアーム 1 3 は、水槽 2 2 の側壁を跨いで水槽 2 2 の内部にまで延在している。アーム 1 3 の先端には、固液混合材料を貯留するシャーレ 1 が保持されている。

[0088] 昇降機 2 1 は、水槽 2 2 および超音波振動子 2 3 を昇降させる。水槽 2 2 には水 W が底面から 3 8 c m の高さまで貯留されている。超音波振動子 2 3 の高さが 8 c m なので、この状況は「超音波が発振される超音波振動子の表面」から水面までの距離が 3 0 c m の場合に相当する。超音波振動子 2 3 は、振動数に変更可能な仕様となっている。超音波振動子 2 3 から発振される

超音波振動は、底面側から水面側に水Wを介して伝播する。図中、超音波振動の伝播方向を符号 β で示す。

[0089] このような実験装置100では、まず昇降機21を下降させ、シャーレ1が水Wの水面から離れた状態として、シャーレ1内に固液混合材料を貯留する。この状態で、加振器11を可動すると、図中符号 α で示した両矢印方向にスタンド12が往復運動する。スタンド12の動きはアーム13を介してシャーレ1に伝わるため、シャーレ1が符号 α で示す両矢印方向に加振される。これにより、固液混合材料を加振しせん断力を加える。

[0090] 次に、加振器11を停止し、シャーレ1内の固液混合材料を静置した状態で、昇降機21を、シャーレ1のおもて側底面が水Wの水面に接触するまで上昇させる。この状態で、超音波振動子23を駆動し、水Wを介してシャーレ1内の固液混合材料に超音波振動を伝播させる。

[0091] (実施例8)

実験装置100を用いて、固液混合材料に対し37kHzの超音波振動を伝播させたこと以外は、実施例1と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0092] (実施例9)

固液混合材料に対し71kHzの超音波振動を伝播させたこと以外は、実施例8と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0093] (実施例10)

固液混合材料に対し102kHzの超音波振動を伝播させたこと以外は、実施例8と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0094] (比較例8)

超音波照射を行わないこと以外は実施例8と同様にして、乾燥物を乾燥破壊させて破壊の様子を観察した。

[0095] 図3A～図3Dは、乾燥物に生じた亀裂の様子を示す写真である。図3Aは実施例8、図3Bは実施例9、図3Cは実施例10、図3Dは比較例8の結果を示す。また、図中の両矢印は、水平加振の方向を示している。

[0096] 図3A～図3Cに示すように、実施例8～10の乾燥物においては、亀裂が等方的に生じた。対して、図3Dに示すように、比較例8の乾燥物においては、加振方向と直交する方向に縞状の亀裂が形成された。実施例8～10では、超音波照射により固液混合材料の内部の異方的な疎密構造が減少または消滅した結果、乾燥破壊時に異方性を生じるほどの疎密構造が無くなったことを示していると思われる。

[0097] [2. 破壊強度]

次いで、本実施例においては、セメント試験片の破壊強度を測定することにより発明の効果を確かめた。

[0098] (実施例11)

(a. セメントペーストの作製)

水と砂入りセメント（トーヨーマテラン社製、インスタントセメント（汎用セメント））とを、質量比で水：セメント＝3：10の割合となるようにそれぞれ秤量して1分間混合し、セメントペーストを作製した。なお、用いたインスタントセメントは、ポルトランドセメント、シリカサンド、接着剤を含むものである。また、セメントペーストの作製法は、用いた砂入りセメントの製品袋に記載された方法に従ったものである。

[0099] (b. セメントペーストの充填)

次いで、76mm×27mm×30mmの直方体状の空間を有するシリコン容器にセメントペーストを、48g流し込んだ。シリコン容器は、セメントペーストの充填前に、予め容器型超音波洗浄機（SW5800、シチズン社製、長軸直径148mm、短軸直径125mm）の容器に配置させていた。

[0100] (c. セメントペーストへの加振)

次いで、振盪機（TAITEC社製、トリプルシェイカーNR-80）を用い、シリコン容器および容器型超音波洗浄機ごと、セメントペーストを水平方向に加振した。加振の条件は、以下の通りであった。

〈条件〉

振動数：60 rpm、振幅：シリコン容器の長尺方向に15 mm、加振時間：1 分間

[0101] (d. セメントペーストへの超音波照射)

水平振動の停止後、容器型超音波洗浄機の容器内に水を張り、容器型超音波洗浄機を駆動させ、容器型超音波洗浄機内の固液混合材料に超音波振動を直接照射した。超音波照射の条件は、以下の通りであった。

〈条件〉

振動数：42 kHz、照射時間：1 分間

[0102] (e. セメントペーストの固化)

超音波照射後、温度 $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $30\% \pm 10$ でセメントペーストを静置保存し、固化させてセメント試験片を作製した。得られたセメント試験片は、長さ：約76 mm×幅：約27 mm×厚み：約11 mmであり、質量：約40 gであった。

[0103] (比較例9)

上記(d. セメントペーストへの超音波照射)を行わなかったこと以外は、実施例11と同様にして、比較例9のセメント試験片を作製した。

[0104] (比較例10)

上記(c. セメントペーストへの加振)および(d. セメントペーストへの超音波照射)を行わなかったこと以外は、実施例11と同様にして、比較例10のセメント試験片を作製した。

[0105] (破壊強度の測定)

得られたセメント試験片について、卓上型精密万能試験機(島津製作所製、オートグラフAGS-X)を用い、3点曲げ法により破壊強度測定を行った。具体的には、固化したセメント試験片をシリコン容器から取出し、固化させた時の鉛直上下方向を保ったまま取り出したセメント試験片を試験機に設置して破壊強度測定を行った。

[0106] ただし、比較例10のセメント試験片については、試験片の表面のうち、試験機の圧子が接触する領域を、やすり掛けして平らになるように加工した

後に、破壊強度測定を行った。やすり掛けは、圧子からの応力が局所的に集中することを防ぐため、圧子が接触する領域の凹凸を除去することを目的とするものである。

[0107] 破壊強度の測定値に対するやすり掛けの影響については、別途、実施例 11 および比較例 9 のセメント試験片を用いて評価した。この評価により、比較例 10 のサンプル試験片に施す程度のやすり掛けは、破壊強度の評価結果に影響しないことを確認した。

[0108] 破壊強度測定の測定条件は以下の通りであった。

〈条件〉

圧子先端半径：5 mm、圧子先端幅：34 mm、支点先端半径：5 mm、
支点先端幅：34 mm、支点間距離（スパン）：50 mm、圧子下降速度：
1 mm／分

[0109] 破壊強度測定は、長さ、幅、厚み、質量を測定した 10 個のセメント試験片について行った。各セメント試験片について、求められる最大点応力（単位：N／mm²）の算術平均値（ $n = 10$ ）を破壊強度とした。また、各セメント試験片の最大点応力について、標準偏差を求めた。

[0110] 実施例 11、比較例 9、10 の結果を表 2 および図 4 のグラフに示す。図 4 のグラフにおいて各実施例、比較例の結果を示す 3 点のうち、中心の点は、各結果の平均値を示し、上下の点は、標準偏差を示す。

[0111]

[表2]

		実施例 1 1	比較例 9	比較例 1 0
c. セメントペーストへの加振		あり	あり	なし
d. セメントペーストへの超音波照射		あり	なし	なし
最大点応力 (N/mm^2)	No. 1	4.23	3.02	2.42
	No. 2	5.22	3.00	2.40
	No. 3	3.62	4.35	2.19
	No. 4	3.75	2.87	2.11
	No. 5	3.42	3.23	2.65
	No. 6	3.82	2.94	2.53
	No. 7	4.10	2.72	2.71
	No. 8	4.07	2.99	2.40
	No. 9	3.17	2.52	2.09
	No. 10	2.77	2.20	2.34
平均値 (n=10)		3.72	2.98	2.38
標準偏差		0.69	0.56	0.21

[0112] 評価の結果、実施例 1 1 は、比較例 9 と比べて 1.2 倍ほど破壊強度が増加することが分かった。実施例 1 1 のセメント試験片は、超音波照射によりセメントペーストの内部の異方的な疎密構造が減少または消滅した結果、比較例 9 のセメント試験片と比べて内部が一様となり、試験応力が集中しやすい「疎」な構造が無くなったことを示していると思われる。

[0113] また、比較例 9 と比較例 1 0 との破壊強度の違いは、加振によりセメントペースト中の気泡が抜けたり、骨材であるシリカサンドのアーチ構造が崩れたりすることで、セメント試験片の内部の疎密構造が減少または消滅したことによるものと思われる。

[0114] 以上の結果から、本発明の有用性を確認することができた。

産業上の利用可能性

[0115] 本実施形態の材料混合方法によれば、混合材料の異方構造（疎密構造）を低減または消去し、混合材料の内部構造を容易に均一化することができることから、固液混合材料を用いて得られるコンクリート等の建材；無機微粒子を分散混合する化粧品、塗料、炭素素材、電子材料；有機材料を分散混合する食品；などの原料を混合する際に有用である。

また、粉末焼結方式、粉末石膏方式、インクジェット方式の３Ｄプリンタにおいては、造形物を構成する粉末等の粒子が、分散媒や硬化前の液状樹脂で濡れている状態（完全に硬化する前）で本実施形態の材料混合方法を実施することで、造形物の形状を保持したまま、ミクロな異方性を消去することができる。一般に、３Ｄプリンタによって得られた造形物は層構造を有するが、本実施形態の材料混合方法を実施することで、層間の異方性を消去し、より強固な構造物することが期待できる。

また、本実施形態の材料混合方法を用いて材料を混合しながら化学反応を生じさせると、均一な反応が期待できることから、化学プラントにおいて原料を混合する際に有用である。

符号の説明

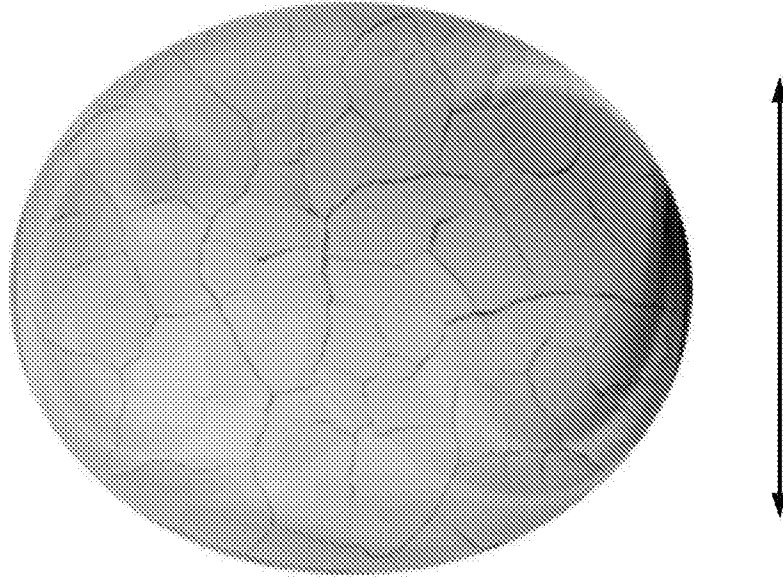
[0116] １０…加振装置、１１…加振器、１２…スタンド、１３…アーム、２０…超音波照射装置、２１…昇降機、２２…水槽、２３…超音波振動子、１００…実験装置、Ｂ…基台、Ｗ…水、 α …水平加振方向、 β …超音波振動の伝播方向

請求の範囲

- [請求項1] 粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合した混合材料に外場を加える工程と、
- 前記混合材料を静置した後、前記混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程と、を有する材料混合方法。
- [請求項2] 前記外場は、力学的な外場である請求項1に記載の材料混合方法。
- [請求項3] 前記粒子状の固体材料が誘電体または磁性体であり、
- 前記外場は、電磁氣的な外場である請求項1に記載の材料混合方法。
- [請求項4] 粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合しながら、得られる混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する材料混合方法。
- [請求項5] 粒子状の固体材料および液体材料、またはコロイド粒子および前記コロイド粒子の分散媒を、体積比率が液性限界以上かつ塑性限界以下となるように混合して得られる混合材料を静置した状態で、前記混合材料の内部に、前記混合材料の降伏応力を超えるエネルギーを有する超音波振動を伝播させる工程を有する材料混合方法。
- [請求項6] 前記超音波振動を伝播させる工程では、前記混合材料に対して複数の方向から前記超音波振動を伝播させる請求項1から5のいずれか1項に記載の材料混合方法。

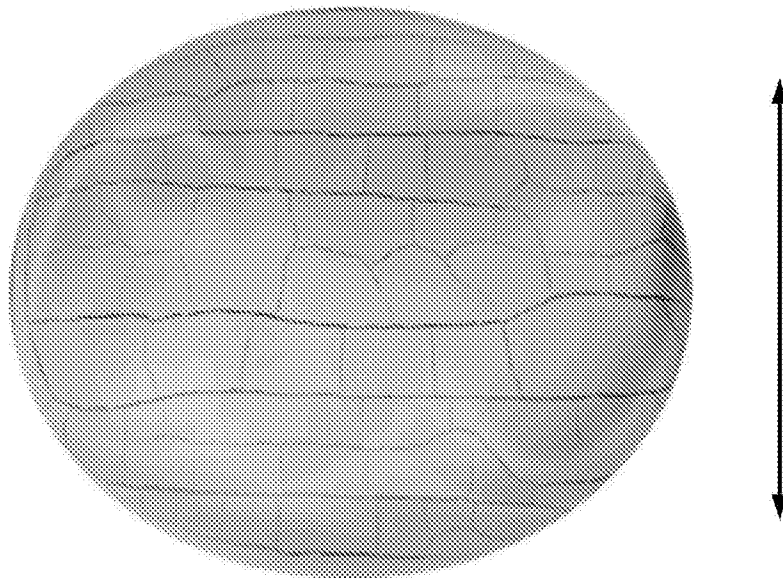
[図1A]

超音波振動数：42kHz



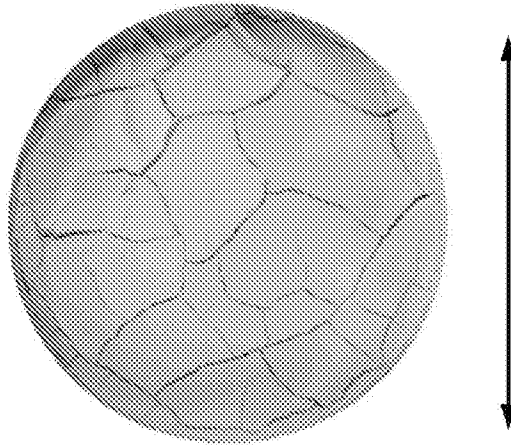
[図1B]

超音波照射なし



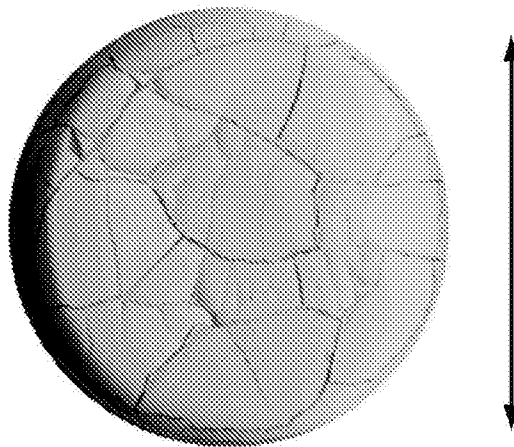
[図3A]

超音波振動数：37kHz



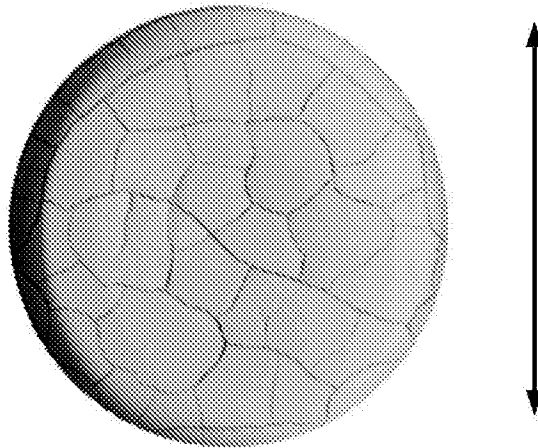
[図3B]

超音波振動数：71kHz



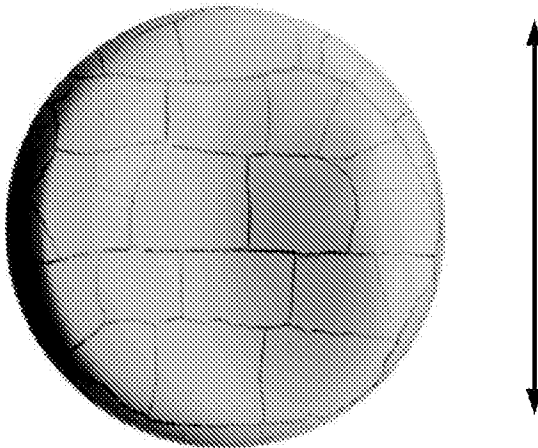
[図3C]

超音波振動数：102kHz

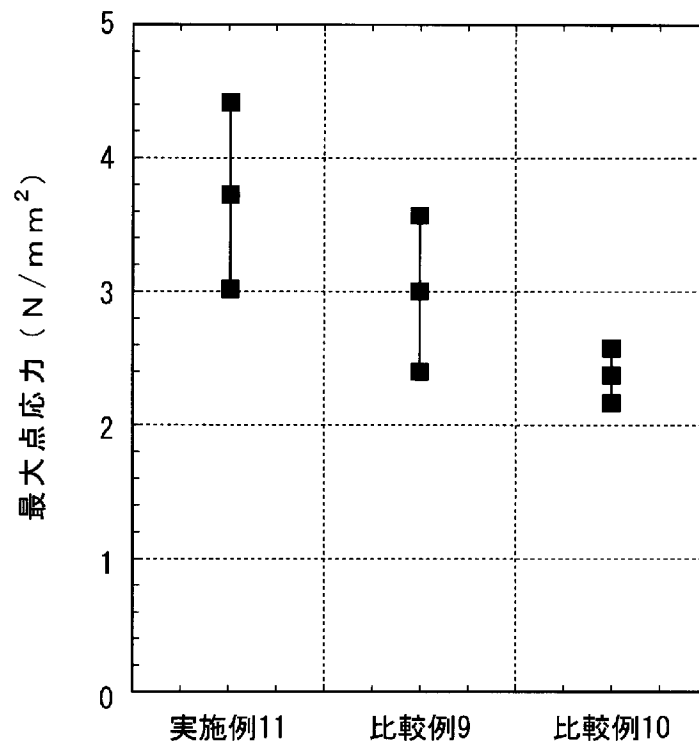


[図3D]

超音波照射なし



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F3/08(2006.01)i, B01F3/12(2006.01)i, B01F11/02(2006.01)i, B01F13/00(2006.01)i, B01F13/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F3/08, B01F3/12, B01F11/02, B01F13/00, B01F13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-239596 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), paragraphs [0023] to [0027]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2010-36073 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; paragraphs [0015] to [0022]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6
Y	JP 62-225235 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 October 1987 (03.10.1987), page 2, lower left column, line 20 to lower right column, line 16; fig. 1 (Family: none)	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May 2015 (19.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01F3/08(2006.01)i, B01F3/12(2006.01)i, B01F11/02(2006.01)i, B01F13/00(2006.01)i,
B01F13/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01F3/08, B01F3/12, B01F11/02, B01F13/00, B01F13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-239596 A（住友ベークライト株式会社）2006.09.14, [0023] - [0027]、図1（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 2010-36073 A（三菱マテリアル株式会社）2010.02.18, 特許請求の範囲、[0015] - [0022]、図1 - 4（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 62-225235 A（電気化学工業株式会社）1987.10.03, 第2ページ 左下欄20行 - 右下欄16行、第1図（ファミリーなし）	6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

仲村 靖

3 M

9 2 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 7 7