

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
産業ニーズ対応タイプ 完了報告書(公開版)概要

技術テーマ:セラミックスの高機能化と製造プロセス革新

研究課題名:セラミックススラリーの新規分散評価技術を中心としたスラリー特性の完全定量化による
湿式成形プロセスの高度化

プロジェクトリーダー

機関名 :法政大学

氏名 :森 隆昌

1. 研究の目的

本研究開発の最終目標は、スラリー特性の完全定量化による「勘と経験」に依存しないセラミックス湿式成形プロセスの確立であり、セラミックス成形体の密度コントロール、均質性向上、割れ欠けの抑制、歩留まり向上をこれまでにない高いレベルで実現することである。より具体的な開発目標は、(1)濃厚スラリーの分散状態を直接測定できる装置の開発、(2) (1)で開発した装置によるスラリー評価結果に基づいた製品特性予測手法の確立、(3) (1)で開発した装置のコストダウンと可搬型タイプの開発、(4)粒子間相互作用力、濡れ性の正確な測定方法及び装置の開発と、スラリー特性との関係解明、(5)スラリー調製プロセスの制御を支援する固液系シミュレーション手法の開発である。開発したスラリー評価手法をはじめとする技術を実プロセスへ適用することで、最適スラリー条件の探索にかかる時間・手間・コストの削減を実現するとともに、成形体特性を予測できるスラリー評価法を利用することで、スラリー段階で不良を特定し、プロセスの高効率化・歩留まり向上を達成できるようにする。

2. 研究成果の創出状況

本研究では(1)~(19)のチェックポイントを設定し研究を進めてきた。以下にその達成状況を、関連するチェックポイントを適宜まとめて報告する。

マイルストーン	達成状況
(1) 粒子濃度 数 vol%から 50 vol%程度までのスラリーを静水圧測定する。静水圧の最大値、最小値が計算値と誤差 10 %以内で一致することで測定の妥当性を確認する。(平成 29 年度末)	5 vol%~50 vol%という極めて広い濃度レンジのスラリーについて、沈降静水を測定し、取り得る静水圧の最大値が、計算値と最大でも誤差 7.1 %で一致することを確認した。よって、目標値を達成できた。
(2)濡れ性評価の繰り返し誤差が 10 %以内おさまる充填方法を探索する。(平成 29 年度末) (10) 使用粉体量を 5 mL 程度まで削減して濡れ性を評価する。繰り返し誤差が 10 %以内であることで有効性を確認する。(令和元年度末)	剪断・圧密による充填方法を確立し、接触角測定の繰り返し測定誤差が平均値±5 %以内におさまった。また、粉体試料セルの大きさは約 1 mL で上記の精度を達成した。よって、目標値を達成できた。
(3) 数百 nm の粒子でコロイドプローブを作製する。粒子間相互作用の測定における繰り返し誤差が 10 %以内におさまることで測定の妥当性を確認する。(平成 29 年度末) (11) 実際のスラリー調製で使用される粒子、溶媒	現在、実プロセスで使用されている粒子と同程度のサイズの粒子径 400 nm のシリカ、アルミナを用いてコロイドプローブを作製する手法を確立した。作製したプローブの 8 割以上が接着剤の汚染無く測定に使用できるものであった。さらに、測定の確からしさを減衰長の実験値

<p>を使った粒子間相互作用測定を実施する。繰り返し誤差 10 %以内で測定できることで有効性を確認する。(令和元年度末)</p>	<p>と計算値の比較から行った結果、誤差は最大でも 9.5 %であることを確認した。よって、目標値を達成できた。</p>
<p>(4) モデルスラリーの物性値でミル内の媒体挙動をシミュレーションする。(平成 29 年度末)</p> <p>(12) 実際のセラミックス成形で使用されるスラリーの特性評価結果を組み込んだシミュレーションを開発する。実際のスラリーの混合過程(媒体の動き)を誤差 10 %以内で再現できることで有効性を確認する。(令和元年度末)</p>	<p>Advanced DEM-CFD シミュレーションにより、ボールミル・ビーズミル内の媒体粒子の挙動を予測した。水の 100 倍の高粘性流体中、非ニュートン流体中の媒体挙動をシミュレーションできる手法を確立し、液面の形状や媒体粒子の速度分布が実験値と誤差 10 %以内で一致することを確認した。よって、目標値を達成できた。</p>
<p>(5) 不規則形状粒子を含むスラリーの沈降静水圧評価と X 線透過型粒子径分布測定装置による評価結果を比較する。静水圧評価結果と凝集体径に相関があることで静水圧測定の有効性を確認する(相関係数 0.9 以上)。(平成 30 年度末)</p>	<p>不規則形状粒子のスラリーに対して、静水圧測定結果(分散度)と成形体充填率の相関を検討したところ、既存のどの評価法よりも高い相関($R = 0.84$)が得られた。よって目標値をほぼ達成できた。</p>
<p>(6)単成分のスラリーの評価と成形体・焼結体特性を比較する。沈降静水圧評価結果と成形体特性に相関があることで静水圧測定の有効性を確認する(相関係数 0.9 以上)。(平成 30 年度末)</p>	<p>沈降静水圧測定結果(分散度)と成形体充填率の相関を検討したところ、既存のどの評価法よりも高い相関($R = 0.95$)が得られた。よって、目標値をほぼ達成できた。</p>
<p>(7) 静水圧を自動計測し、粒子径分布、沈降静水圧減少速度比を求めることができる解析プログラムを作製する。(平成 30 年度末)</p>	<p>沈降静水圧測定結果から凝集体径分布、及び、静水圧減少速度比(分散度)を求める解析プログラムを作製した。よって、目標を達成できた。</p>
<p>(8) 浸透圧測定をセルサイズ、時間を変えて実施する。4 サンプル同時測定で 2 時間以内、1 サンプル当たりの使用量 10 mL 以内を達成する。(平成 30 年度末)</p>	<p>縦型の浸透圧測定装置を開発し、攪拌条件下で浸透圧を測定することで、スラリー必要量は 10 mL、測定時間は早いもので 45 min、長いものでも 3 h にまで削減できた。よって、目標値を達成できた。</p>
<p>(9) 希薄系良分散スラリーを開発した濾過装置で濃縮する。粒子濃度 15 mass%まで濃縮できることで有効性を確認する。(平成 30 年度末)</p> <p>(13) 希薄系良分散スラリーを開発した濾過装置で濃縮。粒子濃度 20 mass%まで濃縮できることで確認。(令和元年度末)</p>	<p>濾過濃縮システムを開発し、0.7 μm のチタン酸バリウム粒子を用いて、比較的粒子濃度の良分散スラリーを濃縮し、高粒子濃度の良分散スラリーを作製した。最終的に 81 mass%まで濃縮したスラリーを得ることができた。よって、目標値を達成できた。</p>
<p>(14) 複数粒子、複数添加剤を含むスラリーの静水圧測定を実施する。各成分の分布状況と静水圧評価の定性的な一致を確認する。(令和 2 年度末)</p> <p>(15) 実スラリーに相当する多成分スラリーの評価と成形体・焼結体特性を比較。沈降静水圧評価結果と成形体特性及び焼結体特性と相関があること</p>	<p>コバルト酸リチウム及びアセチレンブラックという 2 成分粒子からなるリチウムイオン電池電極スラリーの静水圧測定を実施した。静水圧測定結果(分散度)は、スラリーの直接観察結果と定性的に傾向が一致し、さらに電極密度、及び、体積抵抗率と高い相関があることが示された($R > 0.95$)。よって、目標値を達成できた。</p>

で確認(相関係数 0.9 以上)。(令和 2 年度末)	
(17) 様々な溶媒(分散剤水溶液を含む)で濡れ性評価実験を実施する。濡れ性評価結果と粒子分散状態(粘度などで確認)とが定性的に一致することで妥当性を確認する。(令和 2 年度末)	様々な溶媒で接触角を測定し、接触角の大小関係と、粒子の分散試験(溶媒に粒子を投入した直後の様子を観察する)の結果が定性的に一致することを確認した。よって、目標を達成できた。
(18) 様々な実スラリーと同じ条件で粒子間相互作用を測定する。粒子間相互作用測定結果と粒子分散状態(粘度などで確認)とが定性的に一致することで有効性を確認する。(令和 2 年度末)	金属イオンを含むアルミナスラリー及び複数添加剤を含むアルミナスラリーにおいて、粒子間相互作用とスラリーの充填性、成形体密度との関係を定性的に明らかにした。よって、目標を達成できた。
(19) 実スラリーを用いて様々な攪拌条件でスラリーを作製、シミュレーション結果と比較する。シミュレーションによる混合過程の解析結果と粒子分散状態(粘度などで確認)とが定性的に一致することで有効性を確認する。(令和 2 年度末)	ビーズミルの実験と比較を行うための大規模シミュレーション方法として粗視化モデル・Refined Grid を導入し、精度を落とすこと無く実用的な計算時間でシミュレーション可能であることを示した。この方法でスラリー特性との関係解明を進めている。

上記のチェックポイントを達成したことで、(1)湿式成形プロセスで成形体密度を制御するために評価すべきスラリー特性はスラリーの充填性であること、(2)成形方法によって、最も緻密な成形体を得るためのスラリー条件及び、それを決定できるスラリー評価方法は異なる、(3)成形体の乾燥工程と脱脂工程では内部の粒子が受ける挙動が全く異なるため最適条件の決定指針が異なる、(4)AFM 測定により DLVO 理論の適用が難しい分散剤とバインダーという複数の高分子添加剤が添加された状態での粒子間相互作用力が評価できる、(5) ビーズミル内の媒体ボール挙動について、Advanced DEM-CFD 法に粗視化モデルと Refined Grid を組み合わせることで、高精度なシミュレーションが可能である、(6)高剪断場を利用してスラリーを濃縮することで、粒子の分散性を向上させ高濃度・良分散スラリーを調製できる、ことが明らかとなった。

3. 今後の展開

本研究で開発した沈降静水圧測定(分散度による評価)、定圧濾過試験、浸透圧測定、濡れ性評価(接触角の算出)、AFM による粒子間相互作用測定、ミル内媒体粒子の挙動のシミュレーション技術、高濃縮濾過技術は既に企業と連携し、実プロセスへの応用検討を開始している。すでに製品化されている沈降静水圧測定装置に続いて、濡れ性評価装置、定圧濾過によるスラリー評価装置の製品化に向けて、協力企業と連携して取り組んでいく。さらに、スラリー評価試験については、法政大学大学院スラリー工学研究所で受託測定も実施している。今後も、産学連携を強化し、開発した技術の実プロセスへの応用を積極的に展開していく。

一方で、マイクロな粒子間相互作用測定とマクロなスラリー特性評価の関係や、ミル内の媒体粒子挙動シミュレーションと実際にボールミル・ビーズミルで調製されたスラリーの特性との関係など、本研究で構築した各要素技術間の連携体制を今後も継続することで、セラミックス湿式成形プロセスの最適化指針確率に貢献できる新たな知見の創出を目指す。

以上