

スラリーディッピング法による 管状傾斜機能材料の試作評価

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年3月

東 北 大 学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

スラリーディップ法による管状傾斜機能材料の試作評価

川崎 亮*
渡辺 龍三*

要旨

高速増殖炉の燃料被覆管の長寿命化を図ったMo/SUS/Ti系の円筒状傾斜層の作製には、形状自由度の高いスラリーディッププロセスが有効である。スラリーディッププロセスで重要なことは、粒子の沈降を抑制したスラリーの調製と、スラリーを基板に塗布することで形成される膜厚の制御である。そこで本研究では、スラリー中における粒子の分散機構と溶媒の粘度調整を考慮して、分散剤と結合剤を添加し、その沈降抑制効果を調べて添加濃度の最適化を図り、また膜厚を形成する過程の中でスラリーの見かけ粘度に着目して、これをスラリー中の粉末濃度と成形助剤の添加濃度を因子とする粘度式で定式化することを試み、得られた粘度式を膜厚の形成に関わる基板の引き上げ速度およびスラリーの密度とともに考慮することで、スラリーの粉末濃度とポリビニールアルコール（PVA）の添加濃度および膜厚の関連を明らかにすることを目的とした。

スラリーの沈降抑制を分散性の向上と溶媒の粘度調整から試みた結果、Mo/SUS/Ti系の各組成で最適な分散剤とその最適な添加濃度を明らかにした。分散剤と溶媒の粘度上昇をもたらす結合剤を併用しても、両者は独立で作用し、より沈降を抑制したスラリーを調製できた。スラリーの見かけ粘度を粉末濃度と結合剤の添加濃度を因子とする粘度式で定式化し、得られた粘度式を膜厚の形成過程に関わる他の因子とともに考慮することでスラリーの粉末濃度と結合剤の添加濃度および膜厚との関係をマップで表わした。実際にマップにしたがって調製したスラリーで傾斜組成制御層を作製し、膜厚について設計値と測定値を比較したところ測定値が厚くなる結果が得られた。しかし、組成分布形状に関しては設計値をほぼ満足する結果が得られた。

* 東北大学 工学部 材料加工学科

本報告書は東北大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託によって実施した研究の成果である。

契約番号：070D0227

事業担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

担当者：齊藤淳一

Fabrication of the Tubed Functionally Graded Material by Slurry Dipping Process

Akira Kawasaki*

Ryuzo Watanabe*

Summary

This report is the PNC contract research for year of 1995 titled "Formation of Ti/SUS/Mo graded layer by slurry dipping".

Fuel cladding material for FBR is used under a severe environment. The life of conventionally used SUS316 is known to be only two years. The development of long-life core material having high temperature strength, radiation resistance and corrosion resistance property is now essential. To create a super-long-life core materials for FBR it seems promising to employ the concept of functionally graded materials, in which these different materials are configured with grading: as base material is used SUS316 stainless steel, the inner wall is made of Ti for the radiation resistance and corrosion resistance property against the fusion products with graded intermediated layers towards the base metal and the outer shell is the graded Mo layer for the corrosion resistance against liquid sodium.

In this year, the formation of the graded inner layer of Ti/SUS316 as well as the graded outer layer of Mo/SUS316 by slurry dipping was investigated. Prior to fabricate the FGM layers, optimization of slurry was discussed. The key point of slurry dipping process is to prevent the particle settling in a slurry during dipping and to control the thickness of dip-formed layers on a substrate. In this study, on the basis of the stabilization mechanism of particles in a slurry, the concentration of dispersant and binder in a slurry has been optimized so as to prevent the particle settling. Then, the viscosity of a slurry has been presented as a function of powder and binder concentration in the slurry, in which Mori-Ototani's viscosity equation is mainly considered. The use of this viscosity equation allows us to show the relation between the slurry composition (powder and binder concentration) and the thickness of dip-formed layer. According to the relation presented as processing maps, FGMs have been fabricated, in which the thickness of the layers and the compositional distributions are controlled. Cylindrical green compacts of SUS304 stainless steel powder and Al_2O_3 powder was prepared by die compaction and CIP as a substrate for slurry dipping. Mo, SUS, Ti powder was suspended in pure water with binder and milled by tumbler ball mill to get a slurry having an appropriate viscosity for dipping. The substrate was dipped in the slurry then withdrawn and dried. This procedure was repeated with slurries of different compositions to get a graded layer. After drying, the coated sample was debinded binder. The formed compacts were HIP-sintered, and subjected to microstructural analysis, EPMA, and hardness test. The experimental values of the thickness of graded layers and compositional profile showed good agreement with those of the designed values. The evaluation of the FGMs as well as non-FGMs was currently in progress.

* Tohoku University

Work performed by Tohoku University under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison : Oarai Engineering Center, Frontier Technology Section.

目次

第1章 緒言	1
1. 研究背景	1
2. 本研究の目的	2
3. スラリーディッププロセスによる燃料被覆管の作製	3
3-1 Mo/SUS/Ti系長寿命燃料被覆管の概念	3
3-2 スラリーテクノロジー	3
4. 本論文の構成	4
第2章 金属粉末スラリーの調製	5
1. 序論	5
2. スラリーの沈降抑制方法	6
2-1 スラリー中における粉末粒子の分散機構	6
2-2 溶媒の粘度調製	7
3. スラリーの分散性および粘性の評価	8
3-1 実験方法	8
3-1-1 原料粉末および成形助剤	8
(a) 原料粉末	8
(b) 溶媒	8
(c) 分散剤	8
(d) 結合剤	9
3-1-2 スラリーの沈降挙動について	9
3-1-3 実験手順	10
3-2 結果および考察	11
3-2-1 分散剤添加による沈降抑制効果	11
3-2-2 溶媒の粘度上昇による沈降抑制	14
3-2-3 分散剤と結合剤の複合添加	14
4. 小括	15

第3章 ディッピングプロセスにおける膜厚制御	17
1. 序論	17
2. スラリーディップによる膜厚の形成過程	18
3. 粘度式によるスラリー粘度のモデル化	19
3-1 種々の粘度式による金属粉末スラリー相対粘度の検討	19
3-2 森、乙竹の粘度式による金属粉末スラリー見かけ粘度のモデル化 ...	19
4. スラリーディッププロセスにおける膜厚予測マップ	23
4-1 スラリーの構成と膜厚との関係式の導出	23
4-2 膜厚予測マップの作成	25
5. 小括	27
第4章 スラリーディッププロセスによる傾斜組成制御層の作製	28
1. 序論	28
2. 傾斜組成制御層形成のための最適スラリー条件	28
2-1 傾斜組成分布形状	28
2-2 組成分布とスラリーの構成の最適化	29
3. スラリーディッププロセスによる傾斜層の作製	29
3-1 スラリーの調製	29
3-2 ディッピング	30
3-3 脱脂	31
3-4 HIP焼結	31
4. 傾斜組成制御層の評価	32
4-1 傾斜組成制御層の組織観察	32
4-2 膜厚の計算値と測定値の比較	32
5. 小括	35
第5章 総括	36
参考文献	38

表・図・目次

表

Table. 2-1	原料粉末の性質	41
Table. 2-2	分散剤の分類	42
Table. 2-3	各粉末に対する分散剤の効果と最適添加量	43
Table. 3-1	各組成スラリーの粘度式の係数	44

図

Fig. 1-1	高速増殖炉における炉心燃料要素と長寿命化を図った燃料被覆管の断面図	45
Fig. 1-2	スラリーテクノロジーによる試料作製のプロセス	46
Fig. 2-1	静電反発力による分散機構	47
Fig. 2-2	高分子による分散機構	48
Fig. 2-3	原料粉末のSEM写真	49
Fig. 2-4	スラリーの沈降挙動観察による分散安定性の評価	50
Fig. 2-5	沈降挙動観察のフローチャート	51
Fig. 2-6	分散剤添加によるスラリーの沈降高さ変化	52
Fig. 2-7	NaHMP添加によるMoスラリーの沈降挙動変化	53
Fig. 2-8	PAANA添加によるSUS スラリーの沈降挙動変化	54
Fig. 2-9	PVA添加による沈降速度変化	55
Fig. 2-10	PVAとNaHMPを併用したときのMoスラリーの沈降挙動変化	56
Fig. 2-11	PVAとPAANAを併用したときのSUSスラリーの沈降挙動変化	57
Fig. 3-1	基板引き上げ時の膜厚形成の模式図	58
Fig. 3-2	最終的な膜厚の形成過程	59
Fig. 3-3	Mo SUS Ti スラリーの粉末濃度と相対密度の関係と各粘度式との比較	60
Fig. 3-4	森、乙竹の粘度式の導出過程	61
Fig. 3-5	Moスラリーにおける比粘度 $1/(\eta_r-1)$ と粉末の容積分率 ϕ_v の関係	62

Fig. 3-6	PVA水溶液における比粘度とPVAの重量分率 ϕ_w の関係と直線近似により決定した粘度式	63
Fig. 3-7	Moスラリー (NaHMP、PVA2wt. %添加) の粘度と粘度式による計算結果の比較	64
Fig. 3-8	Mo、SUS、Tiスラリーの膜厚予測MAP	65
Fig. 3-9	SUS/Mo系スラリーの膜厚予測MAP	66
Fig. 3-10	Ti/SUS系スラリーの膜厚予測MAP	67
Fig. 3-11	PAANa を添加したSUSスラリーの沈降速度と粘度式により算出した粘度との関係	68
Fig. 4-1	nの各値における組成分布曲線	69
Fig. 4-2	組成分布形状 n=0.5、1.0、2.0、組成分割数5 における各組成層の膜厚割合	70
Fig. 4-3	Ti/SUS系組成のスラリーにおける膜厚と粉末濃度の関係 ...	71
Fig. 4-4	SUS/Mo系組成のスラリーにおける膜厚と粉末濃度の関係 ...	72
Fig. 4-5	Ti/SUS系傾斜層の組成分布形状と各組成スラリーの粉末濃度 (全膜厚: 200 μm 、PVA: 9wt. %/Media)	73
Fig. 4-6	SUS/Mo系傾斜層の組成分布形状と各組成スラリーの粉末濃度 (全膜厚: 200 μm 、PVA: 9wt. %/Media)	74
Fig. 4-7	HIP装置の模式図	75
Fig. 4-8	スラリーテクノロジーによる試料作製のプロセス	76
Fig. 4-9	SUS/Mo系傾斜層 (基板: Mo) の断面組織写真 (設計 \Rightarrow 全膜厚: 150 μm 、組成分布形状 n=1)	77
Fig. 4-10	SUS/Mo系傾斜層 (基板: Mo) の断面組織写真 (設計 \Rightarrow 全膜厚: 200 μm 、組成分布形状 n=2)	78
Fig. 4-11	SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較 (n=1) ...	79
Fig. 4-12	SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較 (n=2) ...	80
Fig. 4-13	基板の材質と付着する膜厚との関係	81
Fig. 4-14	基板の焼結収縮による膜厚の変化モデル	82

Fig. 4-15	SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の関係 (全膜厚 : 200 μm 、組成分布形状 $n=2$)	83
Fig. 4-16	SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値および補正した計算値 の比較 (全膜厚 : 150 μm 、組成分布形状 $n=1$).....	84

第1章 緒言

1. 研究背景

文明が進む過程は、物質的な見地に立てばエネルギー源を人力から物質に代替してゆく過程であるといえよう。中でもエネルギー媒体として電力を利用し始めた頃から、我々の生活は飛躍的に向上した。電力は動力や熱のみならず、テレビにみられるように情報の伝達、その具象化といったソフトな領域まで幅広く利用され、その存在意義は益々高まり、日常生活の重要な支柱となっている。今後のさらなる繁栄も、電力への依存なくしては成り立たないといっても過言ではない。そのような意味では、安定な電力供給は繁栄の基礎となるべく重要な課題である。現在の電力発電は、水力、火力、原子力を主なエネルギー源としているが、さらなる電力需要の増加や資源の埋蔵量の限界、地球環境の問題が叫ばれる中、より高出力で大気汚染の少ない原子力を供給源とする比重は益々高まると考えられる。現在の原子力発電は、ウランを燃料とする軽水炉が主流であるが、燃料にプルトニウムを用い、発電のために消費した以上のプルトニウムを逆に生み出す高速増殖炉は次世代型の原子炉として期待されている。高速増殖炉の推進を材料学的な見地に立てば、優れた材料の開発も重要な課題の一つである。その中でも核燃料を覆っている燃料被覆管に注目すると、実に多くの性質が要求されている。燃料被覆管の外側は、原子炉で発生した熱の伝達媒体として用いられるナトリウムとの耐食性が要求される一方、内側では核分裂生成物に対する耐食性が要求される。その他にも、中性子の吸収断面積が小さいことや、被覆管の表面温度が700℃にも達するので充分

な高温強度を持つことなども必要である。現行ではSUS316が用いられているが、その寿命は2年～3年といわれている。そこで燃料被覆管の長寿命化を図るために、被覆管の内外面をそれぞれの環境に応じた耐食性を持つ材料によりコーティングするといった高性能な燃料被覆管の開発が検討されてきた⁽¹⁾。

傾斜機能は、不均一な組成を意図的に導入することで異種材料間の接合性の改善や熱応力の緩和を目的とした新たな材料の概念であるが、燃料被覆管の耐食性を向上させるためのコーティング層の形成に、この考え方を取り入れることでより健全な被覆管が形成できると考えられる⁽²⁾。このような高性能な燃料被覆管を開発するには、管状材料のような異形側面にコーティング層を構築する技術を確立しなければならない。

2. 本研究の目的

本研究では、前述した燃料被覆管の長寿命化を図るためのコーティング層形成の方法として、管状面へのコーティングということ considering 形状自由度の高いスラリーディッププロセスを採用した。スラリーディッププロセスは、原料粉末、溶媒、成形助剤からなる固液分散系であるスラリー中に基板を浸漬して引き上げることで膜を付着させてコーティング層を築く方法で、ゾルーゲル法や塗装工学、古くは窯業など幅広い分野にその応用をみることができる。しかし、粉末を含むスラリーを基板に付着させ焼結によりバルク化を図る手法、特に組成の異なるスラリーを繰り返し塗布することでコーティング層を傾斜機能材料とするプロセスで、スラリーの構成と最終的に緻密化した膜厚との関連を明確化した報告は少ない。そこ

で本研究では、スラリーディッププロセスに適したスラリーの調製及び得られたスラリーと膜厚との関連について検討を行った。

3. スラリーディッププロセスによる燃料被覆管の作製

3-1 Mo/SUS/Ti系長寿命燃料被覆管の概念

Fig.1-1に耐食性の向上を図った燃料被覆管の模式図を示す。被覆管中心には現行と同様にステンレス鋼を用い、その外側を冷却用ナトリウムに対する耐食性を考慮してMo、内側を核分裂生成物に対する耐食性を考慮してTiでコーティングする。コーティング層を築く上では、Mo/SUSとTi/SUSの界面に組成を25vol.%間隔でずらした傾斜層を導入し、作製時の熱応力緩和や接合性の良化を担うものとした。

3-2 スラリーテクノロジー

Fig.1-2にスラリーディッププロセスによる材料作製をフローチャートにまとめる。このプロセスにおいて特に本研究で着目した点は、粉末粒子の沈降を抑制した分散安定性を有するスラリーを調製することと、膜厚を制御することである。前者においては、粉末粒子の分散性向上と溶媒の粘度上昇から沈降抑制を試みるために、分散機構の検討と成形助剤の添加効果を調べ、スラリーの調製条件を明らかにする必要がある。後者においては、膜厚形成に関わる因子を明らかにし、それらの因子とスラリーの構成（粉末濃度、成形助剤の添加濃度）との関連を明確にしなければならない。

4. 本論文の構成

本論文は第1章で長寿命化を図るために傾斜層を導入した燃料被覆管の構造とその作製手段としてのスラリーディッププロセスについて述べる。第2章ではスラリーの沈降を抑制するために必要な成形助剤の選択とこれらの添加効果について述べる。第3章では膜厚を制御するための因子の中から特に粘度に着目し、スラリーの構成（粉末濃度、成形助剤の添加濃度）と粘度との関係を粘度式で表わし、さらに最終的な膜厚をスラリーの構成から予測したマップの作成について述べる。第4章では、実際に膜厚を制御した傾斜組成制御層を作製し、予測した膜厚との比較を行って検討した。

第2章 金属粉末スラリーの調製

1. 序論

スラリーとは、固液分散系における固体粒子と液体の割合を示すもので、一般にスラリー域とは液体中に固体粒子が全面的に浮遊している状態を指す。スラリー域にある固液分散系は、流動性を維持しているために泥しような鑄込み成形にみられるような複雑な形状体の作製に有利である。スラリーの構成は、原料粉末と溶媒を基本とし、その他に用途に応じて結合剤や分散剤、可塑剤などの成形助剤により成り立っている。スラリーディッププロセスに適したスラリーには、

- ①ディッピングに対応した適度な粘度を有していること
- ②ディッピングの際に沈降を生じない安定性があることが要求される。

スラリー中における粉末粒子の沈降を検討する際に、その指標となるものにStokesの式がある。Stokesの式は、無限に広い媒体中における一粒子の沈降運動を考えたもので、沈降速度を次式で表わしている⁽³⁾。

$$V_s = \frac{2d^2(\rho_s - \rho_0)g}{9\eta}$$

ここで、 d は粉末粒子径、 V_s は沈降速度、 ρ_s 、 ρ_0 は粒子と溶媒の密度、 g は重力加速度で η は溶媒の粘度である。この式に基づけば、沈降を抑制するためには、粉末の粒径を小さくすることと、溶媒の粘度を上昇させることが必要であることがわかる。粒径については、スラリー中の粒子は凝集しやすいので見かけ上、大粒子として存在しているが、これを分散させれ

ば沈降を抑制できると推察される。従って、スラリーディッププロセスに適したスラリーの調製は、溶媒中の粒子の分散性と溶媒の粘度の2つの観点から検討しなければならない。以上のことに基づいて、本章ではMo/SUS/Ti系の傾斜機能材料を作製するために必要なスラリーの調製を、成形助剤の添加による粉末粒子の分散性向上と溶媒の粘度上昇の両者から試み、スラリーディッププロセスに最適な金属粉末スラリーを調製することを目的とした。そこで全組成のスラリーに適する分散剤の選択と最適な添加濃度、および分散性の向上と溶媒の粘度上昇を同時に図るために2種類の成形助剤を併用した場合にそれぞれが独立で作用するかどうかについて検討を行った。

2. スラリーの沈降抑制方法

2-1 スラリー中における粉末粒子の分散機構^{(4)~(10)}

スラリー中の粒子を分散させるためには、粒子と溶媒との親和性（濡れ性）をよくすること、凝集を抑制するために粒子間に反発力を生じさせることが必要である。分散剤の添加は、これらの役割を果たすもので、粒子表面に溶媒と親和性をもつイオンや分子を吸着させて固液界面の濡れ性の改善と同時に粒子間に反発力を付与する効果がある。粒子間に反発力を与える機構としては、大別して静電反発力による分散機構と高分子による分散機構がある。静電反発力による分散機構は、粒子表面に溶媒中のイオンが吸着することに基づいている。粒子表面に吸着したイオンは密着層を形成して、粒子／溶媒の界面を活性化する。同時に密着層の外側にイオンの拡散層を作り、これらを合わせて電気二重層を構成する。この電気二重層

により周囲との電位差（ゼータポテンシャル）が発生するので粒子は静電反発力により分散するようになる。ゼータポテンシャルは、粒子表面の電気的な性状とそこに吸着するイオンに左右されるので、溶媒のpHや吸着イオンの濃度、溶媒中のイオン強度が重要となる。この模式図をFig.2-1に示す。一方、高分子による分散機構は、粒子表面に高分子の吸着層が形成されて発現する機構である。水溶性の高分子は、 $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ 構造をはじめとする疎水性と-OH、-COONaなどの官能基による親水性を合わせ持っている。粒子表面は疎水性でも、この両者の性質を合わせ持つ高分子を介することで濡れ性が改善される。また、このような高分子の吸着層を持つ粒子は吸着層が互いに重なる位置まで接近すると、浸透圧効果、エントロピー効果などの立体障害作用で反発力を発生する。この機構では、高分子の粒子表面被覆率や吸着層の濃度、吸着層の厚さが重要となる。また、高分子電解質を用いることでイオン化した高分子が粒子表面に吸着層を形成し、立体障害作用と静電反発力を同時に発揮する機構や、溶媒中の高分子によるディプレッション分散も知られている。以上、高分子による分散機構をFig.2-2にまとめる。

2-2 溶媒の粘度調整

溶媒の粘度調整は、高分子（ポリマー）を溶解させることで行った。分子構造が長鎖状のポリマーは溶媒中に溶解することで、溶液の粘度上昇をもたらす。その粘度は、ポリマーの分子量や添加濃度の他に、溶媒中におけるポリマーの形態（塊、伸張状）や加水分解の程度、温度に影響を受ける。

3. スラリーの分散性および粘性の評価

3-1 実験方法

3-1-1 原料粉末および成形助剤

(a) 原料粉末

スラリーを構成する原料粉末には、平均粒径 $0.94\mu\text{m}$ のMo粉末（東芝(株)製、M12F）、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$ のSUS304L粉末、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$ のSUS316L粉末（太平洋金属製、SF-SUS304L、SUS316L PF-5）、平均粒径 $16\mu\text{m}$ のTi粉末（東邦チタニウム(株)製、TC-459）を用いた。それぞれの粉末の粒度、成分をTable.2-1に表わし、粉末のSEM写真をFig.2-3に示す。

(b) 溶媒

スラリーに用いられる溶媒には、大別して水系と有機系がある。両者ともそれぞれの特徴を有しているが、実際的な操作の面から取扱いが容易であること、幅広い分散機構を発現できることを考慮して水溶媒を選択した。また、スラリーの性質は、わずかな他物質の存在によって著しい変化をもたらす場合があるので特に純水を用いた。

(c) 分散剤

分散剤は、スラリーに添加することで前節に述べた機構を発現して分散効果を生じるものである。原料粉末と分散剤の最適な組み合わせについては、セラミックス粉末では多くの事例が報告されており、分散剤についてもグラフトポリマーやコポリマーなど複雑な形態を持つものが開発されているが、金属粉末に関する報告は少ない⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾。そこで今回は、分散

機構を考慮して基本的な分散剤を選択した。まず、静電反発力を示すものとして、縮合リン酸塩の中からヘキサメタリン酸ナトリウム⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾（和光純薬工業(株)製）、また高分子の立体障害作用を示すものとしてポリビニルアルコール⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾（関東化学(株)製、平均重合度：500、けん化度：86.5～89mol.%）、高分子電解質により静電反発力と立体障害作用を示すポリアクリル酸ナトリウム⁽¹⁷⁾（和光純薬工業(株)製、重合度：2700～7500）を選択した。各成形助剤についての詳細をTable.2-2に示す。

(d) 結合剤⁽¹⁸⁾

スラリーディッププロセスにおける結合剤は、乾燥後のディップ層を強固なものとするを目的とし、乾燥により、粒子間および粒子-基板間でブリッジを形成するようにゲル化し、これらを強固に結合させる効果を示さなければならない。また、スラリーの段階では前述した溶媒の粘度上昇にも寄与するものを選択するようにした。ここでは、水溶性の結合剤として広く用いられ、前述した分散剤との相溶性も考慮して、ポリビニルアルコールを用いた。

3-1-2 スラリーの沈降挙動について⁽¹⁹⁾

スラリーの分散安定性の評価は、その沈降挙動を観察することで行った。沈降挙動の観察は、スラリーの分散安定性評価法として、しばしば用いられる方法である。分散状態が改善されると粒子の見かけの粒径は小さくなるので、前述したStokesの式に従って沈降速度は遅くなり、沈降高さはそれだけ密に沈降することができるので低くなる。この現象を利用して、沈

降高さが最小値を示す時の分散剤の添加量を最適な添加量として決定できる。Fig.2-4にその概略を示す。以上のことに基づいて、沈降速度および沈降高さを測定することでスラリーの分散安定性を評価する。

3-1-3 実験手順

Fig2-5に実験手順をフローチャートにして示す。スラリーは、原料粉末、溶媒、そして成形助剤の添加量を変化させて全体で6mlになるように調整し、高さ80mm、内径8mm ϕ の試験管内で超音波ホモジナイザにより1min混合した。超音波ホモジナイザを用いたのは、凝集している粒子を粉砕するためである⁽²⁰⁾。通常、分散剤を投入するだけでは、良好な分散状態は得られないので、何らかの物理的エネルギーを与えることで凝集している粒子を引き離し、新たな粒子表面に分散剤を吸着させることで再凝集を抑制する。超音波ホモジナイザを使用する上で注意しなければならないのは、超音波照射によるスラリーの温度上昇である。スラリーの温度上昇は、粒子の熱運動による再凝集を誘発するだけでなく、成形助剤の性能を劣化させる原因にもなる。特に、本実験で用いたヘキサメタリン酸ナトリウムは、温度上昇により加水分解を生じやすい。これらを考慮して、超音波照射は試験管を氷水で冷却しながら行った。得られたスラリーはゴムで栓をして放置し、沈降挙動を観察した。沈降速度の測定については、沈降の初期段階における懸濁層の位置を時間を追って測定し、その勾配を計算した。また、最終的に沈降を生じなくなった時の高さを沈降高さとして測定した。

3-2 結果および考察

3-2-1 分散剤添加による沈降抑制効果

Fig.2-6はヘキサメタリン酸ナトリウム (NaHMP)、ポリアクリル酸ナトリウム (PAANa)、ポリビニルアルコール (PVA) を添加した各スラリーについて、沈降高さの変化を測定したものである。それぞれについてスラリー6ml中の粉末容積濃度は15vol.%に固定し、分散剤の添加濃度を粉末1mlあたりの添加重量 (mg) に換算して表示した。まずNaHMPについての結果をみると、NaHMPを添加することで沈降高さは減少しており、分散効果を示している。また、沈降高さは添加濃度を増すにつれて減少し、最小値を示した後に若干増加する傾向がある。この分散剤は、イオン吸着による静電反発力を示すので、添加濃度を増すにつれ粒子表面にイオンが吸着し、その吸着が飽和に達した濃度で最大の分散効果が得られ、沈降高さが最小になると考えられる。また、さらに過剰な添加はスラリー中のイオン強度を高くするので、電気二重層の厚さを減少させ、その結果として分散効果が若干弱まったと推察される。それぞれの粉末で沈降高さが最小を示す添加濃度が異なるのは、粒子自体が持っている表面電位や、吸着する表面積の差に関係していると推察される。

ポリアクリル酸ナトリウム (PAANa) を添加した場合については、SUS、Tiのスラリーでは沈降高さの減少がみられたが、Moのスラリーではほとんどみられず、添加濃度が40mgを超えるとゲル化してしまうことがわかった。PAANaは水溶液中で特定のイオンが存在すると反応してゲル化することが報告されているので、Moや粉末中の不純物がイオン化してゲル化を引き起こしたと考えられる。また、SUS、Tiスラリーにおいて

NaHMPよりもPAANaでより低い沈降高さを示したのは、PAANaが静電反発力と立体障害の複合的な分散機構を示すために、それだけ大きな分散効果を発揮したことに起因すると考えられる⁽²¹⁾。

PVAの添加については、Tiで分散効果がみられたが、MoやSUSでは沈降高さが増加し、凝集を引き起こしていることがわかる。添加濃度を増すことで沈降高さは減少を示すが、無添加の場合よりも低くなる結果は得られなかった。凝集を生じたのは、PVAが二つの粒子間で橋架けをするように吸着した結果と推察される。これは、高分子の吸着量が不完全な場合にみられる現象である。また、その後添加濃度を増しても、無添加の場合よりも低い沈降高さが得られなかったことから、PVAによる分散効果は比較的弱いと考えられる。以上、各粉末に対するそれぞれの分散剤の効果を相対的にまとめ、沈降高さが最小を示した時の添加濃度を最適添加濃度としてTable.2-3に表わした。

次に、混合組成のスラリーについて検討する。Mo/SUS、SUS/Ti系の混合組成のスラリーの分散剤を考えるとときに重要なのは、両者に共通して分散効果を及ぼすものを選択しなければならないことである。Table.2-3よりMo/SUS系のスラリーについてはNaHMPを用い、SUS/Ti系では、NaHMPとPAANaで共通して分散効果が得られたが、沈降高さの測定結果から、より低い値を示したPAANaを採用した。また、最適添加濃度については、Table.2-3で示した値を、それぞれの混合比に合わせて添加した。

続いて、分散効果が沈降速度に与える影響についての結果を示す。前述したように、分散効果が得られればスラリー中の粉末粒子の見かけ粒径が小さくなるので、沈降速度も減少する。Fig.2-7はMoスラリーに対する

NaHMP、Fig.2-8はSUSスラリーに対するPAANaの添加濃度と沈降速度の関係について測定したものである。同時に前記した沈降高さの結果も並記した。これをみると、分散効果が現われて沈降高さが減少するとともに、沈降速度も減少している。この添加濃度範囲では、添加した分散剤による溶液の粘度上昇はほとんど無いと考えられるので、沈降速度の減少は分散効果により見かけ粒径が減少したことに起因していると推察される。SUSスラリーに対するNaHMP、Tiスラリーに対するPAANaについても、分散効果が同時に沈降抑制にも寄与することがわかった。

分散剤について、それぞれの問題点を検討してみる。特にNaHMPは温度変化、経時変化により加水分解を生じやすく分散効果を損なう恐れがある。PAANaについては、Moスラリーでみられたような、特定イオンとのゲル化傾向や経時変化の影響に注意する必要がある。また、イオン系の分散剤を用いる場合には、スラリーのpH調節が重要となる。pH調節は粒子の表面電位やポリマーの形態に大きく寄与する。今回の実験では、用いる粉末が金属なので腐食を考慮してpH調節は行わなかったが、PAANaはpH=7でほとんどが $\text{-COONa} \Rightarrow \text{-COO}^- + \text{Na}^+$ に解離するので、ポリマーは伸張状になって吸着し、静電、立体障害による反発力を有効に発揮できると推察される。また、分散効果は分散剤が粒子表面吸着に吸着しなければならないので、金属粒子表面の水溶液中における安定性や粒子表面の酸化皮膜の影響も分散剤の経時変化と合わせて考慮しなければならない。今回の実験で分散剤の選択は、分散機構を考慮して基本的なものに止めたが今後より強力な分散効果を期待する上では、他の分散剤や分子量の効果について検討

する余地があると考えられる。

3-2-2 溶媒の粘度上昇による沈降抑制

次に溶媒の粘度上昇による沈降抑制について検討する。ここで着目したのは、結合剤として用いるPVAである。前述したようにPVAの分散剤としての利用にはTiを除いて効果を期待できなかった。しかし、ディップ層の構築を考えると、乾燥後のディップ層の強度を保つためには結合剤の利用が不可欠である。そこで、PVAを添加して溶媒の粘度を上昇させることで沈降抑制を試みた。Fig.2-9は粉末濃度を15vol.%に固定し、溶媒中のPVA濃度を変化させてその沈降速度を測定したものである。粉末の粒径により差はあるが、PVAを過剰に添加することで、ほとんど沈降しないスラリーを作製することができる。しかし、PVAを過剰に添加することでスラリーは流動性を失うので、スラリーディップに適さない。そこで、PVAによる粘度調整（流動性の保持）を考慮して、同PVA添加濃度でもより沈降を抑制するために、次節で分散剤とPVAの併用を検討した。

3-2-3 分散剤と結合剤の複合添加

2種類以上の成形助剤をスラリーに用いる際は、それらを併用したときにそれぞれが独立で作用しなければならない。そのための条件として、併用した場合に両者に相溶性があること、またスラリー中において分散剤は粒子表面に吸着し、PVAは吸着せずに溶媒中で粘度上昇に寄与しなければならない。そこで、スラリーを作製する際にも、添加順序として原料粉末と溶媒を混合した後、先に分散剤を添加して後からPVAを添加するようにした。Fig.2-10にMoスラリーにNaHMPとPVA、Fig.2-11にSUSスラリーに

PAANaとPVAを複合添加した場合の沈降挙動をPVAのみを添加した場合と比較して示した。いずれも、分散剤とPVAを併用することで、より沈降速度が抑制されていることがわかる。また、沈降高さの測定結果から分散剤とPVAを併用しても分散効果が維持されていることがわかった。

このように、分散剤とPVAを併用して添加しても分散効果が維持されたことについて、粒子表面への吸着の観点から考察する。分散剤とPVAを添加する順序を考慮したが、スラリー中における分散剤の粒子表面への吸着は、溶液中に存在するPVAに置換されないだけの安定性を有しているといえる。それぞれの吸着機構には、PVAに関しては、分子間力などの引力 (nonionic interaction)が挙げられるが、水溶液中で解離してアニオンとなるNaHMPやPAANaでは分子間力などに加えて静電的な引力 (electrostatic interaction) の作用が考えられる。従って、NaHMPとPAANaの優先的な吸着は、PVAと比較して、これらが粒子表面に対して高い親和力を有しているためと考えられる⁽²²⁾。

4. 小括

以上の結果から、各組成のスラリーについて最適な分散剤とその最適な添加濃度と粘度調整のための結合剤を明らかにした。Table.2-3にまとめたように、単組成の場合については最も分散効果が得られたものを用い、混合組成については2種類の粉末に共通して分散効果を示すものを用いなければならないので、各組成により最適な分散剤は異なる。以下に本章の結果をまとめる。

①各組成における最適な分散剤は、MoおよびMo/SUS系に関しては

NaHMPであり、SUS、SUS/Ti系、TiについてはPAANaである。それぞれの分散剤を最適濃度で添加することでスラリー中における粉末粒子の分散性に改善がみられた。

②各組成について決定した分散剤と結合剤としてのPVAを併用しても、各組成のスラリー中で分散剤は独立で作用し、分散性の向上とPVAによる溶媒の粘度上昇からより沈降を抑制したスラリーを調製できることがわかった。

第3章 ディッピングプロセスにおける膜厚制御

1. 序論

前章の結果から、各組成のスラリーについて最適な分散剤とその添加濃度を明らかにし、これらと結合剤を組み合わせることでより沈降を抑制したスラリーを調製することができた。本章では、ディップ過程における膜厚の制御に着目し、スラリーの構成（粉末濃度や成形助剤の添加濃度）と膜厚との関係を明らかにすることを目的とした。

ディッピングプロセスにおいて、膜厚を支配する主な因子は、①スラリーの見かけ粘度、②スラリー密度、③基板の引き上げ速度である。ここで引き上げ速度を固定すれば最も重要な因子はスラリーの見かけ粘度となる。ここでスラリーの見かけ粘度について定義する。スラリーの見かけ粘度は、ずり応力-ずり速度線図（流動曲線）の勾配として表わされるが、スラリーの流動特性によっては与えるずり速度の大きさで見かけ粘度の値は異なる^{(24) - (26)}。しかし、ここでは話を単純化するために、見かけ粘度はずり速度に依らず一定とする。スラリーの見かけ粘度は、スラリーを構成する粉末濃度や溶媒の粘度上昇をもたらすPVAの添加濃度、またスラリー中における粉末粒子の分散凝集状態によって変化する。膜厚を予測するためには、これらの因子と見かけ粘度との関係をまず明らかにする必要がある。そこで、この関係を定量化した粘度式によって表わすことを検討した。そして得られた粘度式を、膜厚の形成過程における他の因子とともに考慮することで、膜厚とスラリーの構成との関連について検討した。

2. スラリーディップによる膜厚の形成過程

スラリーディッププロセスは、基板をスラリー中に浸漬して膜を付着させる方法である。この方法における膜厚を決定する因子について考えてみる。Fig.3-1に示すように、スラリー中から基板を引き上げる際に基板に付着する膜厚は、付着したスラリーの自重とそれが流れ落ちようとする際の抵抗となる見かけ粘度の関係から以下の式で表わすことができる。

$$\frac{dv}{d\delta} = \frac{\rho g \delta}{\eta_a} \quad \dots (1)$$

この式を積分して整理すると

$$t_i = \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \dots (2)$$

ここで、 η_a はスラリーの見かけ粘度、 V は基板の引き上げ速度、 ρ はスラリーの密度、 g は重力加速度、 t_i は引き上げた時の膜厚、 δ は基板表面からの距離である。基板の引き上げ後、付着したスラリーの持つ降伏値により残存する膜厚が決定されるが、その膜厚は以下の式で表わされる。

$$t_s = \frac{S_0}{\rho g} \quad \dots (3)$$

ここで、 S_0 はスラリーの降伏値である。もし、 $t_i > t_s$ ならば基板に付着したスラリーは t_s の膜厚になるまで垂れを生じると考えられる。また、 $t_i \leq t_s$ ならば引き上げ時の膜厚がそのまま残存する。さらに乾燥や焼結による熱処理によって膜の緻密化が起これると、その密度に依存して以下の式のようなになる⁽²⁹⁾。

$$t_s = \frac{c}{\rho_s} t_{is} \quad \dots (4)$$

ここで、 c はスラリー中における粉末の容積分率（粉末濃度）、 ρ_s は乾燥

や熱処理により緻密化した膜の相対密度である。以上の過程をFig.3-2にまとめる。これらに従うと、基板に付着する膜厚の制御を問題とするとき、それぞれの因子を決定できれば、焼結後の最終的な膜厚を予測できると考えられる。

3. 粘度式によるスラリー見かけ粘度のモデル化

3-1 種々の粘度式による金属粉末スラリー相対粘度の検討

スラリーは粉末と成形助剤を添加した溶媒からなる固/液分散系である。この分散系では、粉末濃度と粘度との関係について多くの式が提案されており、低濃度におけるEinsteinの式が発表されて以来、SimhaらによってEinstein式の高濃度への拡張が試みられた^{(30)~(31)}。しかし、これらは理論的なものであり、粉末粒子を等径剛体球の均一分散系と仮定した結果、粘度が単に粉末濃度の関数となり、粒子形状や粒度分布、スラリー中における粒子の分散凝集状態を反映しないために実際の粘度とはかけ離れてしまう。Fig.3-3は、Mo、SUS、Tiスラリーの粉末濃度と相対粘度の関係を各粘度式と比較したものである。理想的な条件を仮定した各粘度式の値は、実験で用いたスラリー相対粘度とは合致しないことがわかる。

3-2 森、乙竹の粘度式による金属粉末スラリー見かけ粘度のモデル化

森、乙竹⁽³²⁾は、高濃度のスラリーについて、比粘度 η_{sp} は固体の容積濃度 ϕ_v に比例するとともにスラリー中に存在する自由液容積 V_f に逆比例するというRobinsonの考え方を基に、固体粒子の複雑な諸性質を考慮した粘度式を提案した。Fig.3-4にその模式図を示す。ここで自由液とは全容積

と固体分容積の差ではなく、全容積と有効固体分容積の差である。また、有効固体分容積とは十分に沈降の終わった固体容積とその間隙の容積の和で表わせるものとした。森、乙竹の粘度式は以下の形で表わされる。

$$\eta_r = 1 + \frac{dS_r}{2 \left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}} \right)} \quad \dots (5)$$

$$\eta_r = \frac{\eta_a}{\eta_0} \quad \dots (6)$$

ここで、 η_r は相対粘度、 η_0 は溶媒の粘度、 ϕ_v は粉末の容積分率、 d は平均粒径、 S_r は単位容積当りの粒子の比表面積、 ϕ_{vc} は最高容積濃度（沈降相対密度）、 η_a はスラリーの見かけ粘度である。(5) および (6) 式からスラリーの見かけ粘度は以下の式で表わせる。

$$\eta_a = \eta_0 \left(1 + \frac{dS_r}{2 \left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}} \right)} \right) \quad \dots (7)$$

(7) 式から $dS_r/2$ と ϕ_{vc} がわかれば、スラリーの見かけ粘度を溶媒の粘度 η_0 と粉末濃度 ϕ_v の関数で表わすことができる。もし、スラリーを構成する粉末が完全な等径球粒子であることを仮定すると $dS_r/2=3$ 、 ϕ_{vc} は等径球の最疎充填の濃度で 0.52 となる。実際のスラリーでは分散剤を添加しても凝集している粒子が存在し、また粒子は完全な球形ではなく粒度分布を持つので、これらの係数は原料粉末とスラリー中の分散凝集状態に依存する。しかし、森、乙竹の粘度式の特徴として、(5) 式を変形した以下の式

$$\frac{1}{\eta_r - 1} = \frac{2}{dS_r} \left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}} \right) \quad \dots (8)$$

から、比粘度の逆数 $1/(\eta_r - 1)$ と $1/\phi_v$ が直線関係にあること、および直線の

勾配が $2/dSr$ でその切片が $-2/dSr\phi_{vc}$ であることを導ける。従って、実際のスラリーについて粉末濃度 ϕ_v と相対粘度 η_r を測定し、(8)式の $1/(\eta_{r,1})$ と $1/\phi_v$ の関係に置き換えたときに直線関係が得られれば、スラリーの相対粘度にこの粘度式を適用することの妥当性を確認できるとともに、その直線近似式における勾配と切片の値から、実験的に $dSr/2$ と ϕ_{vc} の値を決定することができる。

Moスラリーに分散剤としてNaHMPを最適濃度添加したものと、添加しなかったものについて、 $1/(\eta_{r,1})$ と $1/\phi_v$ の関係をみるとFig.3-5のようになる。両者はほぼ直線関係にあり、上記した粘度式が成り立つことを示している。また直線近似式の勾配と切片からそれぞれの係数を決定した。特に ϕ_{vc} の値に注目すると、NaHMPを添加することで大きくなっており、分散性が向上すると密な沈降をすることを反映していると考えられる。このようにして実験的に $dSr/2$ 、 ϕ_{vc} の値を求めることにより、より実際に近い粘度式を算出した。各組成についても分散剤を最適濃度添加したスラリーで粉末濃度に対する相対粘度を測定し、 $1/(\eta_{r,1})$ と $1/\phi_v$ の関係を直線近似式で表わすことで $dSr/2$ 、 ϕ_{vc} の値を決定した。

次にPVA溶液の粘度について検討してみる。結合剤として添加したPVAは、分散剤が優先的に吸着した粒子表面には吸着できずに、溶媒中にフリーに存在していると考えられる。ここでPVAは粒子の分散状態には影響を及ぼさずに溶媒の粘度上昇にのみ寄与していると考えれば、用いたスラリーは、原料粉末とPVA溶液を溶媒とする固/液分散系とみなすことができる。従って、(7)式における η_0 がPVA水溶液の見かけ粘度となる。PVA水溶液のような高分子の分散系についても前述と同様に、PVAの添加濃度と粘

度との関係を粘度式で表わす必要がある。森、乙竹は高分子の分散系についても、(5)式の適用を試み、極端な長鎖状高分子以外の多くの分散系について $1/(\eta_{r-1})$ と $1/\phi_w$ (ϕ_w :高分子水溶液中の高分子の重量分率)が直線関係にあることを確認している。実際にPVA水溶液において、PVAの重量分率と粘度の関係を測定し、 $1/(\eta_{r-1})$ と $1/\phi_w$ に整理してプロットしてみると、Fig.3-6のようにほぼ直線関係にあることがわかった。この場合についても同様に、直線近似式の勾配、切片の値から係数を決定して以下の粘度式を得た。

$$\eta_{r0} = 1 + \frac{74.63}{\left(\frac{1}{\phi_w} - 8.94\right)} \quad \dots (8)$$

$$\eta_{r0} = \frac{\eta_0}{\eta_{00}} \quad \dots (9)$$

ここで、 η_0 はPVA水溶液の見かけ粘度、 η_{00} は水の粘度である。このようにして表わした(8)式の各係数は、PVAが水溶液中に溶解していることを考えると、前述したような物理的意味は持たないが、PVA水溶液の粘度の大略を表わすことができると考えられる。

以上の結果に基づいて、スラリーの見かけ粘度 η_a をスラリー中の粉末濃度 ϕ_v と溶媒中のPVA濃度 ϕ_w で表わす。純水の20℃における粘度は約1.0mPa sなので $\eta_{00}=1.0\text{mPa s}$ とすると(5)～(9)式の関係からスラリーの見かけ粘度 η_a は以下の式で表わすことができる。

$$\eta_a = \left(1 + \frac{74.63}{\frac{1}{\phi_w} - 8.94} \right) \left[1 + \frac{dS_r}{2 \left(\frac{1}{\phi_v} - 1 \right)} \right] \quad \dots (10)$$

ここで $dS_r/2$ 、 $1/\phi_{vc}$ の値は、各組成の分散剤のみを添加したスラリーについて粉末濃度 ϕ_v と見かけ粘度 η_a の関係を測定し、それを直線近似した

ときの勾配と切片の値から求められ、それらの値をTable.3-1に示す。一例として、MoスラリーについてNaHMPとPVA2wt.%を添加したスラリーについて(10)式の計算結果と実測した値を比較したのが、Fig.3-7である。計算結果は実測値よりも、若干高い値を示しているが、粉末濃度が10vol.%を超える高濃度領域の粘度上昇をよく表わしており、実際の金属粉末スラリー見かけ粘度を推定できることを示している。

4. スラリーディッププロセスにおける膜厚予測マップ

4-1 スラリーの構成と膜厚との関係式の導出

スラリーディッププロセスにより材料を作製する上で、特に材料設計において重要なことは、希望する膜厚を構築するために、どのような構成(粉末濃度、成形助剤の添加濃度)のスラリーを調製しなければならないか、両者の関係を明らかにすることである。そこで前節までの結果に基づいて、任意の膜厚を得るために必要なスラリーの粉末濃度、成形助剤の添加濃度を示すマップの作成を試みた。

ディッププロセスにおいて基板に付着するスラリーの膜形成過程は、Fig.3-1に示した通りである。特に引き上げ直後の膜厚はスラリーの見かけ粘度と密度、基板の引き上げ速度が因子となる。その後、スラリーの降伏値により残留する膜厚が決定されるが、垂れを生じずに $t_1 = \rho g S_0$ の条件で膜厚 t_1 が全て基板に付着すると仮定すると、(2)～(4)式より乾燥および焼結後の膜厚は以下の式で表わすことができる。

$$t_s = \frac{c}{\rho_s} \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \dots (11)$$

この式で基板の引き上げ速度を固定すると、重要な因子はスラリーの見かけ粘度と密度となる。スラリーの見かけ粘度は、前節から最適量の分散剤を添加することで一様の分散状態が維持されていると考えれば、粉末濃度とPVAの添加濃度で表わすことができる。また、スラリーの密度はPVA水溶液の密度が約 $1\text{g}/\text{cm}^3$ であることを考慮すれば、粉末濃度に依存し、以下の式で表わされる。

$$\rho = \rho_p \phi_v + 1.0(1 - \phi_v) \quad \dots (12)$$

ρ はスラリーの密度、 ρ_p は粉末の密度、 ϕ_v はスラリーの粉末濃度である。膜厚 t_s を焼結後、完全に緻密化したものとするれば $\rho_s = 1.0$ 、用いた成形助剤が脱脂されたと考えれば、スラリー中の固形分濃度は粉末濃度と同じになるので、 $c = \phi_v$ となり (11) 式は

$$t_s = \phi_v \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \dots (13)$$

となる。スラリーの見かけ粘度は前節の (10) 式により粘度式として表わせるので、(10) (12) (13) 式を整理して引き上げ速度、粉末濃度、PVAの添加濃度および膜厚の関数として表わすと

$$\begin{aligned} f(V, \phi_v, \phi_w, t_s) = & 2V \left(1 + \frac{74.63}{\phi_w} \left(\frac{dS_r}{2} \frac{1}{\phi_{vc}} \right) \right) \phi_v^3 \\ & + \left[2V \left(1 + \frac{74.63}{\phi_w} \right) + g t_s^2 \frac{1}{\phi_{vc}} (\rho_p - 1) \right] \phi_v^2 \\ & + g t_s \left(\frac{1}{\phi_{vc}} \rho_p + 1 \right) \phi_v - g t_s^2 = 0 \quad \dots (14) \end{aligned}$$

上式により V 、 ϕ_v 、 ϕ_w 、 t_s の関係が明らかになるので、 V を固定すれば、

膜厚 t_s とスラリーの構成 (ϕ_v 、 ϕ_w) の関係を決定することができる。

4-2 膜厚予測マップの作成

(14) 式の関係から、引き上げ速度を $V=0.01\text{m/s}$ に固定したときの ϕ_v 、 ϕ_w 、 t_s の関係をマップで表わすことを試みた。Fig.3-8~10に傾斜層を含む9種類すべての粉末組成におけるスラリーについて求めたマップを示す。グラフに描かれた曲線は等膜厚曲線で、両軸に任意の膜厚を得るために必要な、スラリーの粉末濃度と溶媒中のPVAの添加濃度を示した。

また、実験的にディッピングが可能な領域をハッチング領域で制限した。ひとつは、ディッピング後の乾燥した膜の強度的側面からの制限であり、もうひとつは、沈降速度の面からの制限である。まず強度的な面であるが、傾斜層を繰り返しコーティングすることを考えると、乾燥後の膜は再びスラリー中に浸漬しても破壊しないだけの強度が必要である。そこで粉末に対してPVAの添加量を変化させて作製したスラリーを基板に付着させて、乾燥後に再び浸漬時間 (10s) だけ水中に浸漬して膜の健全性を確かめた結果、粉末1mlに対して0.25g以上のPVAを添加する必要があることがわかったのでこれを表わした。

スラリーの沈降速度については、ディッピングに影響しないだけの安定性を維持するために30mm/h以下のスラリーを用いるものとした。マップ上に30mm/hのラインを表わすには、沈降速度を見かけ粘度の関数として表わす必要がある。そこで、ストークスの式より以下の式を提案する。

$$V_s = \frac{A}{\left(1 + \frac{dS_r}{2\left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}}\right)}\right) \left(1 + \frac{74.63}{\left(\frac{1}{\phi_w} - 8.94\right)}\right)} \quad \dots (15)$$

(15) 式は、沈降速度がスラリーの見かけ粘度に反比例するとして表わした式である。Vsは沈降速度 (mm/h) で、定数Aは沈降速度Vsとスラリー見かけ粘度の逆数 $1/\eta$ (/mPa s) の関係を直線近似してその勾配から決定した。混合組成のスラリーにおけるAの決定は、大粒子が優先して沈降すると考えられるので、Mo/SUS系ではSUS、Ti/SUS系ではTiの沈降速度で表わした。すなわちTi/SUS系を例にとれば、100%Tiスラリーについて決定した定数AをTi/SUS系のスラリーでも用いるということである。Fig.3-11はPAANaを添加したSUSスラリーについて粉末濃度 ϕ_v とPVA添加濃度 ϕ_w の値を変化させて測定した沈降速度と、 ϕ_v と ϕ_w の値を粘度式に代入して求めたスラリー粘度との関係をプロットし直線近似したものである。各組成で用いた定数Aの値も並記した。

また採用した粘度式の性質上、粉末濃度が ϕ_{vc} に近づくと等膜厚曲線の間隔が接近してスラリー調製が困難になることと、実際の粘度の値との誤差も大きくなると考えられるので、膜厚が百数十 μm を超える領域に関してはこれを除外した。

本研究により得られた各組成のマップは、ある膜厚を得るにしても分散性の良いスラリーほど粉末濃度を高くする必要があることや、粒径の大きなスラリーでは、ディッピングが可能な領域が高濃度側に寄っているなど、スラリーの性質を良く反映しており、実際にスラリーディッププロセスにより試料を作製するうえで有用であるといえる。

5. 小括

本章では、ディッピングプロセスにおける膜厚を支配する因子の中で引き上げ速度を固定したときに最も重要な因子となるスラリーの見かけ粘度に着目し、これに粘度式を適用して粉末濃度とPVAの添加濃度の関数として表わした。得られた粘度式は、実際の見かけ粘度の傾向を良く反映するものであった。また、この粘度式と膜厚形成に関わる他の因子を考慮して、膜厚と引き上げ速度、スラリーの粉末濃度、PVAの添加濃度の関係を導出し、引き上げ速度を固定した場合について膜厚とスラリーの粉末濃度、PVAの添加濃度の関係をマップで表わした。

第4章 スラリーディッププロセスによる 傾斜組成制御層の作製

1. 序論

前章では、スラリーの構成からそれを粘度式でモデル化することにより最終的な膜厚の予測を試みた。本章では組成分布関数により傾斜層の膜厚分布を決定し、前章のマップに基づいて各膜厚を得るために必要なスラリーを調製し、実際に傾斜組成制御層を作製して焼結後の膜厚を測定し、マップにより設計した膜厚との対応について考察した。

2. 傾斜組成制御層形成のための最適スラリー条件

2-1 傾斜組成分布形状⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾

傾斜層における膜厚の制御を行う前に、傾斜層の組成分布形態を組成分布曲線で表わす。以下にその式を示す。

$$C = \left(\frac{t}{d}\right)^n$$

Cは傾斜層の組成を表わし、tは基板からの積層膜厚、dは傾斜層全体の膜厚でnは変数（n=1 線形、0<n<1 上に凸、n>1 下に凸）である。Fig.4-1に上式においてnを変化させたときの組成分布曲線と、Fig.4-2にn=0.5、1.0、2.0で組成分割数が5の段階状組成制御を行った場合の各組成層の膜厚を全膜厚に対する割合で表わした。以上に示した組成分布形状で傾斜組成制御層の作製を試みた。

2-2 組成分布とスラリーの構成の最適化

Fig.4-3、4-4はPVAの添加濃度を9wt.%（溶媒中）に固定したスラリーについて、得られる膜厚とスラリーの粉末濃度の関係を示したものである。これは、前章で示した膜厚予測マップからディッピングが可能な領域として、PVAの添加濃度を9wt.%に固定した場合の膜厚とスラリーの粉末濃度の関係を各組成でプロットして表わしている。分散剤の添加量はスラリー中の粉末容積が決まれば、第2章のTable.2-3の結果から決定されるので、Fig.4-3、4-4より各組成の膜厚がわかれば、分散剤、結合剤（PVA）、粉末濃度が決まりスラリーを最適化することができる。

Fig.4-5、4-6にTi/SUS系、SUS/Mo系の傾斜層を、全膜厚：200 μ m、 $n=0.5$ 、1.0、2.0とした場合に必要な各組成のスラリーの粉末濃度を表わした。ただし、PVAの添加濃度は前述と同様の9wt.%に固定して表わした。これらを見ると、等膜厚分布（組成分布形状 $n=1$ ）でもそれに対応するスラリーの粉末濃度は異なっている。これは、スラリー中の粉末の粒径や比表面積、分散凝集状態がそれぞれ異なっていることを反映した結果と推察される。

3. スラリーディッププロセスによる傾斜層の作製⁽³⁵⁾

3-1 スラリーの調製

原料粉末には第2章で用いた、Mo粉末とSUS316L粉末を用いた。また成形助剤については、Mo、Mo/SUS系のスラリーではNaHMP、SUSスラリーではPAANaを分散剤として用い、併せて結合剤としてPVAを用いた。

原料粉末、溶媒、成形助剤の混合はスクローラーによる攪拌と超音波ホモジナイザにより凝集粒子を粉砕をするために、これらを併せて用いた。また成形助剤については溶解性を考えて、予め高濃度の原液を作製して、これを添加するようにした。混合方法としては、初めに原料粉末と溶媒、分散剤を30min混合した後、さらにPVAを添加して30minの混合を行った。混合時は、超音波ホモジナイザによる温度上昇がスラリーの性質に悪影響を及ぼす可能性があるので氷水により冷却しながら行うようにした。それぞれの添加量は、分散剤については粉末量に合わせて最適添加量を加え、粉末とPVAについては前章に示したマップに従って、設計した膜厚に対応した濃度をそれぞれ添加した。

3-2 ディッピング

ディッピングにおける基板には、SUS、Mo、Al₂O₃の3種類の圧粉体を用いた。スラリーディップは圧粉体基板をスラリー内に浸漬して引き上げて行うわけだが、溶媒として水を用いた結果、スラリーと基板との濡れ性が悪いために、基板を直接スラリーに浸漬すると基板上で濡れなかった部分が穴として残ってしまう。そこで基板／スラリー間の濡れ性を改善するためにエタノールを圧粉体表面に予め塗布し、適度に乾燥させた後にスラリーを塗布することでスラリーを圧粉体表面に均一に付着させるようにした。基板のスラリー中における浸漬時間は10sとし、引き上げ速度は1cm/sとした。得られた

試料は室温で3h以上乾燥させた。傾斜層の作製では、この浸漬、乾燥の過程を組成の異なるスラリーで繰り返し行って試料を得た。

3-3 脱脂

スラリーをディップし終えた試料はスラリー内に含まれている成形助剤を除去するための脱脂を行わなければならない⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。特にスラリー中に多量に含まれるPVAに注目すると、酸素が存在しない場合PVAの熱分解は二段階にわたって進行し、最初の段階は約200℃から始まり主として脱水を生じる。さらに400～500℃まで加熱すると炭素と炭化水素にまで分解される。しかし、500℃以上の高温で脱脂した試料では割れを生じやすいので、保持温度を400℃とし、この温度で1h保持した。また、昇温速度に関しても1℃/min以上では、多くの試料で亀裂がみられたので、1℃/minを超えない0.8℃/minとした。雰囲気については、試料の酸化を防ぐためにAr雰囲気で行った。

3-4 HIP焼結

傾斜層は構成する各組成の最適な焼結温度が異なることを考慮して、低温でも圧力により緻密化が可能なHIP焼結を行った⁽³⁸⁾。HIP装置の構造をFig.4-7に示す。HIP焼結は圧力媒体にArガスを用いるので、試料は予めパイレックスガラスで真空封入した。焼結温度は1300℃で行ったMo/SUS系の試料でデンドライトの形成が報告されているので1200℃とした。また、圧力200MPa、保持時間1hの条件

でHIP焼結を行った。

以上、試料作製のフローチャートをFig.4-8に表わす。

4. 傾斜組成制御層の評価

4-1 傾斜組成制御層の組織観察

Fig.4-9、4-10は、基板にMo圧粉体を用いて、その側面にSUS/Moの傾斜層を5層築いた試料の断面を光学顕微鏡で観察したものである。Fig.4-9は全膜厚150 μ m、組成分布形状 $n=1$ で設計した傾斜層であり、Fig.4-10は全膜厚200 μ m、組成分布形状 $n=2$ で設計したものである。各層でポアがみられるが、接合状態は比較的良く、各層の界面も確認することができる。層内では局部的に巨大な粒がみられるが、スラリーの段階で凝集していたものか、新たな反応相であるかは、なお詳細な実験が必要である。傾斜層の健全性に関しては、基板にMo、Al₂O₃の圧粉体を用いた試料で比較的良好だったが、SUSの圧粉体を基板とした試料では傾斜層と基板の界面で顕著な剥離がみられた。この原因は、基板に用いる材料の熱収縮によると考えられる。SUSの熱膨張係数はMo、Al₂O₃と比較して2~3倍と大きく、焼結温度からの冷却で発生する傾斜層/基板界面の熱応力もそれだけ大きくなるので、この界面における剥離を引き起こしていると推察される。

4-2 膜厚の設計値と測定値の比較

得られた試料の断面組織から傾斜層を構成する各層の膜厚を測定し、設計した膜厚との比較を行う。Fig.4-11は全膜厚150 μ m、組成

分布形状 $n=1$ で設計した傾斜層の各組成層の膜厚と測定値を比較した結果で、Fig.4-12は全膜厚 $200\mu\text{m}$ 、組成分布形状 $n=2$ で設計した傾斜層の結果である。測定した各組成層の膜厚は基板全周に渡って比較的一様に築かれており、膜厚の標準偏差は平均膜厚が $200\mu\text{m}$ を超えても $23\mu\text{m}$ 程度に抑えられていた。膜厚について設計値と測定値の比較すると、実際はかなり過剰な厚さの膜が形成されていることがわかる。しかし、全膜厚に対する各層の割合に換算した値をみると、比較的近い値で合致しており、組成分布は設計値を反映しているといえる。

ここで過剰な膜厚が得られたことについて考察する。まず、この要因について、スラリーの基板への付着の観点から考えてみる。Fig.4-13はSUSスラリーを圧粉体基板と溶製材基板にディップして乾燥後の膜厚を測定した結果である。スラリーの状態が同じでも圧粉体基板には溶製材基板と比較して、過剰にスラリーが付着していることがわかる。この要因については、圧粉体基板の付着面積が広いことや、圧粉体によりスラリー中の溶媒が吸引され基板近傍のスラリーの粉末濃度が上昇して、過剰な膜厚が形成されたことが考えられる。また、圧粉体基板を用いたことで、基板が焼結収縮するのでそれに伴って膜厚が増加することも考えられる。Fig.4-14に基板の焼結収縮に伴う膜厚の変化についてモデルを示す。(a)基板が焼結収縮を生じない場合と(b)一次元方向に a 倍の等方収縮を生じる場合を比較すると、基板が一次元方向に a 倍の等方収縮を生じることで、傾斜層の膜厚は $1/a^2$ 倍になることが予想される。Fig.4-11、12に

示したMo基板の収缩量は体積にして $a^3=0.506$ 倍の収縮を生じているので膜厚はFig.4-14のモデルで考えれば基板の収縮がない場合に比べて、 $1/a^2=1.57$ 倍になることが予想される。以上の考察に基づいて、補正係数の導入を考えてみる。Fig.4-15はFig.4-11の結果について膜厚の設計値と測定値の関係をプロットした結果である。両者の関係は、ほぼ原点を通る直線で近似できることがわかる。この直線の勾配：2.37を補正係数としてFig.4-10に示した結果に適用してみると、Fig.4-16に示すように測定値に近い値になることがわかった。この補正係数は、Fig.4-14の基板の焼結収縮から計算した値の1.57より大きな値を示した。この結果から過剰な膜厚は基板の焼結収縮と前述した圧粉体基板におけるスラリーの過剰付着の両者が関係していると考えられるが、この他にも、スラリー／基板間の濡れ性の影響や、傾斜層の緻密度、基板をスラリー中から引き上げる際に基板近傍のスラリーが複雑な流動挙動を示すことなどが影響因子として挙げられるので、この補正係数が持つ物理的な意味については、十分な検討が必要である。

5. 小括

本章では、前章で作成した膜厚予測マップを基に、傾斜組成制御層を作製した。傾斜組成制御層の膜厚分布は組成分布曲線より組成分割数5として $n=0.5$ 、 1.0 、 2.0 の場合について、各組成層の膜厚を算出した。そして設定された膜厚に対応する見かけ粘度を得るためのスラリーの構成を前章の膜厚予測マップにより決定した。得られた試料の膜厚は設計した値よりかなり厚くなったが、組成分布は設計に近い値を示した。過剰な膜厚については、前章の膜厚予測に補正係数を導入することで改善できる可能性を示したが、その補正係数が持つ物理的な意味については、圧粉体基板の溶媒吸引による基板近傍のスラリー見かけ粘度の上昇や基板の焼結収縮に伴う膜厚の増加が予想され、その他にも多くの要因が考えられるので多角的な検討が必要である。また、管内への傾斜組成制御層 (Ti/SUS316) の作製および評価を行い、内面への適用性を検討する必要がある。

第5章 総括

本研究は、高速増殖炉に用いられる燃料被覆管の耐食性を向上させて長寿命化を図るために提案されたMo/SUS/Ti系の傾斜機能材料の作製を目的として、被覆管のような管状材料の側面に傾斜組成層を築くための技術としてのスラリーディッププロセスに着目した。特に沈降を抑制した分散安定性に優れたスラリーの調製とスラリーをディップして形成される膜厚を制御するために、スラリーの構成と膜厚との関係を明らかにすることを目的とした。本報告は、その研究成果をまとめたものである。以下に、その結果をまとめる。

1. スラリー中の粉末粒子の沈降抑制を、粉末粒子の分散性向上と溶媒の粘度上昇の両者から試みた結果、Mo/SUS/Ti系を構成する各組成のスラリーについて適応する分散剤とその最適添加濃度を明らかにし、さらに溶媒の粘度調整と結合剤としての効果を持つPVAを分散剤と併用して添加し、両者が独立して作用することを確認、より沈降を抑制したスラリーを調製することができた。
2. スラリーの見かけ粘度を粘度式で定量化するために、森、乙竹の粘度式における未知係数を実験的に求め、見かけ粘度をスラリーの粉末濃度とPVAの添加濃度を因子として表わした。また、スラリーディッププロセスにおける膜厚形成の因子の中で特に重要と考えられる見かけ粘度に注目し、得られた粘度式を用いて膜厚をスラリーの粉末濃度とPVAの添加濃度から

予測するマップを作成した。

3. 組成分布形状を考慮して傾斜層の各組成層の膜厚を設定し、マップから設計した膜厚を得るためのスラリーを調製して実際にスラリーディッププロセスで傾斜層を作製した。得られた膜厚は設計した値よりも過剰な値を示したが、組成分布は設計に近い値が得られた。

以上、本研究における主な結果である。今後、さらにスラリーディッププロセスを確立するためには、より分散安定性を発現するための成形助剤、溶媒の選択を行い、経時変化や温度変化に影響されないスラリーを調製することや、また膜厚の制御に関しては、膜厚の形成過程においてスラリー／基板間の濡れ性や基板の溶媒吸引、基板の焼結収縮など新たな因子を考慮することで、より精度の高い膜厚制御を可能にする必要があり、さらなる研究が必要である。

参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団,高速増殖炉の技術,(1985)日本工業新聞社
- 2) ㈱未踏科学技術協会,傾斜機能材料研究会編,傾斜機能材料,㈱工業調査会,(1993)
- 3) 三輪茂雄,粉体工学通論,日刊工業新聞社出版(1987)60
- 4) 菅野隆志,懸濁液の凝集・分散とレオロジーに関する研究
- 5) R. Moreno, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 71(1992)1521
- 6) 高橋康高,丹羽勝弘,小林啓佑,松木理悌,窯業協会誌95 (1987)943
- 7) 北原文雄,古澤邦夫,分散・乳化系の化学,(1979)工学図書(株)
- 8) 久保輝一郎,高橋浩,神保元二,早川宗八郎,水渡英二,粉体理論と応用(1979)丸善
- 9) 日本粉体工業技術会編,粉体成形ハンドブック,日刊工業新聞社
- 10) 北原文雄,分散・凝集の解明と応用技術,テクノシステム(株)
- 11) 窯業協会編,窯業工学ハンドブック,(1952)技報堂
- 12) コロイドプロセッシングによる特殊構造セラミックスの総合的研究開発
成果報告書,(1993)科学技術庁科学技術振興局
- 13) 界面活性剤.(1979)講談社(株)
- 14) 分散技術総合資料集,(1977)経営開発センター出版部
- 15) 内藤龍之助,浮田純二,小南次夫,高化,14,(1957)117
- 16) 齊藤勝義,ファインセラミックスの成形と有機材料,(1985)シーエムシー(株)
- 17) R. Moreno, Am. Ceram. Soc. Bull., 71(1992)1647
- 18) 大塚寛治,萩原覚,窯業協会誌93 (1985)29
- 19) B.R. Stanmore and D.W. Page, Powder Technology, 72(1992)167
- 20) 微粒子工学,(1994)日本粉体工業技術協会
- 21) Z.C.Chen, T.A. Ring, and J. Lemaitre, J. Am. Ceram. Soc., 75[12](1992)3201
- 22) P.C. Hinder, T.J. Graule, and L.J. Gauckler, J. Am. Ceram. Soc. 78[7](1995)1775
- 23) 佐藤弘三,概説 塗料物性工学,(1973)理工出版社(株)
- 24) 山田嘉明,柳沢延房, Mライナー改訂レオロジーの基礎理論,(1962)コロナ社(株)

- 25) M.Reiner,レオロジーの基礎理論,(1962)⑭コロナ社
- 26) 梅屋薫,日本レオロジー学会誌,13(1985)145
- 27) 児玉正雄,坂東依彦,児島修二,塗料と塗装,(1973)パワー社(株)
- 28) 塗装技術編集委員会,塗装技術便覧,(1967)日刊工業新聞社
- 29) M.Guglielmi,P.Colombo,F.Peron,J.Mater.Sci.27(1992)5052
- 30) 粉体工学便覧,粉体工学会編、(1986)、日刊工業新聞社
- 31) H.Brinkman,J.Chem.Phys.,20(1952)571
- 32) Y.Mori,N.Ototake,化学工学,20,9(1956)488
- 33) H.Yamamoto,M.Yuki,T.Irisawa,R.Watanabe,A.Kawasaki,
SFO A m.Ceram.Soc.2nd FGM Conf.(1992)
- 34) 川崎亮,渡辺龍三:日本金属学会誌,51(1987)525
- 35) 三宅大輔:スラリーディップ法によるMo/ステンレス鋼/Ti系傾斜機能材料の
作製東北大学修士論文,(1994)
- 36) R.M.German,Powder Injection Molding,(1990)17
- 37) B.K.Lograsso,R.M.German,Powder Metall.Inter.,1(1990)17
- 38) W.Kim,J.E.Flinn and J.G.Byyne,Acta metall.mater.,41(1993)49

謝辞

本研究は動力炉核燃料開発事業団の委託研究費により行ないました。研究を進めるにあたり、研究計画ならびに実験結果の討論にご協力を頂きました加納茂機氏、斎藤淳一氏に心より感謝の意を表します。

Table.2-1 原料粉末の性質

	平均粒径	Mo	O ₂	Fe
Mo (M12F)	0.94 μ m	99.9%	1.02	0.0024

	平均粒径	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	O
SUS-304L	3.90 μ m	Bal.	10.59%	18.05	1.16	0.11	0.58

	平均粒径	Fe	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	Cu	C	P	O
SUS-316L	3.9 μ m	Bal.	12.41%	16.53	2.14	0.86	0.11	0.05	0.025	0.025	5130(PPM)

	平均粒径	Ti	Fe	Si	Mn	C	O
Ti - 459	16 μ m	Bal.	0.04%	0.01	0.002	0.01	0.23

Table.2-2 分散剤の分類

	NaHMP	PAANa	PVA
種別	縮合リン酸塩	アクリル系ポリマー	ビニル系ポリマー
分子式	$(\text{NaPO}_3)_6$	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COONa})]_n$	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$
重合度	6	n=500	n=2700~7500
イオン	アニオン	アニオン	ノニオン
水溶液のpH	6.7 (0.2%)	7.0~7.5 (30%)	7.0
分散機構	静電反発力	静電、立体障害 反発力	立体障害反発力
その他	系の温度上昇で加水 分解	アルカリ側で -COONaの解離率 \approx 1.0	結合剤としても有効

Table.2-3 各粉末に対する分散剤の効果と最適添加量

Powder \ Dispersant	NaHMP	PAANa	PVA
Mo	○ (20mg/ml)	×	△
SUS	○ (5mg/ml)	◎ (35mg/ml)	△
Ti	○	◎ (25mg/ml)	○

※ 各分散剤の最適添加濃度は粉末の体積 (ml) に対する添加量 (mg) で表示
ただし、粉末の体積＝粉末の重量×粉末の固体密度

Table.3-1 各組成スラリーの粘度式の係数

	100%Mo	75%Mo- 25%SUS	50%Mo- 50%SUS	25%Mo- 75%SUS	100%SUS
$dS_r/2$	2.34	2.40	2.34	2.61	3.17
$1/\phi_{vc}$	4.92	4.81	4.46	4.29	3.09

	100%Ti	75%Ti- 25%SUS	50%Ti- 50%SUS	25%Ti- 75%SUS	100%SUS
$dS_r/2$	5.78	4.31	3.91	3.35	3.17
$1/\phi_{vc}$	2.05	2.87	3.24	3.12	3.09

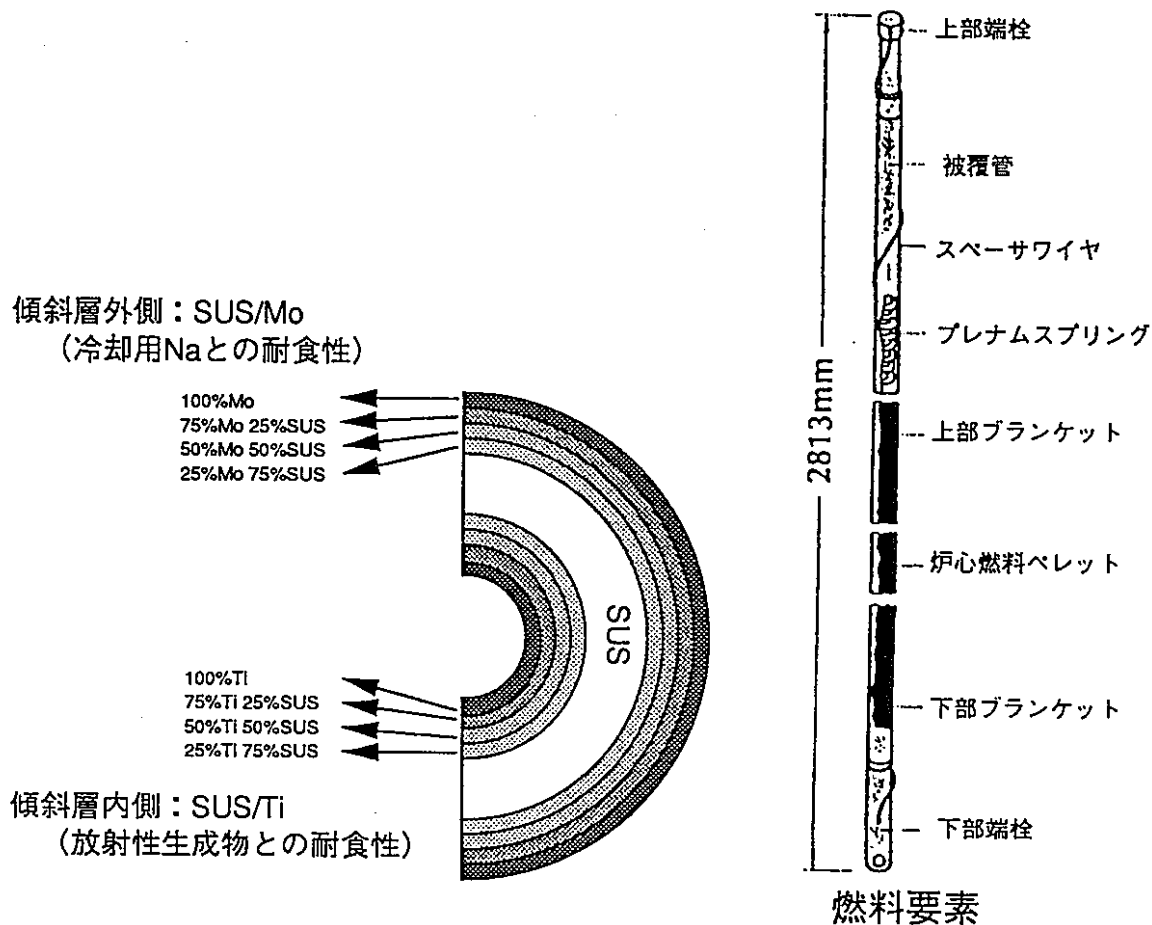


Fig.1-1 高速増殖炉における炉心燃料要素と長寿命化を図った燃料被覆管の断面図

Slurry technology (FBR用被覆管内外面傾斜層の作製)

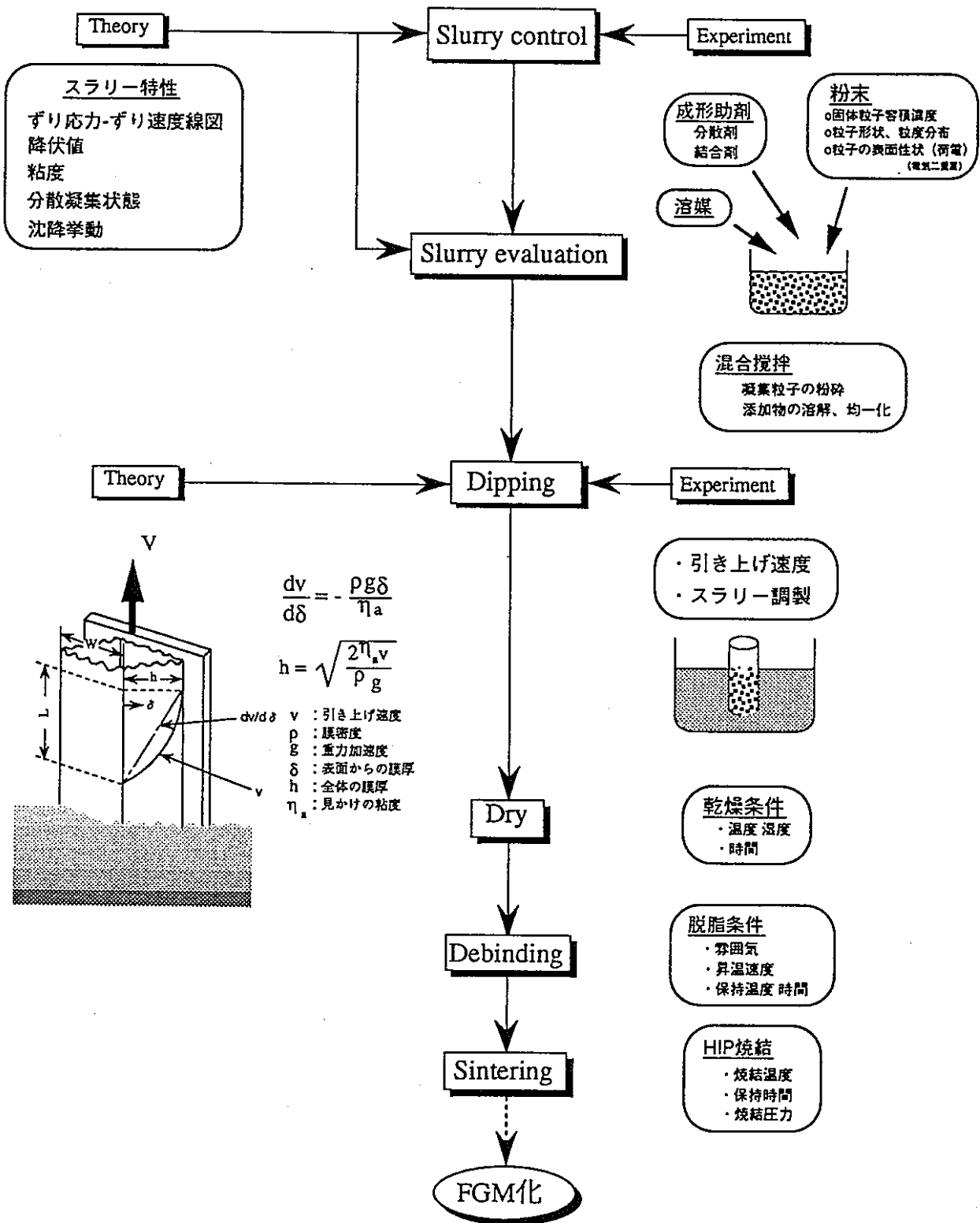
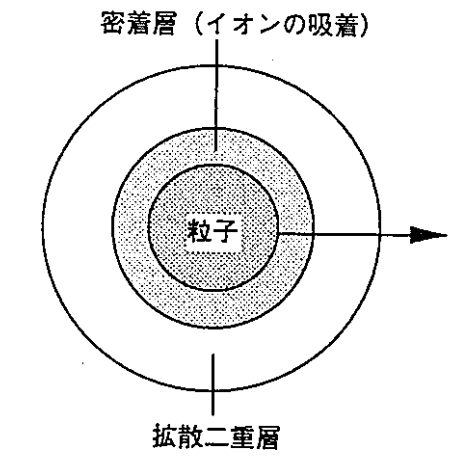
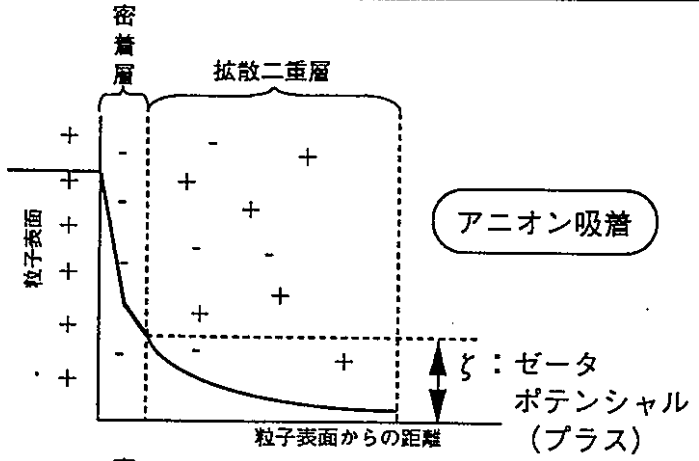


Fig.1-2 スラリーテクノロジーによる試料作製のプロセス



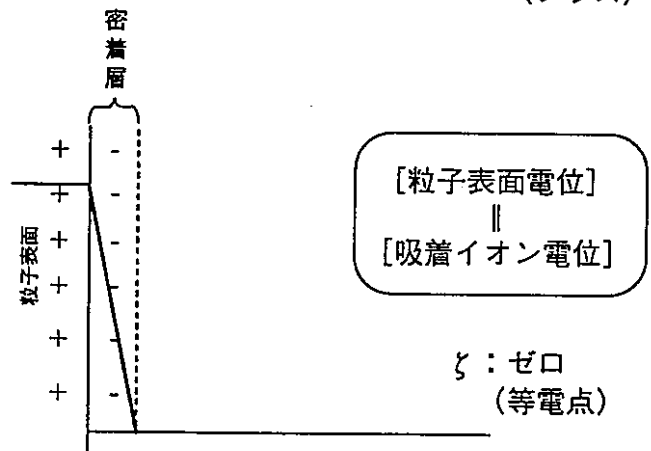
アニオン吸着によるゼータポテンシャルのモデル



密着層
拡散二重層 > 電気二重層

粒子の帯電による
静電的な反発力

- ゼータポテンシャルの因子
- pH
 - 吸着イオンの濃度
 - イオン強度



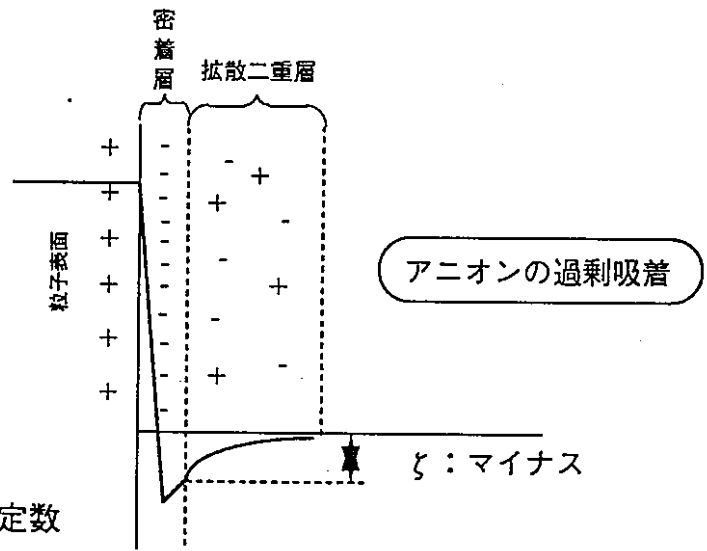
[粒子表面電位]
||
[吸着イオン電位]

ζ : ゼロ
(等電点)

電気二重層の厚さ
(Debye-Huckel
パラメータの逆数)

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)$$

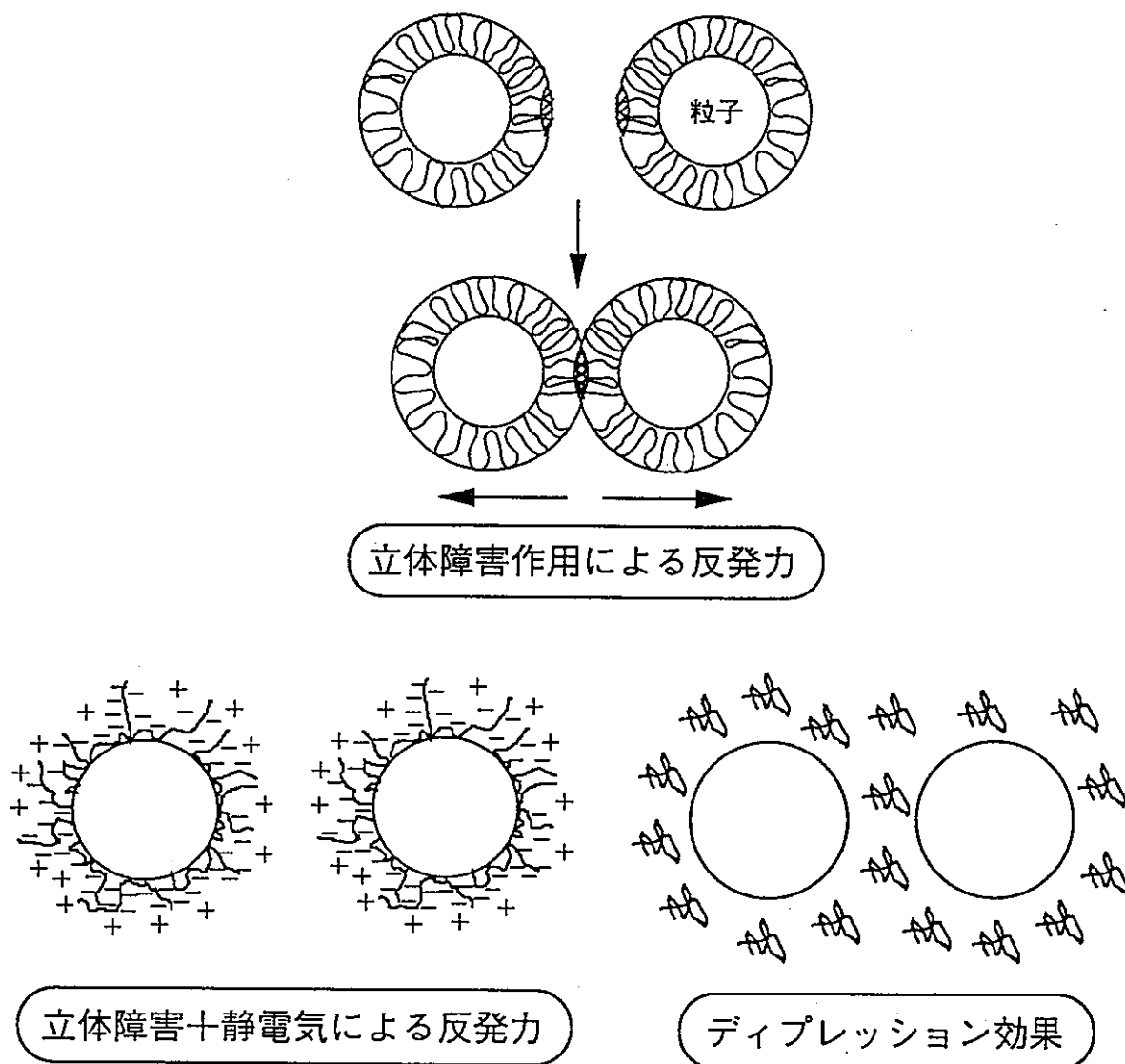
- ε_r: 液体誘電率 F: ファラデー定数
- ε₀: 真空誘電率 k: ボルツマン定数
- N_i: イオン濃度 T: 絶対温度
- Z_i: イオン価数



アニオンの過剰吸着

ζ : マイナス

Fig.2-1 静電反発力による分散機構



立体障害による分散機構の因子

- 表面被覆率
- 吸着ポリマーの形態
- 吸着層の厚さ

※これらの値が大きくなるほど、分散性には有利

Fig.2-2 高分子による分散機構

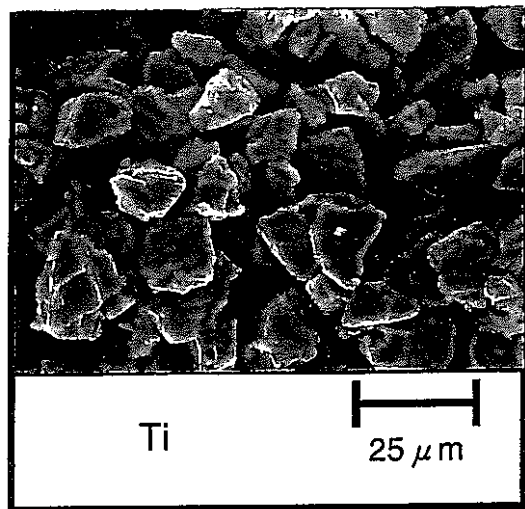
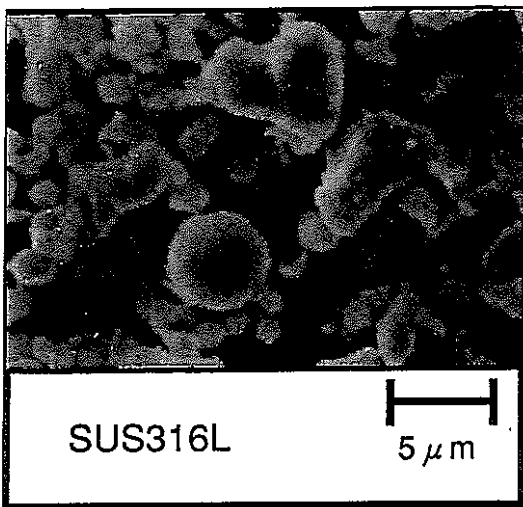
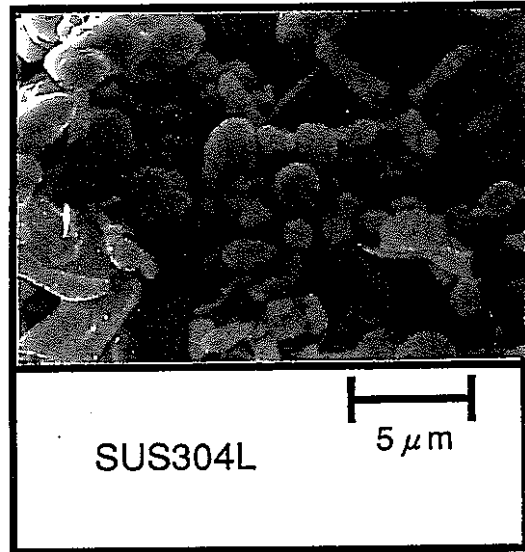
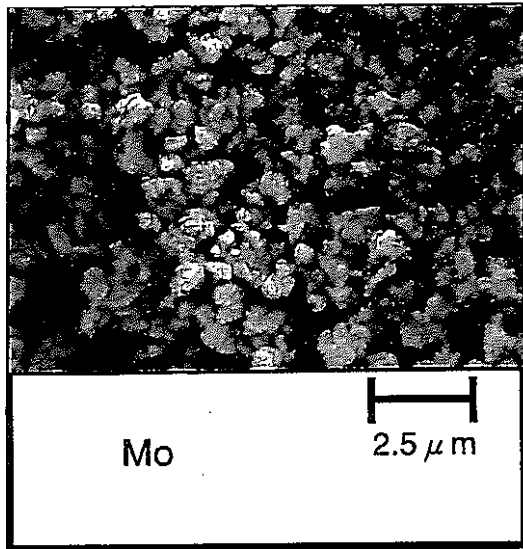


Fig.2-3 原料粉末のSEM写真

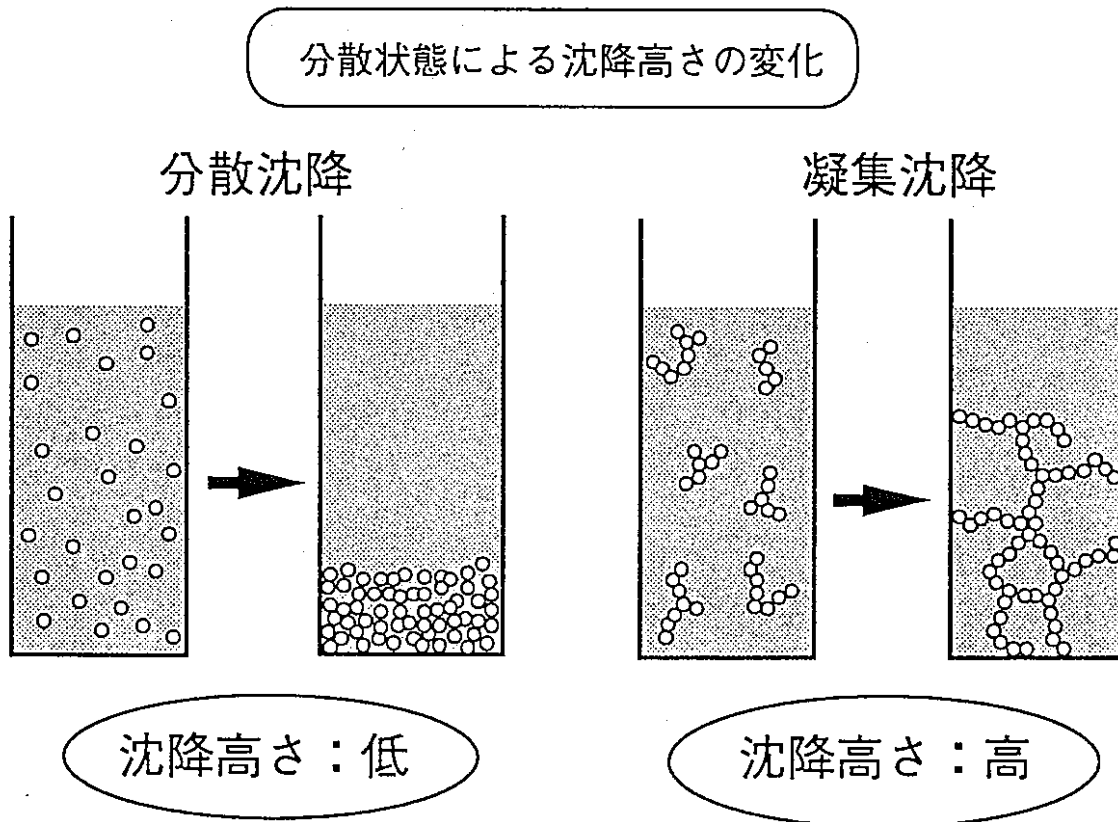
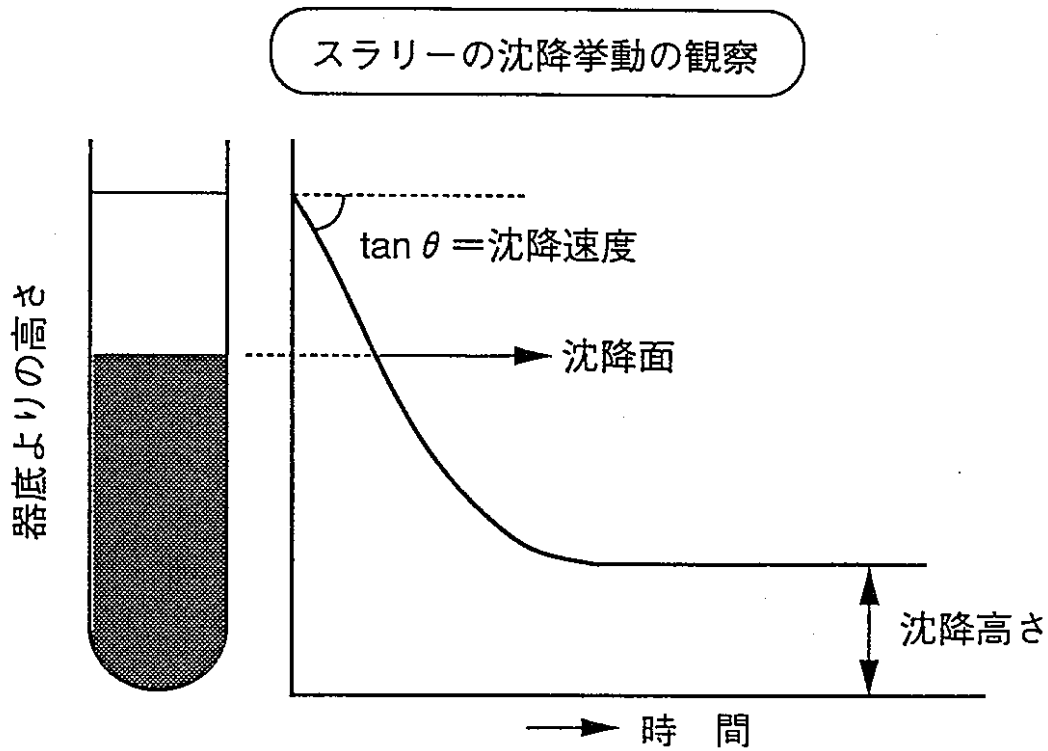


Fig.2-4 スラリーの沈降挙動観察による分散安定性の評価

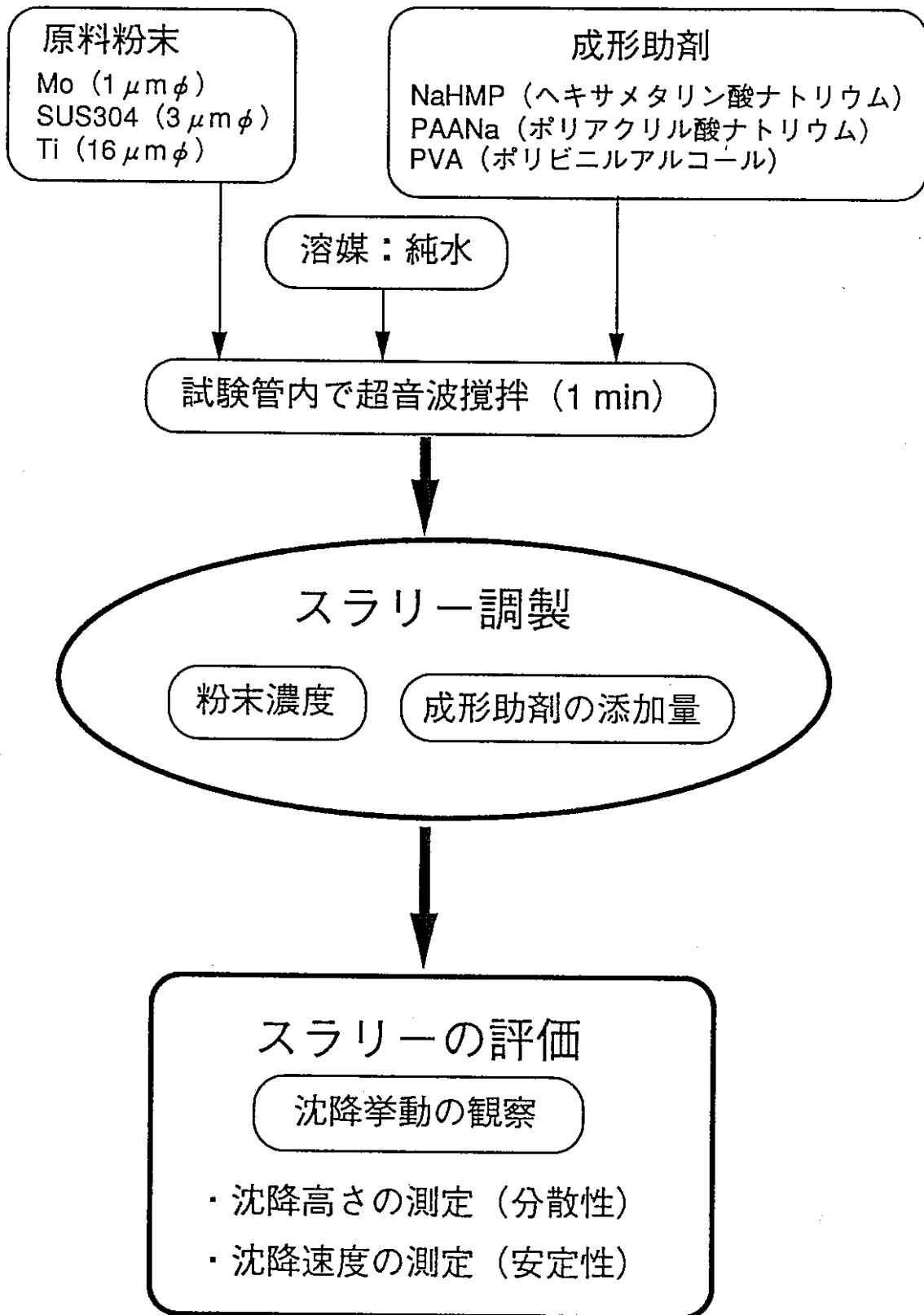


Fig.2-5 沈降挙動観察のフローチャート

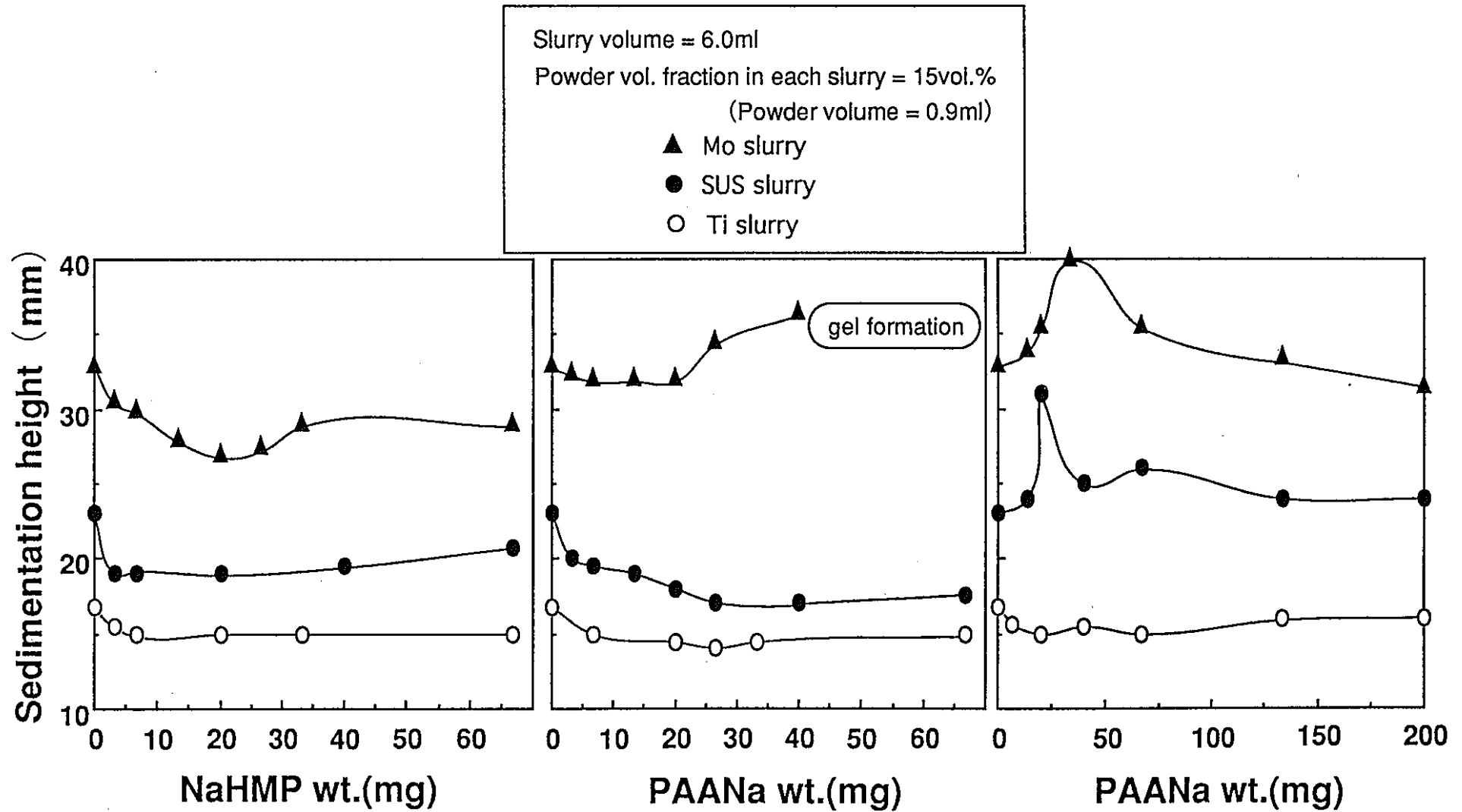


Fig.2-6 分散剤添加によるスラリーの沈降高さ変化

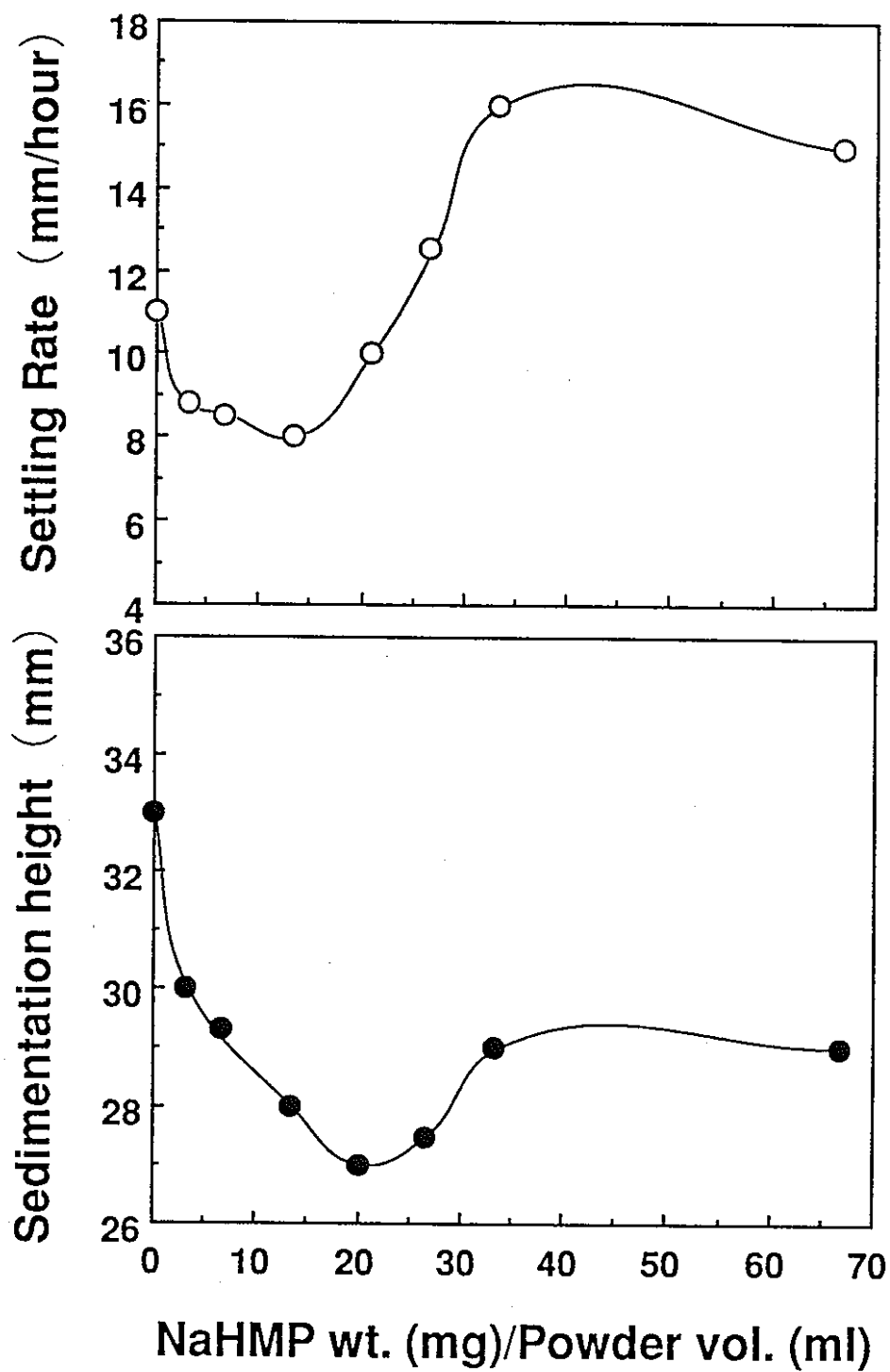


Fig.2-7 NaHMP添加によるMoスラリーの沈降挙動変化

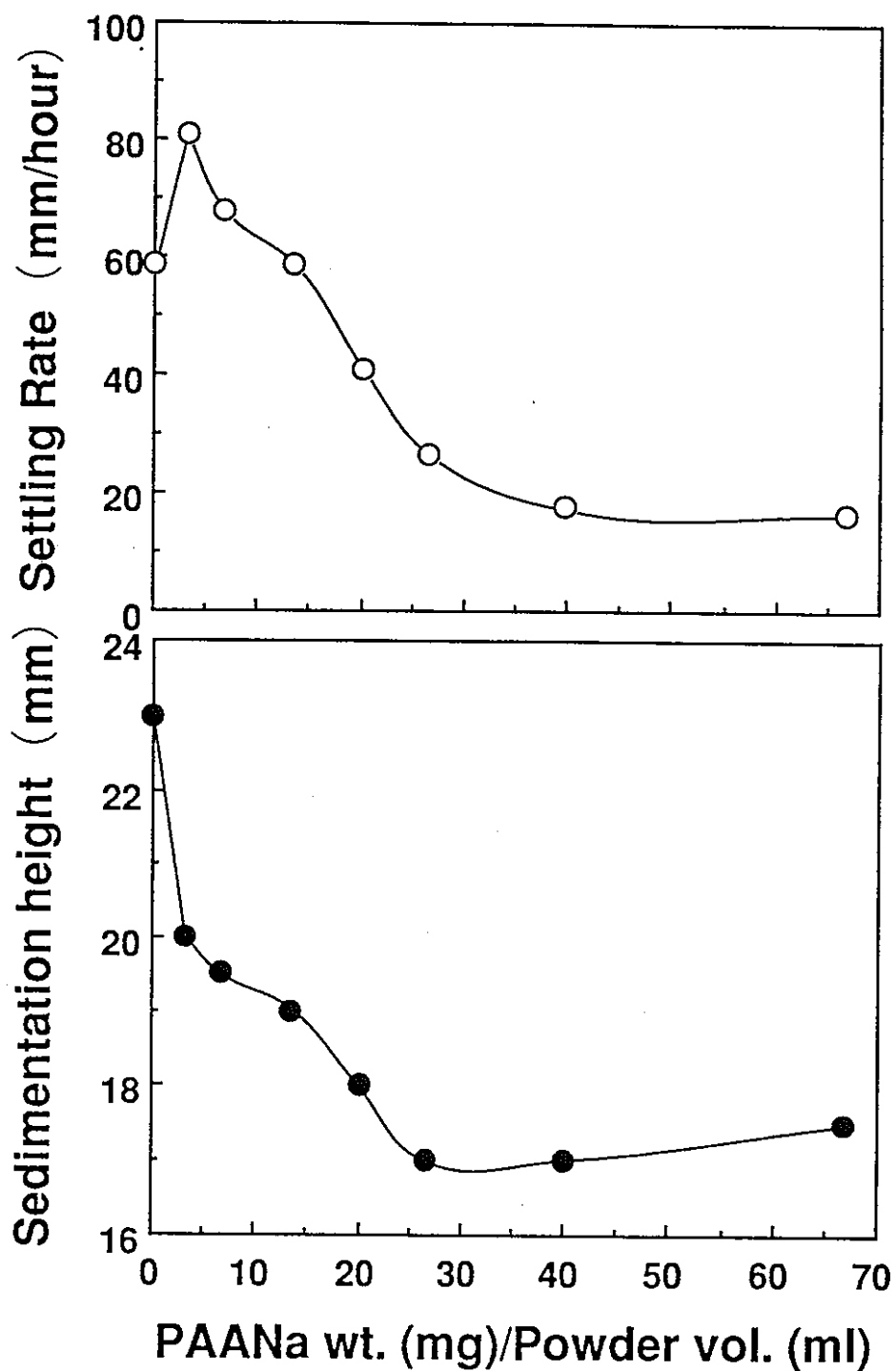


Fig.2-8 PAANa添加によるSUSスラリーの沈降挙動変化

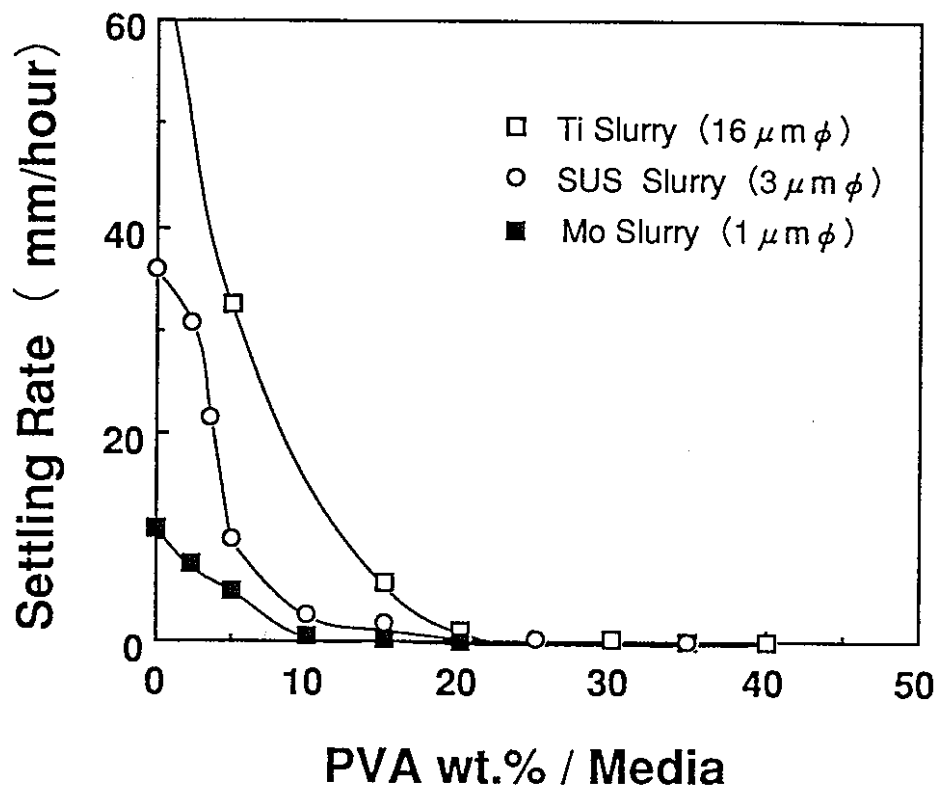


Fig.2-9 PVA添加による沈降速度の変化

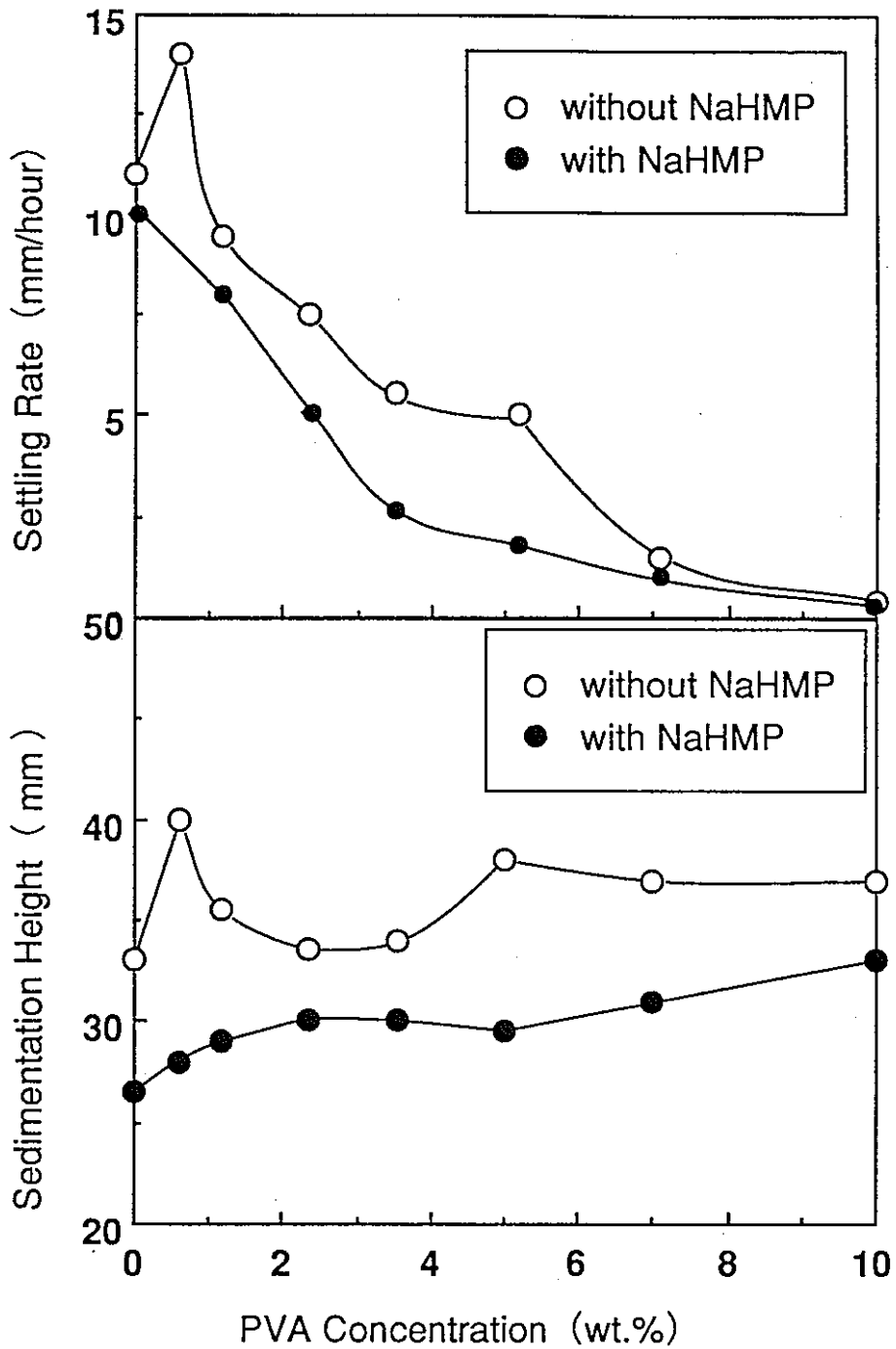


Fig.2-10 PVAとNaHMPを併用したときの
Moスラリーの沈降挙動変化

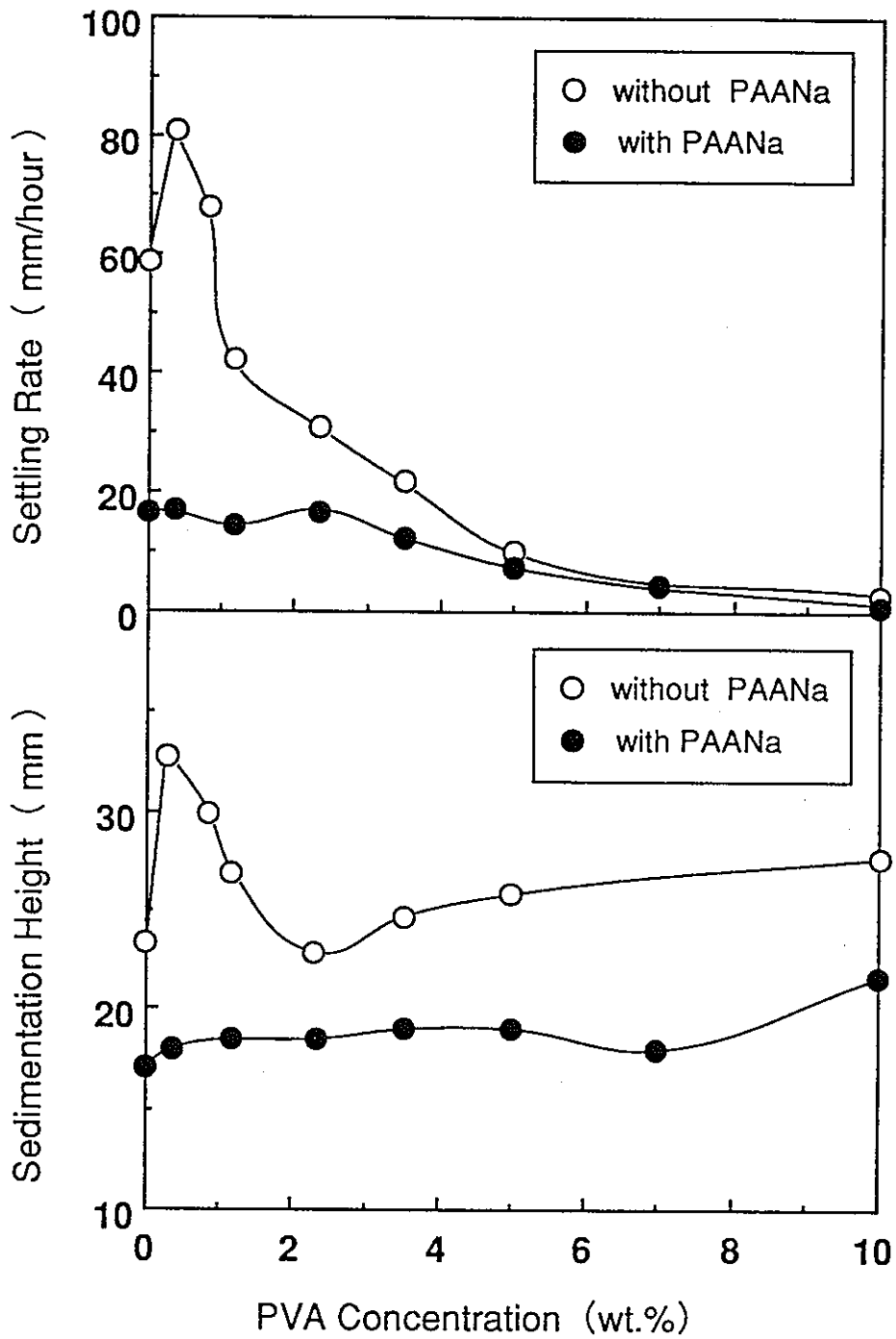
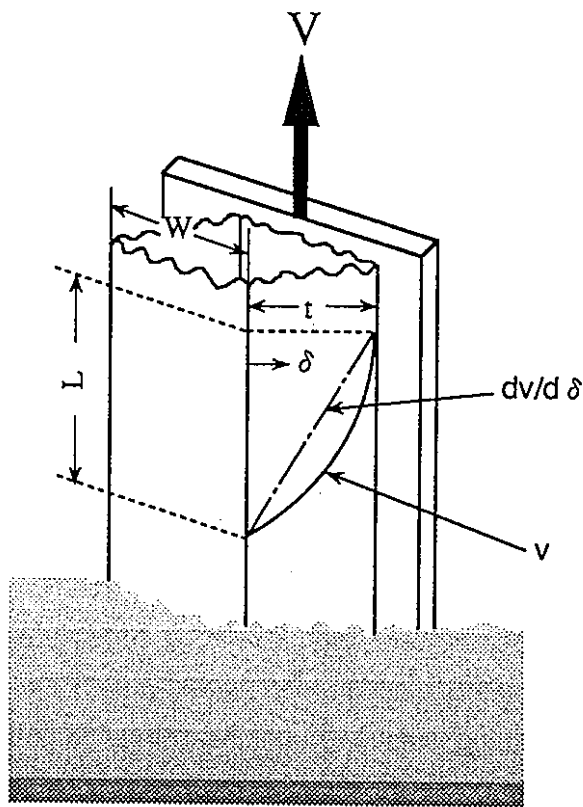


Fig.2-11 PVAとPAANaを併用したときの
SUSスラリーの沈降挙動変化



$$\frac{dV}{d\delta} = \frac{\rho g \delta}{\eta_a}$$

$$t_1 = \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}}$$

- V: 引き上げ速度
- ρ : スラリー密度
- g: 重力加速度
- δ : 表面からの膜厚
- t_1 : 引き上げ直後の膜厚
- η_a : スラリーの見かけの粘度

Fig.3-1 基板引き上げ時の膜厚形成の模式図

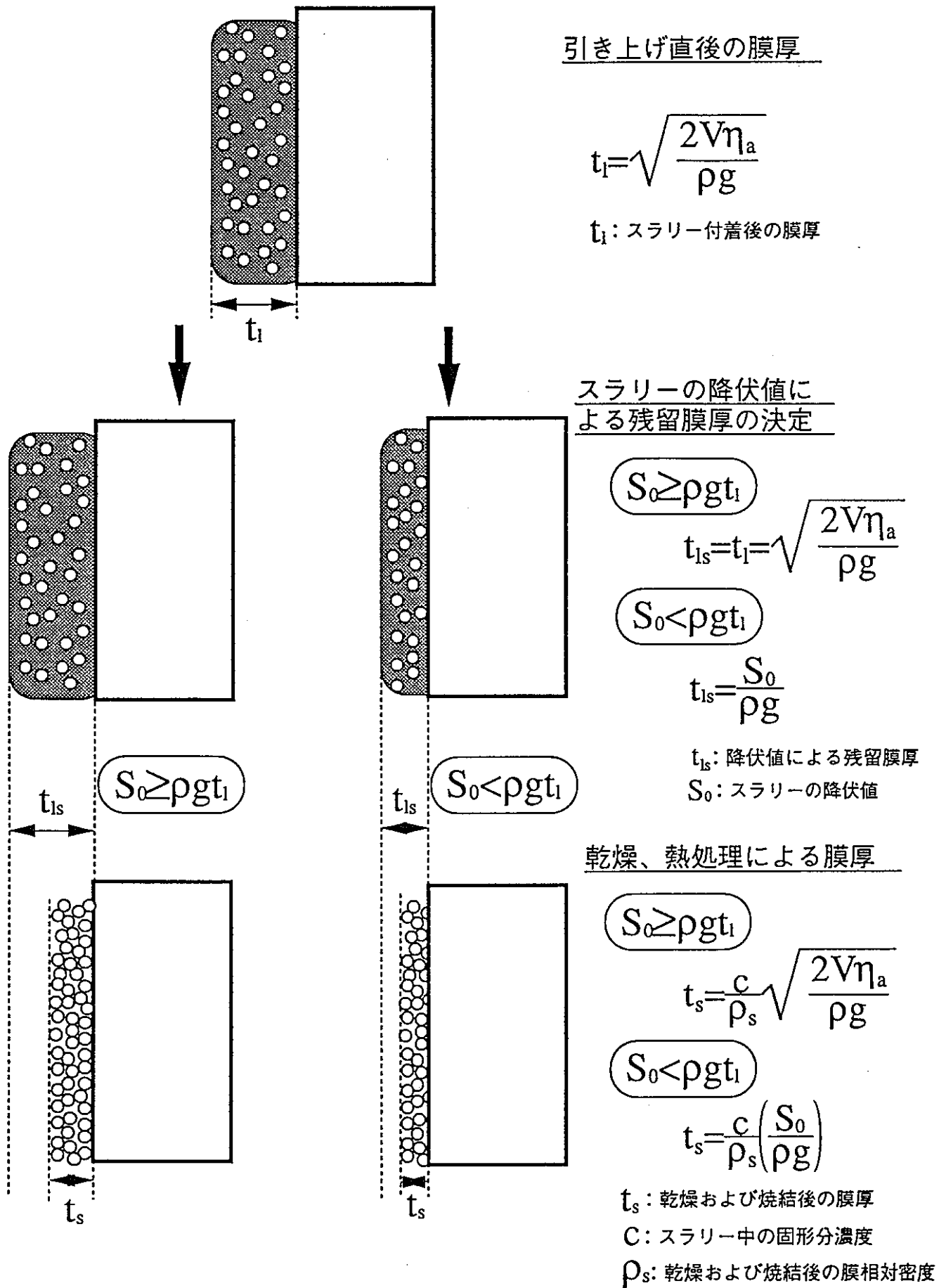


Fig.3-2 最終的な膜厚の形成過程

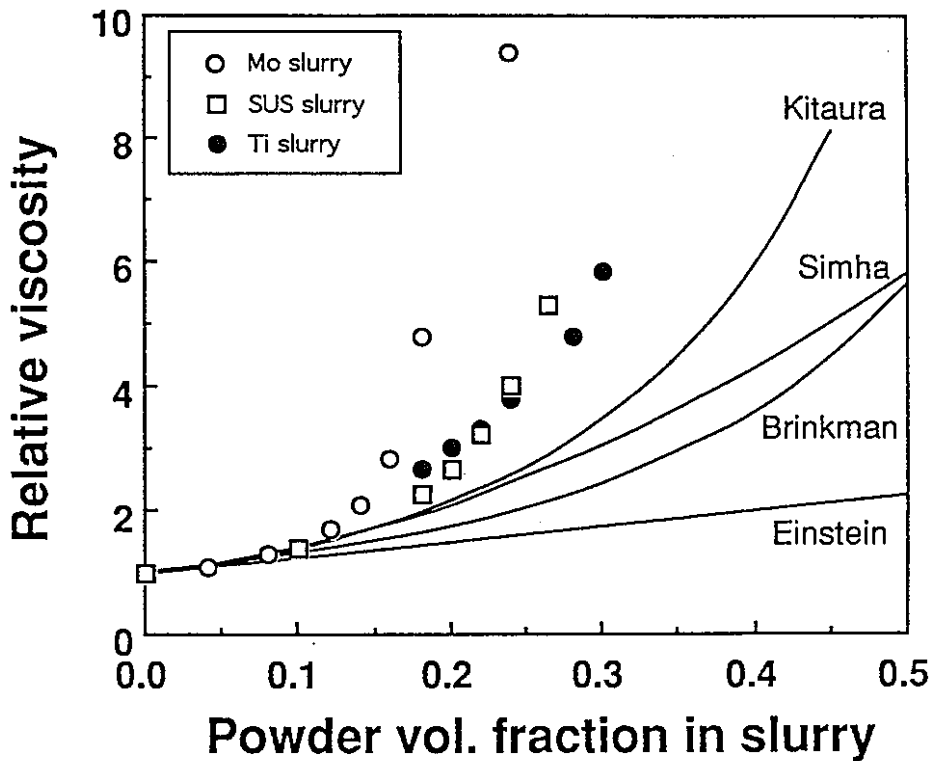
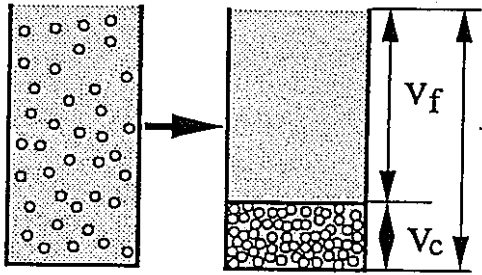


Fig. 3-3 Mo SUS Ti スラリーの粉末濃度と
 相対粘度の関係と各粘度式との比較

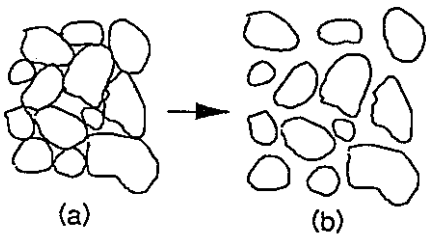
考え方

懸濁液中の粒子を最高容積濃度 ϕ_{vc} に仮想的に充填したとき、粒子以外の自由空間容積を以下のように定義する



$$V_f = V - V_c$$

- V_f : 自由空隙容積
- V_c : 粒子層のもつ空隙容積
- V : 容積濃度 ϕ_v の懸濁液のもつ空隙容積
- V_a : 懸濁液の全容積



左図の (a) ように最高容積濃度 ϕ_{vc} の充填を等方均一に広げ (b) のような状態と考えると、拡げることによって粒子間の平均液膜厚さを以下の式で表わす

$$\bar{\delta} = \frac{V_f}{2 S_0}$$

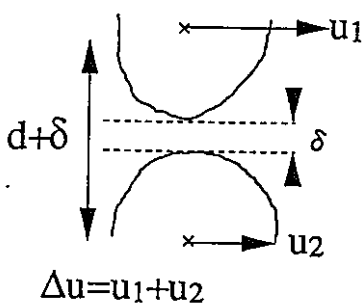
- $\bar{\delta}$: 平均液膜厚さ
- S_0 : 全粒子の総表面積

粒子層の空隙容積が V_c になるように充填したときの粒子層の容積を V_{ac} とすると以下の諸関係が得られる

$$V_{ac} = V_c + \frac{W}{\rho_s} \quad V = V_f + V_{ac}$$

$$\phi_{vc} = \frac{W}{\rho_s V_{ac}} \quad \phi_v = \frac{W}{\rho_s V_a}$$

- W : 全粒子の重量
- ρ_s : 粒子の真比重
- ϕ_v : 懸濁液中の粉末容積濃度



等速度の液層中に存在する粒子速度は等しく、また粒子間隙は変わらないので、せん断変形を受け持つ液の厚さには、平均液膜厚さ δ を用いることができるので左図より以下の式を近似する

$$\tau = \eta_0 \frac{\Delta u}{\delta} = \eta_a \frac{\Delta u}{d + \delta}$$

- τ : せん断力
- η_0 : 媒体の粘度
- η_a : 懸濁液の見かけ粘度
- d : 粒子の平均粒径

以上の関係を整理すると

$$\eta_r = 1 + \frac{d S_r}{2 \Phi}$$

$$\Phi = \frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}}$$

- η_r : 懸濁液の相対粘度
- S_r : 単位容積あたりの粒子の比表面積
- $S_r = \frac{S_0 \rho_s}{W}$

Fig.3-4 森、乙竹の粘度式の導出過程

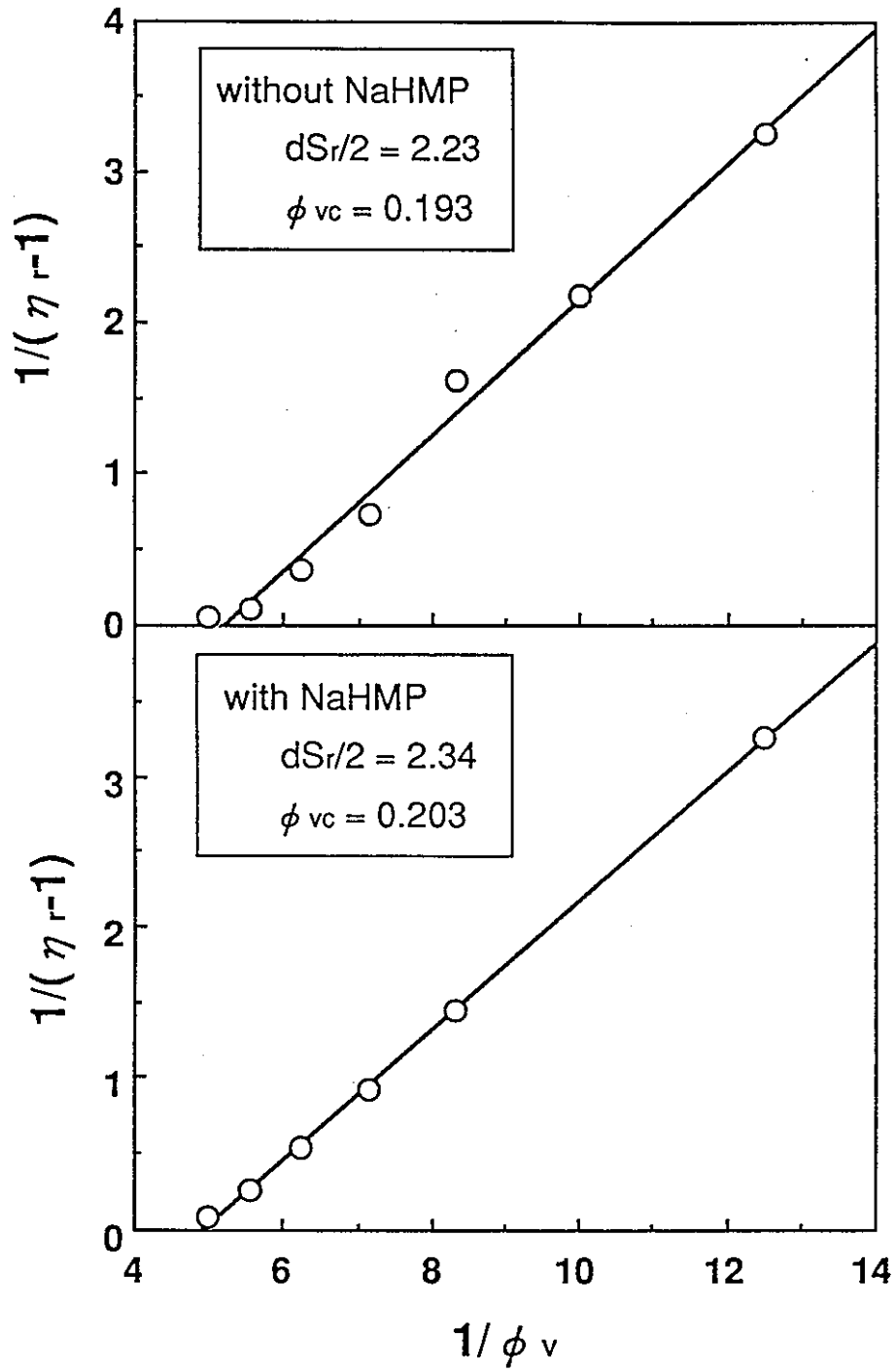


Fig.3-5 Moスラリーにおける比粘度 $1/(\eta_{r-1})$ と
 粉末の容積分率 ϕ_v の関係

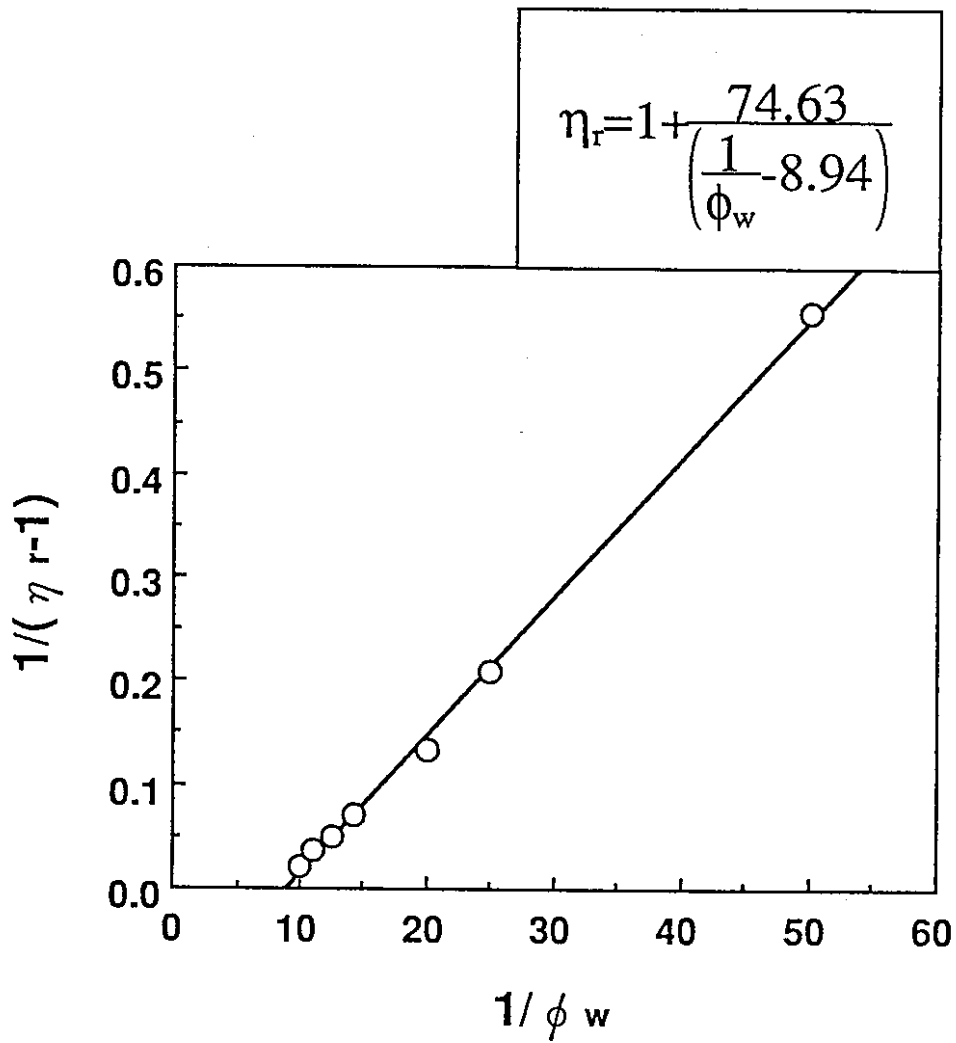


Fig.3-6 PVA水溶液における比粘度とPVAの重量分率 ϕ_w の関係と直線近似により決定した粘度式

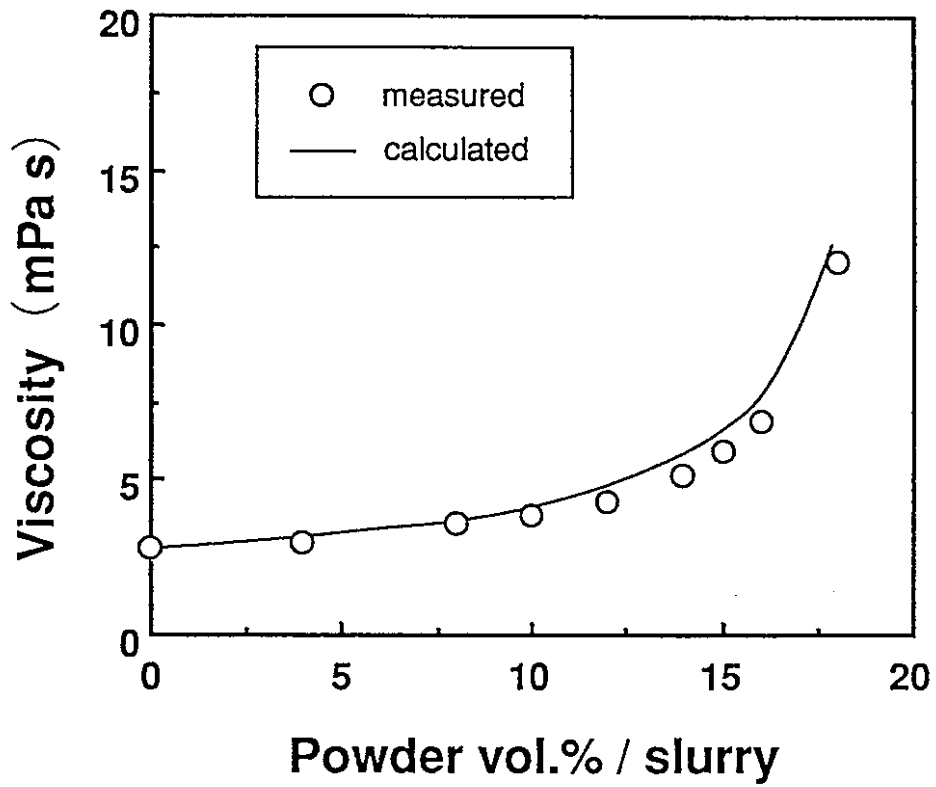


Fig.3-7 Moスラリー (NaHMP、PVA2wt.%添加) の
粘度と粘度式による計算結果の比較

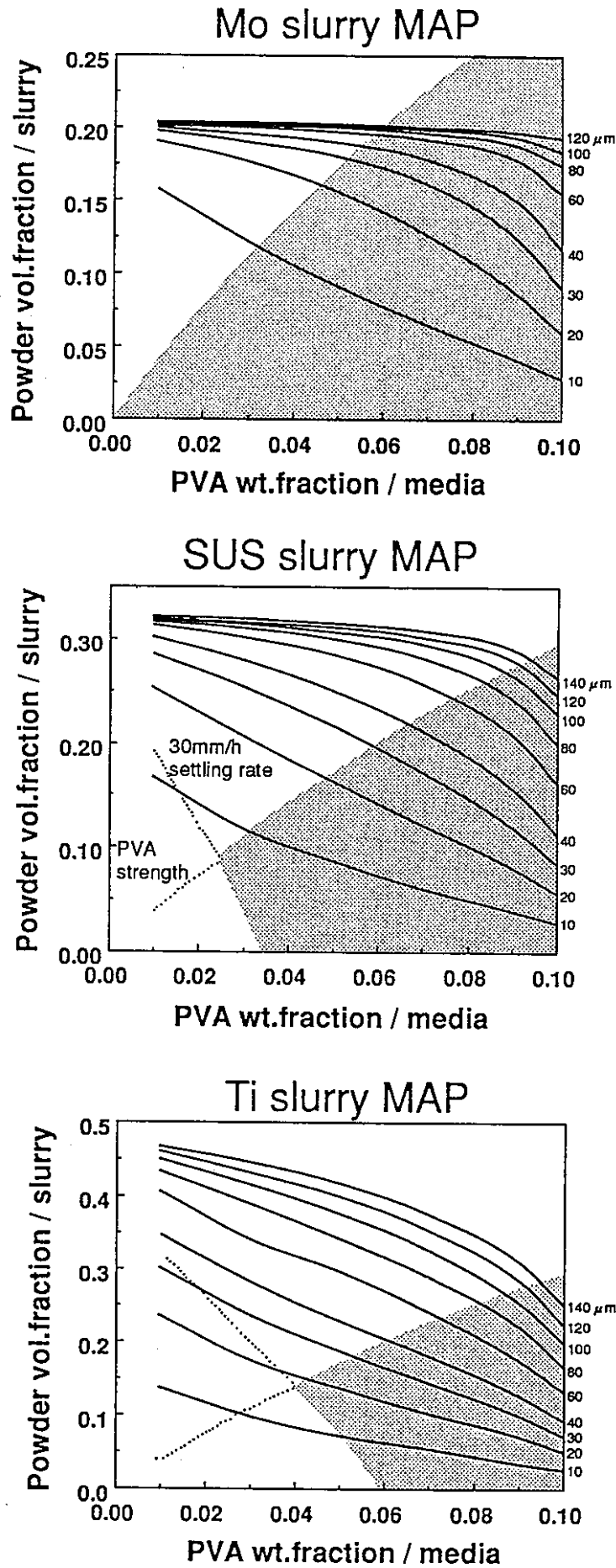


Fig.3-8 Mo、SUS、Tiスラリーの膜厚予測MAP

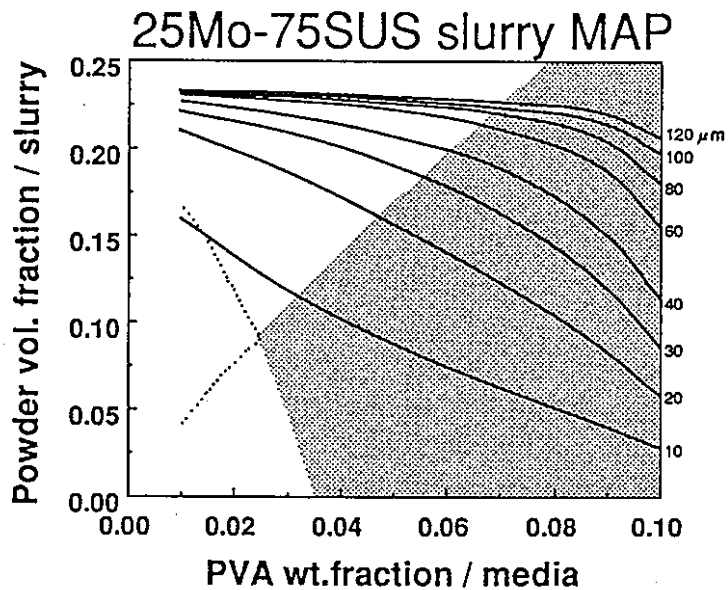
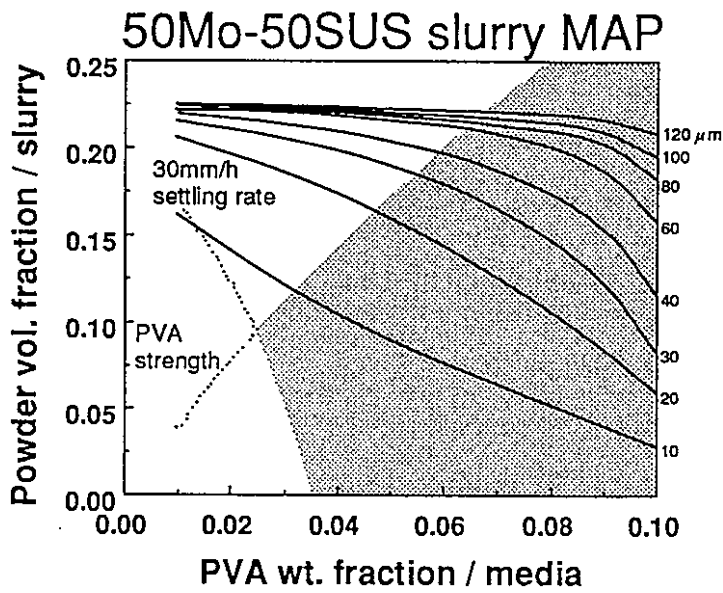
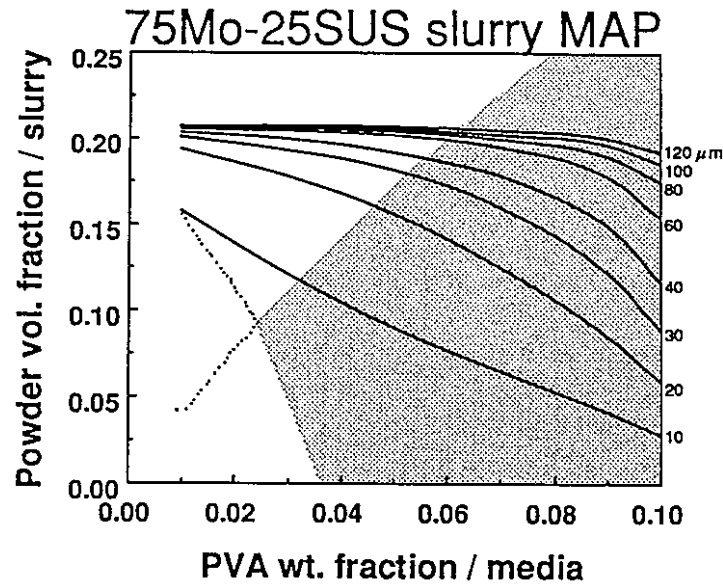


Fig.3-9 SUS/Mo系スラリーの膜厚予測MAP

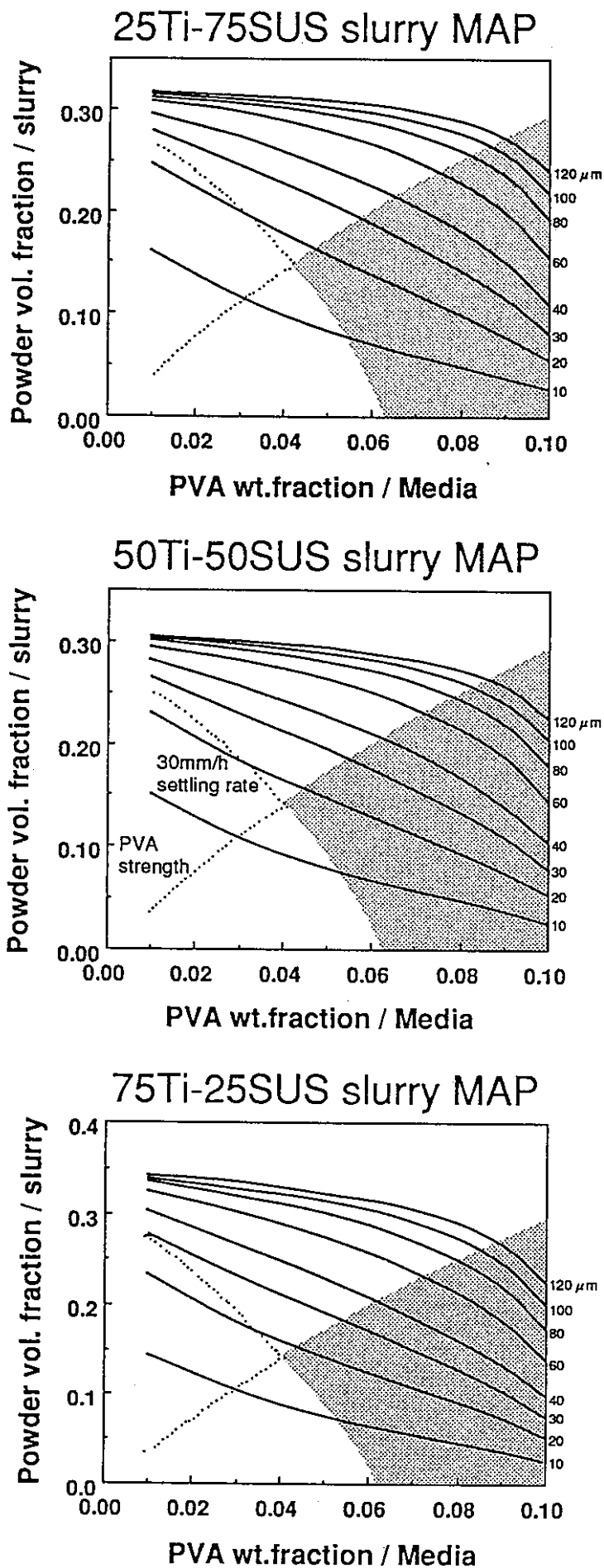


Fig.3-10 Ti/SUS系スラリーの膜厚予測MAP

$$V_s = \frac{A}{\eta} \text{ における定数 } A \text{ の決定}$$

	Mo	Mo/SUS	SUS	SUS/Ti	Ti
A	90.52	132.0	119.5	355.3	355.3

※ ただし、Mo/SUSの値はSUSスラリーにNaHMPを添加して得た値

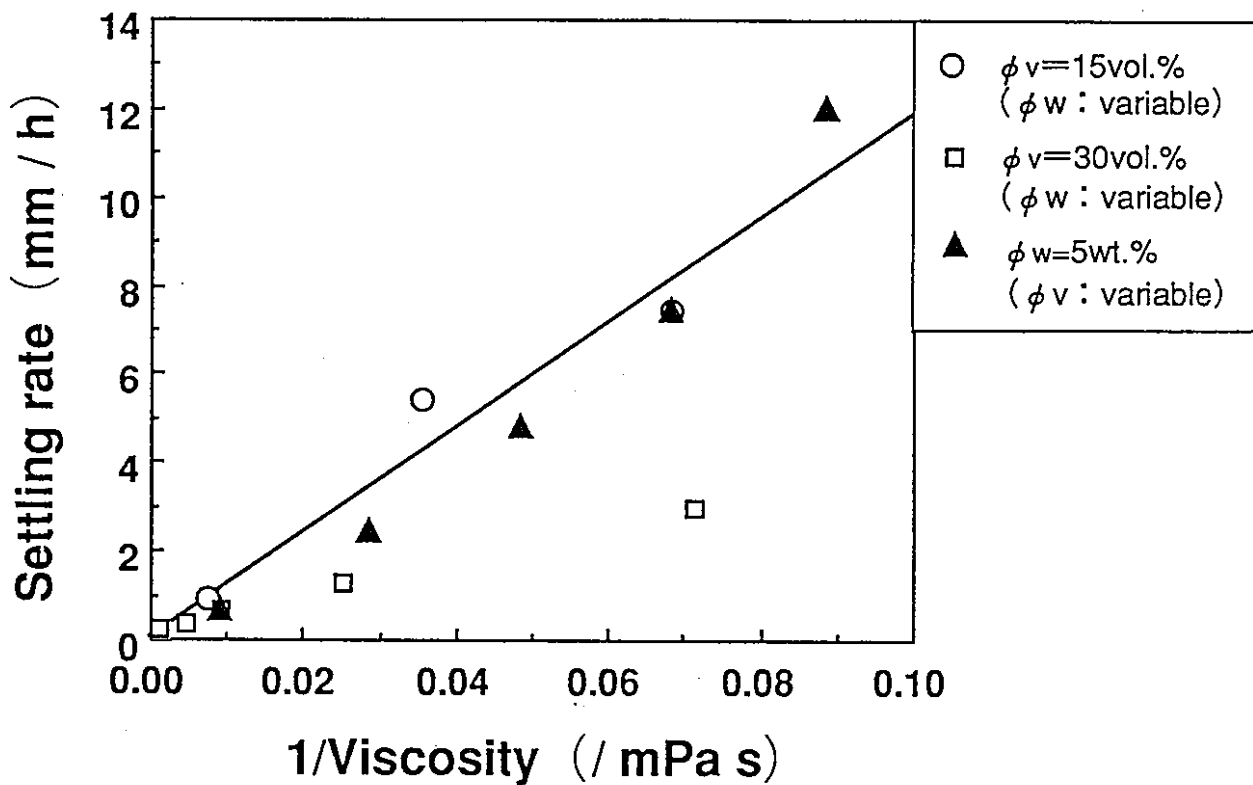


Fig.3-11 PAANaを添加したSUSスラリーの沈降速度と粘度式により算出した粘度との関係

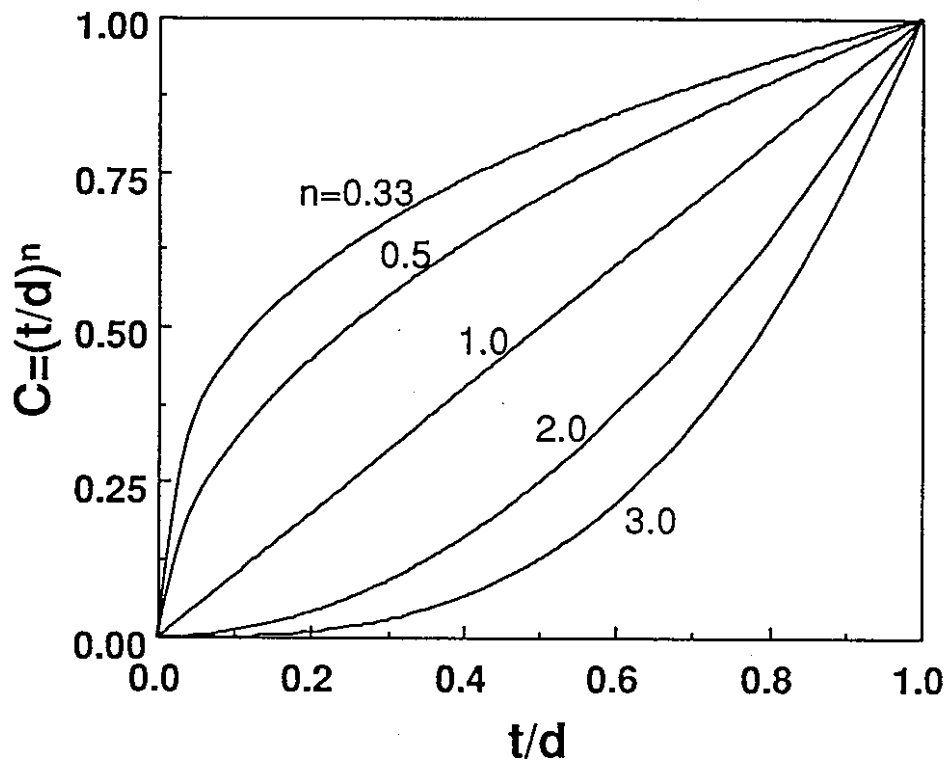


Fig.4-1 n の各値における組成分布曲線

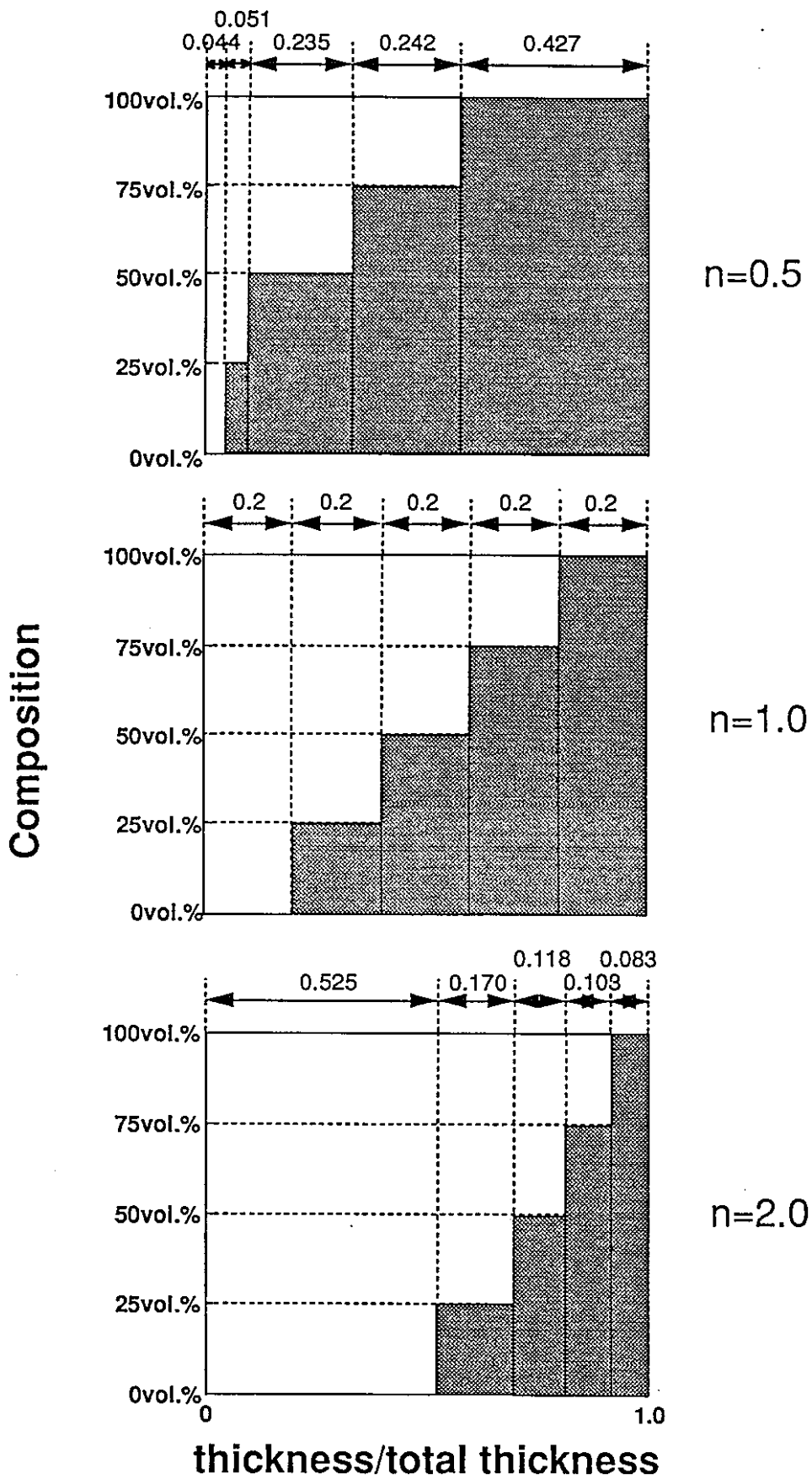


Fig.4-2 組成分布形状 n=0.5、1.0、2.0、
組成分割数5における各組成層の膜厚割合

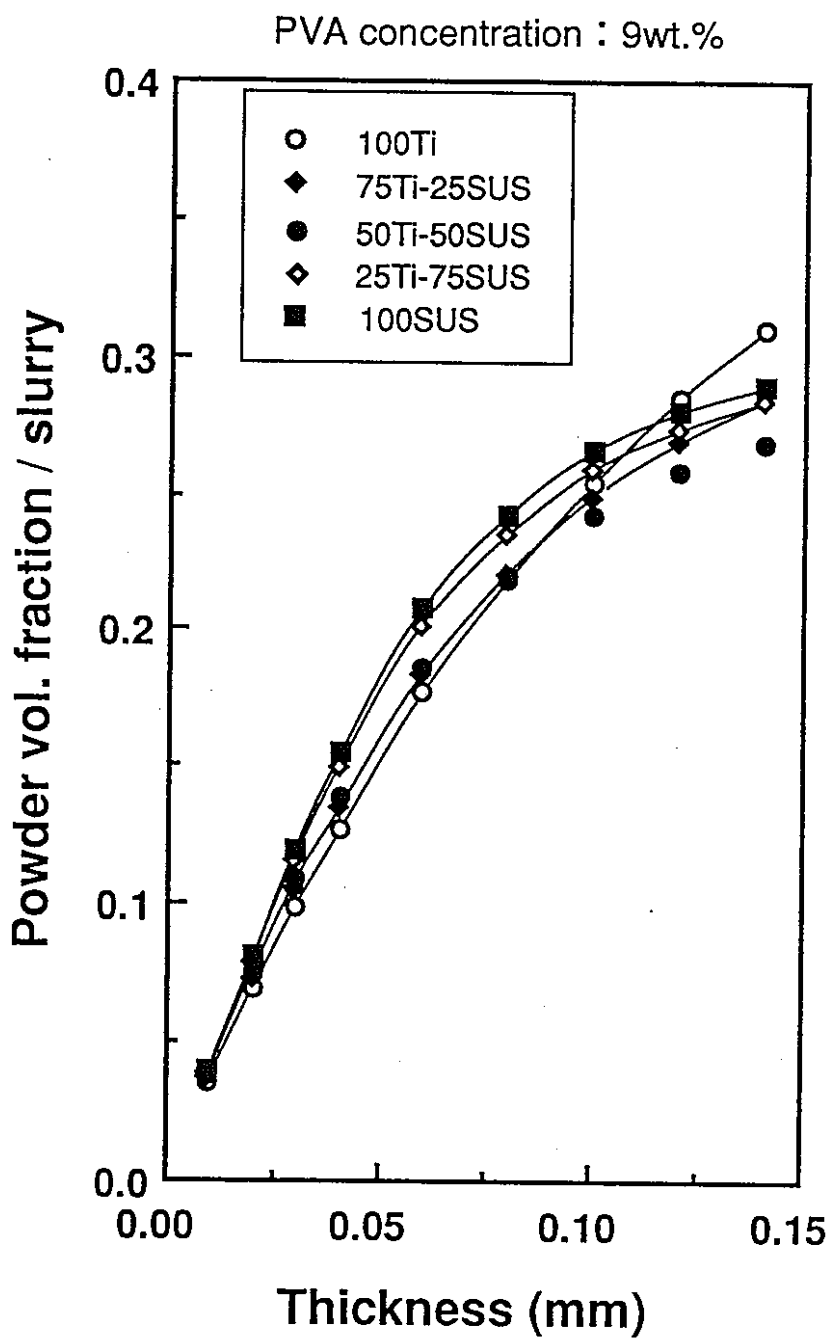


Fig.4-3 Ti/SUS系組成のスラリーにおける
膜厚 と粉末濃度の関係

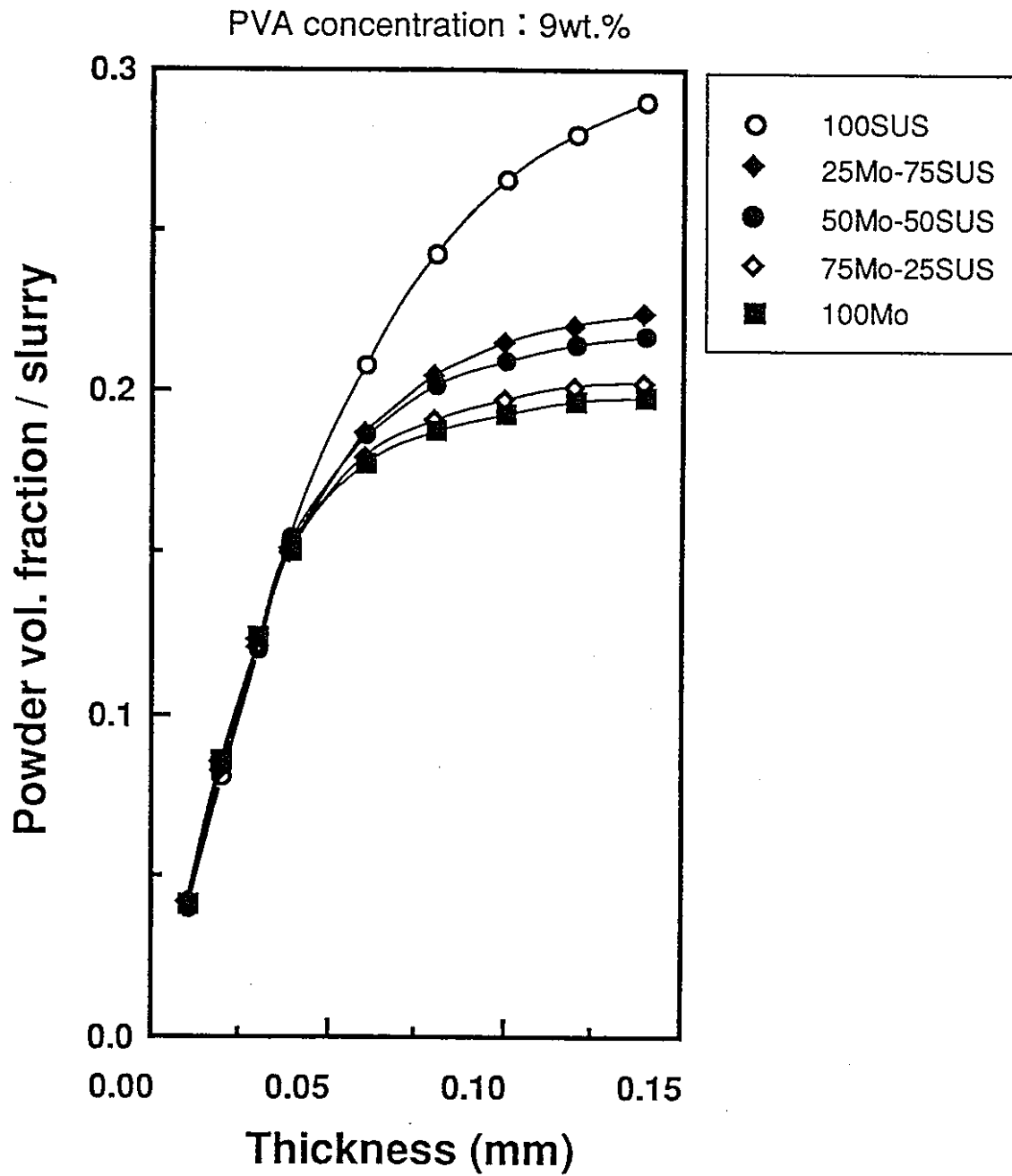


Fig.4-4 SUS/Mo系組成のスラリーにおける
膜厚と粉末濃度の関係

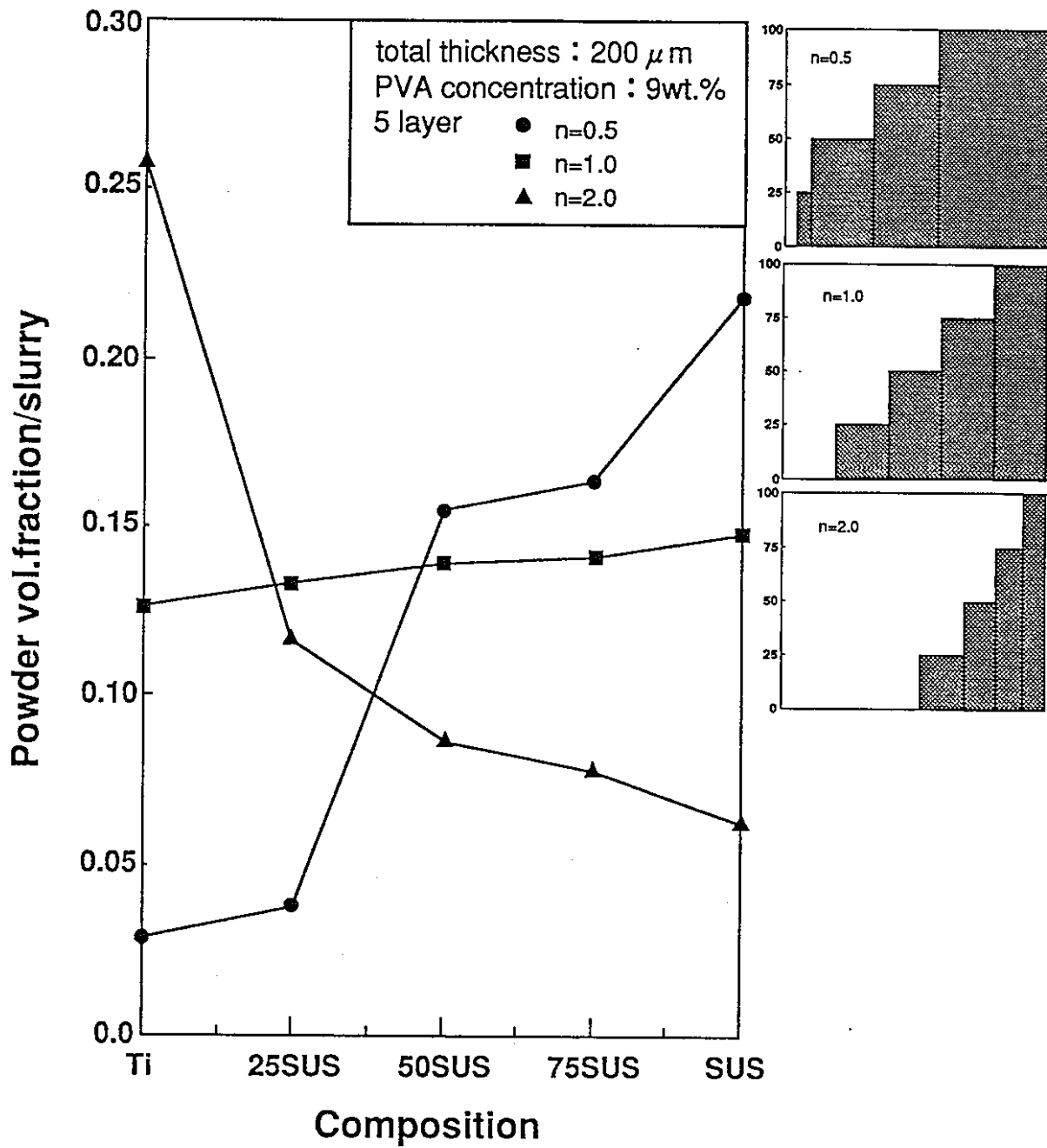


Fig.4-5 Ti/SUS系傾斜層の組成分布形状と
各組成スラリーの粉末濃度
(全膜厚：200 μ m、PVA：9wt.%/Media)

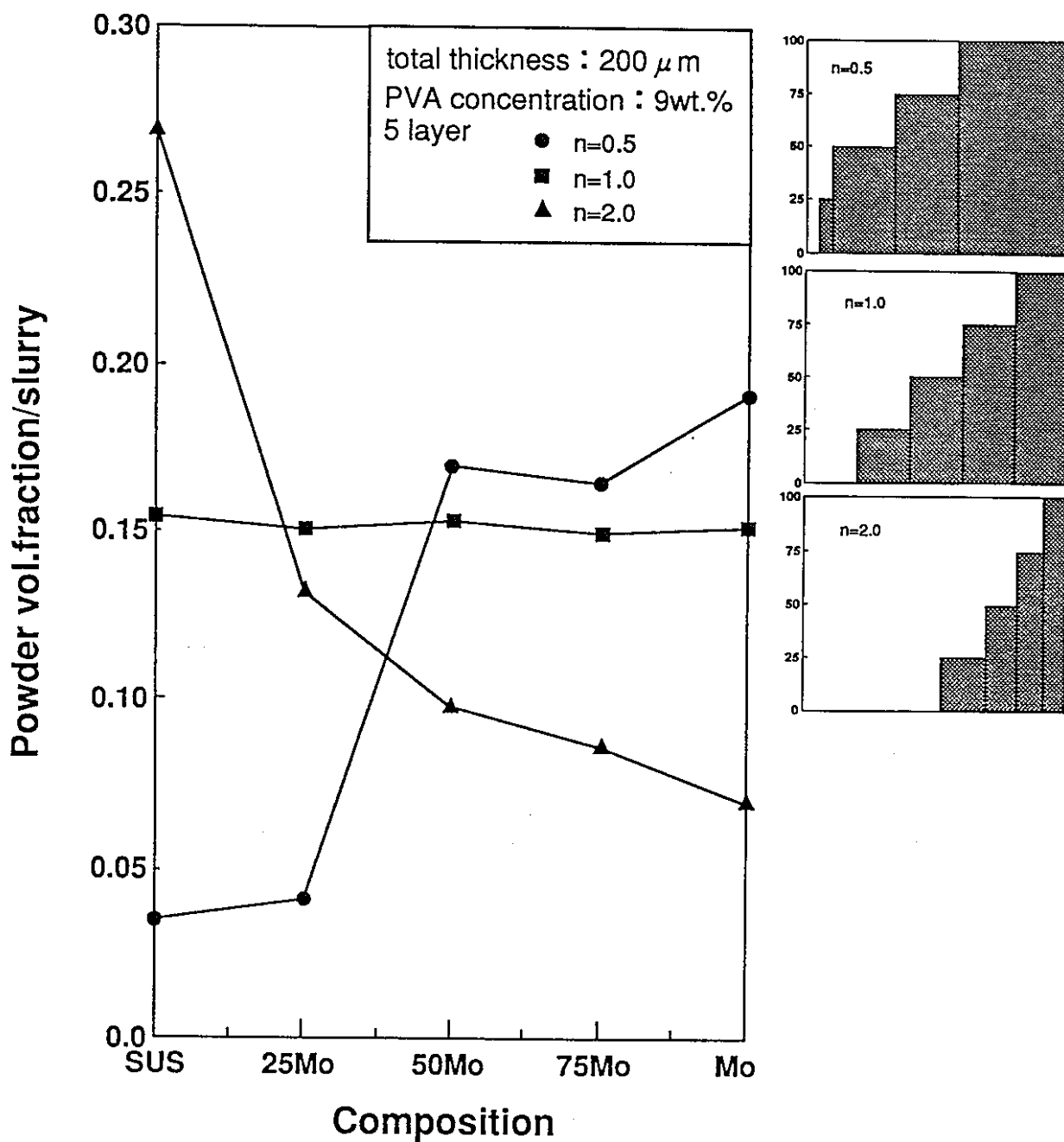


Fig.4-6 SUS/Mo系傾斜層の組成分布形状と
各組成スラリーの粉末濃度
(全膜厚：200 μ m、PVA：9wt.%/Media)

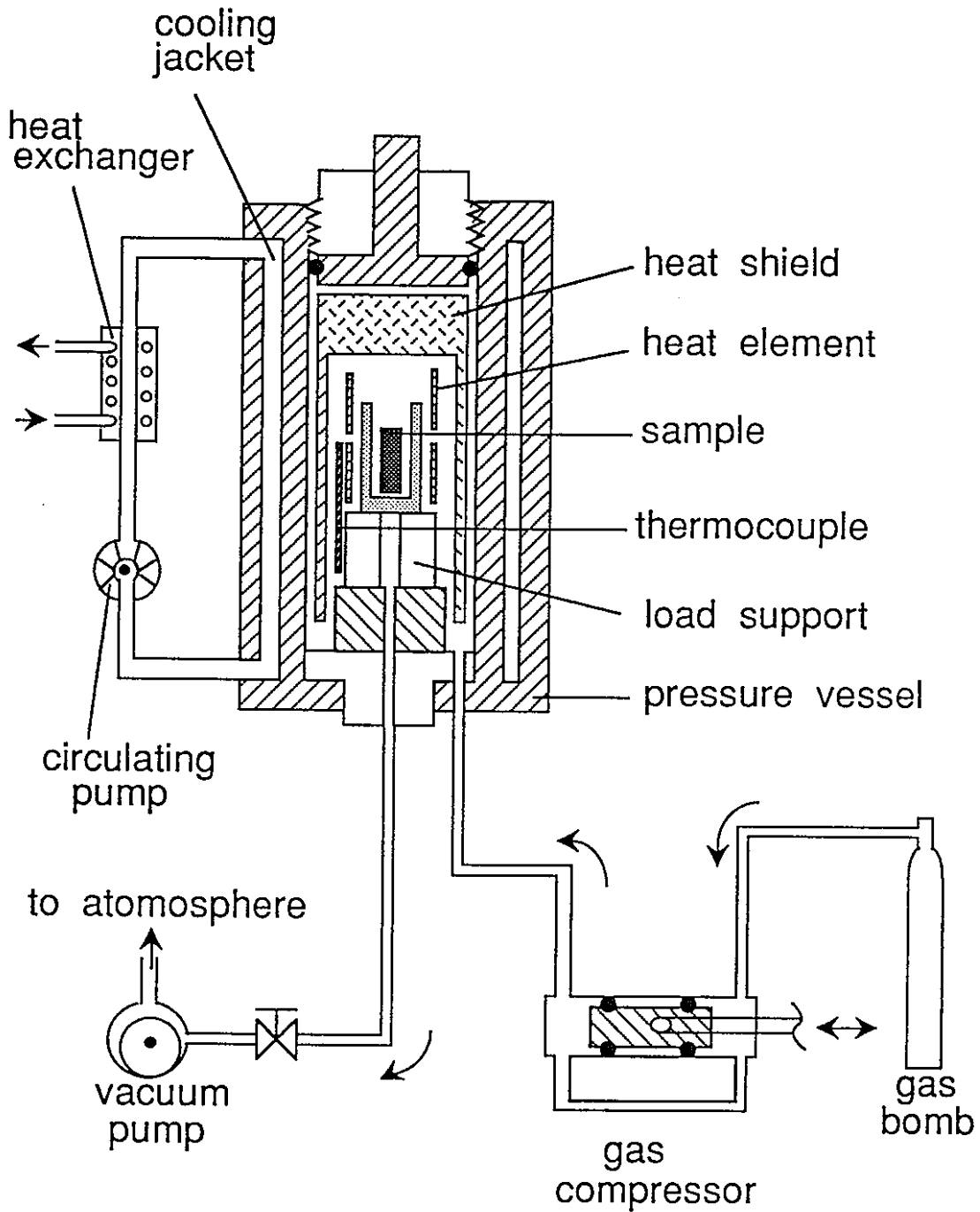


Fig.4-7 HIP装置の模式図

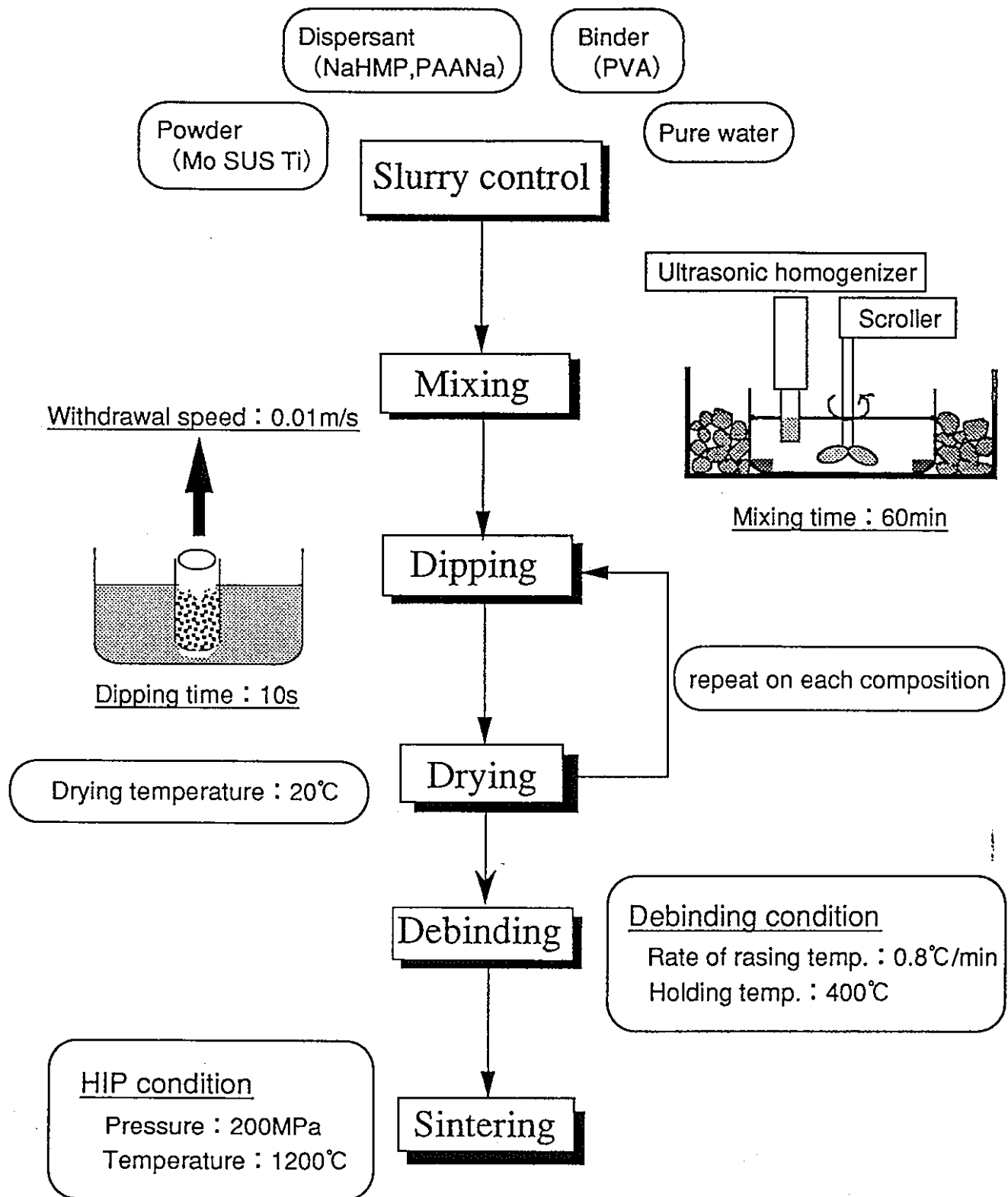


Fig.4-8 スラリーテクノロジーによる
試料作製のプロセス

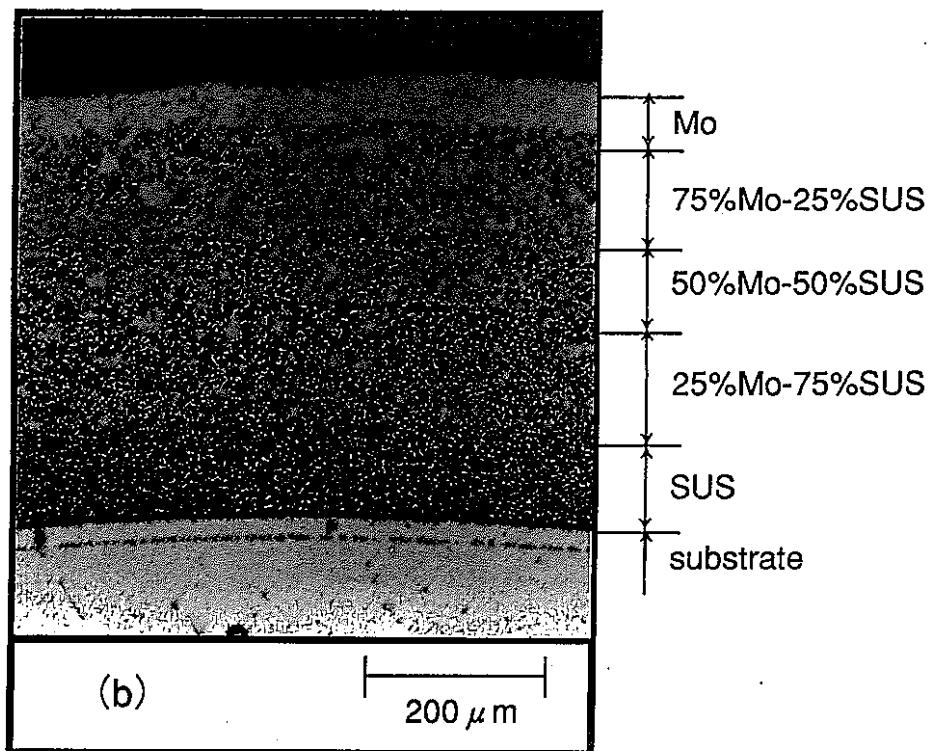
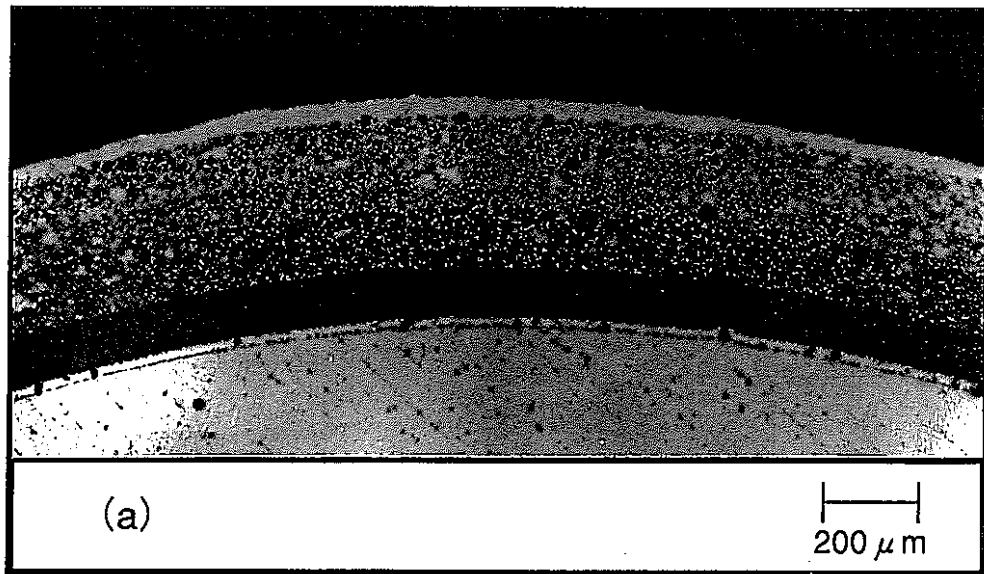


Fig.4-9 SUS/Mo系傾斜層（基板：Mo）の断面組織写真
（設計⇒全膜厚：150 μ m、組成分布形状 $n=1$ ）

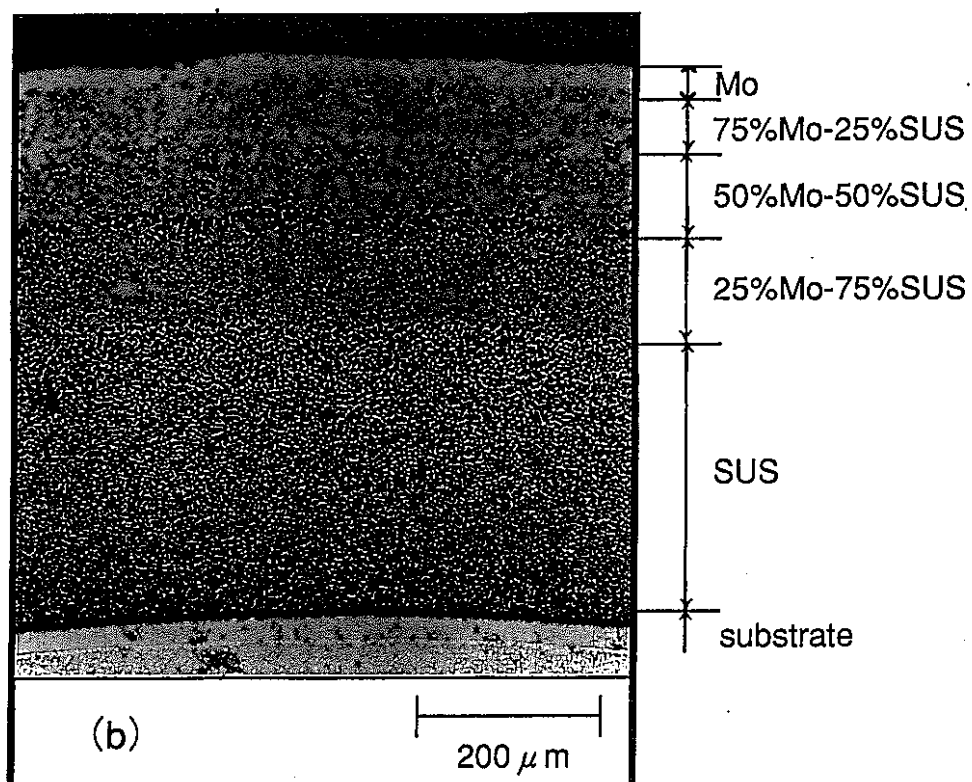
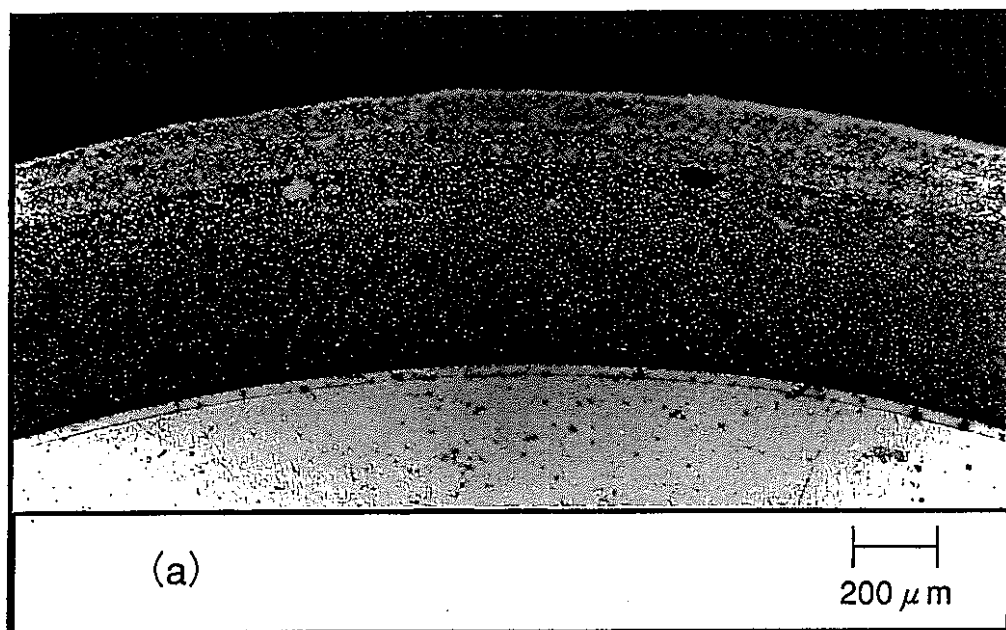


Fig.4-10 SUS/Mo系傾斜層（基板：Mo）の断面組織写真
（設計⇒全膜厚：200 μm 、組成分布形状 $n=2$ ）

Composition	Calculated		Measured	
	Thickness (μm)	(%)	Thickness (μm)	(%)
SUS	30	20	74.7	19.2
25Mo-75SUS	30	20	79.7	20.4
50Mo-50SUS	30	20	74.6	19.1
75Mo-25SUS	30	20	66.7	17.1
Mo	30	20	93.5	24.0
Total	150	100	389.2	100

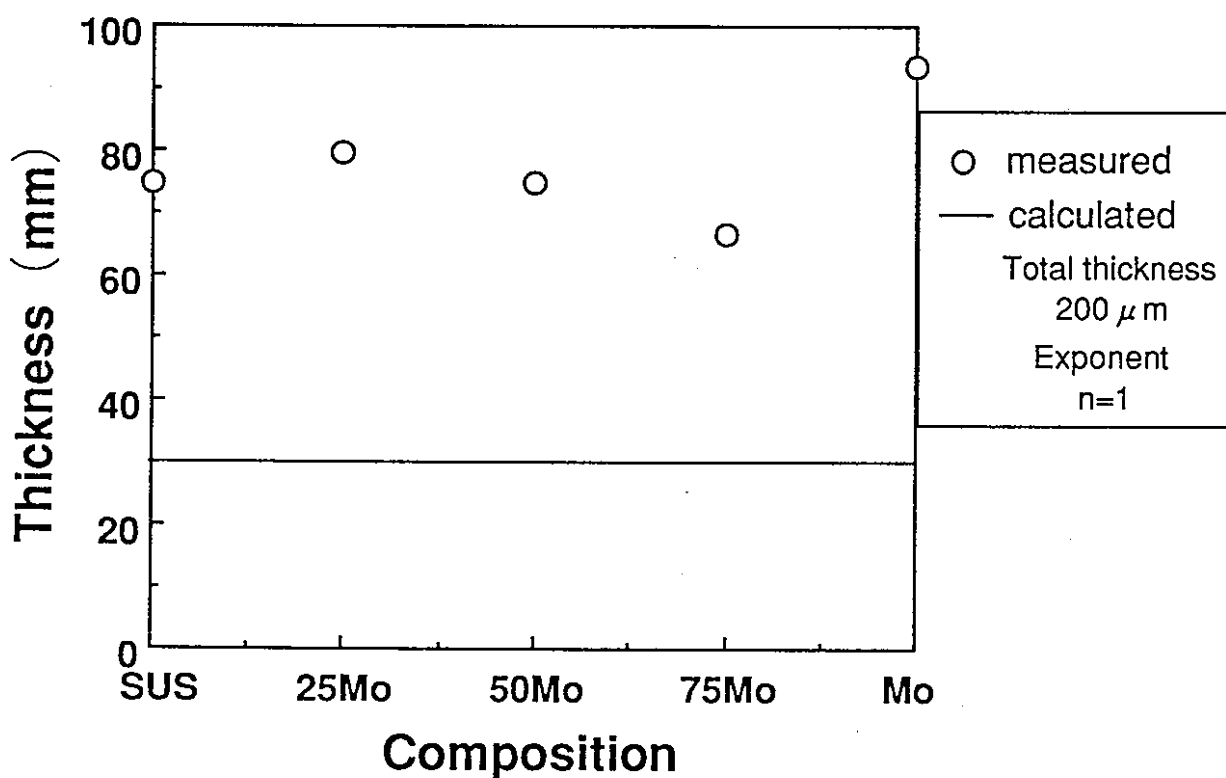


Fig.4-11 SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較 (n=1)

Composition	Calculated		Measured	
	Thickness (μm)	(%)	Thickness (μm)	(%)
SUS	105.1	52.5	249.3	51.3
25Mo-75SUS	34.0	17.0	90.9	18.7
50Mo-50SUS	23.6	11.8	66.8	13.8
75Mo-25SUS	20.6	10.3	52.0	10.7
Mo	16.7	8.3	26.5	5.5
Total	200	100	485.5	100

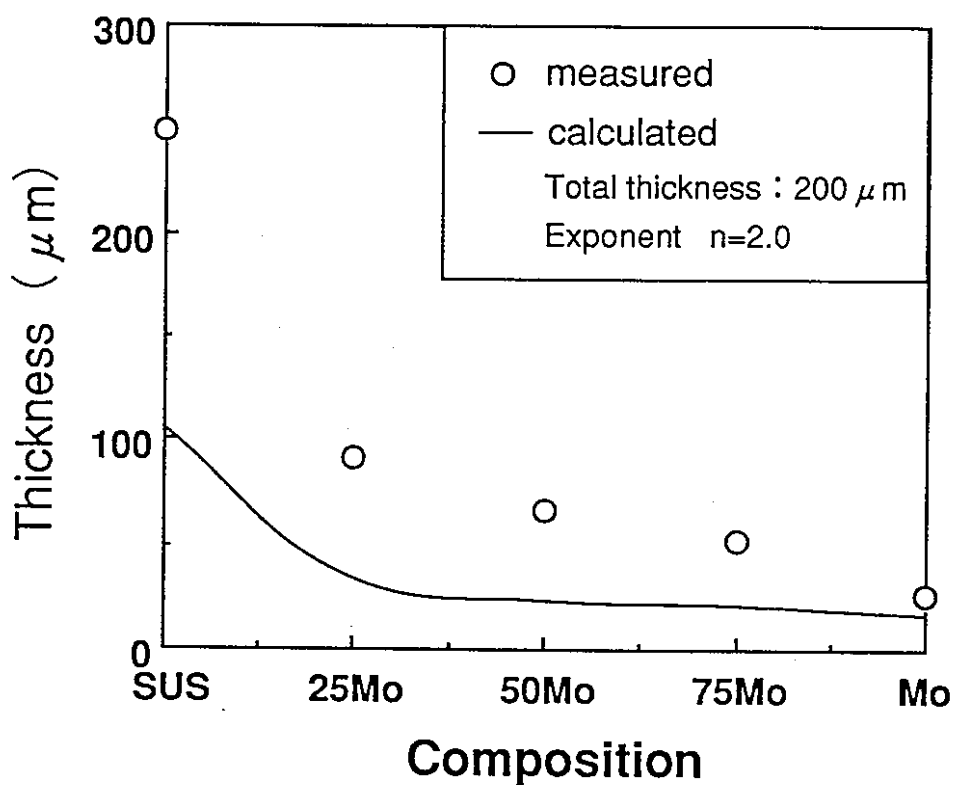


Fig.4-12 SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較 (n=2)

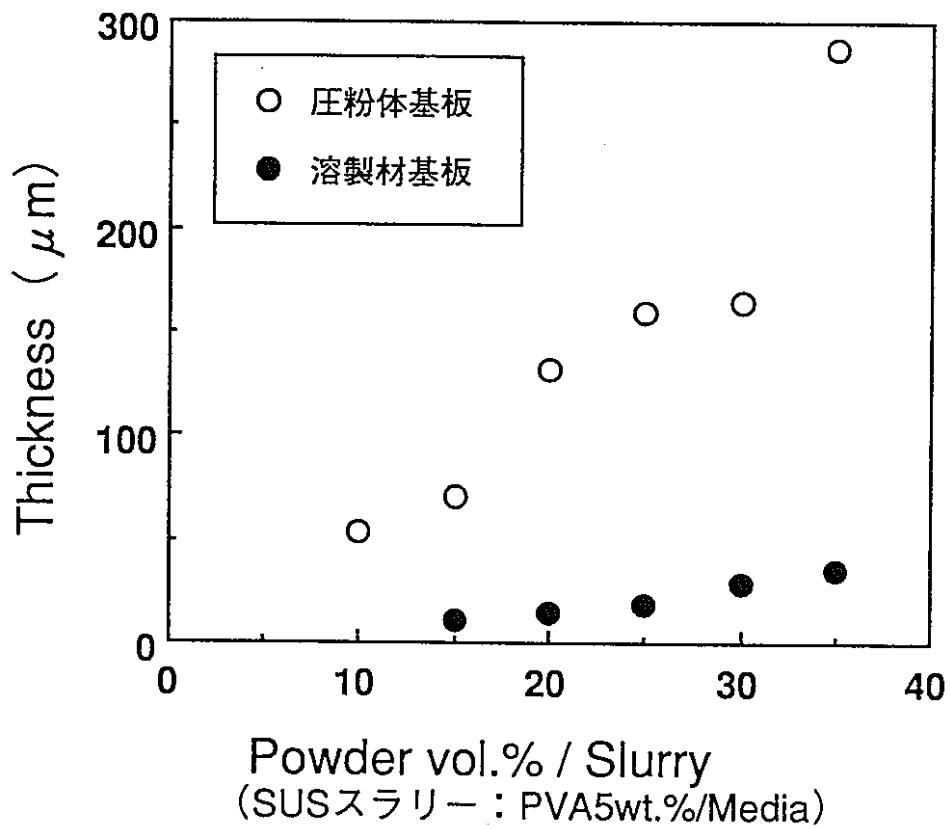
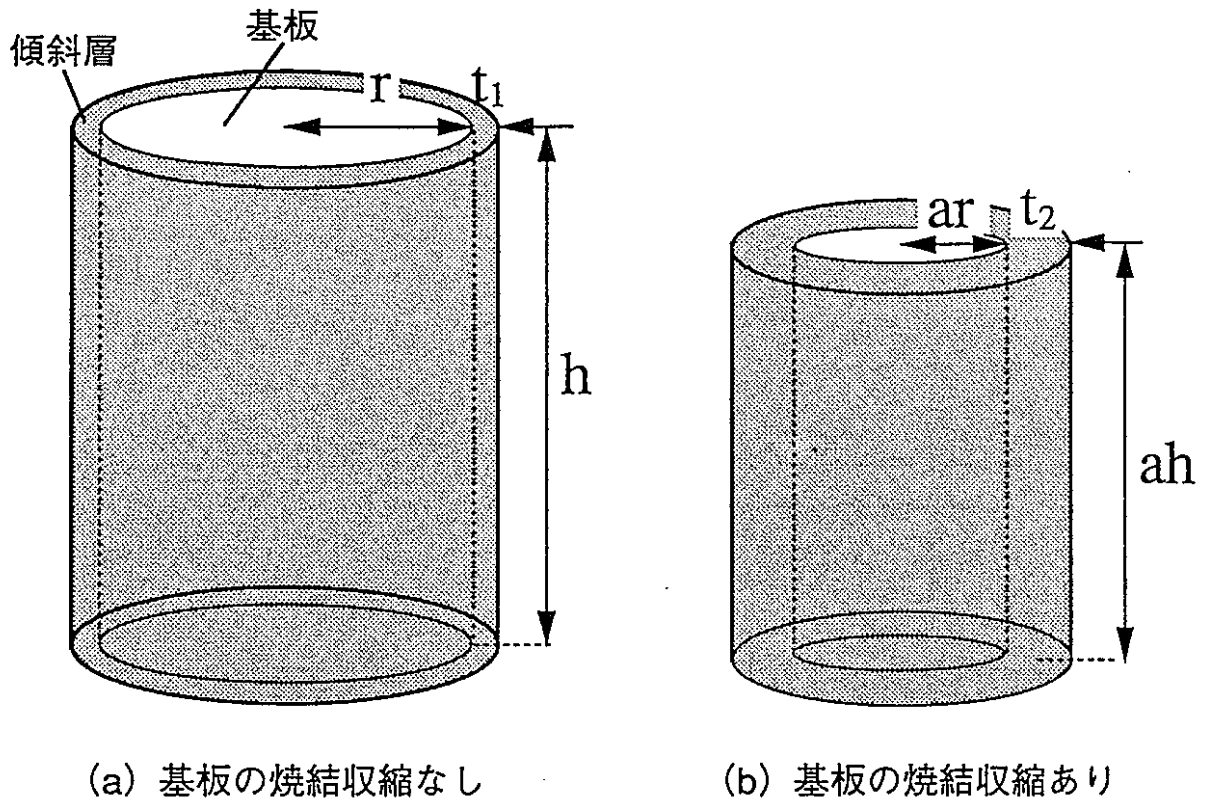


Fig.4-13 基板の材質と付着する膜厚との関係



焼結により基板が一次元方向にa倍の等方収縮をすると考えたとき、基板の焼結収縮に関わらず、焼結後の傾斜層の体積は一定だから

$$\pi h(t_1+r)^2 - \pi h r^2 = \pi a h(t_2+ar)^2 - \pi a h(ar)^2$$

これを整理して

$$t_1^2 + 2t_1r = at_2^2 + 2a^2t_2r$$

傾斜層の膜厚は基板の半径と比べて十分小さい

$$r \gg t_1, t_2 \longrightarrow t_1^2, t_2^2 \approx 0$$

以下、整理すると

$$t_1r = t_2a^2r$$

$$\boxed{\frac{t_2}{t_1} = \frac{r}{a^2r} = \frac{1}{a^2}}$$

Fig.4-14 基板の焼結収縮による膜厚の変化モデル

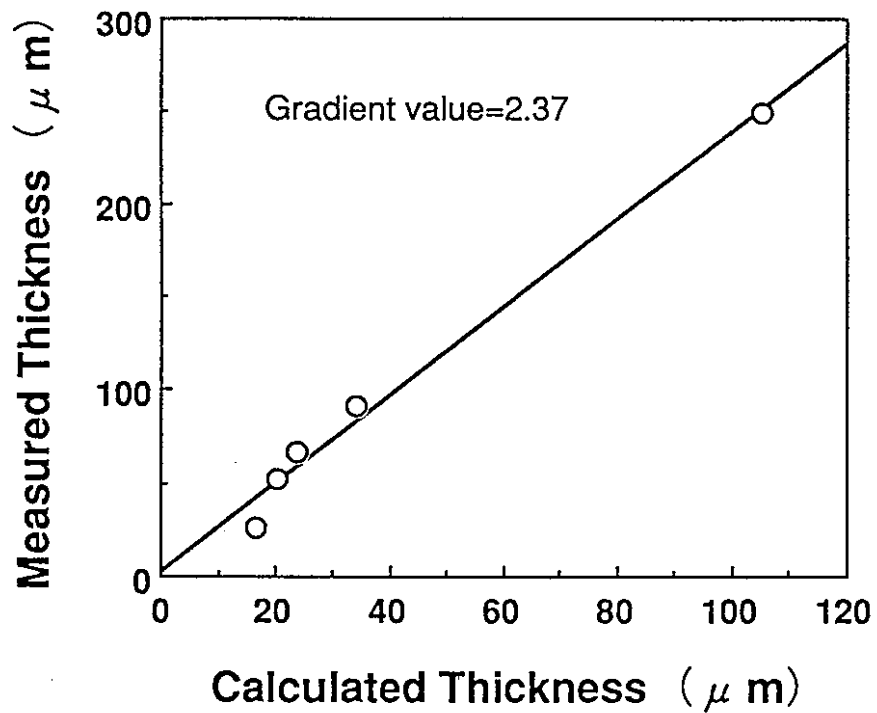


Fig.4-15 SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の関係 (全膜厚: $200\ \mu\text{m}$ 、組成分布形状 $n=2$)

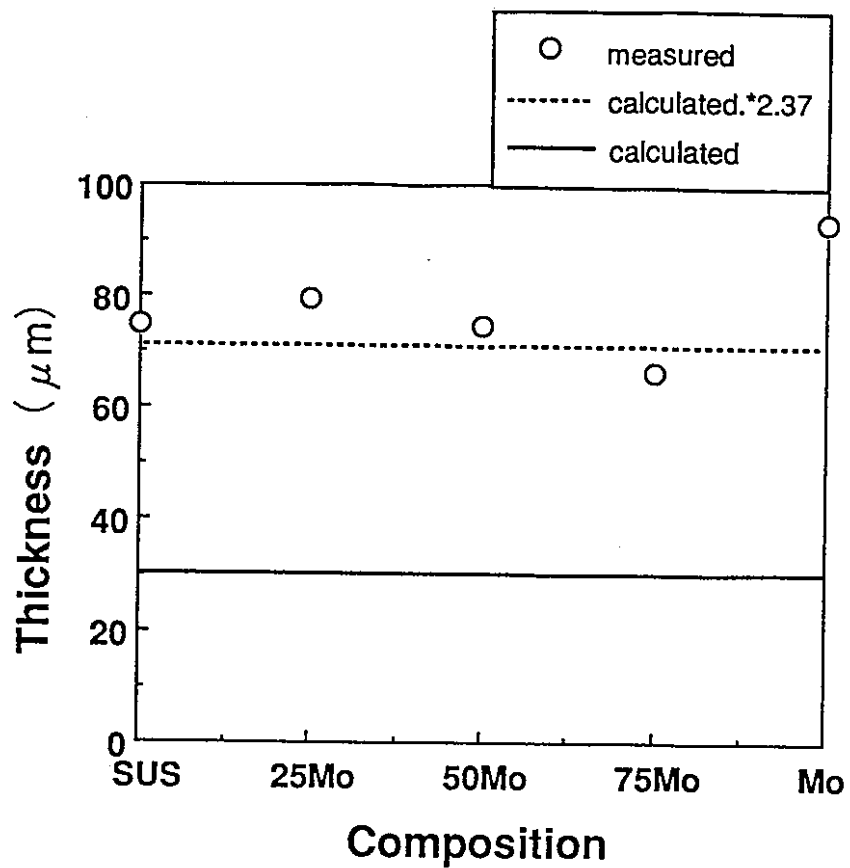


Fig.4-16 SUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と
計算値および補正した計算値の比較
(全膜厚：150 μm、組成分布形状n=1)