PNC TJ9601 98—004

公開資料

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

—ディップコーティングにおける膜厚制御—

（動力炉・核燃料開発事業団　研究委託内容報告書）

1997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下さい。
〒311－1393　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-chō, 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) 1998

Ⓐ

公　開　資　料
PNC TJ9601 98-004
1 9 9 7 年 3 月

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
ーディップコーティングにおける膜厚制御ー

渡辺　龍三＊

要　旨

高速増殖炉の燃料被覆管の長寿命化を目指して、ステンレス管の内面にTi、外面にMoを配置させた傾斜機能ステンレス鋼円管の作製プロセスの確立を本研究の目的としている。燃料被覆管の形状・寸法および傾斜層の制御厚等の要件から、形状付与の自由度が高く微細な組成制御が可能なスラリーディップ技術を採用し、そのプロセス条件を研究してきた。これまで、傾斜層の設計指針、スラリーの調製条件およびディップコート層の組織制御条件などを明らかにしている。本報告では主として、スラリーディプ法におけるディップコート層厚制御条件を検討した結果について述べる。ディップコートにより形成される膜厚は主としてスラリー粘度に依存するが、粉体分散性（形成組織の均一性を支配）およびスラリーの安定性からみて適正粘度が存在する。Ti 粉、Mo粉、ステンレス鋼粉およびそれらの混合粉が安定分散するスラリー条件のもとに、スラリーの粘度および降伏値に依存するディップコート層厚を制御した。分散剤としては、Ti粉、ステンレス鋼粉およびそれらの混合粉に対してはポリアクリル酸ナトリウム、Mo粉およびMo／ステンレス鋼混合粉に対してはヘキサメタリン酸ナトリウムが適しており、また、いずれの場合も結合材のポリビニルアルコール（PVA）がスラリー粘度調整に有効である。低粘度（～10 mPa s）スラリーについては、スラリーの安定性と形成膜の健全性の観点から、スラリー中の粉末濃度とPVA添加量のなす平面において適正な条件が規定される。適正スラリー条件下での最終膜厚は最大～200μmである。一方、スラリー粘度が比較的大きい（数100mPa s）場合は、スラリーの安定性は良好であり、降伏値の制御も容易である。この場合には、分散性の良好な条件のもとに数10～数100μmの単位で傾斜層を形成することができる。なお、最終的な膜厚は、乾燥および焼結およびHIP処理などで決まるが、おおむね物質収支および緻密化率により算出される。

＊　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内容結果である。
契約番号：080D0219
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

PNC TJ9601 98-004
March, 1997

Fabrication of Tubed Functionally Graded Material by Slurry Dipping Process - Thickness control of Dip-coated layer -

Ryuzo Watanabe *

Summary

In order to obtain long life fuel cladding tubes for the fast breeder reactor, the concept of functionally graded material was applied for the material combination of Molybdenum/stainless steel/ Titanium, in which Titanium and Molybdenum were placed at the inner and outer sides, respectively. Slurry dipping method was employed because of its capability of shape forming and microstructural control. We have hitherto reported the design criteria for the graded layers, preparation of the slurry, and microstructural control of the dip-coated layers. In the present report, the thickness control of the dip-coated layer is described in detail. The thickness of the dip-coated layer depends primarily on the viscosity of the slurry. Nevertheless, for the stable dispersion of the powder in the slurry, which dominates the microstructural homogeneity, an optimum viscosity value is present for the individual slurries. With stable slurries of Ti, Mo, stainless steel powders and their mixtures, the thicknesses of dip-coated layers were controlled in dependence of their viscosities and yield values. For Ti and stainless steel powders and their mixture a PAANa was used as a dispersing agent. A NaHMP was found to be effective for the dispersion of Mo powder and Mo/stainless steel powder mixture. For all slurries tested in the present investigation PVA addition was helpful for the viscosity control. Dip-coating maps have been drawn for the stabilization of the slurries and for the formation of films with a sufficient strength for further manipulation for the slurries with low viscosity (~10 mPa s). The final film thickness for the low-viscosity slurry with the optimum condition was about 200 μm. The slurries with high viscosities of several hundreds mPa s had a good stability and the yield value was easy to be controlled. The film thickness was able to be adjusted in the size range between several tens and several hundreds μm. The final thickness of the graded layer was determined on the basis of the material balance involved and densification ratio attained by drying, sintering and HIP treatment processes.

---

*Department of Materials Processing, Tohoku University

Work performed at Tohoku University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
Contract number: 080D0219
PNC Liaison: Oarai Engineering Center, Frontier Technology Section

目　次

1　緒　言 1
2　長寿命燃料被覆管の概念とプロセス設計 2
2－1　長寿命燃料被覆管への傾斜機能材料の適用 2
2－2　長寿命燃料被覆管の概念設計 2
2－3　スラリーディッププロセスの適用とプロセス設計 3
3　スラリーのレオロジー特性の制御 4
3－1　スラリーのレオロジーについて 4
3－1－1　せん断速度とせん断応力の関係 4
3－1－2　スラリーの基本流動パターン 4
3－1－3　チクソトロピーとレオペキシー 6
3－2　スラリーのレオロジー特性の測定 6
3－2－1　低粘度スラリー 6
3－2－2　高粘度スラリー 7
3－2－3　高粘度スラリーの調製 8
（1）原料粉末 8
（2）溶媒 8
（3）分散剤 8
（4）結合剤 9
（5）スラリー調製手順 9
3－2－4　スラリーのレオロジー測定 9
3－2－5　単相スラリーについての測定結果 10
（1）最適分散量の決定 10
（2）分散剤と結合剤の複合添加の効果 11
（3）流動曲線 12
（4）せん断速度と粘度の関係 13
（5）粘度の経時変化 13
3－2－6　混合スラリーについての測定結果 14
（1）組成比と最適分散剤量の関係 14
（2）組成比と粘度の関係 14

（３）組成比と流動特性の関係……１５
３－２－７　小　括……１６
４　スラリーディップ法における膜厚制御……１７
４－１　膜厚制御理論……１７
４－２　単相膜の作製とその制御……１８
４－２－１　実　験……１８
（１）実験手順……１８
（２）膜厚の制御方法……１９
(a) 降伏値の測定……１９
(b) 見かけ粘度と引き上げ速度の対応……２０
(c) 引き上げ速度の決定……２０
(d) 結合剤量の検討……２１
４－２－２　HAp単相膜……２１
（１）HApスラリーの流動特性……２１
（２）HAp単相膜の膜厚制御……２２
(a) 大気中焼結……２２
(b) HIP焼結……２３
４－２－３　複合材料単相膜……２３
（１）複合スラリーの流動特性……２３
（２）複合材料単相膜の膜厚制御……２４
４－２－４　膜厚制御条件についての考察……２５
４－３　傾斜機能膜の形成……２５
４－３－１　２層膜の作製……２５
４－３－２　傾斜組成制御膜の作製……２６
４－４　小　括……２６
５　総　括……２８
６　今後の課題……２９
謝　辞……３０
参考文献……３１

図表一覧

Table 1　回転粘度計の仕様
Table 2　HAp単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値（大気中焼結）
Table 3　HAp単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値（HIP焼結）
Table 4　複合スラリー単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値（HIP焼結）
Fig. 1　長寿命化のための傾斜機能化を取り入れた燃料被覆管概念図
Fig. 2　スラリーディッピングプロセスの概念図
Fig. 3　せん断速度とせん断応力の説明図
Fig. 4　スラリーの基本的流動パターン
Fig. 5　構造破壊の発現機構
Fig. 6　チクソトロピーとレオペキシー
Fig. 7　供試粉のSEM写真 (a) HAp粉、(b)PSZ粉
Fig. 8　スラリーの調製と流動特性測定のフローチャート
Fig. 9　HApスラリーとPSZスラリーの分散剤量と粘度の関係
Fig. 10　分散剤の吸着モデル図
Fig. 11　分散剤と結合剤を複合添加したときのHApスラリーとPSZスラリーの分散剤量と粘度の関係
Fig. 12　HApスラリーとPSZスラリーの流動曲線
Fig. 13　分散剤によるHApスラリーとPSZスラリーの流動曲線の変化
Fig. 14　PSZスラリーの結合剤添加による流動曲線の変化
Fig. 15　HApスラリーとPSZスラリーのせん断速度と粘度の関係
Fig. 16　HApスラリーとPSZスラリーの粘度の経年変化
Fig. 17　混合粉スラリーの分散剤量と粘度の関係
Fig. 18　PSZスラリー体積分率と最適分散剤量の関係
Fig. 19　分散剤最適量を添加したときのPSZ体積分率と粘度の関係
Fig. 20　各種混合スラリーの流動曲線
Fig. 21　PSZを20vol%含むスラリーのせん断速度と粘度の関係
Fig. 22　PSZ体積分率とヒステレシスループ面積の関係
Fig. 23　基材引き上げ時の膜厚形成の模式図
Fig. 24　単相膜形成のための実験手順

Fig. 25 ディッピング模式図
Fig. 26 膜厚制御の考え方
Fig. 27 HApディップスラリーの粒子充填率による粘度および降伏値の変化
Fig. 28 大気中焼結におけるHApの粒子充填率と単相膜厚の関係
Fig. 29 大気中焼結したHAp単相膜のSEM写真（スラリーの粒子充填率：22vol%）
Fig. 30 HIP焼結におけるHApスラリーと単相膜厚の関係
Fig. 31 HIP焼結したHAp単相膜のSEM写真（スラリーの粒子充填率：22vol%）
Fig. 32 混合スラリーのPSZ体積率に対する粘度および降伏値の変化
Fig. 33 HIP焼結におけるPSZ体積分率と複合スラリーの単相膜厚の関係
Fig. 34 HIP焼結したHAp-40vol%PSZ単相膜のSEM写真
Fig. 35 HIP焼結したHAp-80vol%PSZ単相膜のSEM写真
Fig. 36 HIP焼結した２層傾斜層のSEM写真

1　緒　言

粉体が十分な量の液体中に均一に浮遊しかつ適度の粘性を有する固液混合物すなわち「スラリー」による粉体成形は、スラリーの調製あるいは脱脂等の工程が加わるものの、一般には粉体混合および粉体充てんの均一性に優れ、形状付与の自由度も大きいなどの利点がある。乾式では成形性の悪い微粉あるいは粗粉と微粉の混合粉、さらには混合の均一性がとくに要求される金属セラミックス混合粉のニアネットシェイプ成形に対してもその適用の可能性がある。著者らはこれまで高速増殖炉燃料被覆管への応用を目指し、Ti/ステンレス鋼／Mo系管状傾斜機能材料のスラリー成形の研究に取り組んできたが、再現性がありかつ制御性に優れた膜形成プロセス条件を確定するには至らなかった。そこで、本年度の研究においては、前年度までに研究した比較的低粘度のスラリーによる膜厚制御条件を再検討し、さらに、スラリーのレオロジー特性をさらに活かした膜厚制御手法を求めてより粘度の高いスラリー域での条件策定を行った。

なお、粘度の高いスラリーによる膜厚制御条件を検討する実験試料系として、取扱い易さとレオロジー的にほぼ同等の挙動を呈することを目安にして、部分安定化ジルコニア（PSZ）とハイドロキシアパタイト（HAp）の組合せを選択した。本報告書では、本系の再現性のある正確な膜厚制御条件を得るという観点から、スラリー調製、ディップコーティング条件、脱脂条件および焼結条件を総合的に検討した。

2　長寿命燃料被覆管の概念とプロセス設計

2－1　長寿命燃料被覆管への傾斜機能材料の適用

高速増殖炉は次世代型の原子炉として期待されているが、その開発を推進するために解決すべき問題の一つが燃料被覆管の長寿命化である。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、管材料が十分な高温強度をもつことなども必要である。現在はステンレス鋼SUS316の微量成分を改良した材料が用いられているが、その寿命は2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、被覆管の内外面にそれぞれの環境に応じた耐食性を付与するための異種材料のコーティングの開発が検討されてきた[(1)]。しかし、通常のコーティング技術では、異種材料間の熱膨張係数の相違による熱応力の発生の抑制、および健全な接合部の形成が困難であることから、材料組成の傾斜化が提案された[(2)]。これが熱応力緩和機能と接合機能の両者を同時に備え、しかも、材料の表裏が実環境に対応して、耐環境機能を発現するという傾斜機能材料の基本的考え方と一致しており、被覆管への傾斜機能化が有用であることを示している。

2－2　長寿命燃料被覆管の概念設計

Fig. 1に長寿命化のための傾斜機能化を取り入れた燃料被覆管模式図を示す。被覆管の外側を冷却用ナトリウムとの耐食性を考慮してMo、内側を核分裂生成物に対する耐食性によりTi層、その間の基材はステンレス鋼である。コーティング層を築く上では、Mo/SUSとTi/SUSの界面に例えば組成を25vol.%間隔でずらした傾斜層を導入し、熱応力緩和機能や接合機能の発現を見込んでいる。組成分布は十分な熱応力緩和が得られる条件から決まり、燃料被覆管の形状・寸法および傾斜層の厚さ、環境温度に依存してそれぞれ最適な分布が存在する。

２－３　スラリープロセスの採用とプロセス設計

燃料被覆管を例えば外径が５mm、内径が４mmの細長い管とすると、その内面と外表面にそれぞれ２００μm程度の傾斜層を形成する技術としては、現行技術の中ではCVDやPVDなどの気相法、あるいは粉体加工法の一種であるスラリーディップ法などが挙げられる。しかし、燃料被覆管が細長いことや内面に均一に傾斜層を形成することを考えると、気相法はプロセス温度管理が難しそうである。一方、スラリー法は室温で皮膜を形成させることができるので、粘度調整などを適切に行えば、この場合の被覆管の形成に有利である。また、皮膜形成後の焼成にも現行技術で十分に対応することができる。原料粉体を適当な溶媒中に分散材と結合材と共に分散混合し、設計した組成分布に従って基材にディップコートし、傾斜層を形成する。乾燥・脱脂、焼結した後、HIP緻密化等の適当な後処理を施して傾斜機能化管材を得る。Fig. 2 に傾斜機能化燃料被覆管作製のためのスラリーディッピングプロセスの概念図を示す。

3　スラリーのレオロジー特性の制御

3－1　スラリーのレオロジーについて

3－1－1　せん断速度とせん断応力の関係

スラリーのレオロジーは、一般に粘度測定により得られる流動曲線（せん断速度とせん断応力の関係）によって説明される。ここでFig.3に示すように、表面積A(m^2)で厚さがd(m)の物体の上面にF(N)の力が作用し、その物質の下面は静止状態で上面が速度v(m/s)で動くと仮定する。このときせん断速度D、せん断応力Sおよびニュートンの法則に基づく粘度　η は、以下に示すような関係式で定義される[3]。

$$D = v / d \quad (\mathrm{s}^{-1}) \tag{1}$$

$$S = F / A \quad (\mathrm{Nm}^{-2}) \tag{2}$$

$$\eta = S / D \quad (\mathrm{Pa \cdot s}) \tag{3}$$

3－1－2　スラリーの基本流動パターン

スラリーの流動特性を表す基本パターンとしては、Fig.4　に示す6種類が挙げられる[4],[5]。

①ニュートン流体

せん断応力とせん断速度との関係が原点を通る直線で表されるものである。つまり、せん断速度に依存しない粘度を持つ流体のことである。その関係は式(4)で表される。

$$S = \eta D \tag{4}$$

この関係に属さない流体（②～⑥）は、すべて非ニュートン流体と呼ばれている。

②擬塑性流体

流動曲線は原点を通りD軸に凹の曲線となる。この曲線の形から流動方程式は式(5)のようになる。

$$S = k\,D^n \quad (1 > n > 0) \tag{5}$$

kは粘性係数と呼ばれる定数、nは粘性指数と呼ばれる定数である。このようにせん断速度の増加とともに粘度が減少するのは、変形力の増大により構造破壊が進むからである。この意味で擬塑性は構造粘性ともいわれている。nが小さいほど流体の凝集構造が弱いことを示している。その例をFig.5に示し、絡み合い高分子系、粒子凝集系、異方性粒子系の順にnが小さくなる。このパターンに属する物質は、高分子溶液やエマルジョン、スラリーなど多種類があり、非ニュートン流体の大部分を占める。

③ダイラタント流体

擬塑性とは逆の挙動示す流体のことで、せん断速度の増加とともに粘度が増大する。流動方程式は式(6)で示される。

$$S = k\,D^n \quad (n > 1) \tag{6}$$

このパターンは高濃度スラリー、特殊な界面活性剤などに見られることがあるが、種類は少ない。

④ビンガム塑性流体

この型は降伏値S_0を持つニュートン流体といえる。降伏値は直線の切片であり、流体が流動し始める応力の限界値のことである。流動方程式は式(7)のようになる。

$$S = S_0 + \eta_p D \tag{7}$$

η_pは塑性粘度またはビンガム粘度と呼ばれている。各種スラリーがこのパターンに属する。

⑤、⑥非ビンガム塑性流体

降伏値を持った擬塑性流体（⑤）、もしくは降伏値を持ったダイラタント流体（⑥）のことである。その流動方程式を式(8)に示す。

$$S = S_0 + k D^n \quad (⑤：1 > n > 0、⑥：n > 1) \tag{8}$$

このパターンに属する物質は塗料、比較的高濃度なスラリーなどである。

3－1－3　チクソトロピーとレオペキシー

スラリーのレオロジーを一層複雑にしている性質が、チクソトロピーとレオペキシーと呼ばれるものである[(4),(5)]。チクソトロピーは、せん断力を加えたときにおこる構造破壊と回復の不平衡によって起こる現象である。したがってせん断速度を連続的に増減させて流動曲線を描くと、上昇曲線と下降曲線は同じ経路をたどらずヒステリシスループを描く。そのヒステリシスループの面積の大きさが、チクソトロピーの度合を表す。またチクソトロピー性のスラリーに一定のせん断速度を与えると、スラリーの粘度は時間とともに減少し、ある時間経過後平衡状態となり一定値となる。このようにチクソトロピー性のスラリーのレオロジー挙動は、時間に依存するので時間依存性とも呼ばれる。一方レオペキシーは、チクソトロピーと正反対の挙動を示す現象である。Fig.6 にこれらの現象のモデルを示す。

3－2　スラリーレオロジー特性の測定

3－2－1　低粘度スラリー

これまでの研究[(6)] [(7)]においては、低粘度スラリーを使用したので、ほぼニュートン流体として粘度と粉体体積分率の関係を評価してきた。また、スラ

リーの安定性の目安としての分散粉体の沈降速度、およびスラリー中における原料粉体の分散性の目安としての体積高さを指標として、傾斜層形成条件を決定した。すなわち、低粘度スラリーにおいては、ディップコーティングを再現性良くまた工程作業上安定に行うためには、沈降速度がなるべく小さいこと、また、沈降堆積高さが小さいほど良いとされる分散性の確保が重要であった。しかし、本来スラリーはプロセス作業上沈降分離の起こらない特性をもつことがその条件である。これまでの研究においてもこのことは強く意識され、安定なスラリーの調製に努力が払われてきた。それにも拘わらず、主としての成分粉体間の粒径差および密度差などのため、また、数ミクロン単位の傾斜組成制御を狙ったため、スラリーの沈降は避けられない状況であった。沈降堆積高さを分散性の目安にした[7]のは、分散性が良いほど沈降堆積高さが小さいという現象を利用した、すなわち、低粘度スラリーにおける欠点をうまく利用したものである。低粘度スラリーにおける欠点を克服するため本年度の研究においては、スラリー安定性に優れる高粘度スラリーの利用を試みた。

3－2－2　高粘度スラリー

高粘度スラリーの場合には、低粘度スラリーにおいてみられる沈降現象は抑制される。また、高粘度のスラリーを用いる場合には、スラリーの流動特性より粘度および降伏値が求まり、ディップコーティングの膜厚を再現性良く制御できる可能性が生ずる。高粘度スラリーによる膜厚制御については次章で詳述するが、ここでは懸濁系における粒子沈降速度を表すStokesの式[8]でスラリーの安定性を考察し、高粘度スラリー調製条件に言及する。

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[8]。

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

ここで、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、粒子と溶媒の密度差が小さいことが必要である。ここでは、沈降速度をできる限り小さくした安定なスラリーを求めて、粘度を前実験での～10 mPa ・s から数100 mPa・s に増加させ、一方、粒径および密度差の観点から、本研究室で研究実績のあるジルコニア／ハイドロキシアパタイト分散混合系を試料系に選択した。

3－2－3　高粘度スラリーの調製

(1)　原料粉末

原料粉末として、セントラル硝子(株)製、平均粒径2.0μm、Ca/P比は化学量論組成1.67であるハイドロキシアパタイト（HAp）粉末と、東ソー(株)製の3mol%Y_2O_3を含む部分安定化ジルコニア（TZ-3Y）（PSZ）を使用した。PSZ粉の一次粒子の平均粒径は0.027μmであるが、取り扱い上約100μmの球形に造粒されている。Fig.7に原料粉末のSEM写真を示す。

(2)　溶　媒

一般にスラリー成形法に用いられる溶媒は、水系と有機系とに分類される。有機系溶媒は有機溶剤の容解性が良いことから、多量の有機溶剤を使用するドクターブレート法によるテープ成形などに頻繁に用いられている[9]。ただし低沸点であるため気化し易く、また有毒性のものが多く取り扱いが不便である。一方、水系溶媒は取り扱いが容易であり、少量の有機溶剤添加で成形可能であるスリップキャスト成形などに多く用いられている。本研究では、分散材、結合材等の有機溶剤の添加量は比較的少量であることから、溶媒として純水を採用することにした。

(3)　分散剤

分散剤は、原料粉末を安定に分散させた高濃度スラリーを調製するためには不可欠である。現在、高分子電解質の一つであるアクリル酸オリゴマーが広くセラミック成形の水系分散剤として使用されている[10]。この種の分散剤は、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的反発力により粒子を分散させる[11]。そこで本研究では、アクリル酸オリゴマーの一種

であるポリアクリル酸アンモニウム塩（PAA-NH4：［-CH2CH(COONH4)-］n）系のA-6114（東亜合成(株)製）を採用した。このA-6114はアニオン系の分散剤であり、分子量は10000、水溶液のpHは7～9である。

(4) 結合剤

結合剤(バインダー)は一種の接着剤でもある。成形後、製品の強度を保ち加工し易くするなどの役割を果たす。ここでは、水溶性の結合剤として広く用いられているポリビニルアルコール（PVA：［-CH2CH(OH)-］n、関東化学(株)製）を用いた。なお平均重合度は500、けん化度は86.5～89mol%、水溶液のpHは7.0である。

(5) スラリーの調製手順

HAp/PSZ混合スラリーは、まず純水にPSZ粉末を加え、造粒されたPSZ粒子を粉砕するために5分間超音波ホモジナイザで撹拌した。その後HAp粉末と分散剤を添加し、超音波ホモジナイザとスクローラーにより20分間撹拌混合した。一方、HApスラリーおよびPSZスラリーは、純水に粉末と分散剤を同時に添加し、同じく超音波ホモジナイザとスクローラーにより20分間撹拌混合することで調製した。Fig.8 に実験手順のフローチャートを示す。

3－2－4　スラリーのレオロジー測定

スラリーの流動特性は共軸二重円筒型の回転粘度計（METTLER　RM180 Rheomat）を用いた。これは、円錐円筒形ボブと円筒形のチューブからなる容器中にサンプルを充填し、チューブ内でボブが回転するときの粘性トルクを検出する型の粘度計である。Table 1 に、測定システムの規格を示す。

レオロジー測定は以下の二つの点に注意して行った。まず一つは時間の影響である。スラリーのレオロジーには、3－1－3で述べたようにチクソトロピーといわれる時間依存性がある。このようなスラリーでは、調製直後の流動特性と調製後1時間経過した時点での流動特性は僅かではあるが異なる。そこで、このような時間による影響を避けるために、調製したスラリーをすぐに粘度計のチューブ内に充填し、同じ時間（実際には10分後に統一した）が経過してから

測定を始めた。さらに、あるせん断速度における見かけ粘度を決定する際には、せん断力を与えてから15分後（測定値が十分に安定するのに必要される期間）の値を読み取るようにした。二つ目は温度の影響である。一般に液体の粘度は温度の関数であるため、粘度を測定する際には温度制御に十分な注意を払う必要がある。そこで測定温度は20±1℃の範囲とし、温度による誤差を極力抑えた。

３－２－５　単相スラリーについての測定結果

(1)　最適分散剤量の決定

スラリーの粘度は、粒子の分散性が悪くスラリー中に凝集構造が形成されている場合には一定のせん断速度において相対的に増加し、分散性が良い場合には低下する。よって、分散剤量を変化させた各スラリーの粘度を一定のせん断速度で測定することにより、最適な分散状態が得られる分散剤量を決定できる。Fig.9　に、HApスラリーとPSZスラリーの分散剤量と粘度の関係を示す。なお、せん断速度は400s^{-1}とし、粒子充填率はHApスラリーでは45vol%、PSZスラリーでは30vol%とした。これらの粒子充填率は、分散剤量に対する粘度の相対的な変化が現われ易いように選択した。また分散剤量は、粉末1mlに対する分散剤の固形分の重量（mg/ml）として表示した。

HApスラリーでは5mg/mlで、PSZスラリーでは55mg/mlで粘度が最小となり、この量で最適な粒子の分散状態が得られることがわかった。最適分散剤量がPSZスラリーとHApスラリーで異なるのは、HApとPSZの分散機構が同じであるとすれば、粉末1ml当たりの分散剤が吸着する有効表面積の違いによるものと考えられる。つまり、PSZ粒子の粒径の方がHAp粒子より非常に小さいので、PSZ粒子全体の有効表面積が大きくなり、最適分散に多くの分散剤量が必要とされたと推察される。全体の粘度を比較すると、HApスラリーの粒子充填率はPSZスラリーのそれよりも大きいにもかかわらず、全体の粘度は低くなっている。このことからHApスラリーは、ポリアクリル酸アンモニウム塩系のA-6114を分散剤として用いることにより、高濃度で分散性の良いスラリーを調製できることがわかっ

た。

ここで分散剤の粒子への吸着挙動から、Fig.9　の曲線の挙動を考察する。ポリアクリル酸アンモニウム塩は、主にアルカリ側で式(10)に示すように解離する。

$$(\text{-CH-CH2-COONH4-})n \rightarrow (\text{-CH-CH2-COO}^{-}\text{-})n + nNH4^{+} \quad (10)$$

このとき生じたポリアクリル酸イオン(-CH-CH2-COO⁻-)nは、相対的に大きく広がったランダムコイルの形態をとり、HApやPSZ粒子の表面に吸着する。このためHApやPSZ粒子は、静電立体的な反発力（electrostatic repulsion）により安定に分散する[12]。一方、解離していないポリアクリル酸アンモニウム塩は相対的に小さい塊状の形態をとるため、分散に寄与しない。以下、Fig.10に従って分散剤の吸着と粒子の分散の関係を考察する。

①分散剤不足領域

この領域では粒子表面を十分に覆うのに必要なポリアクリル酸イオンが不足しているため、粒子間で橋かけ凝集が起きている。したがって分散剤量が微量に変化するだけで、この凝集が解こうされ粘度が急激に低下する。

②最適分散状態

極小点ではポリアクリル酸イオンが最適量吸着し、静電立体的な反発力により粒子が安定に分散していると考えられる。

③分散剤過剰領域

過剰なポリアクリル酸アンモニウム塩系分散剤の量が増加するに伴い、粘度は単調に微増する。これは、粒子に吸着せずにスラリー中に存在するポリアクリル酸イオンが粘度を増大させているものである。したがって粒子間の凝集は起こらず、分散剤不足領域におけるような急激な粘度変化は起こらない。

(2)　分散剤と結合剤の複合添加の効果

結合剤は成形後の粒子間の結合を保つ働きの他、スラリーの粘度調製の役割も果す重要な成形助剤である。しかし結合剤を添加することにより、粒子表面に吸着している分散剤が脱離し、分散剤の機能が損なわれては意味がない。し

たがって、分散剤と結合剤を複合添加したとき、それらが独立に作用するか否かを明らかにする必要がある。そこで、(1) の実験で調製したスラリーに結合剤を一定量（30mg/ml）添加し、HApスラリー、PSZスラリーのそれぞれについて分散剤量と粘度の関係を得た。なお、スラリーは結合剤を添加した後、超音波ホモジナイザとスクローラーによりさらに10分間撹拌混合して調製した。Fig.11-(a) にHApスラリーの結果を、同　(b)にPSZスラリーについての結果を示す。また同時に、分散剤のみを添加したときの結果も示した。HAp、PSZスラリーともに、結合剤を添加すると全体的に粘度は上昇したが、最適分散剤量に変化は見られなかった。また曲線の傾きも分散剤のみを添加したときのものと一致している。このことから分散剤と結合剤を複合添加した場合でも、分散剤は結合剤の影響を受けず粒子表面に吸着し分散剤としての機能を果たし、一方結合剤は粒子表面に吸着している分散剤を脱離させることなくスラリーの粘度上昇のみに寄与することがわかった。よって、本系スラリーについては、結合剤PVA量を変化させることによりスラリーの粘度を制御できることがわかった。

(3)　流動曲線

Fig.12に、最適分散剤量を添加した時のHApスラリーとPSZスラリーの流動曲線を示す。本図は、せん断速度を$50s^{-1}$から$1100s^{-1}$まで$150s^{-1}$の等間隔で増加させ、その後同じく$150s^{-1}$の等間隔で$50s^{-1}$まで減少させたときのせん断応力の変化を示したものである。図中の矢印は、せん断速度の変化の向きを示している。これよりHApスラリーは、せん断速度の増加とともに粘度が上昇するダイラタント流体、PSZスラリーは降伏値を持ち構造破壊が起きる非ビンガム塑性流体となることがわかった。さらにPSZスラリーは上昇曲線と下降曲線が一致しないチクソトロピーを示したが、HApスラリーではその曲線は一致し、チクソトロピーは見られない。

次に分散剤量を変化させたときの、HApスラリーとPSZスラリーの流動曲線の挙動変化を示す。HApスラリーの流動曲線をFig.13-(a)に、PSZスラリーの流動曲線を(b)に示す。なお、分散剤量は不足量、最適量、過剰量とした。HApスラ

リーでは、分散剤量が不足していると弱いチクソトロピーを示すことがわかった。これは分散剤量が不足していると解こうされずに凝集したHAp粒子がスラリー中に存在するため、構造破壊に起因するチクソトロピーを示したものと考えられる。一方過剰量では、全体に曲線は上昇したもののチクソトロピーを示さなくなり、ダイラタンシーがみられた。この場合は、粒子はすでに解こうされており、分散剤による粘度上昇だけが起こるためチクソトロピーを示さなかったと考えられる。これらは(1)で述べた考察と一致する。同様な挙動がPSZスラリーでもみられ、分散剤が不足するとそのチクソトロピー性が増大するものの、過剰の時には曲線の形態はそれほど変化していない。

Fig.14に、PSZスラリーについて結合剤を複合添加したときの流動曲線の変化を示す。なお分散剤量は最適量の55mg/mlとした。図より結合剤を添加すると全体的に曲線は上昇し粘度が増大したことを示しているが、その曲線の形態はほとんど変化しないことが分かった。したがって、そのチクソトロピー性の度合、つまり粒子の凝集度合はほとんど変化しないと考えられる。このことから結合剤は粒子の分散には関係していないことが分かり、(2)で述べた結果と良く一致した。

(4) せん断速度と粘度の関係

Fig.15に、最適分散剤量を添加したときのHApスラリーとPSZスラリーのせん断速度と粘度の関係を示す。粒子の凝集による構造破壊が起きるPSZスラリーでは、せん断速度つまりせん断力が増大するにつれ粘度は減少した。またダイラタント流体のHApスラリーでは、逆にせん断速度の増大とともに粘度は上昇している。しかし、PSZに比べその変化はかなり小さいことがわかった。

(5) 粘度の経時変化

Fig.16に、最適分散剤量を添加したときのHApスラリーとPSZスラリーの時間と粘度の関係を示す。なおせん断速度は400s^{-1}とした。チクソトロピーを示したPSZスラリーでは、測定開始後急激な粘度の低下が起こった。その後粘度の減少は緩やかになり、約10分後にはほぼ一定値となった。これは、はじめせん断力が負荷されると凝集した構造が急激に破壊され、その後時間が経過するにつ

れ次第に破壊と回復が平衡状態に近づき、そして最終的には平衡状態になったものと考えられる。また、スラリーの調製から測定までのねかし時間を長くすると、測定開始直後の粘度は高くなることもわかった。このようにチクソトロピーを示すスラリーの粘度は、温度やせん断速度の他に、ねかし時間、測定時間にも依存していることが分かった。一方、HApスラリーでは時間依存性はみられず粘度はほぼ一定であった。

3－2－6　混合スラリーについての測定結果

(1)　組成比と最適分散剤量の関係

Fig.17　に各混合スラリーの分散剤量と粘度の関係を示す。なお混合スラリーの組成は、PSZの体積分率で20，40，60，80%とし、粒子充填率は40vol%に統一した。また、せん断速度は400s^{-1}とした。スラリー中のPSZ体積分率が増加するにつれ、最適分散剤量と粘度は増大した。最適分散剤量が分散剤の吸着する有効表面積のみで決まると仮定すれば、各組成のスラリーの最適分散剤量は単相スラリーの結果を基に、それぞれの粉末の体積分率から予想できると考えられる。そこで最適分散剤量の組成による変化を明かにするために、Fig.18にPSZの体積分率と最適分散剤量の関係を示す。なお同時に、各混合スラリーのHAp粉末とPSZ粉末の体積分率から予想した最適分散剤量を点線で示した。予想値と実験値はほぼ一致し、各組成の最適分散剤量は分散剤の吸着する有効表面積のみで決まると結論づけられる。よって他の組成のスラリーを調製する場合でも、これらの結果よりその最適分散剤量を決定することができる。

(2)　組成比と粘度の関係

Fig.19に各混合スラリーに最適分散剤量を添加したときの、PSZの体積分率と粘度の関係を示す。図より粘度の対数$\log \eta$とPSZの体積分率f_p(%)には直線関係があることがわかり、PSZの体積分率が大きくなるにつれ粘度は二次関数的に上昇することがわかった。ここで最小自乗法によりPSZの体積分率f_pと粘度ηの関係の実験式(11)を導出し、図中に点線で示した。

$$\log \eta = 1.108 + 0.014 f_p \tag{11}$$

他の組成のスラリー粘度もこの実験式により予想することできる。ただし、最適分散剤量を添加した粒子充填率40vol%のスラリーに限定される。

(3) 組成比と流動特性の関係

Fig.20に、各混合スラリーに最適分散剤量を添加したときの流動曲線を示す。なお、せん断速度は、単相スラリーの場合と同様に変化させた。全体的にはPSZの体積分率が大きくなるにつれ、擬塑性流体から降伏値をもつ非ビンガム塑性流体へと変化し、そのチクソトロピーの度合も次第に強くなることがわかった。しかし、PSZを20vol%含んだスラリーに注目すると、高せん断速度領域ではHApによるダイラタンシーがみられ、PSZとHApのレオロジー特性が同時に現われている。これを明かにするために、最適量の分散剤を添加したPSZを20vol%含むスラリーのせん断速度と粘度の関係をFig.21に示す。せん断速度の低速度領域では粘度はせん断速度の増加につれてやや減少する傾向にあり、PSZに起因する凝集破壊が起きていると考えられる。中速領域では粘度はほぼ一定となり、あたかもニュートン流体のような挙動を示している。これはPSZの凝集破壊と、HApのダイラタンシーが平衡状態になっているものと考えられる。高速領域ではPSZの凝集破壊はほぼ完了し、HApのダイラタンシーが現われたものと考えられる。実際他の組成の混合スラリーにおいても、HApとPSZのレオロジーが複雑に絡み合った挙動を示していると推察されるが、PSZのレオロジーが優勢であるために、このような挙動は現われなかったものと考えられる。

次にチクソトロピーの組成による変化を明かにするために、Fig.20の各混合スラリーのヒステリシスループをせん断速度$0s^{-1}$まで外挿し、その曲線に囲まれる面積を求めた。Fig.22に、PSZの体積分率とヒステリシスループ面積の関係を示す。なおヒステリシスループ面積は対数表示とした。PSZの体積分率が大きくなるにつれプロット点はほぼ直線的に上昇し、粘度の結果と一致した。よって両者の間には一定の相関関係があるものとみなされる。

3－2－7　小　括

スラリー成形法に適したHAp/PSZ系スラリーを調製するために、各組成のスラリーのレオロジーを調べた結果、以下に示すことが明かになった。

①HApスラリーは少量の分散剤（A-6114）添加により、高濃度で低粘性のスラリーを調整できる。

②分散剤と結合剤（PVA）を複合添加しても、それぞれの単相スラリーの最適分散剤量に変化はみられず、分散剤とは独立に作用する。よって本系スラリーの結合剤としてPVAは適当であると同時に、その量を変化させることにより、粘度調整も可能である。

③HApスラリーはダイラタント流体、PSZスラリーはチクソトロピーを持つ非ビンガム塑性流体となった。そのレオロジー発現機構は、平均粒径による粒子特性に深く関係している。

④混合スラリーについては、その最適分散剤量はHApとPSZの体積分率により予想できることがわかった。これは各組成の最適分散剤量は、分散剤の吸着する有効表面積のみに依存していることを示している。一方、混合スラリーの粘度とチクソトロピーの度合は、PSZの体積分率が増加するにつれ、二次関数的に増大する。

4　スラリーディップ法における膜厚制御

4－1　膜厚制御理論

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スラリーの降伏値、③スラリーの密度、④基板の引き上げ速度である。なお、見かけ粘度とは、「ニュートン流体の粘度」に対して「非ニュートン流体の粘度」を区別するために用いられる言葉である。つまり非ニュートン流体では、粘度はせん断速度により変化するため、ある特定のせん断速度で測定される粘度を見かけの粘度という。これまで本報告書で使われてきた粘度も特に断わりがない限り、見かけ粘度を指している。

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、Fig.23に示すように、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、式(12)で表すことができる[13)~16)]。

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\delta}=\frac{\rho g\delta}{\eta_a} \tag{12}$$

この式を積分して整理すると、引き上げ直後の膜厚t_lは式(13)で示される。

$$t_l=\sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \tag{13}$$

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、δは基板表面からの距離である。基板引き上げ後、残存する膜厚は付着したスラリーの降伏値S_0により決定され、その膜厚t_{ls}は式(14)で表される。

$$t_{ls} = \frac{S_0}{\rho g} \tag{14}$$

もし$t_l > t_{ls}$であれば、基板に付着したスラリーはt_{ls}の膜厚になるまで垂れる。また$t_l \leqq t_{ls}$であれば、引き上げ時の膜厚がそのまま残存する。次に、乾燥や焼結による処理によって膜の緻密化が起こると、その膜の密度に依存して膜厚は式(15)のように変化する。

$$t_s = \frac{c}{\rho_s} t_{ls} \tag{15}$$

ここでcはスラリー中における粉末濃度（粒子充填率）、ρ_sは乾燥や焼結により緻密化した膜の相対密度である。以上のことから、個々の因子を制御することが可能であれば、焼結後の最終的な膜厚を制御することができる。

４－２　単層膜の作製とその制御

４－２－１　実　験

(1)　実験手順

Fig.２４に実験手順のフローチャートを示す。スラリーの調製方法は前記の第３章と同様である。次に、スラリー中に気泡が含まれていると、ディップした際にその気泡が膜に付着して、表面に欠陥が生じることから真空脱泡を行った。ディッピングに用いるスラリーは比較的粘度が高いため気泡は抜けにくい。そのため脱泡時間は、通常より長めの1時間とした。ディッピングはFig.２５に示すような方法で行った。撹拌混合に用いたスクローラーの回転軸を水平に設置し、基材を糸で巻き上げた。この方法では引き上げ速度はスクローラーの回転数とその回転軸の直径から制御する。なおディッピングは、スラリーにスクローラーでせん断力を与えてから10分後に行うようにした。これは前記の第２章の

場合と同様、チクソトロピー性によるレオロジー変化を抑えるためである。また基板をスラリー中に浸す時間は10秒とし、スラリーの温度は20±1℃の範囲で制御した。

乾燥は湿潤雰囲気の容器中で48時間、室内で12時間、50℃のオーブン中で5時間の３段階に分けて行った。さらに基板を24時間湿潤雰囲気にさらすことにより、膜と基板の水分差を抑え乾燥割れを防いだ。マイクロメーターにより乾燥後の膜厚を測定した。脱脂は第３章と同様に大気中で400℃、1時間保持の条件で行った。脱脂温度までの昇温速度も2℃/minとした。焼結はまず予備実験としてHAp単層膜を大気中、1300℃、1時間保持の条件で作製し、膜の健全性および制御方法の正当性を確かめた。なお基板にはPSZを3vol%含むグリーンを用いた。

焼結はHIP法により行った。なお予備焼結は1000℃で1時間，大気中で行った．HIP焼結の条件は、パイレックスガラスが軟化を始める780℃までは常圧のまま昇温し，この温度に達してから圧力を増加させ，焼結温度で所定の圧力に達するように温度および圧力を制御した．ここで加圧にはアルゴンガスを用いた．焼結温度は1300℃とし，1時間保持した．圧力は200MPaとした．昇温速度は800℃までは10℃/min，800℃から1300℃までは3.3℃/min，降温速度は約14.4℃/minである．

焼結後の膜厚測定は画像解析装置で行った。さらに測定した膜厚は計算結果と比較、検討した。また膜の健全性はSEMで評価した。

(2) 膜厚の制御方法

これまでのスラリーの特性と膜厚を関連させた研究[17],[18]では、スラリーをニュートン流体と仮定したために、降伏値などのレオロジーが十分に結果に反映されていなかった。そのため実際に作製した膜の膜厚は、計算値と一致しないことが多かった。そこで本研究では、スラリーのレオロジーを先に示した理論式に十分に反映させたために、スラリーの粘度と降伏値を引き上げ速度と関連させた制御方法を提案した。以下、Fig.26に従って説明する。

(a) 降伏値の測定

降伏値の測定には、直接測定法と流動曲線による近似法の二種類がある。直接測定法では真の降伏値を測定することが可能であるが、それには$10^3 s^{-1}$以下のせん断速度が要求され、高級な装置が必要となる。本研究で用いた回転粘度計のせん断速度は6.5～1291s^{-1}の範囲であるため、直接測定法で降伏値の測定は不可能である。よって流動曲線による近似法で降伏値を測定することにした。流動曲線はせん断速度10～50s^{-1}の低速範囲で描き、真の降伏値にできるだけ近づけるようにした。得られた流動曲線を直線近似し、さらにせん断速度→0に外挿して降伏値を求めた。

(b)　見かけ粘度と引き上げ速度の対応

ここでは式(13)中の見かけ粘度と引き上げ速度の関係から、ディップスラリーのレオロジーを理論式に組み込むことを試みた。スラリーから基板を引き上げる際、基板近傍の流動は2章で定義したせん断流動場に近似できる。さらに基板が回転粘度計の測定ボブの役割を果たしているとみなせば、粘度測定の際の、測定ボブと測定チューブ内の流動場に近似できると考えられる。つまり基板近傍のレオロジーと、測定ボブと測定チューブ内のレオロジーを一致させれば、ディップスラリーのレオロジーを理論式に組み込むことが可能である。それにはせん断速度と引き上げ速度を一致させなければならない。せん断速度は式(1)で定義したが、式中のdは、測定ボブと測定チューブ間の距離とみなすことができる。よって、その距離とせん断速度を乗ずることにより測定ボブの回転速度が求められ、この回転速度と引き上げ速度を等しくすれば良いことになる。一方、引き上げ速度はスクローラーの回転数とその軸の直径から計算可能である。この制御法では、ある引き上げ速度で引き上げた時の基板近傍におけるスラリーの見かけ粘度を、粘度計で測定することが可能となる。

(c)　引き上げ速度の決定

前述の方法により、せん断速度を変化させ式(2)中の見かけ粘度と引き上げ速度を求め、さらに降伏値の測定結果からt_lとt_{ls}を計算したところ、本研究で用いたスラリーはすべて$t_l > t_{ls}$の場合に当てはまることがわかった。さらに引き上げ速度（せん断速度）を大きくするほど、t_lつまり引き上げ直後の膜厚は厚くなる

傾向があり、完全にt_{ls}まで垂れずに固化する可能性が大きくなることもわかった。また降伏値は$D\rightarrow 0$の時のせん断応力であることから、できるだけ低せん断速度（引き上げ速度）で制御した方が誤差は小さくなると考えられる。よって引き上げ速度は、各スラリーの粘度測定可能な最低せん断速度と一致させた。

(d) 結合剤量の検討

スラリーディップ法では基板に付着させた膜の強度が不十分であると、乾燥中に割れや剥離が起こる。よって結合剤の果たす役割が大きい。しかし結合剤量を増加すると粘度は急激に上昇するため、成形に必要な流動性を保つためには、スラリー中の粒子充填率を下げる必要がある。そこでスラリーの粒子充填率を20vol%に固定し、結合剤の添加量を次第に増加させることにより、乾燥後の膜の健全性を確かめた。その結果、すべての組成のスラリーについて結合剤量を500mg/mlとした条件では、乾燥割れや剥離のない健全な単層膜が得られることがわかった。

4－2－2　HAp単層膜

ここではまずスラリーの粒子充填率の異なるHApディップスラリーを調製し、粒子充填率による粘度および降伏値の変化の挙動について調べた。次にそれらのディップスラリーを用いて、先に述べた制御方法によりディッピングを行い、HAp単層膜を作製し、膜厚の実測値と計算値とを比較検討した。

(1) HApスラリーの流動特性

スラリーディップ法により膜を形成させるには、降伏値を持ったスラリーを調製することも重要である。そこで結合剤量は500mg/ml、分散剤は最適量の5mg/mlに固定し、スラリーの粒子充填率を変化させることによりディップスラリーのレオロジー変化を調べた。Fig.27に、HApディップスラリーの粒子充填率を15vol%から25vol%まで変化させたときの、粘度および降伏値の変化を示す。レオロジーの測定方法は3章に従い、スラリーディップでは低せん断速度での挙動が重要であるので、粘度はせん断速度100s^{-1}の値を測定した。また粘度、降伏値ともに対数で表示した。$\log\eta$および$\log S_0$とスラリーの粒子充填率f_h(%)は直線

関係が成り立ち、粒子充填率が増加するにつれ、粘度および降伏値は二次関数的に上昇することがわかった。ここで最小自乗法により、HApスラリーの粒子充填率と粘度および降伏値の関係の実験式を導出し、粘度については式(16)に、降伏値については式(17)に示す。

$$\log \eta = -0.848 + 0.166\, f_h \tag{16}$$

$$\log S_0 = -4.712 + 0.252\, f_h \tag{17}$$

式(6)より、この条件で調製したHApディップスラリーついては、粒子充填率が約19vol%以上で降伏値を持つようになり、膜の形成が可能になることがわかった。実際、粒子充填率15vol%のスラリーでは降伏値が存在しないため、ディッピングしても液膜は維持されなかった。

(2) HAp単層膜の膜厚制御

(a) 大気中焼結

Table2に、大気中焼結の膜厚制御に必要な各パラメーターと成形後および焼結後の膜厚の計算値と実測値を示す。なお膜の成形後および焼結後の相対密度ρ_sは、スリップキャストで成形した試料の値を用いた。また基板にはPSZを3vol%含むグリーンを用いている。Fig.28に、HAp単層膜のグリーンと焼結後の膜厚の結果を示す。それぞれの膜厚について、式(14)と(15)より計算した結果も点線で示した。スラリーの粒子充填率22vol%から25vol%の範囲では、グリーンと焼結後の膜厚はほぼ計算値に一致している。しかし、粒子充填率20vol%のディップスラリーでは、グリーンと焼結後の膜厚は計算値よりも厚くなった。前述のように、ディップコート後の膜厚はすべて$t_l > t_{ls}$の場合に該当した。そのため、ディッピング直後の膜厚t_lからt_{ls}の膜厚まで垂れの過程が生じる。ところがこのディップスラリーにより成形される膜は相対的に薄く、垂れの過程に乾燥による固化がはじまり、t_{ls}の膜厚になる前に垂れが止まると推察される。よって計算値よりも高い値になっているものと考えられる。

Fig.29に、粒子充填率22vol%のスラリーから成形し、大気焼結した膜のSEM写真を示す。(a)は膜の外観写真、(b)は膜と基板の界面の写真である。HAp層の破壊、界面での剥離は起きていなかったが、層内には多数のポアが見られ、その表面は十分には緻密化していない様子が観察される。

(b) HIP焼結

Table3に、HIP焼結の膜厚制御に必要な各パラメーターと、成形後および焼結後の膜厚の計算値と実測値を示す。基板には傾斜層を考慮してPSZを10vol%含むグリーンを用いた。大気中焼結の結果より、粒子充填率25vol%のスラリーでは膜厚が厚すぎるため、乾燥中に割れが発生し健全な膜は得られなかったので、粒子充填率は20vol%から24vol%まで変化させた。Fig.30に、HIP焼結したときのHAp単層膜の結果を示す。大気焼結の場合と同様に、粒子充填率20vol%のディップスラリーから得られた膜の膜厚は、計算値よりも大きくなったが、他のディップスラリーでは計算値とよく一致した。Fig.31に、粒子充填率22vol%のスラリーから成形し、HIP焼結した膜のSEM写真を示す。(a)は膜の外観、(b)は界面の写真である。HAp層は完全に緻密化し、基板と完全に接合している様子が観察される。なおHAp層に点在する窪みはその形態からポアではなく、研磨の際に欠落した箇所である。この結果からHIP焼結により、緻密でかつ基板と強固に接合したHAp単層膜を作製できることがわかった。

4－2－3　複合材料単層膜

ここではまずスラリーの粒子充填率を20vol%に固定し、各傾斜層となりうるPSZの体積分率で0，10，20，40，60，80%のディップスラリーを調製し、そのレオロジーを調べた。次にそのスラリーを用いてディッピングを行い、各組成の単層膜をHIP焼結により作製し、膜厚の実測値と計算値とを比較検討した。

(1) 複合スラリーの流動特性

前述のようにスラリーの粒子充填率を20vol%に固定した。分散剤は各スラリーの最適量、結合剤は500mg/ml添加してPSZ体積分率の異なるディップスラリーを調製した。Fig.32に、PSZ体積分率による粘度および降伏値の変化を示す。

粘度はHAp単層膜の場合と同様、せん断速度100s^{-1}の値である。第２章の結果と同様、logηとPSZ体積分率とには直線関係が得られたが、降伏値についてはややばらつきがみられた。

(2) 複合材単層膜の膜厚制御

Table4に、複合材単層膜の膜厚制御に必要な各パラメーターと、成形後および焼結後の膜厚の計算値と実測値を示す。HAp単層膜の場合と同様、ρ_sの値はスリップキャストで成形した試料の値を用いた。基板とディップスラリーの組み合わせは、傾斜層を考慮して選択した。例えば、PSZを10vol%含むスラリーをディップするときの基板は、スリップキャストで成形したPSZを20vol%含むグリーンを用いることになる。Fig.33に、複合材単層膜についての結果を示す。HAp単層膜で述べたように、PSZ量が小さいスラリーでは垂れが不十分であったために、計算値よりも実測値の方が高くなった。一方PSZを80vol%含むスラリーでは計算値より実測値の方が低くなった。PSZスラリーは、これまでの結果より二次凝集体構造をとるため、その流動曲線はせん断速度に対して凹の曲線となる。降伏値の測定は、せん断速度10～50s^{-1}の範囲でその流動曲線を直線近似することで行ったが、せん断速度0s^{-1}に近い領域では、さらにその直線の傾きが大きくなっていると考えられる。したがってPSZ量が多いスラリーでは、真の降伏値より測定値は大きくなる可能性が高くなると考えられる。

Fig.34に、HIP焼結したPSZを40vol%含む単層膜のSEM写真を示す。基板はPSZを60vol%含む複合材である。十分に緻密化した、健全で均一な膜が形成されているのが観察される。また界面での剥離は観察されず、組織の分散状態も良好である。次に、HIP焼結したPSZを80vol%含む単層膜のSEM写真を、Fig.35-(a)に示す。基板はPSZである。膜は健全であるが、層内には巨大なPSZの凝集した塊が観察された。同様な組織は、PSZを60vol%含む単層膜においても観察された。これはPSZの体積分率が大きいスラリーでは、PSZは凝集し易くなり、また相対的に粘度が高くなるため、撹拌混合の際に十分にPSZ凝集体が解こうされないためと考えられる。そこでこれらの複合材では、粘性を抑えPSZの凝集体を解こうし易くするために、スラリーの粒子充填率を15vol%に低下させ

たディップスラリーを調製し、単層膜を作製した。なお適当な降伏値が得られるように、結合剤量は700mg/mlとした。この条件により得られたPSZを80vol%含む単層膜のSEM写真を、Fig.35-(b)に示す。層内には上の写真にみられたような 粗大なPSZ凝集体は観察されず組織の改善がみられた。

4－2－4　膜厚制御条件についての考察

以上の結果より、膜厚の制御方法について検討する。調製したすべてのディップスラリーについて、$t_l > t_{ls}$の関係が成り立つことが明かになった。さらに、その関係により計算した膜厚は、相対的に薄い膜および高PSZ体積分率で形成した膜についての実測値とに多少のバラツキがみられたものの、全体としては理論予測と実験値は良く一致した。この方法の今後の課題としては、①100μm以下の膜厚を制御可能にすること、②真の降伏値を求め、高PSZ体積分率の膜厚を正確に制御すること、③所望する膜厚を得るためのスラリー構成を明かにすること、が挙げられる。①については、垂れが生じない条件、つまり$t_l \leq t_{ls}$の関係が成立するディップスラリーを調製することで解決される。②については、降伏値を直線近似で求めたことに原因があるので、その流動曲線を式(8)に近似することによって、より真の降伏値に近い値が得られるものと考えられる。③については、HAp単層膜で行ったように各組成のディップスラリーについても、スラリー中の粒子充填率と膜厚との関係を明かにする必要がある。

4－3　傾斜機能膜の形成

各傾斜層となる組成のスラリーを順にディップコートし、傾斜組成制御層の作製を試みた。さらに、その際生じる問題点および今後の課題について検討した。

4-3-1　2層膜の作製

基板にはPSZグリーンを用い、第1層にPSZを80vol%含むスラリーをまずディップコートし、乾燥させた後、第2層としてPSZを60vol%含むスラリーを

ディップコートした。焼結はHIPで行った。Fig.36に、PSZを80vol%と60vol%含む2層膜のSEM写真を示す。基板との界面、膜同士の界面には剥離は観察されず、健全な2層膜が形成されているのがわかる。

4－3－2　傾斜組成制御膜の作製

各傾斜組成のディップスラリーを用いて、基板のPSZから第6層のHApまで、順にディップすることによりFGMの作製を試みた。作製方法は2層膜で述べたように、1層ごとにディッピングと湿潤乾燥を繰り返し傾斜層を構築した。しかし、第4層めあたりから、コーティング層の乾燥割れや層間での剥離が起きるようになった。これは新しい膜をディッピングおよび乾燥する工程で、すでに形成されているコーティング層に、水分が急激に浸透し、界面での剥離や乾燥中の割れを引き起こしたものと考えられる。また、組成の違いによる乾燥収縮率の差に起因する破壊も考えられる。この対策として、まず1層ごとの膜厚を減少させ全体のコーティング層を薄くし、乾燥を制御し易くすることが考えられる。膜厚の薄膜化には、各組成について健全な膜を得ることができるスラリー条件をさらに詳しく調査する必要がある。一方乾燥条件の改善としては、湿度乾燥(Humidity drying)の利用が挙げられる。湿度乾燥は割れの生じやすい成形体の乾燥に用いられ、予備加熱、調湿乾燥、最終乾燥の3段階から成っている[19]。特に第1段階では、グリーンを高湿度中で加熱し、表面蒸発を抑えてグリーン内部の水の移動を容易にすることから、傾斜機能コーティング層内の水分差が少なくなり、割れや剥離を抑えることができると予想される。さらに調湿乾燥段階で、湿度を調節し均一な乾燥を進めることにより、組成による乾燥収縮率の差を小さくすることができると考えられる。

4－4　小　括

スラリーディップ法で円筒表面の傾斜機能層を構築するために、スラリーのレオロジーを反映させた膜厚制御方法を提案した。

①提案した制御方法により作製した単層膜の膜厚は、計算値とほぼ一致し、ス

ラリーディップによる膜厚制御方法として、本法は適切であることがわかった。このことから、成形される膜厚を予想することができ、FGM各傾斜層の制御が可能となる。

②HIP焼結により、十分に緻密化した健全なHAp単層膜および複合材単層膜が得られることがわかった。さらに複合材の単層膜では、微細な分散組織が得られる。

5 総 括

高速増殖炉の燃料被覆管の長寿命化を目指した、傾斜機能円筒の作製プロセスとして、燃料管の形状・寸法および傾斜層の制御厚等の要件から、形状付与の自由度が高く微細な組成制御が可能なスラリーディップ技術を採用し、そのプロセス条件を研究してきた。これまで、傾斜層の設計指針、スラリーの調製条件およびディップコート層の組織制御条件などを明らかにしている。本報告では主として、スラリーディップ法におけるディップコート層厚制御条件を検討した。

1．ディップコートにより形成される膜厚は主としてスラリー粘度に依存するが、粉体分散性（形成組織の均一性を支配）およびスラリーの安定性からみて適正粘度が存在する。

2．低粘度（～10mPa・s）スラリーについては、スラリーの安定性と形成膜の健全性の観点から、スラリー中の粉末濃度とPVA添加量のなす平面において適正な条件が規定される。適正スラリー条件下での最終膜厚は最大～２００μmである。

3．スラリー粘度が比較的大きい（数100mPa・s）場合は、スラリーの安定性は良好であり、降伏値の制御も容易である。この場合には、分散性の良好な条件のもとに数10～数100μmの単位で傾斜層を形成することができる。

3．分散剤と結合剤（PVA）を複合添加しても、それぞれの単相スラリーの最適分散剤量に変化はみられず、分散剤とは独立に作用する。結合剤の量を変化させることにより、粘度調整も可能である。

本研究で取り上げた部分安定化ジルコニア（PSZ）とハイドロキシアパタイト（HAp）の組合せは、Ti/SUS/Mo系傾斜機能材料型燃料被覆管のスラリーディップコーティングに使われるスラリーとほぼ同等のレオロジー挙動を有することから、得られた結果はスラリーディップ法による管状傾斜機能材料の試作に適用できる。

6　今後の課題

スラリーディップ法によるFGM作製には、コーティング層の厚さや乾燥条件等に問題があり、さらなる研究が必要であることがわかった。しかし、仮に健全なFGMグリーンを成形することができたとしても、組成分布設計が不的確な場合には、焼結温度から室温までに発生する熱応力により、試料が破壊することが考えられる。最適な組成分布を得るためには、熱膨張係数などの物性値、弾性率や破壊強度などの機械的性質の組成依存性を知る必要がある。このデータとして、従来の成形法で作製した複合材料の結果をそのまま用いることも考えられるが、一般に材料物性は製造法が異なればそれらの値も変化する。したがって、傾斜機能材料をスラリーディップ法で作製するためには、上記の問題点を解決するだけではなく、スラリー成形法により作製した傾斜制御各層の物性値および機械的性質を明かにし、製造時に発生する熱応力緩和をも考慮した、最適な組成分布を明確にする必要があるといえよう。

謝　辞

本研究は動力炉核燃料開発事業団の委託研究により行ったものである。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頂いた同事業団大洗工学センター　基盤技術開発部　先進技術開発室　加納茂機担当役および斉藤淳一博士に謝意を表す。

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,(1993）,工業調査会.

（３）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）.

（４）小野木重治,レオロジー要論,(1968)槇書店.

（５）梅屋　薫,セラミックス,28(1993)1115.

（６）川崎　亮、渡辺龍三：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,(1995), PNC TJ9601 95-003.

（７）川崎　亮、渡辺龍三：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), PNC TJ9601 96-002.

（８）三輪茂雄,粉体工学通論,日刊工業新聞社,(1978) pp. 60.

（９）K.P.Plucknett,C.H.Caceres and D.S.Wilkinson,J.Am.Ceram.Soc.,77(1994)213.

（１０）斉藤勝義,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).

（１１）R.Moreno,J.Am.Ceram.Soc.Bull., 71,(1992)1521.

（１２）J.Cesarano III,I.A.Aksay and A.Bleier,J.Am.Ceram.Soc.,71(1988)250.

（１３）佐藤弘三,概説塗料物性工学,(1973)理工出版社(株）.

（１４）児玉政雄,坂東依彦,児島修二,塗料と塗装,(1973)パワー社(株).

（１５）塗装技術編集委員会,塗装技術便覧,(1967)日刊工業新聞社.

（１６）M.Guglie,P.Colombo and F.Peron,J.Mater.Sci.,27(1992)5052.

（１７）三宅大輔,修士学位論文,東北大学(1995).

（１８）戸丸秀和,修士学位論文,東北大学(1996).

（１９）セラミックスの製造プロセス(粉末調製と成形),(1984)日本セラミックス協会.

Table 1　回転粘度計の仕様

測定システム NO.	測定チューブ φ(mm)	測定チューブ NO.	測定ボブ φ(mm)	測定ボブ NO.	せん断速度範囲 (S^{-1})	測定粘度範囲 (Pa・s)	サンプル量 (ml)
11	32.54	1	30	1	6.5 ～1291	0.003～15.4	32
22	26.03	2	24	2	6.5 ～1291	0.005～30.0	26
33	15.18	3	14	3	6.5 ～1291	0.025～150	17

Table 2 HAp単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値
(大気中焼結)

粒子充填率 c (%)	スラリー密度 ρ ($\times 10^3 kg/m^3$)	粘度 η (Pa・s)	降伏値 S_0 (Pa)	引き上げ速度 V (m/sec)	膜の予想相対密度 ρ_s		グリーン膜厚 (μm)		焼結後膜厚 (μm)	
					グリーン	焼結後	計算値	実測値	計算値	実測値
20	1.43	0.28	2.2	0.04	0.60	0.96	52	111	33	41
22	1.48	0.56	6.4	0.02	0.60	0.96	162	185	102	107
23	1.50	0.73	13.2	0.06	0.60	0.96	345	342	216	205
24	1.52	1.51	21.5	0.01	0.60	0.96	578	619	361	384
25	1.54	2.40	39.5	0.06	0.60	0.96	1090	1047	682	601

Table 3 HAp単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値
(HIP焼結)

粒子充填率 c (%)	スラリー密度 ρ ($\times 10^3 kg/m^3$)	粘度 η (Pa・s)	降伏値 S_0 (Pa)	引き上げ速度 V (m/sec)	膜の予想相対密度 ρ_s		グリーン膜厚 (μm)		焼結後膜厚 (μm)	
					グリーン	焼結後	計算値	実測値	計算値	実測値
20	1.43	0.28	2.2	0.04	0.60	1.00	52	120	31	71
22	1.48	0.56	6.4	0.02	0.60	1.00	162	210	97	128
23	1.50	0.73	13.2	0.06	0.60	1.00	345	364	207	219
24	1.52	1.51	21.5	0.01	0.60	1.00	578	571	347	356

Table 4 複合スラリー単相膜に関する各種パラメータ、膜厚計算値および実測値
(HIP焼結)

PSZ体積分率 (%)	スラリー密度 ρ ($\times 10^3 kg/m^3$)	粘度 η (Pa・s)	降伏値 S_0 (Pa)	引き上げ速度 V (m/sec)	膜の予想相対密度 ρ_s		グリーン膜厚 (μm)		焼結後膜厚 (μm)	
					グリーン	焼結後	計算値	実測値	計算値	実測値
0	1.43	0.28	2.2	0.04	0.60	1.00	52	120	31	71
10	1.49	0.35	3.4	0.04	0.56	1.00	83	109	47	54
20	1.55	0.34	4.9	0.04	0.54	1.00	120	126	65	73
40	1.66	0.50	8.4	0.04	0.55	1.00	187	217	103	140
60	1.78	0.65	12.5	0.02	0.52	1.00	276	266	143	155
80	1.89	0.95	23.5	0.01	0.51	1.00	498	399	253	220

(注) 粒子充填率(c)：20vol%

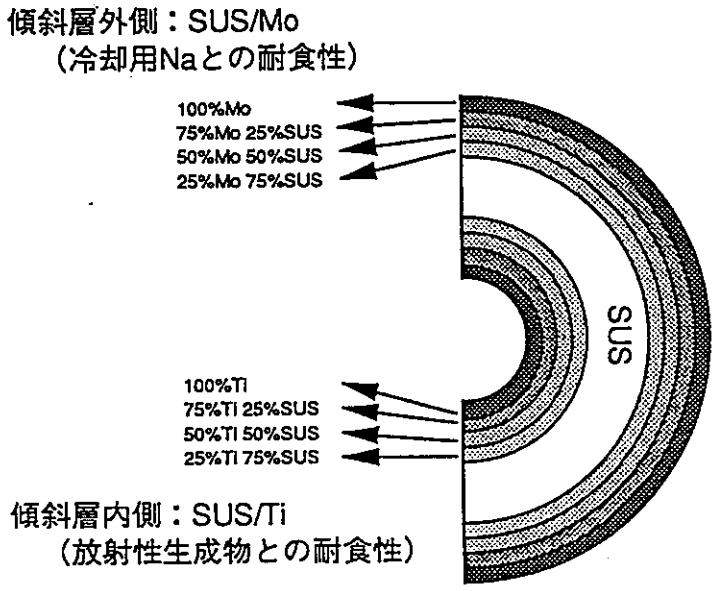


Fig. 1　長寿命化のための傾斜機能化を取り入れた燃料被覆管概念図

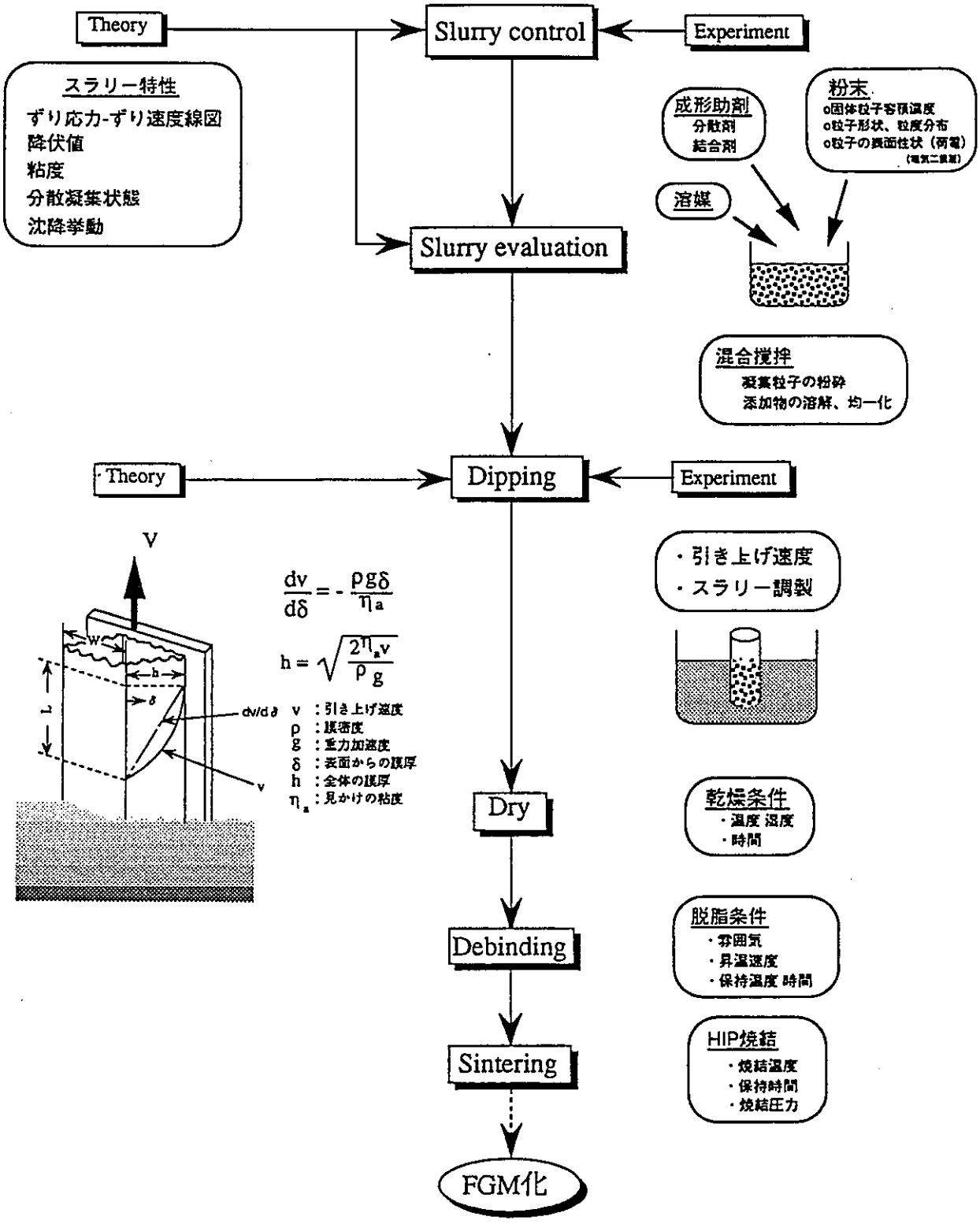
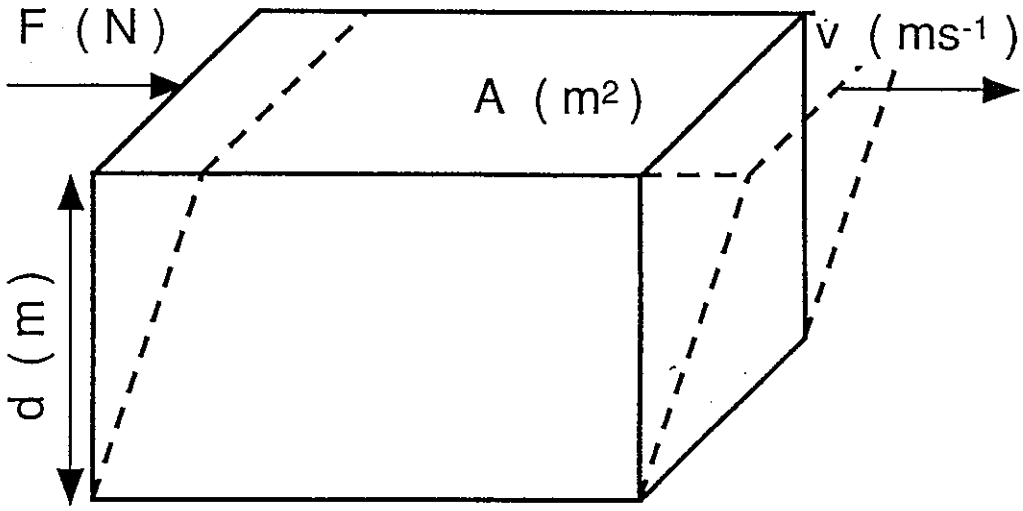


Fig. 2　スラリーディッピングプロセスの概念図



$$D = v / d \quad (s^{-1})$$

$$S = F / A \quad (Nm^{-2})$$

$$\eta = S / D \quad (Pa \cdot s)$$

Fig. 3　せん断速度とせん断応力の説明図

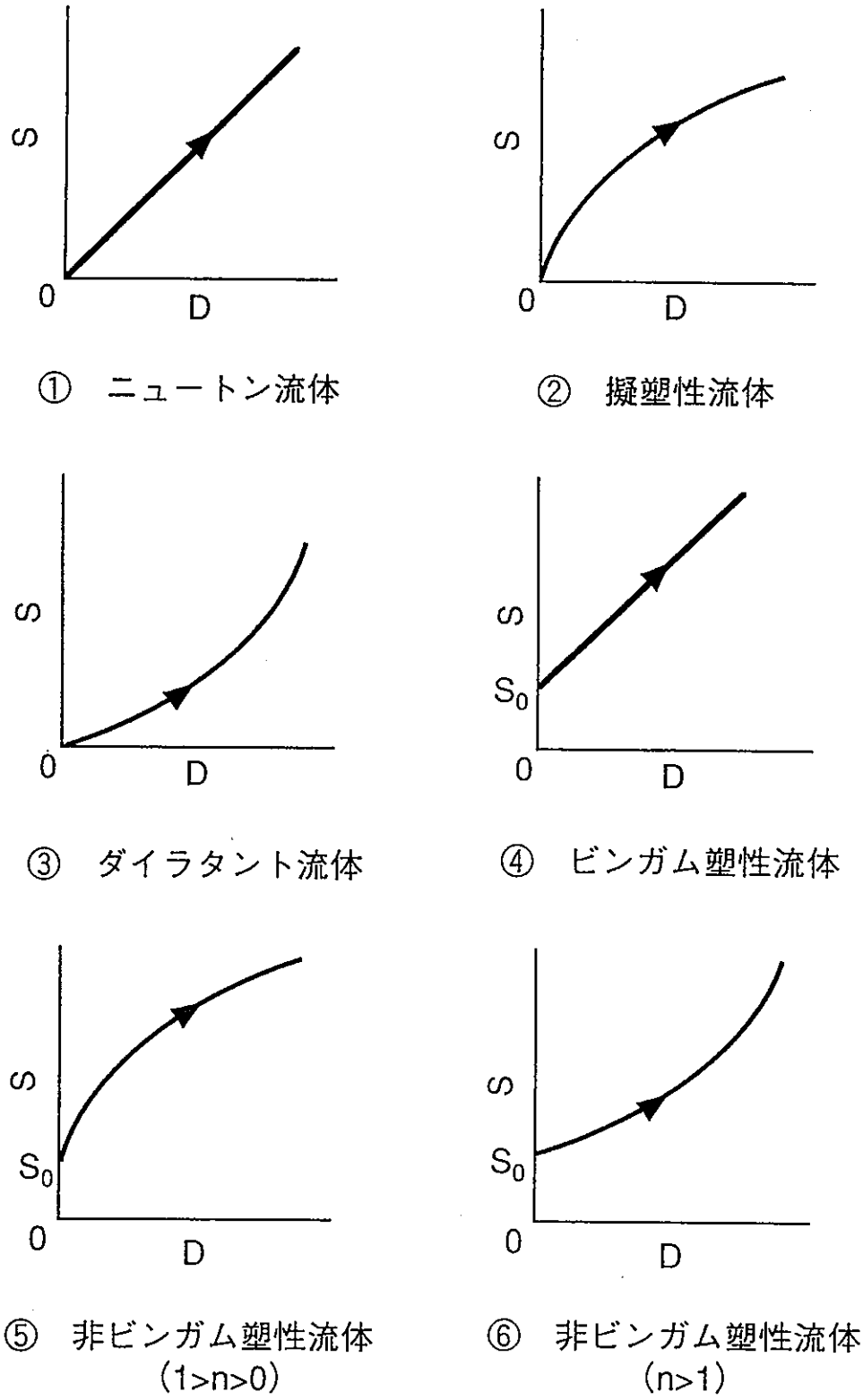


Fig. 4　スラリーの基本的流動パターン

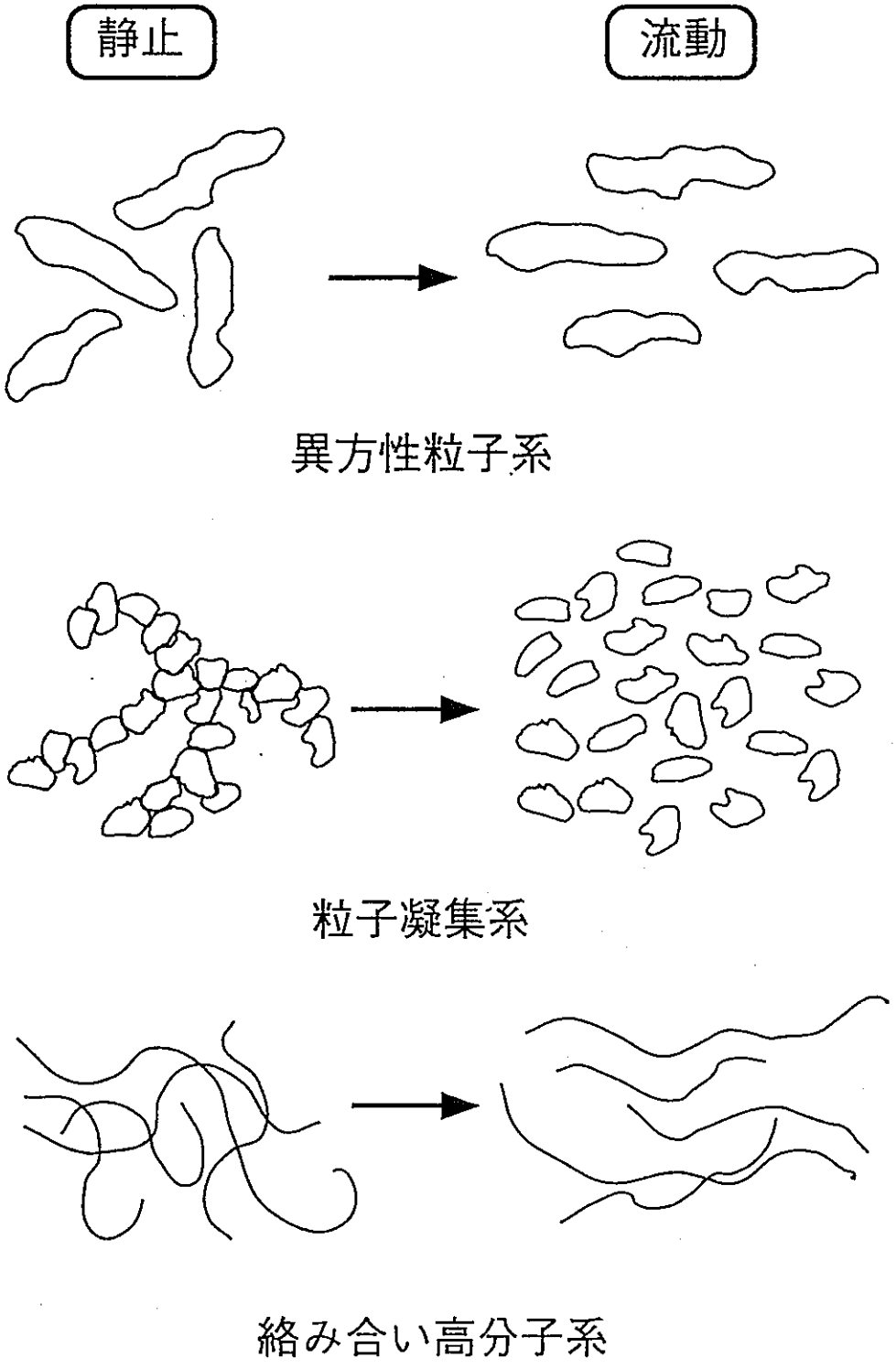


Fig. 5　構造破壊の発現機構

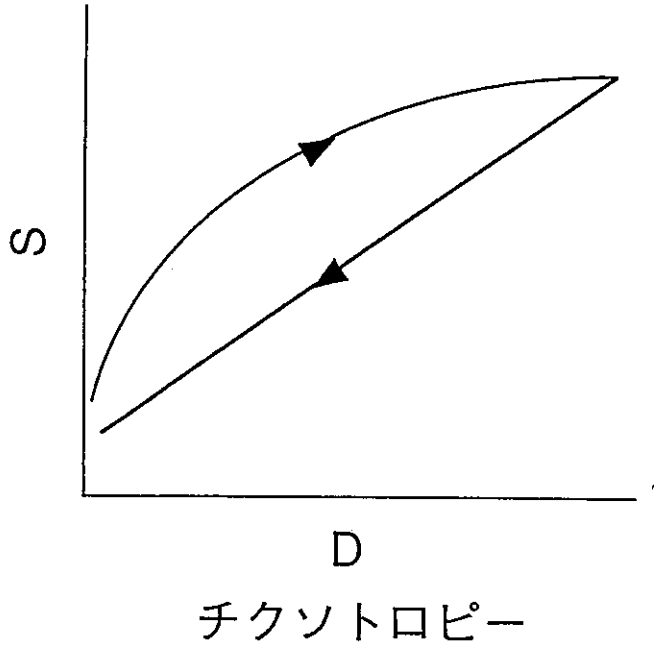
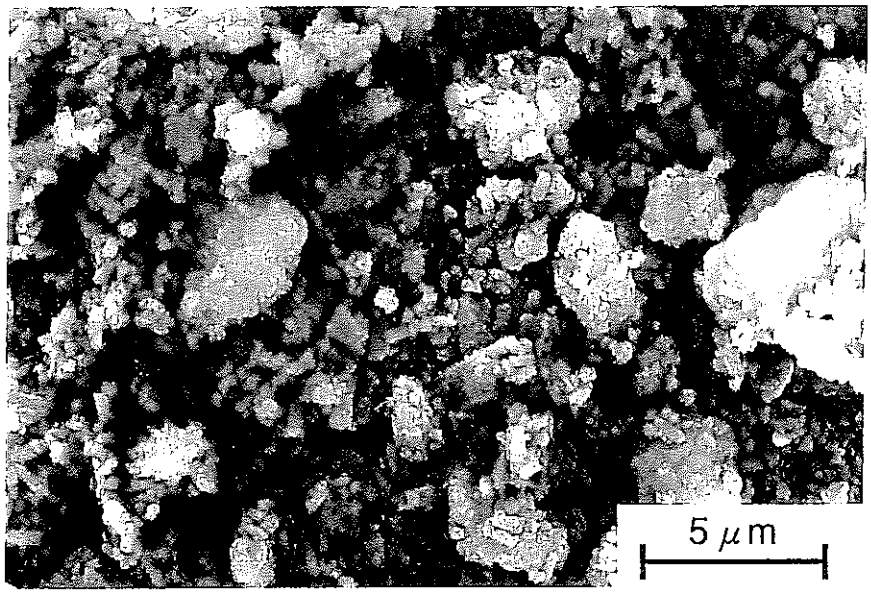
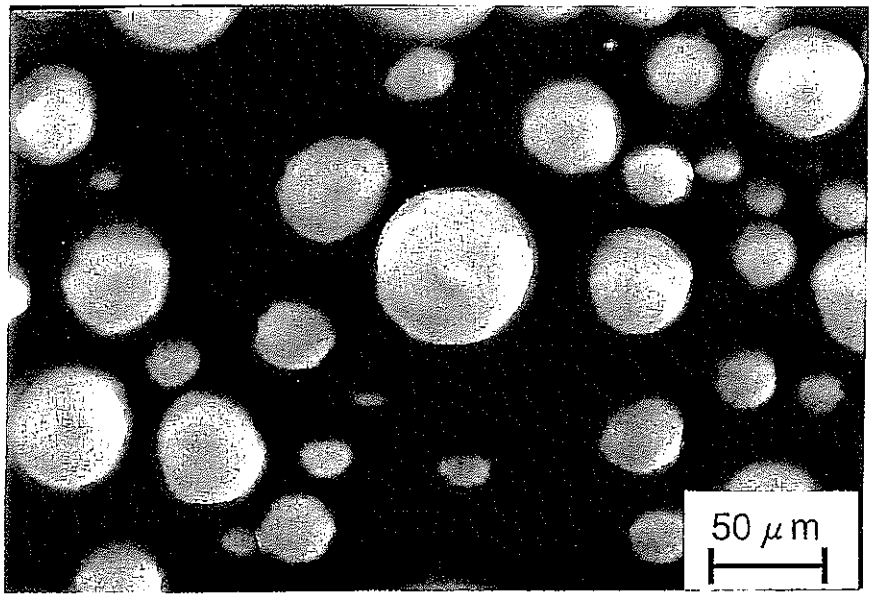


Fig. 6　チクソトロピーとレオペキシー



(a)　HAp粉末



(b)　PSZ粉末

Fig. 7　供試粉のSEM写真 (a)HAp粉、(b)PSZ粉

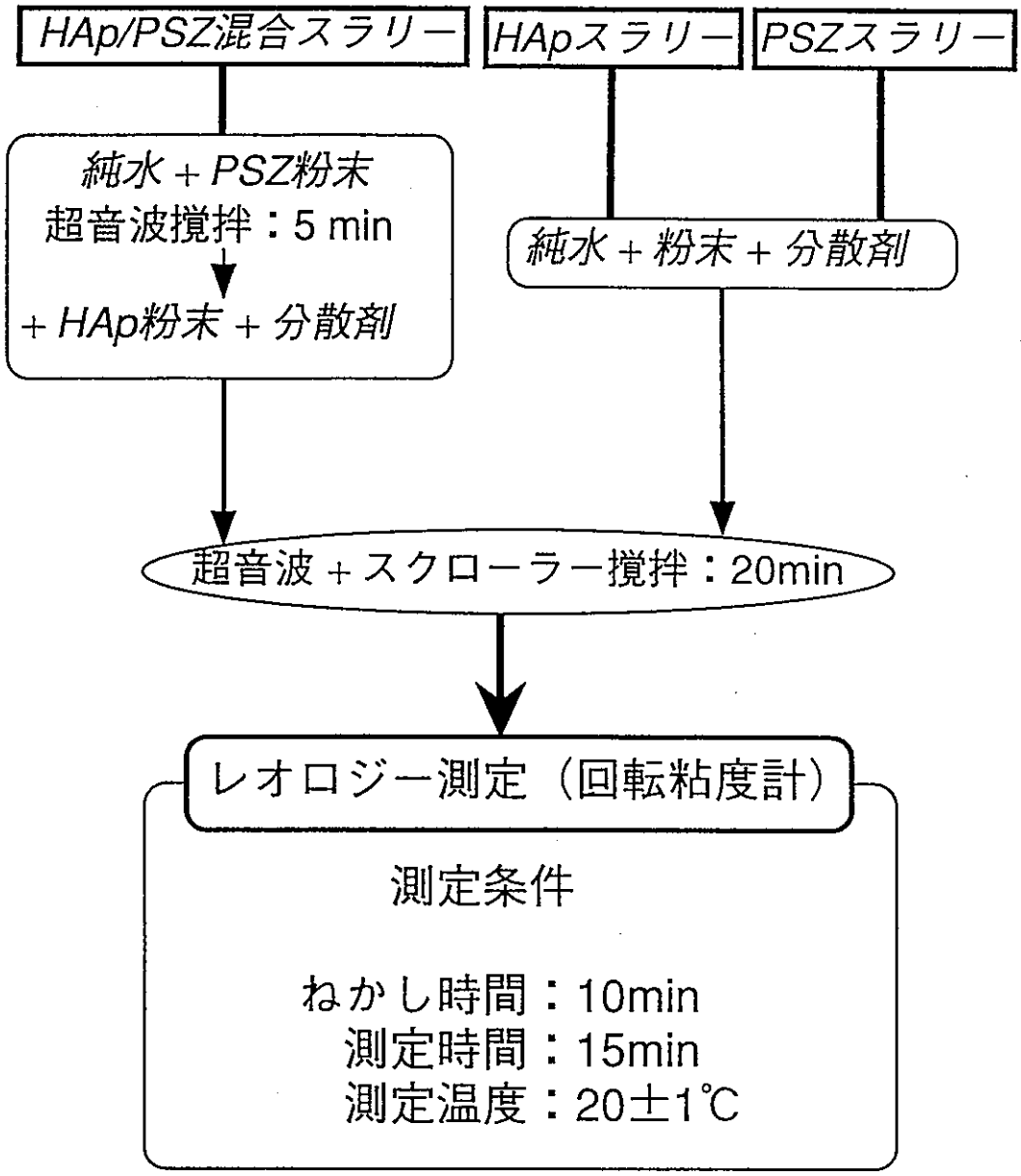


Fig. 8　スラリーの調製と流動特性測定のフローチャート

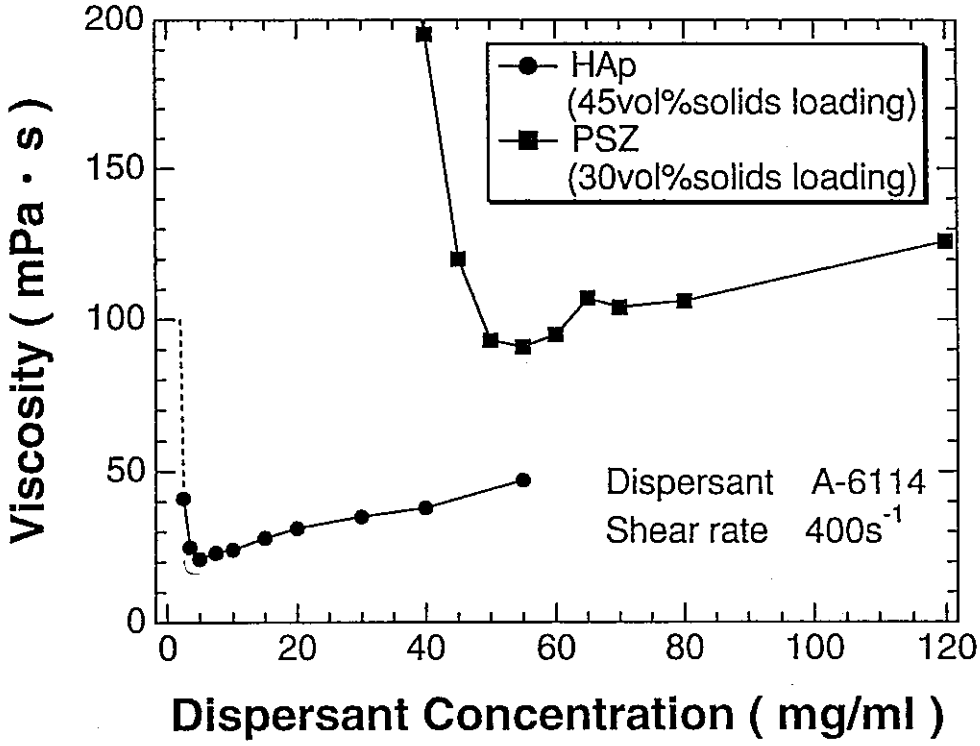


Fig. 9　HAp スラリーとPSZスラリーの分散剤量と粘度の関係

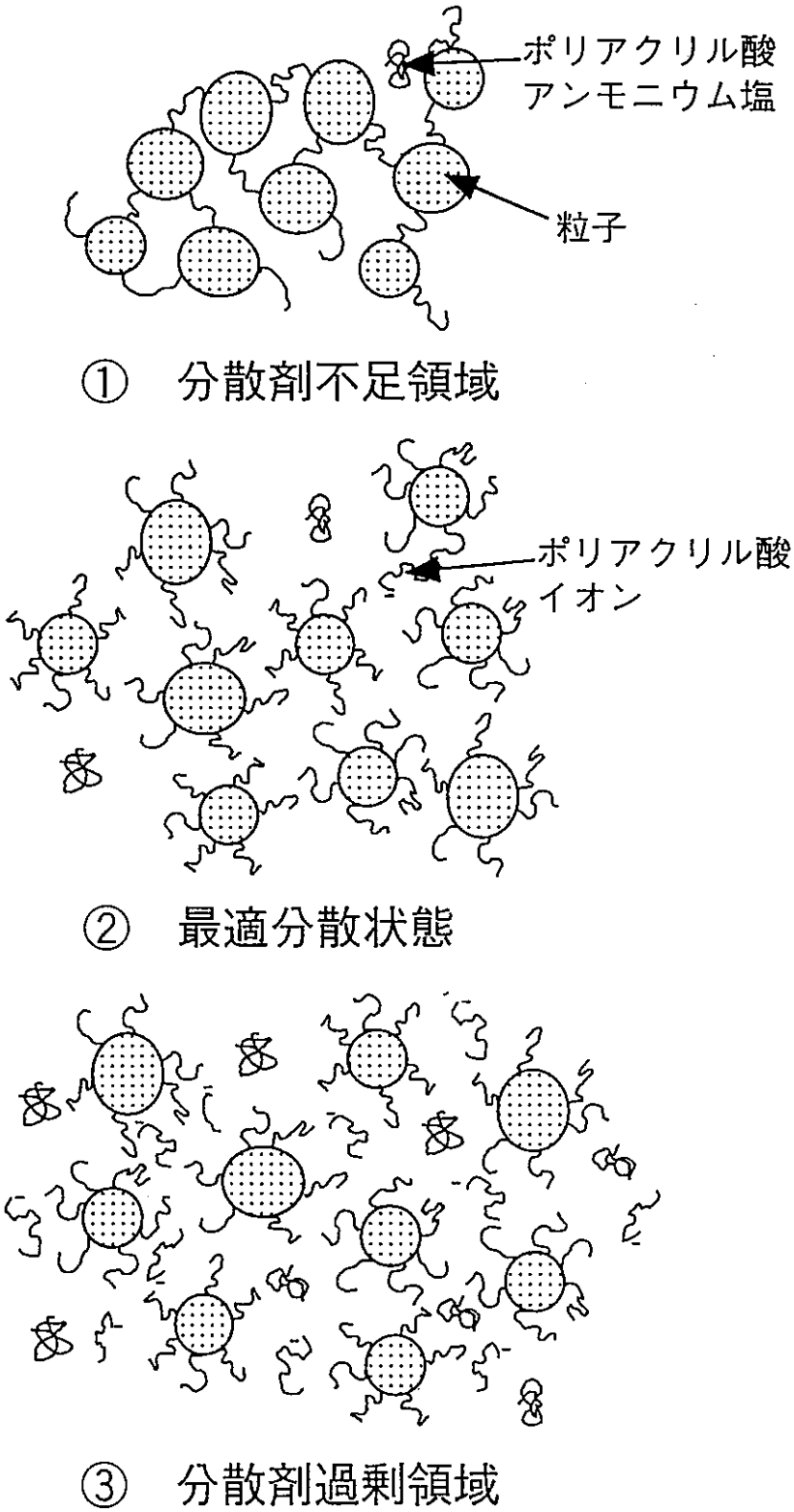
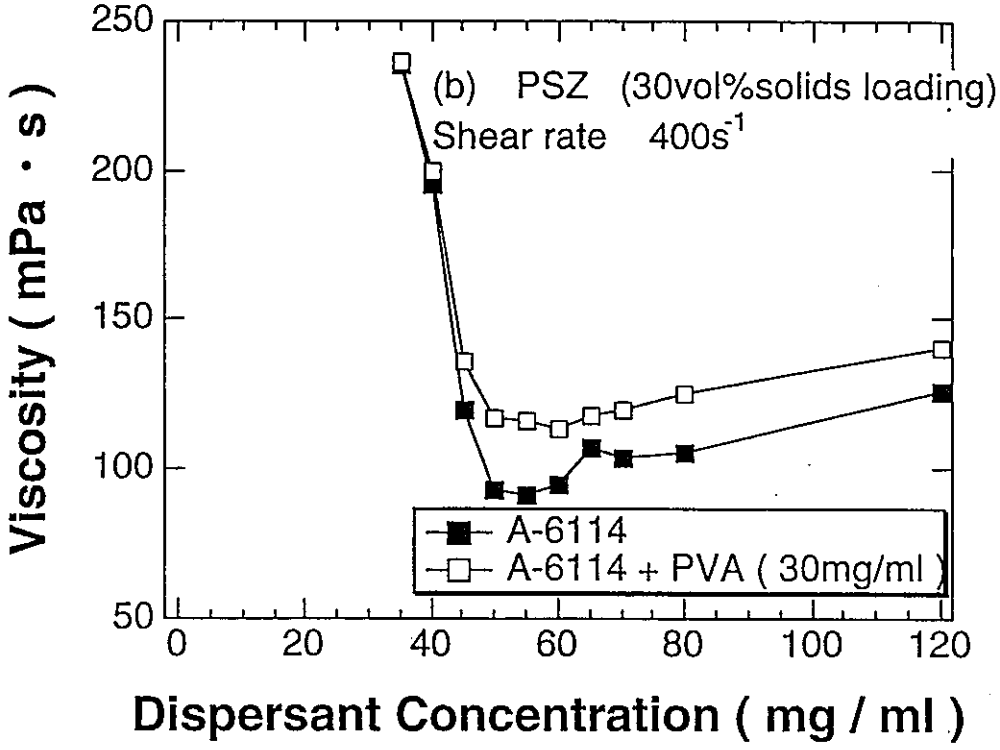


Fig. 10　分散剤の吸着モデル図



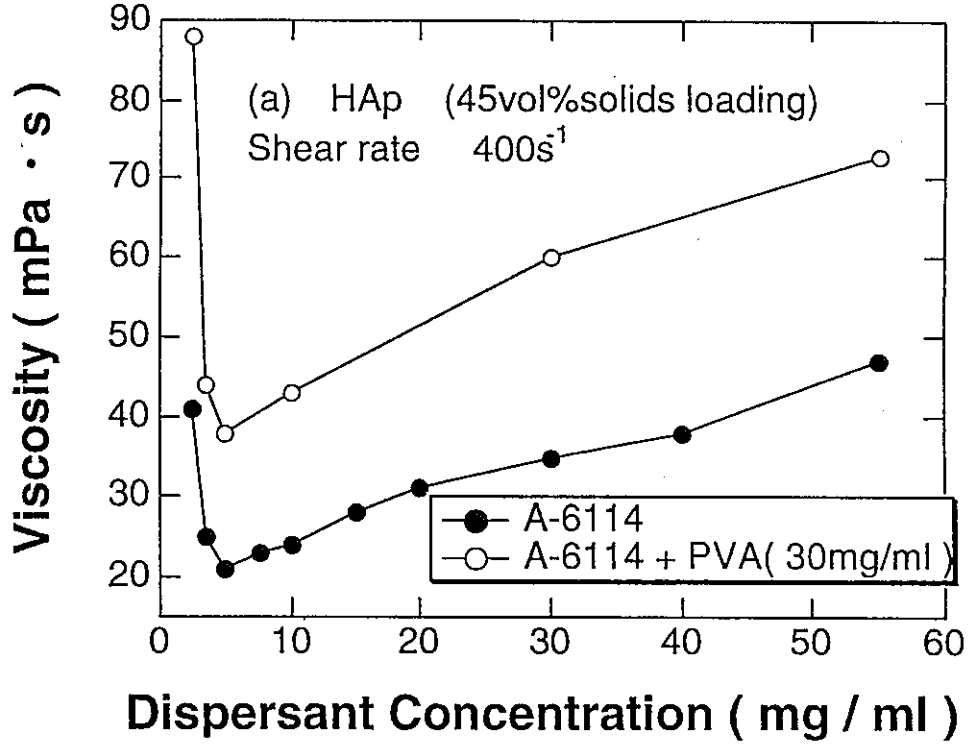


Fig. 11 分散剤と結合剤を複合添加したときのHAp スラリーとPSZスラリーの分散剤量と粘度の関係

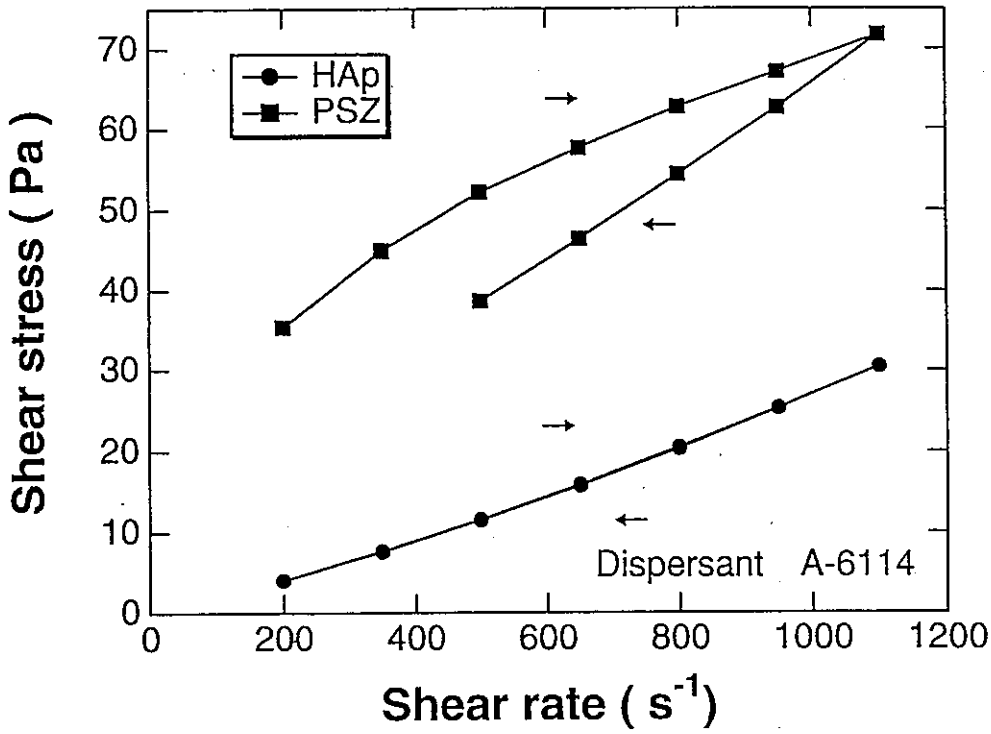


Fig. 12　HAp スラリーとPSZスラリーの流動曲線

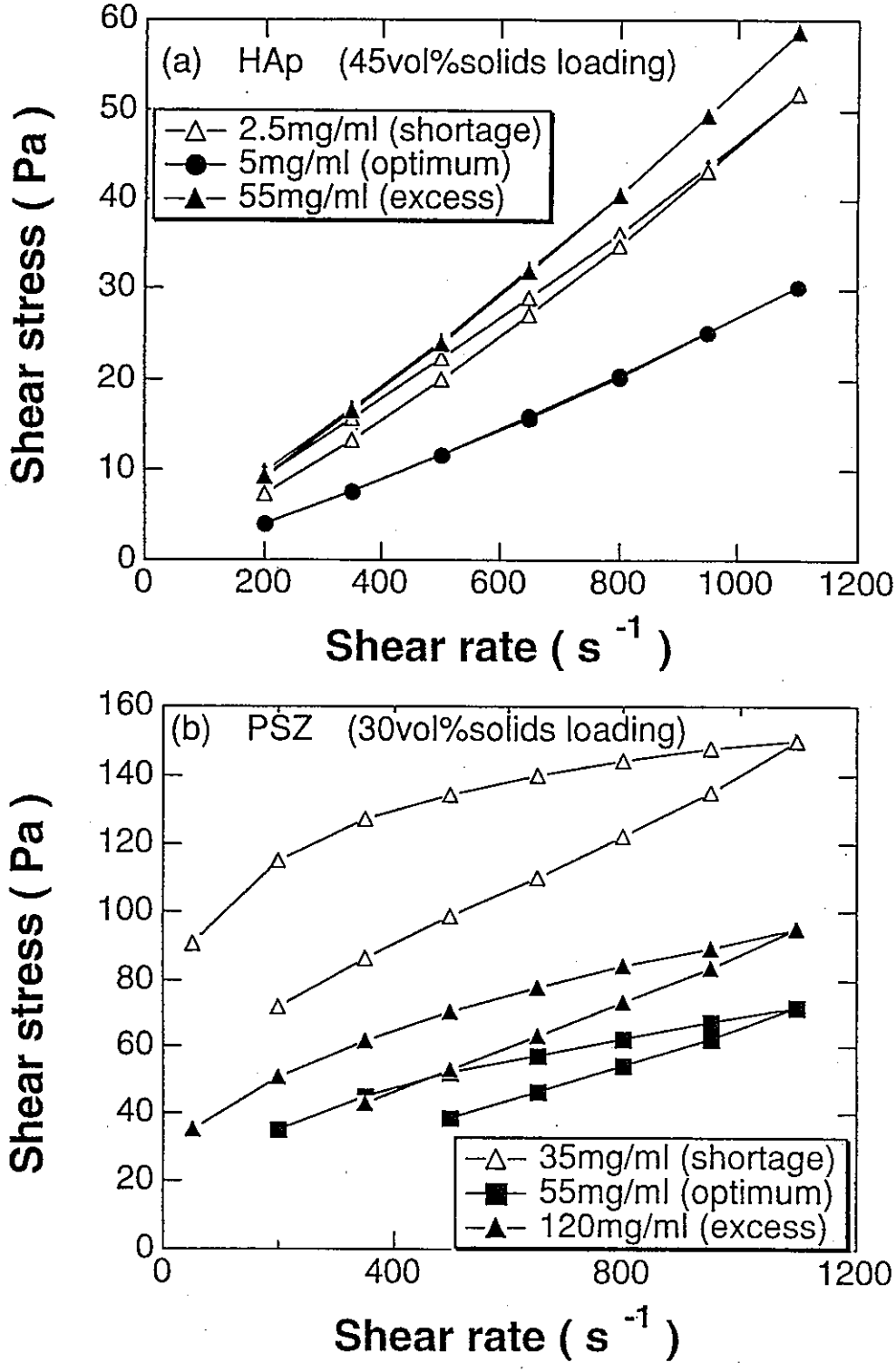


Fig. 13　分散剤によるHAp スラリーとPSZスラリーの流動曲線の変化

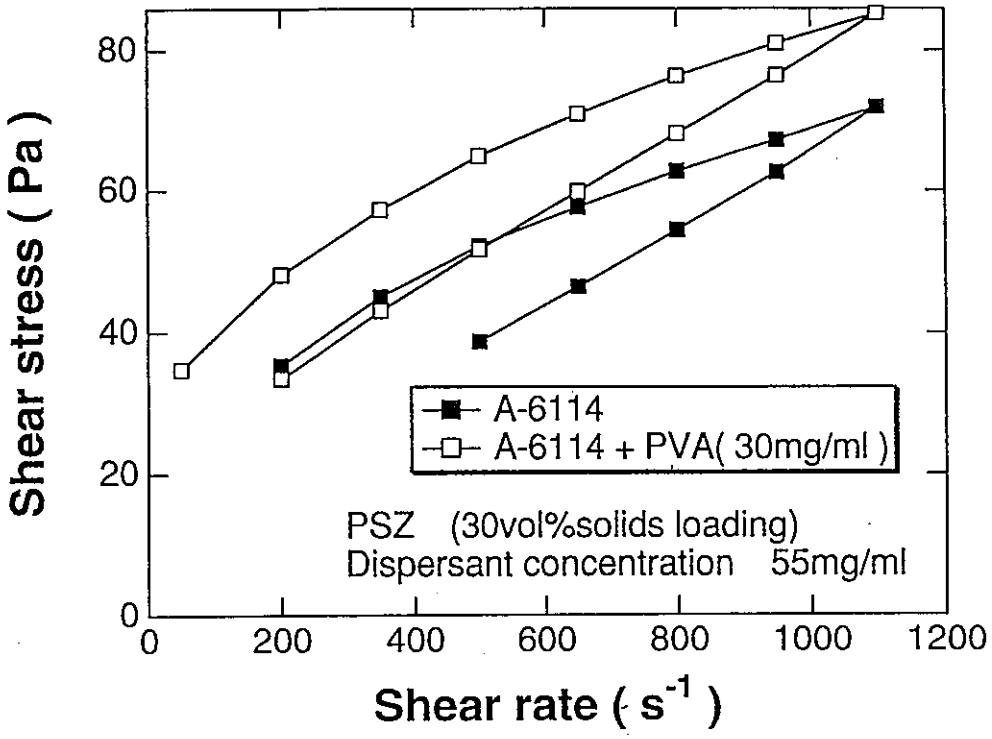


Fig. 14　PSZスラリーの結合剤添加による流動曲線の変化

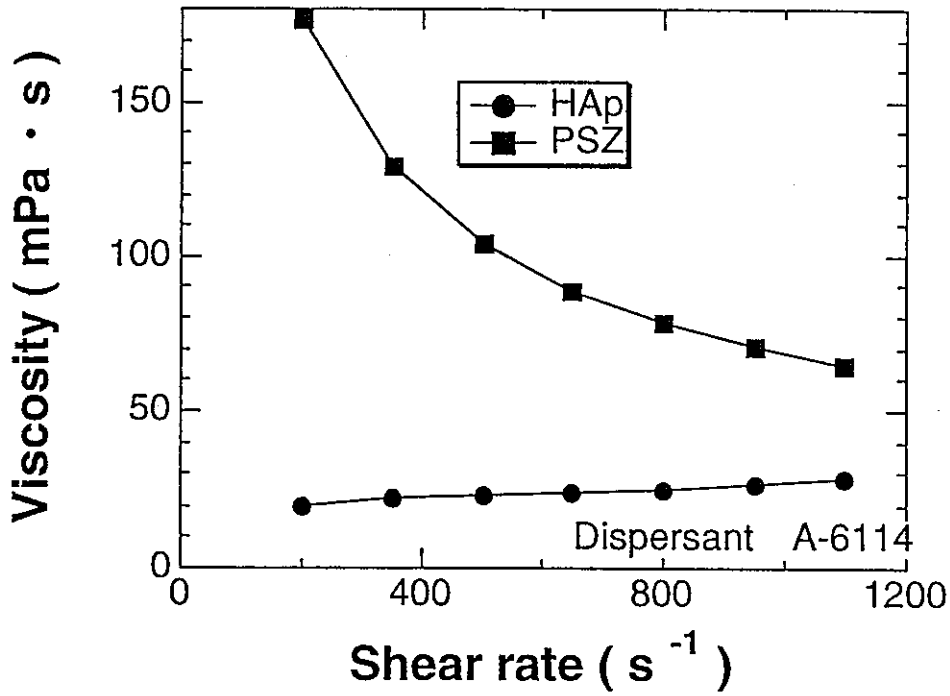


Fig. 15　HAp スラリーとPSZスラリーのせん断速度と粘度の関係

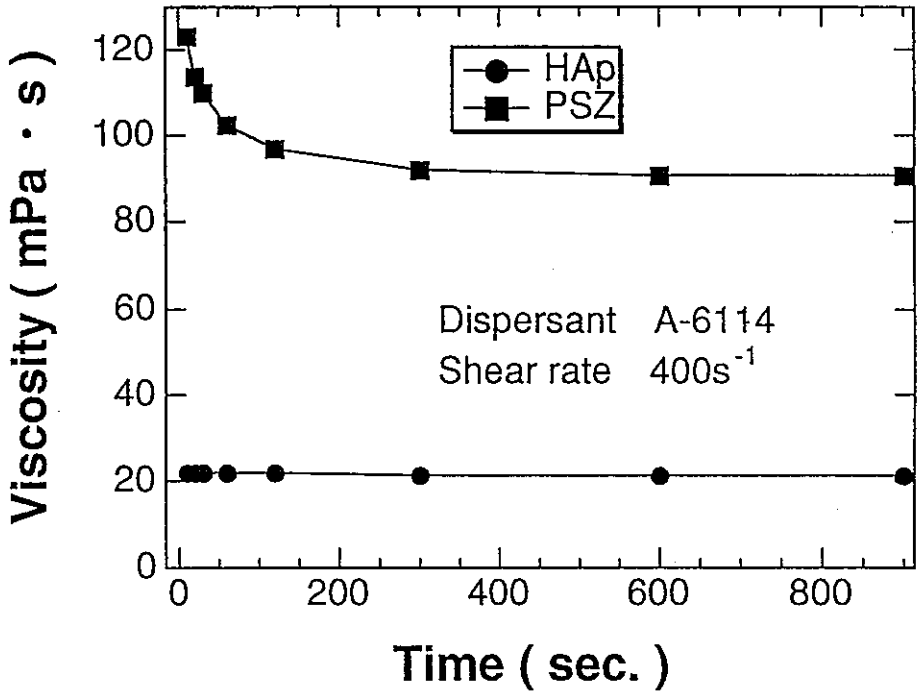


Fig. 16　HAp スラリーとPSZスラリーの粘度の経時変化

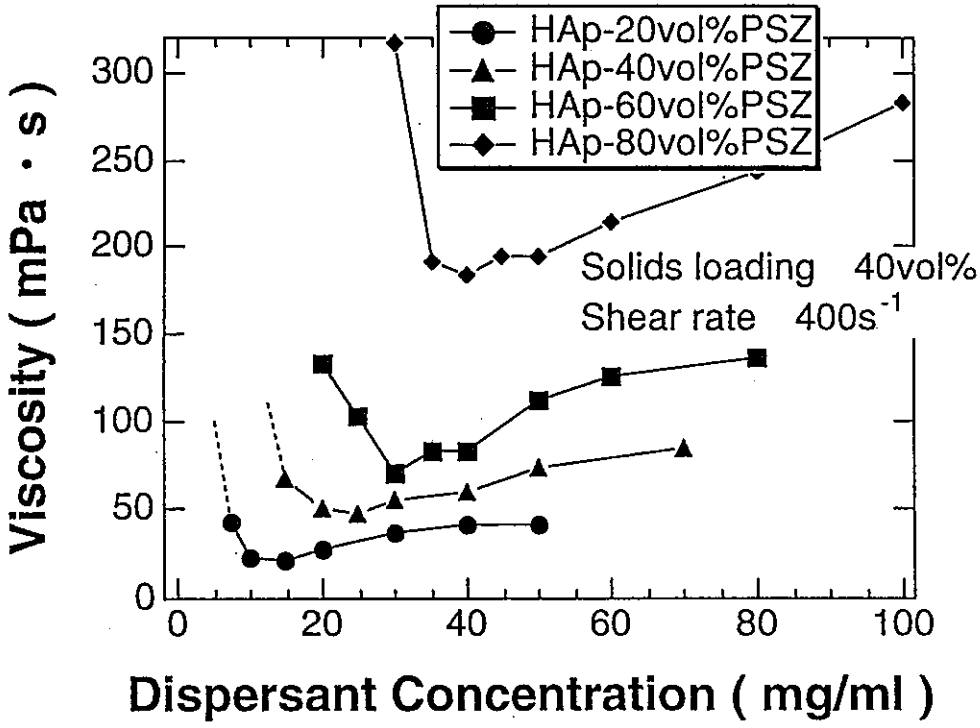


Fig. 17　混合粉スラリーの分散剤量と粘度の関係

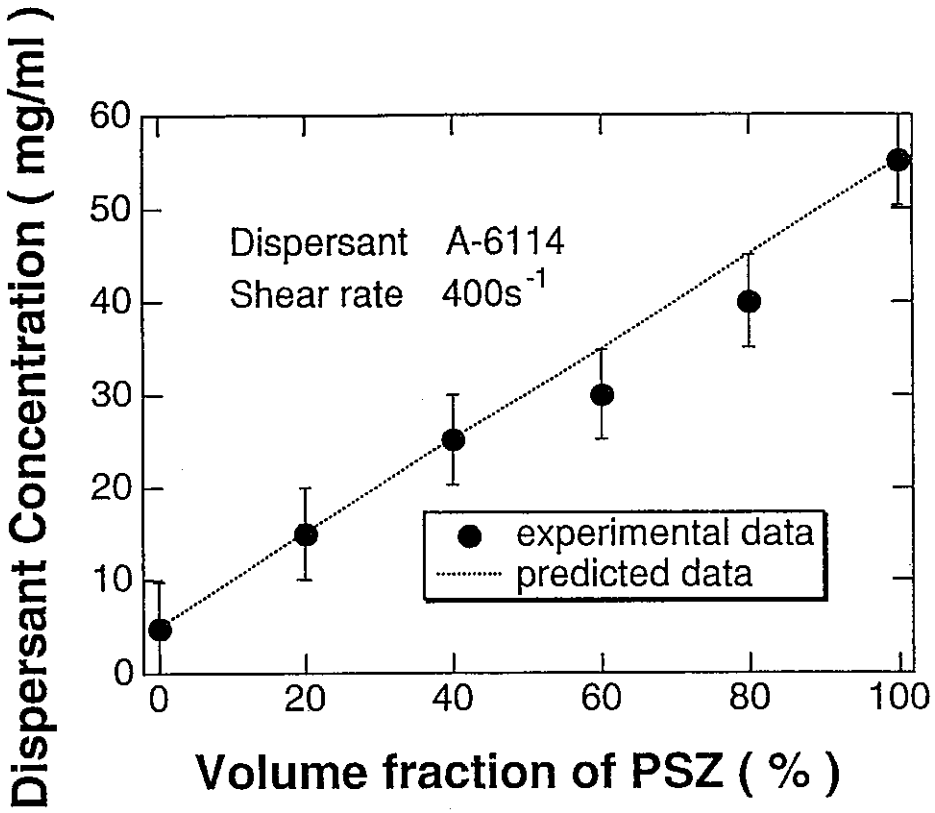


Fig. 18　PSZスラリー体積分率と最適分散剤量の関係

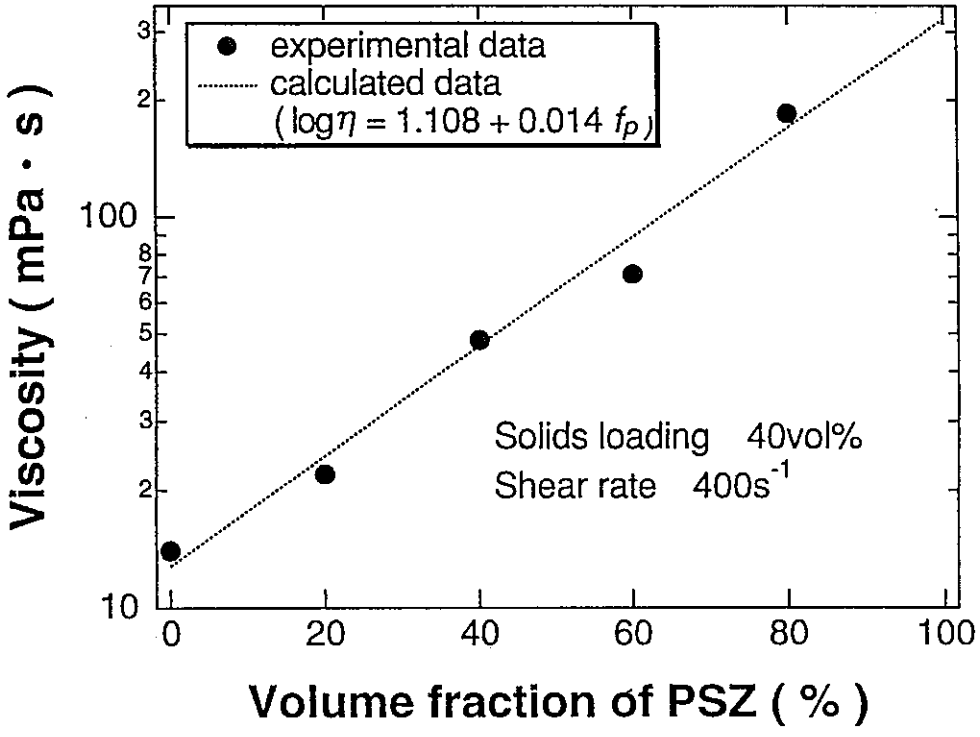


Fig. 19　分散剤最適量を添加したときのPSZ体積分率と粘度の関係

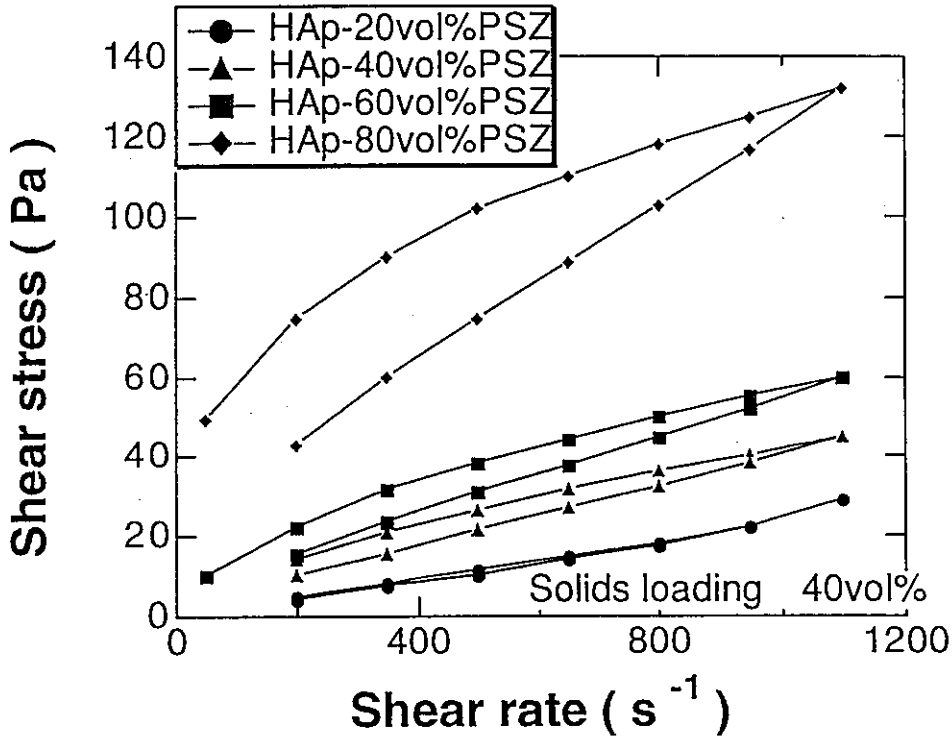


Fig. 20　各種混合スラリーの流動曲線

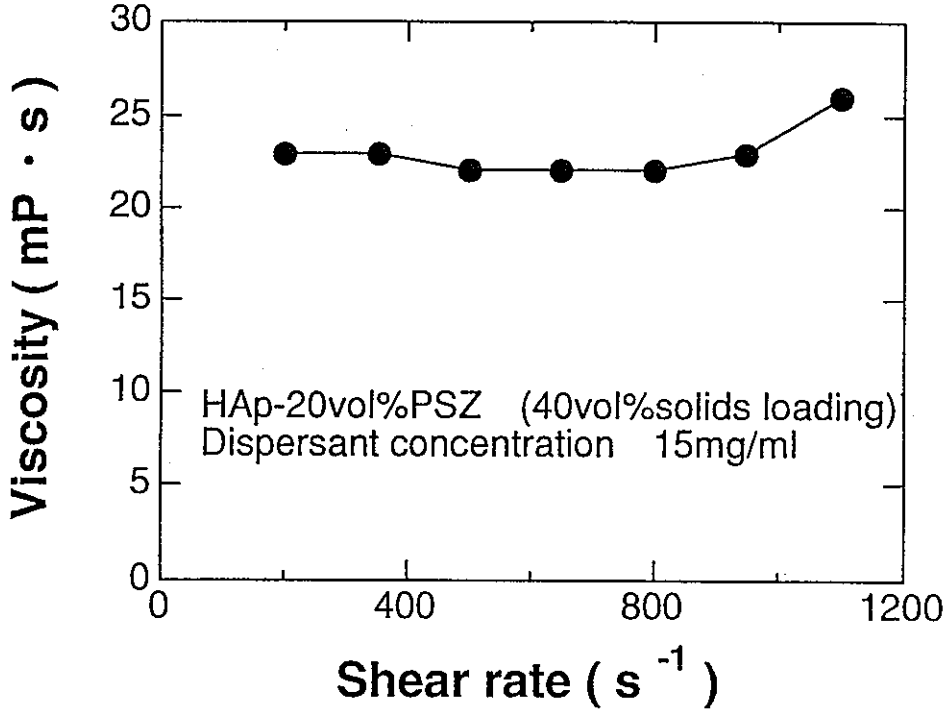


Fig. 21 PSZを20vol%含むスラリーのせん断速度と粘度の関係

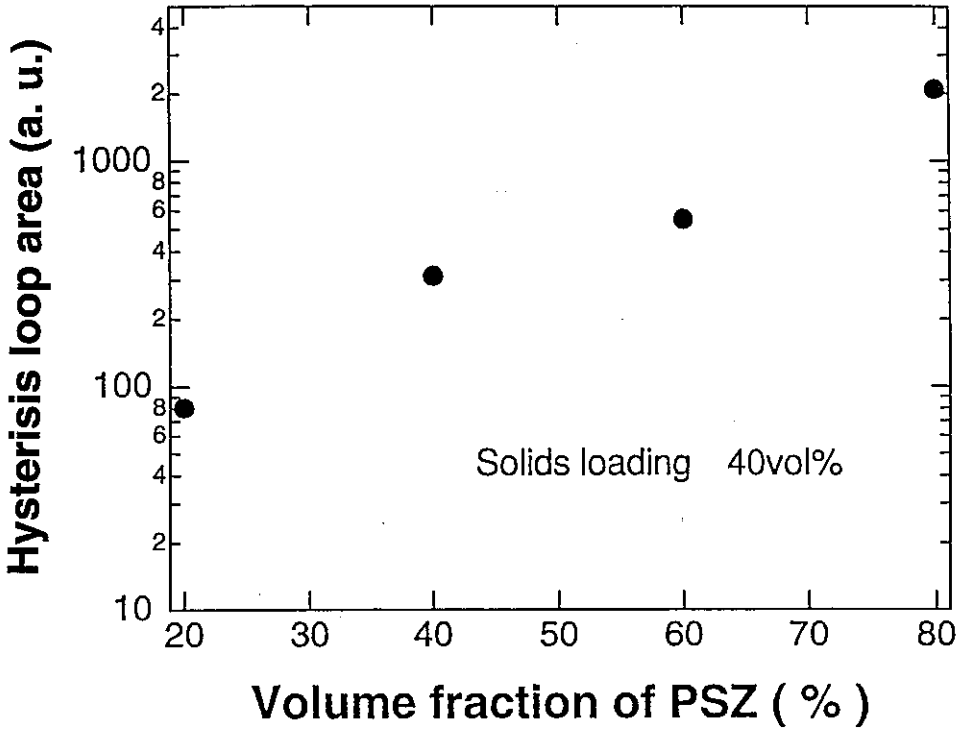


Fig. 22　PSZ体積分率とヒステレシスループ面積の関係

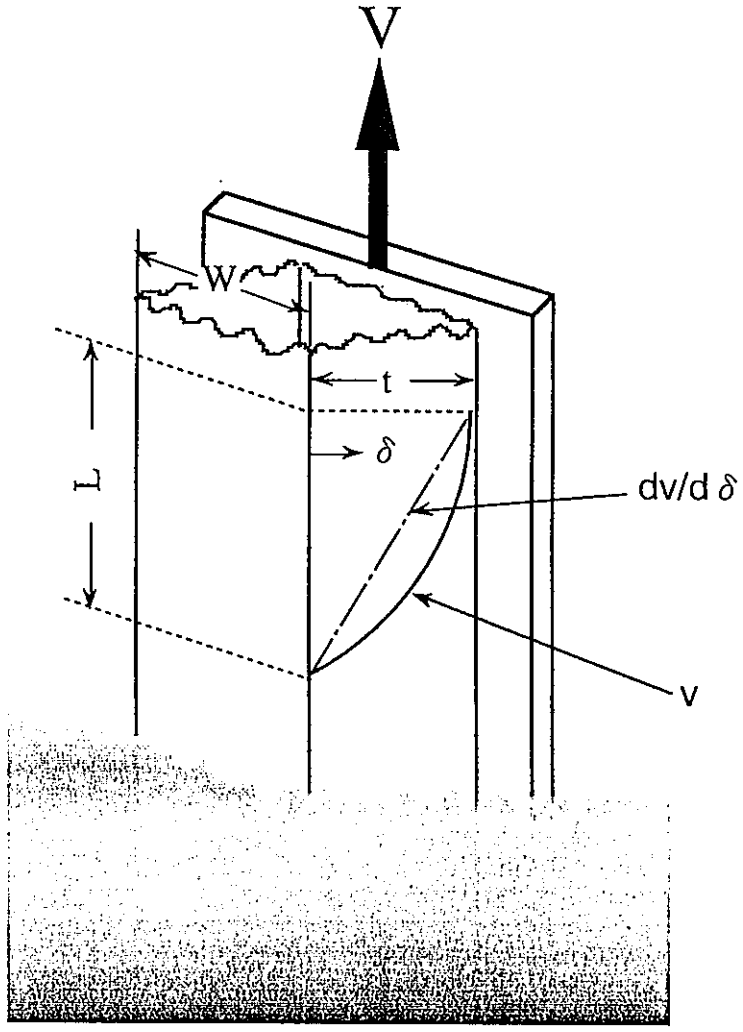


Fig. 23　基材引き上げ時の膜厚形成の模式図

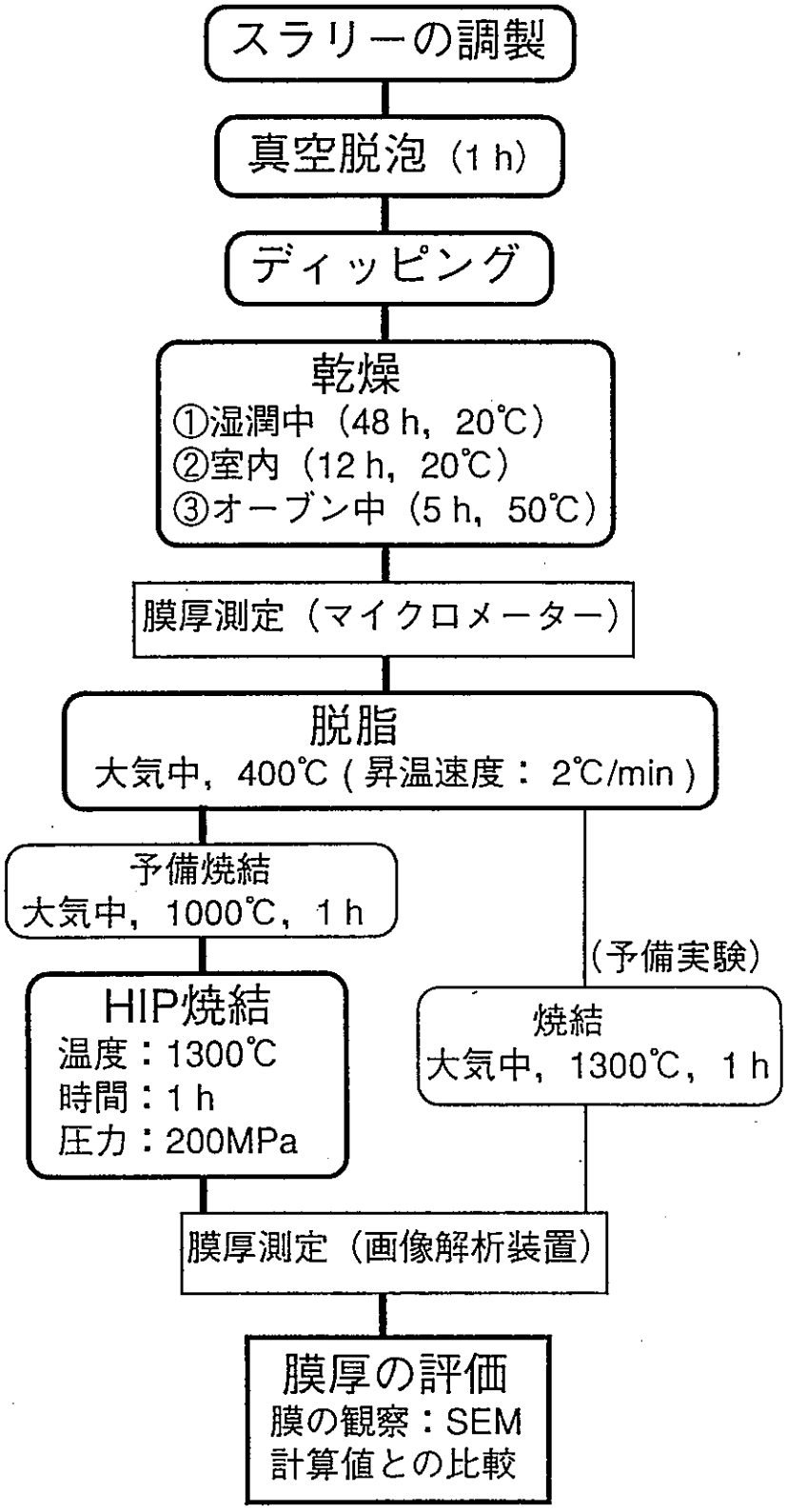


Fig. 24　単相膜形成のための実験手順

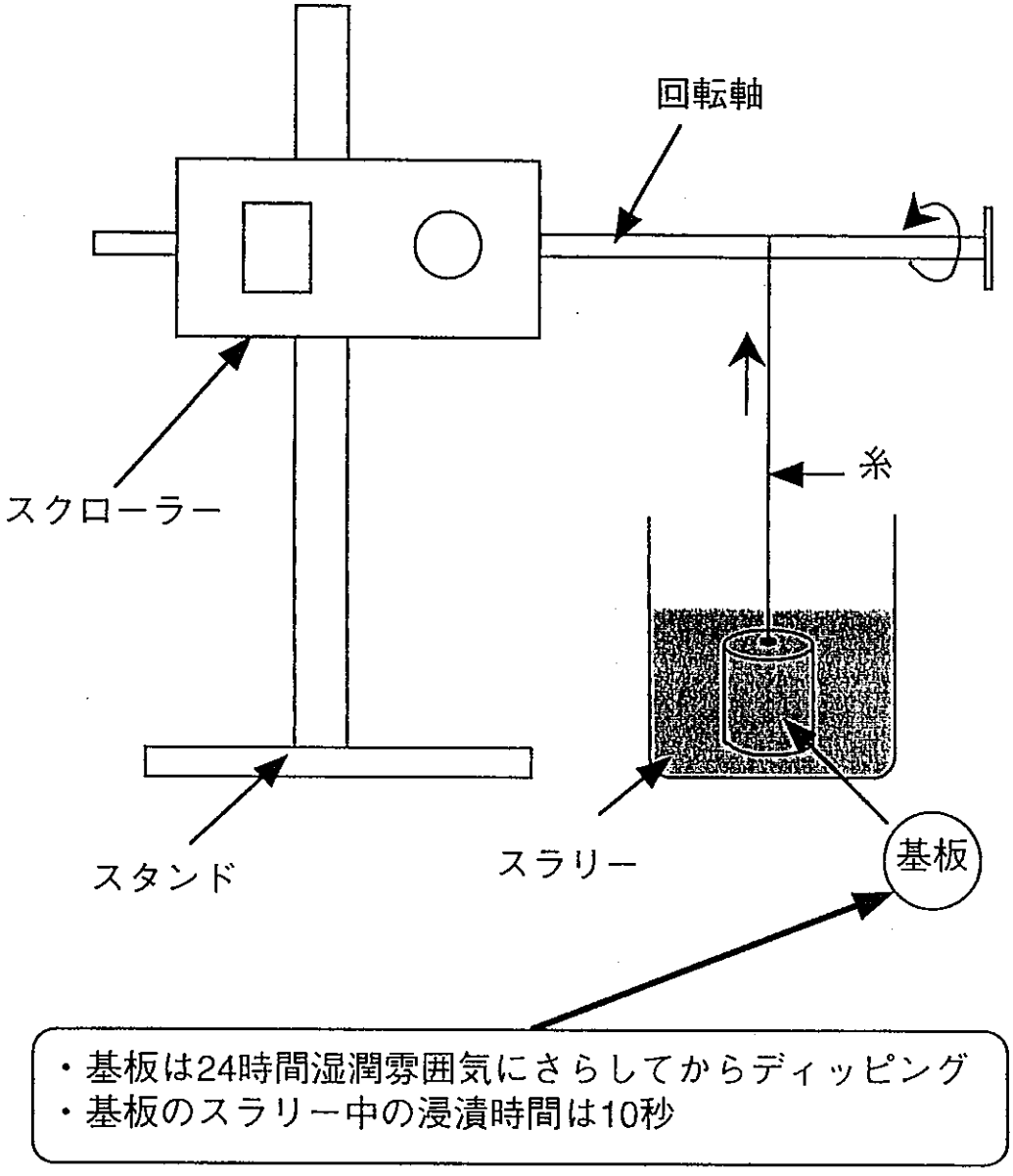


Fig. 25　ディッピング模式図

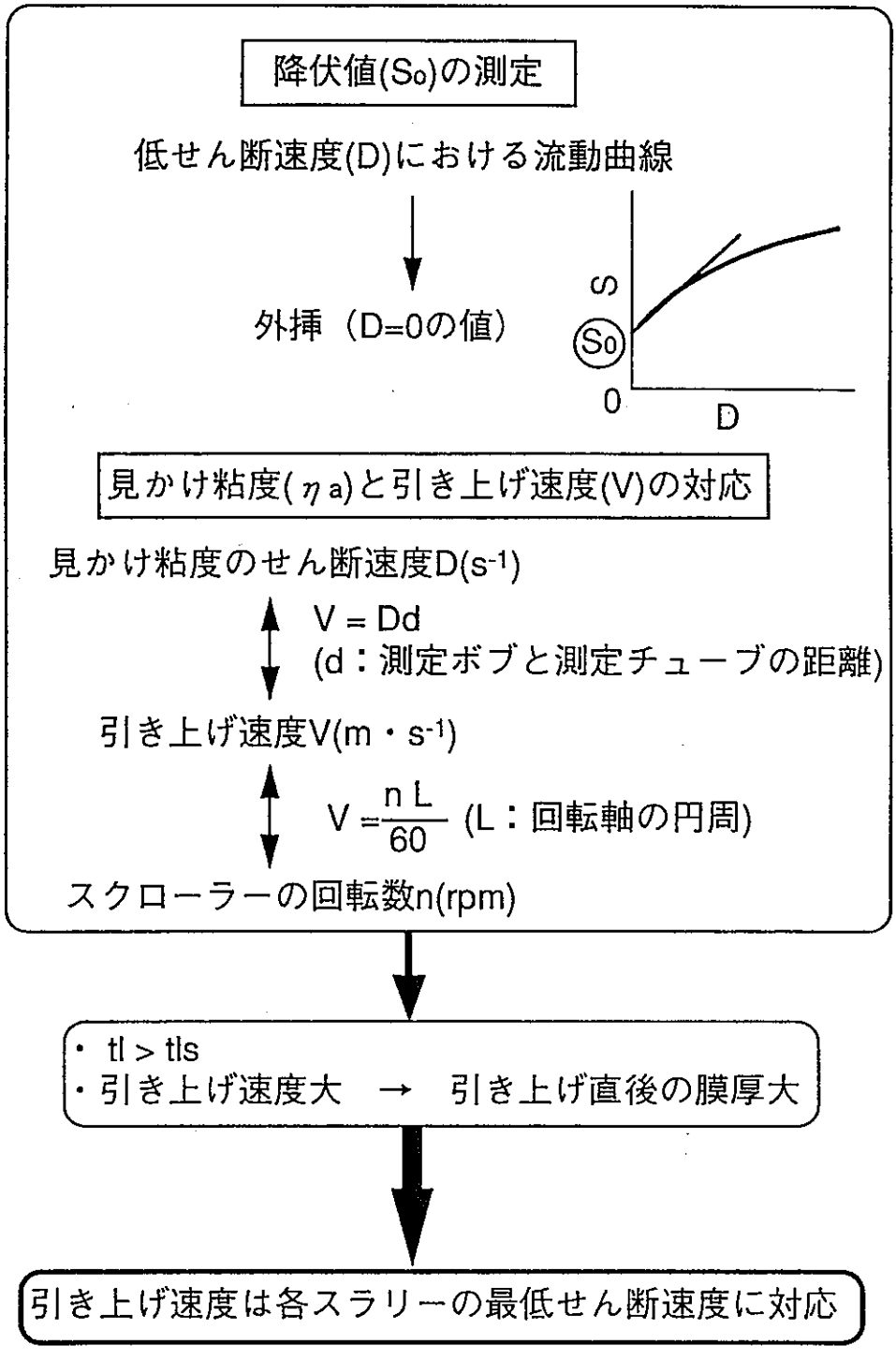


Fig. 26　膜厚制御の考え方

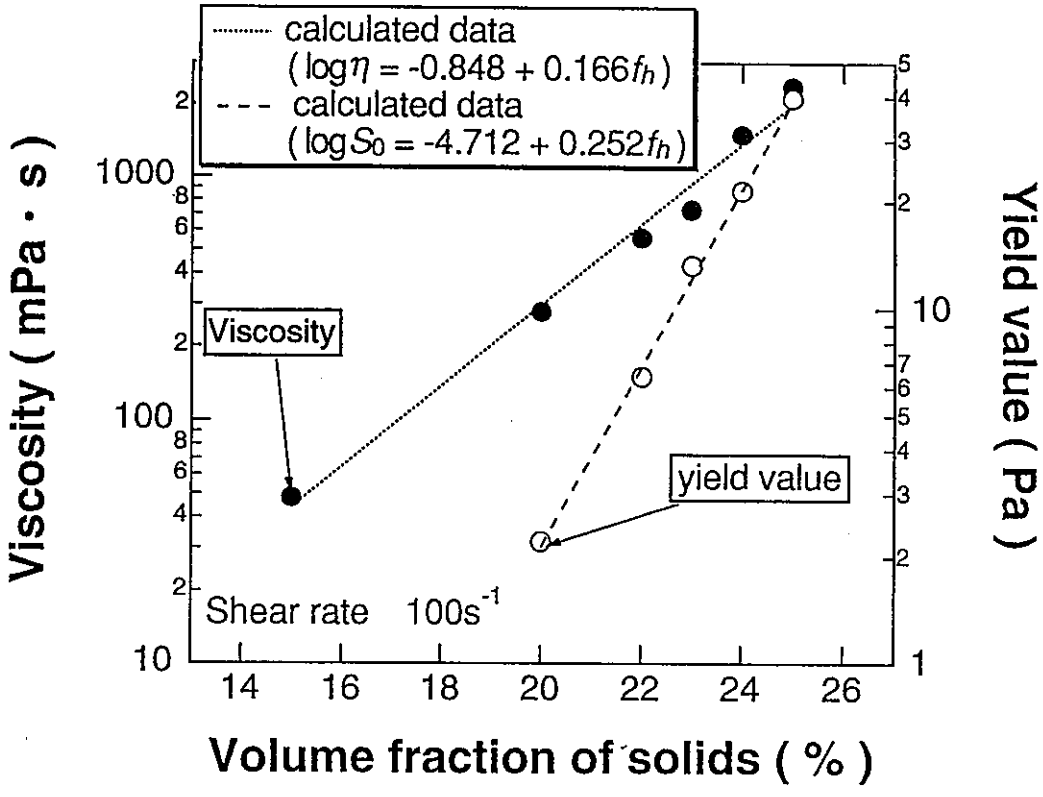


Fig. 27　HAp ディップスラリーの粒子充填率による粘度および降伏値の変化

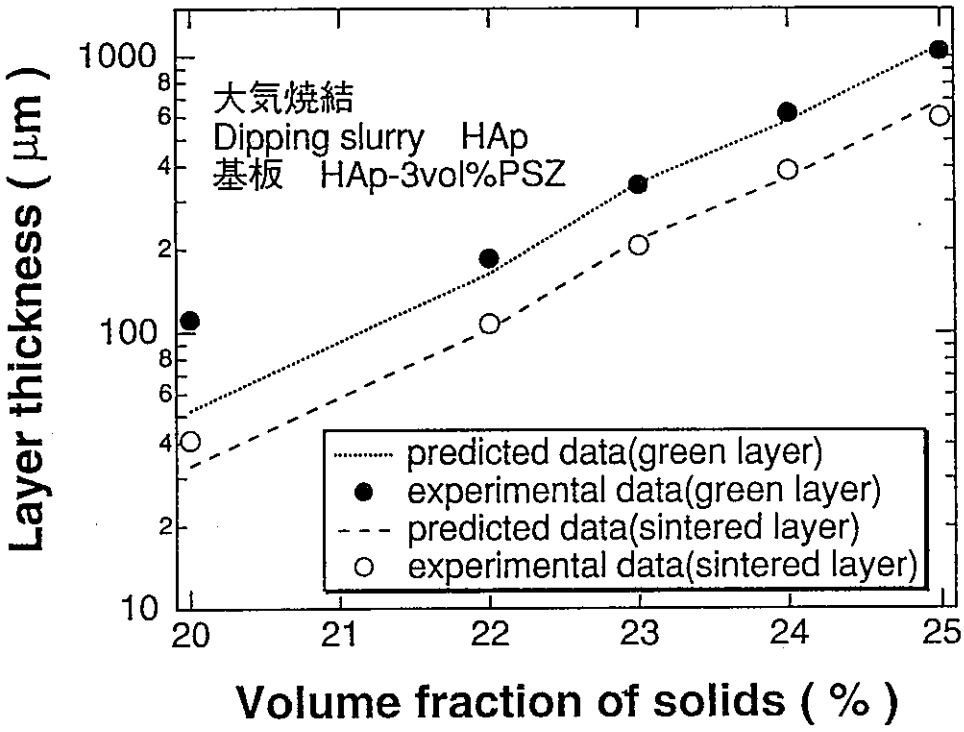
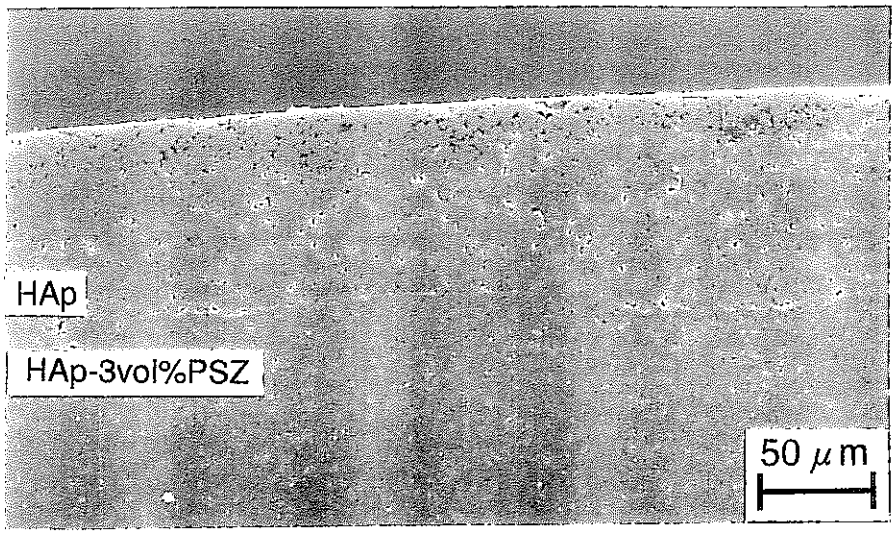
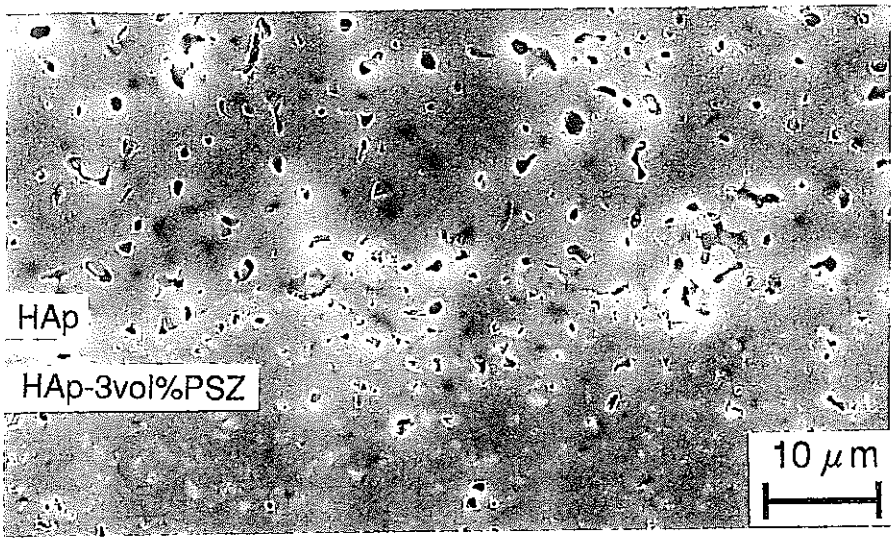


Fig. 28　大気中焼結におけるHAp の粒子充填率と単相膜厚の関係



(a)　膜の外観写真



(b)　膜と基板の界面の写真

Fig. 29　大気中焼結したHAp単相膜のSEM写真（スラリーの粒子充填率：22vol%）

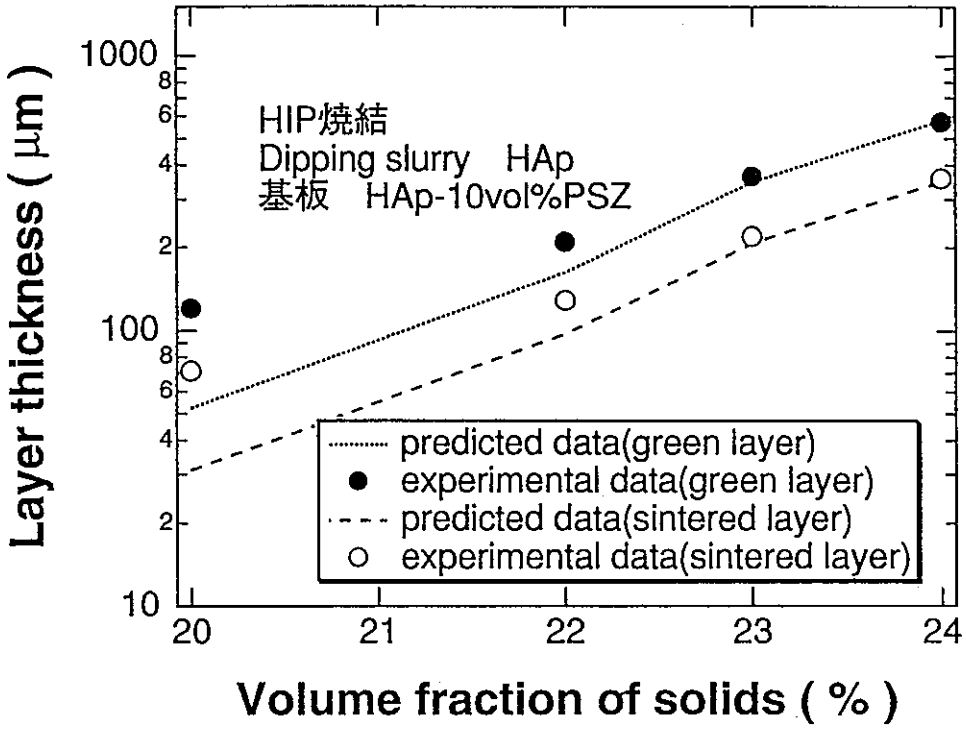
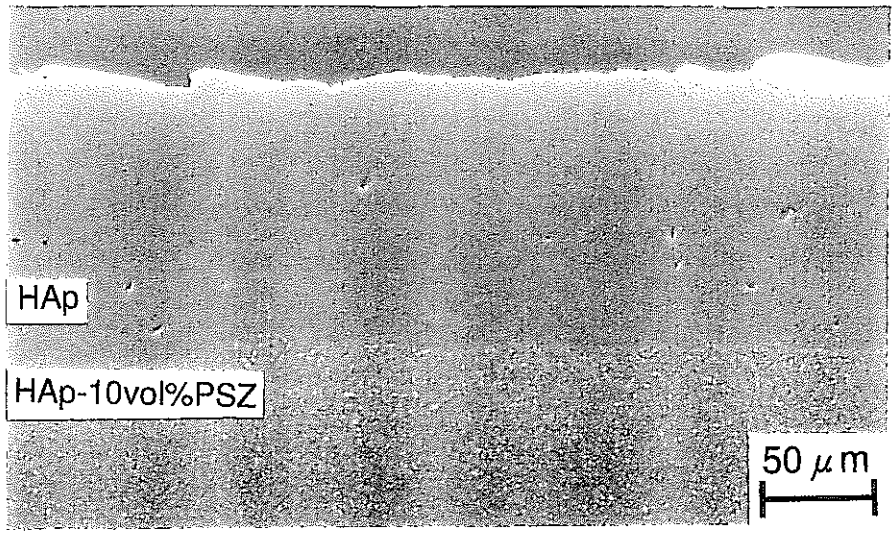
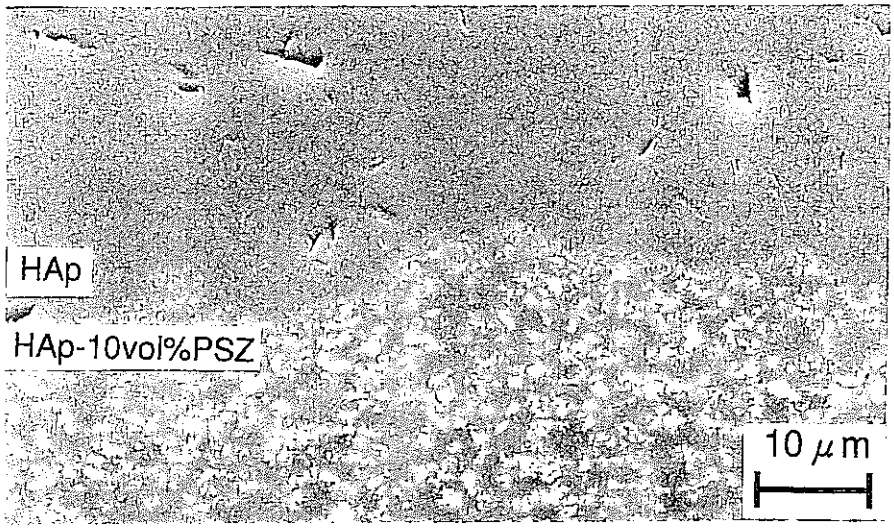


Fig. 30 HIP焼結におけるHApスラリーと単相膜厚の関係



(a)　膜の外観写真



(b)　膜と基板の界面の写真

Fig. 31　HIP焼結したHAp単相膜のSEM写真（スラリーの粒子充填率：22vol%）

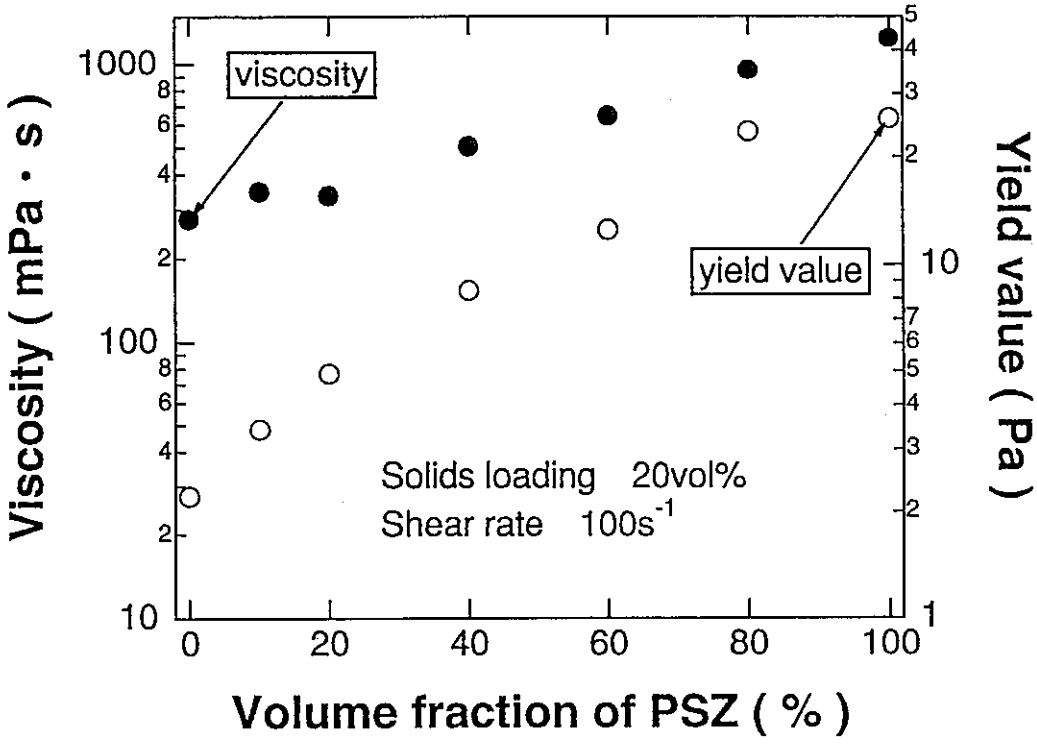


Fig. 32　混合スラリーのPSZ体積分率に対する粘度および降伏値の変化

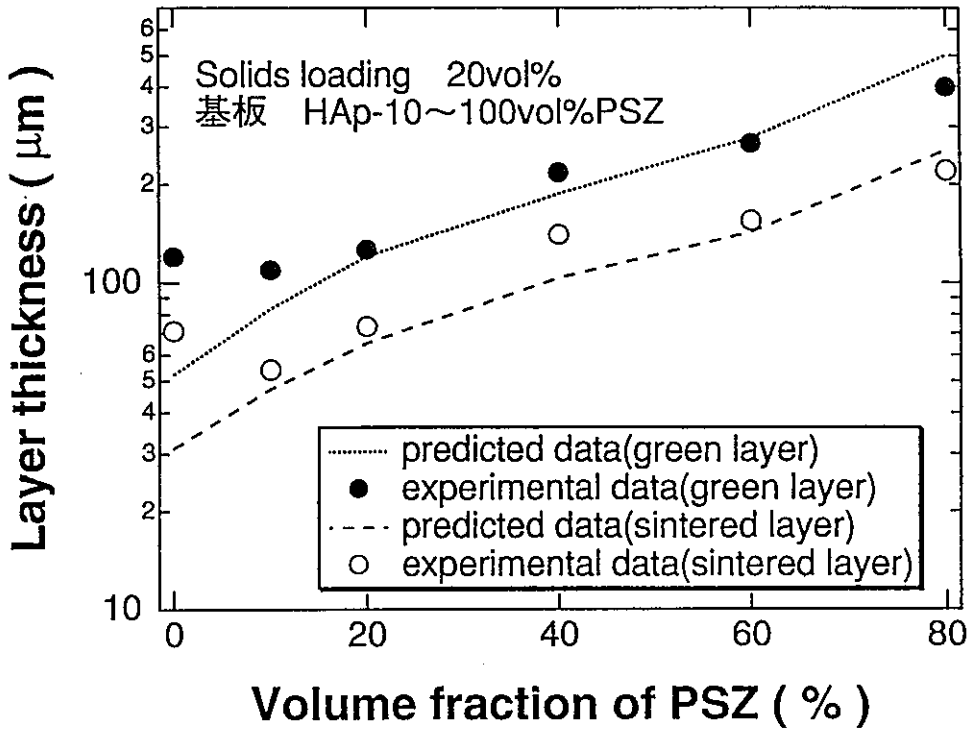
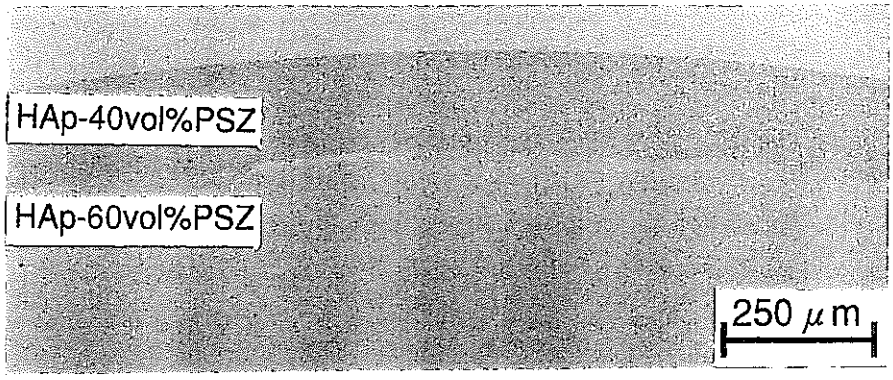
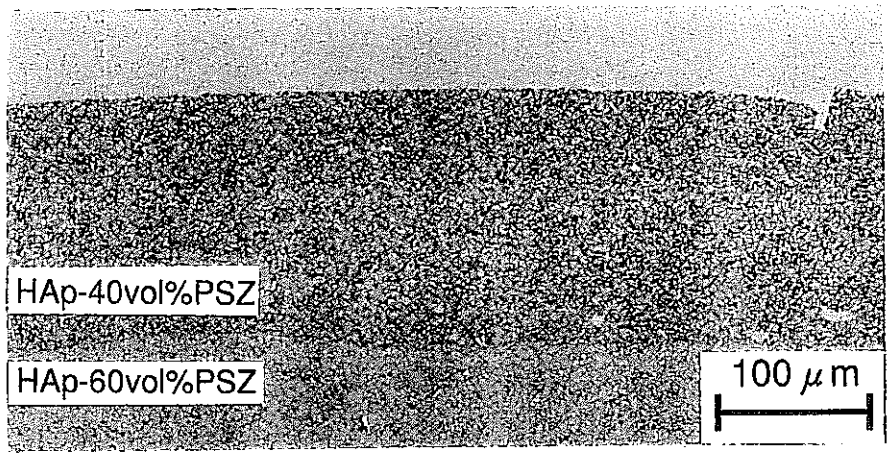
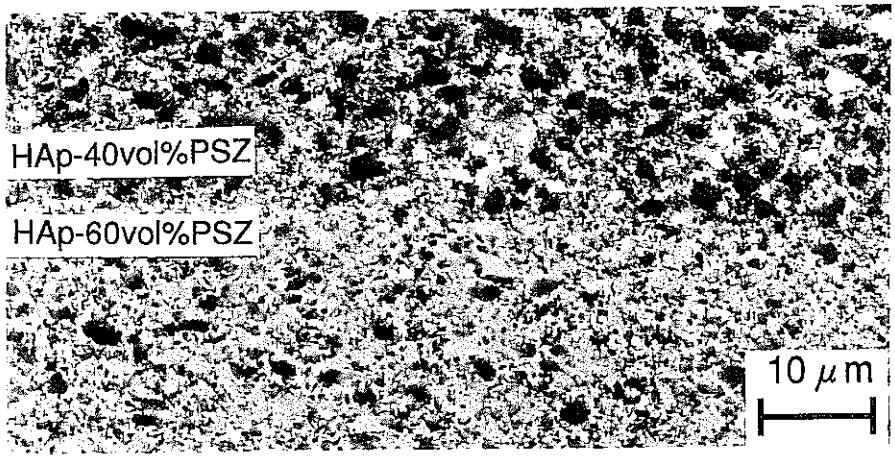


Fig. 33 HIP焼結におけるPSZ体積分率と複合スラリーの単相膜厚の関係



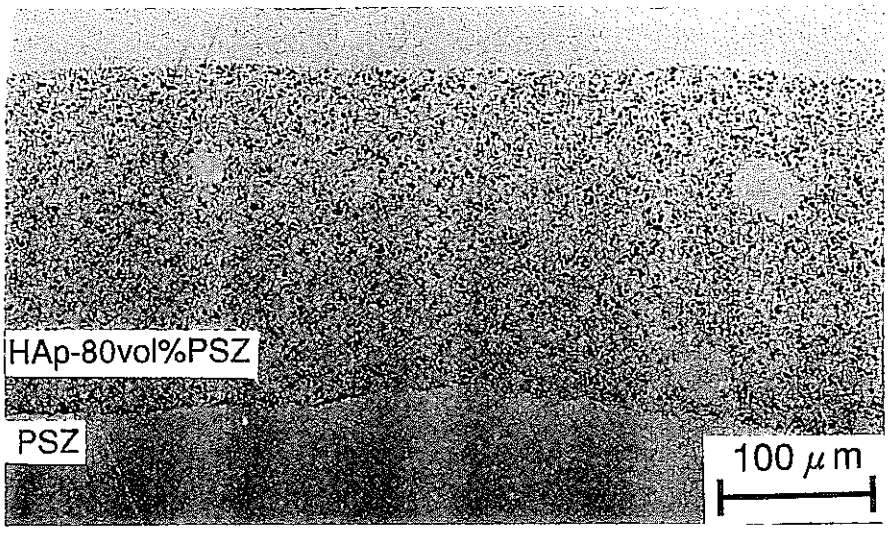


(a)　膜の外観写真

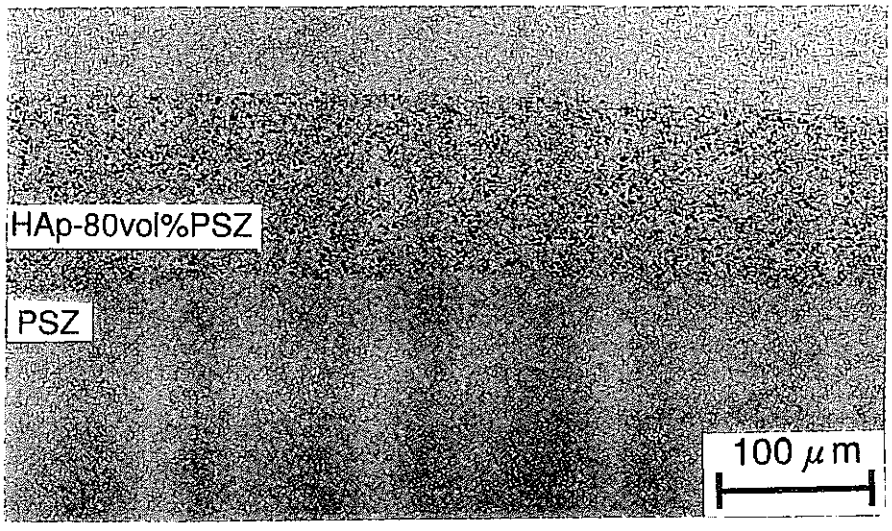


(b)　膜と基板の界面の写真

Fig. 34　HIP焼結したHAp－40vol%PSZ単相膜のSEM写真



(a)　改善前の写真



(b)　改善後の写真

Fig. 35　HIP焼結したHAp－80vol%PSZ単相膜のSEM写真

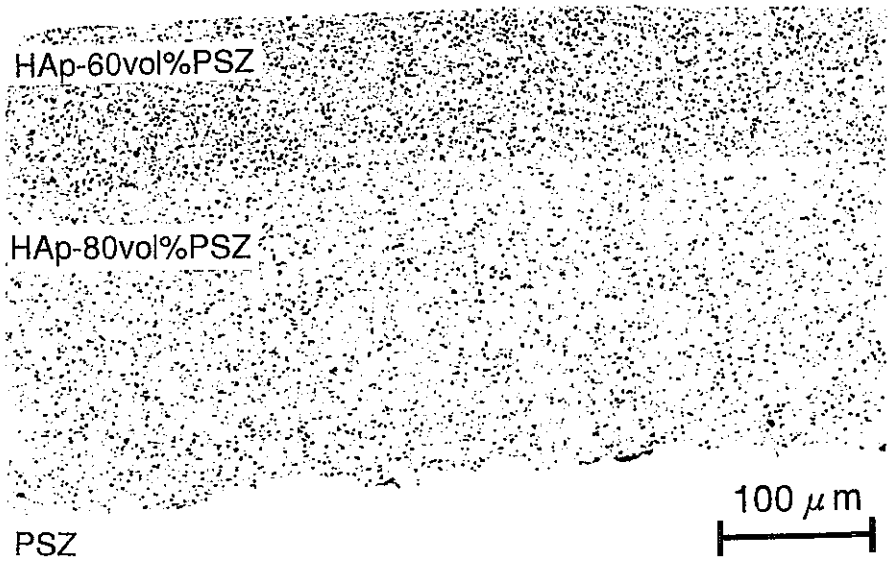


Fig. 36　HIP焼結した2層傾斜層のSEM写真