

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および評価

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998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

Inquiries 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-gun, Ibaraki-ken 311-1393 Japan.

©動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

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および評価

渡辺 龍三*

要旨

高速増殖炉の超寿命燃料被覆管の実現に向けて、機能発現のための手法として傾斜機能化を、作製プロセスとしては特に形状付与、組成制御および組織制御の自由度を求めて、スラリーディッピング法に注目した。まず、燃料被覆管の内表面の核生成物に対する耐食性、中性子に対する耐照射損傷性、材料自体の高温強度、あるいは外表面の液体ナトリウム冷却材に対する耐食性等を踏まえ材料選択があり、これに対してはステンレス鋼管の内筒側および外筒側にそれぞれチタンおよびモリブデンをコーティングすることを考えた。このような被覆複合化に必然的に付随する熱応力の発生による材料破壊および異相界面での接合不良を回避するために、内外表面層の傾斜機能化を試みることにした。また、円筒形状物の内外表面への傾斜層の構築を考慮して形状付与および組成分布付与の自由度の大きいスラリーディッピング法を採用した。

本研究では、スラリーを構成する溶媒、分散剤、結合材および原料粉末との関連において、スラリーの分散、沈降、粘度、流動特性、降伏値について詳細に検討した。特に膜厚の微細制御の可能性を求めて、低粘度スラリーと高粘度スラリーの両者について検討した。低粘度スラリーの場合は粒子の沈降抑制のための条件探索が課題であり、一方、高粘度スラリーの場合には精確な降伏値を求めるために流動特性を明らかにすることが重要である。

低粘度スラリーについてはその安定性の目安として分散粉体の沈降速度、およびスラリー中ににおける原料粉体の分散性の目安として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る。一方、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の制御性も良好である。

ディップコート材の乾燥、脱脂、焼結に関わる諸プロセス条件は現行の粉体加工技術に求めればよいわけであるが、収縮の不均一に起因する傾斜組成制御材特有の問題を解決する必要がある。本研究ではプロセス条件を最適化することにより健全な傾斜機能材料を得た。しかし、一般に傾斜機能材料のプロセス条件は適用材種、部材形状、部材寸法に依存して、それぞれ異なってくる。どのような材種、部材にも通用するプロセス原理は今のところ開発されてはいない。したがって本研究で得たプロセス条件は実応用に際しては多少の開発研究を伴った修正が必要となろう。

* 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：090D0220

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

March, 1998

Fabrication of Tubed Functionally Graded Material by Slurry Dipping Process

Ryuzo Watanabe *

Summary

To fabricate a 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 is placed at the inner side to withstand against fission products and neutron irradiation, and molybdenum at the outer side to withstand corrosion by liquid sodium coolant. Slurry dipping method was employed for the processing because of its capability of shape forming and microstructural control. The graded layers of titanium and molybdenum were formed on both sides of stainless steel substrate according to an optimum composition profile for the thermal stress reduction. Such graded layers were successfully formed by slurry dipping.

Dispersion, sedimentation, viscosity, rheology, as well as yield value, of the slurries were investigated in detail in connection with properties of dispersion medium, dispersion reagent, binder and raw powders. Low- and high-viscosity slurries were investigated to enlarge a possibility of film thickness control. For the low-viscosity slurry it is necessary to suppress the sedimentation of dispersion particles, while for the high-viscosity slurry it turned out to be important to clarify the flow characteristics of the slurry for the determination of the yield value, which is needed for the precise control of the dip-coated layer thickness. The forming conditions were determined for the low-viscosity slurry in taking sedimentation rate and sedimentation height as measures of slurry stability and dispersion, respectively. It was confirmed that slow sedimentation and low sedimentation height gave reproducible film forming. The high-viscosity slurry was free from sedimentation, and the control of the film thickness with viscosity and yield value was rather easier.

The consolidation process of the dip-coated layer, including drying and debinding, followed conventional powder metallurgical techniques, with particular attention on an issue pertaining to the sintering shrinkage, which is characteristic to composition grading. In the present investigation the process conditions were optimized to get a sound graded layer. In general, however, the optimum process condition depends on material species, shape and size of the objects to be processed, and in applying the present process conditions to actual parts production a modification will be necessary with more or less practical and technical study.

*Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University
Work performed at Tohoku University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation
Contract number: 090D0220
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作製プロセス設計	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 燃料被覆管用の材料系の選択と傾斜機能化のための概念検討	2
2-2-1 材料系の選択	2
2-2-2 傾斜機能設計	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 スラリーの分散特性と低粘度スラリー	4
3-1 スラリーに要求される条件	4
3-2 スラリー中における粉末粒子の分散機構	5
3-3 溶媒の粘度調整	6
3-4 スラリーの安定性評価	6
3-5 分散剤添加による粉末粒子の分散機構	7
3-6 分散剤添加による沈降抑制効果	7
3-7 混合粉末スラリーに対する分散剤添加効果	9
3-8 溶媒の粘度上昇による沈降抑制	9
3-9 分散剤と結合剤の複合添加	10
3-10 MoおよびMo/SUS系スラリーに対する最適分散条件	11
4 低粘度スラリーにおける膜厚制御	11
4-1 スラリーの成分と膜厚との関係式の導出	11
4-2 膜厚予測マップの作成	14
5 低粘度スラリーによる膜厚制御の実際	16
5-1 傾斜組成分布形状	16
5-2 組成分布とスラリー成分の最適化	16
5-3 スラリー・ディッププロセスによる傾斜層の作製	16
5-3-1 スラリーの調製	16
5-3-2 ディッピング	17
5-3-3 脱脂	17
5-3-4 HIP焼結	17
5-3-5 傾斜組成制御層の評価	17
(1) 傾斜組成制御層の組織	18

(2) 膜厚の設計値と測定値の比較.....	18
6 高粘性スラリーとそのレオロジー.....	19
6-1 せん断速度とせん断応力の関係.....	19
6-2 スラリーの基本流動パターン.....	19
6-3 チクソトロピーとレオペキシー.....	21
6-4 レオロジー特性の測定.....	22
6-4-1 測定機器および測定条件.....	22
6-4-2 測定.....	22
(1) 最適分散剤量の決定.....	22
(2) 分散剤と結合材の複合添加の効果.....	23
(3) 流動曲線.....	24
(4) せん断速度と粘度の関係.....	24
(5) 粘度の経時変化.....	24
(6) 組成比と最適分散剤量の関係.....	25
(7) 組成比と粘度の関係.....	25
(8) 組成比と流動特性の関係.....	25
7 高粘性スラリーにおける膜厚制御.....	26
7-1 膜厚制御理論.....	26
7-2 傾斜組成制御膜の作製とその制御.....	26
7-2-1 プロセス.....	26
7-2-2 膜厚の制御方法.....	27
(1) 制御法概要.....	27
(2) 降伏値の求め方.....	28
(3) 引き上げ速度の決定.....	28
(4) 結合剤量の検討.....	28
7-2-3 膜厚制御条件についての考察.....	29
7-2-4 傾斜組成膜の作製例.....	29
8 総合的検討.....	30
9 結　言.....	32
謝　辞	33
参考文献	34

図表一覧

- Fig. 1 高速増殖炉における炉心燃料要素と超寿命化燃料被覆管の概念
Fig. 2 傾斜機能コーティングした燃料被覆管に対する熱応力計算のための有限要素モデル
Fig. 3 热応力計算のための組成分布
Fig. 4 (a) 円筒管半径方向における热応力分布
 (b) 円筒管周方向における热応力分布
 (c) 円筒管軸方向における热応力分布
Fig. 5 スラリー・ディッププロセスによる円筒形傾斜機構組成制御材料の作製
Fig. 6 静電反発力による分散機構
Fig. 7 高分子添加によるスラリー中粒子の分散機構
Fig. 8 スラリーの沈降高さによる分散安定性の評価
Fig. 9 分散剤添加によるスラリーの沈降高さ変化
Fig. 10 NaHMP添加によるMoスラリーの沈降挙動変化
Fig. 11 PAANa添加によるSUSスラリーの沈降挙動変化
Fig. 12 PVA添加による沈降速度の変化
Fig. 13 PVAとNaHMPを併用したときのMoスラリーの沈降挙動変化
Fig. 14 PVAとPAANaを併用したときのSUSスラリーの沈降挙動変化
Fig. 15 基板引き上げ時の膜厚形成の模式図
Fig. 16 スラリー・ディップ法における膜厚の形成
Fig. 17 SUS/Mo系スラリーの膜厚予測MAP
Fig. 18 傾斜組成制御分布曲線
Fig. 19 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. 20 スラリーテクノロジーによる試料作製のプロセス
Fig. 21 低粘性スラリーを用いたSUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較
Fig. 22 基板の焼結収縮による膜厚の変化モデル
Fig. 23 せん断速度とせん断応力の説明図
Fig. 24 スラリーの基本流動パターン
Fig. 25 PSZスラリーのレオロジー発現機構
Fig. 26 チクソトロピーとレオペキシー
Fig. 27 スラリー粘度の分散剤量依存性
Fig. 28 スラリーの流動曲線（せん断速度とせん断応力の関係）
Fig. 29 スラリー粘度に及ぼすせん断速度の影響
Fig. 30 スラリー粘度の経時変化
Fig. 31 混合スラリーの粘性に及ぼす分散剤量

Fig. 32 混合スラリーの流動曲線

Fig. 33 高粘度スラリーを用いたディップコーティングプロセス

Fig. 34 高粘度スラリーを用いたディップコーティングにおける膜厚制御原理

Fig. 35 測定された流動曲線からスラリーの降伏値を求める方法

Fig. 36 ディップコーティングプロセスによる燃料被覆管の作製プロセスとそのプロセス条件および制御項目

Table 1 各粉末に対する分散剤の効果と最適添加量

Table 2 各組成スラリーの粘度式(6)の係数

Table 3 各種スラリーに対する式(11)の定数A

Table 4 HAp単層膜に関する各パラメーターおよび膜厚の計算値と実測値(HIP焼結)

1 緒 言

現在電力発電は、火力、原子力、水力を主なエネルギー源としているが、電力需要の拡大、化石エネルギー資源の埋蔵量の限界、あるいは地球環境の問題などを背景とし、高出力で大気汚染の少ない原子力発電の比重は将来にわたってますます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、プルトニウムを燃料として用い、発電のために消費した以上のプルトニウムを逆に生みだす高速増殖炉が次世代型の原子炉として期待されている。

高速増殖炉の実用化に向けては高い安全性を確保しつつ、さらなる経済性の向上が求められている。経済性の高い高速増殖炉の実現のためには、長寿命被覆管の開発が要請される⁽¹⁾。現行の水を冷却材とする軽水炉の燃料被覆管材料としてジルコニア合金（ジルカロイ）が用いられているが、ナトリウムを冷却材とする高速増殖炉ではSUS316が用いられている。燃料被覆管の長寿命化のためには、SUS316の諸特性を上回るような新しい被覆管材料の開発が望まれている。

さらに、燃料被覆管に要求される特性として外側は、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に対する耐食性、内側は核分裂生成元素による耐食性や放射線に対する耐放射線性が要求される。その他にも、中性子の吸収断面積が小さいことや充分な高温強度を持つことなども必要である。このように、原子力特有の複合環境下での優れた特性を要求されており、長寿命被覆管の開発は材料工学的にも興味ある課題である。

本研究では、厳しい環境条件に晒される高速増殖炉燃料被覆管に対して、近年その有効性が実証された傾斜機能材料の概念^{(2) - (4)}を適用した。作製プロセスとしては形状及び組織制御の自由度を求めてスラリー成形技術を採用し、そのプロセス条件を明らかにするとともに、その有効性について考察した。

2 長寿命燃料被覆管の概念と作製プロセス設計

2-1 長寿命燃料被覆管への傾斜機能材料の適用

燃料被覆管の長寿命化を図るために、すでに述べたが表裏における材料機能の分担と全体としての熱応力緩和を実現できる傾斜機能材料の概念を応用することにした⁽²⁾。傾斜機能材料は、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の実現を目的とした新たな材料の概念である。ここでは燃料被覆管に要求される一種の二重機能を実現するために傾斜機能化の考え方を取り入れようとするものである。傾斜機能材料はすでに熱応力緩和型超耐熱材料を目指した研究開発が実施されその機能特性が実証されている^{(3)～(5)}。ここでは高速増殖炉の燃料被覆管に要求される諸機能を念頭に置き、そのための概念設計、材料系の選択、プロセスの選択および設計、特性評価を基本路線に据えて研究を進める。

2-2 燃料被覆管用の材料系の選択と傾斜機能化のための概念設計

2-2-1 材料系の選択

Fig.1 に耐食性の向上を求めた燃料被覆管の概念図¹を示す。ステンレス鋼管の外側には冷却用ナトリウムに対する耐食性を考慮して Mo 層を配置し、内側には核分裂生成物に対する耐食性を付与するために Ti 層を形成する。

2-2-2 傾斜機能設計

それぞれの層を築く上では、Mo とステンレス鋼および Ti とステンレス鋼の間に組成を 25vol.% 間隔でずらした傾斜層を導入し、熱応力の緩和やそれぞれ異種材料間での接合機能を発現させる。この場合、プロセス条件あるいは使用環境下で熱応力の発生が最小になる組成分布が最適設計案ということになる。⁽⁶⁾

Fig.2 に円筒形燃料被覆管を想定した場合の熱応力計算の有限要素モデルを示す。モデルは半径 5 mm、長さ 10 mm、管壁の厚さ 1 mm の円筒であり、SUS316

¹ 本概念設計には大洗工学センター基盤技術開発部 先進技術開発室 加納茂機博士および斎藤淳一博士にアドバイス頂いた。

円筒の内層及び外層がそれぞれTiとMoが複合傾斜化されている。燃料被覆管の長さは本来数mであるが、本モデルの長さ方向の中心付近に注目すれば、現実の応力状態を十分に近似する。境界条件は1000°Cから25°Cまでの均一冷却を仮定し、有限要素計算のためのメッシュは4節点軸対称要素で、要素数580、節点数630とした。傾斜層における組成分布はFig. 3に示すように、直線的分布の場合とステンレス鋼内層に向かって傾斜が緩やかになる非直線的分布の場合、および内外壁に0.2mmのTiおよびMo層が直接接合している場合について計算した。有限要素計算には東北大学計算センターの汎用ソフトMARCシステムを使用した。

Fig. 4-(a), (b) および(c) にそれぞれ半径方向、円周方向および軸方向における管壁厚さ全体にわたる残留応力を示す。正の値は引張り応力であり、負の値は圧縮応力である。これらの計算結果をみると、次のような特徴が表れている。すなわち、①外表面層(Mo側)に1500MPa以上の、内表面層(Ti側)に500MPa以下の圧縮応力が発生する。②両圧縮応力はステンレス鋼内層に向かって急激に減少し、ステンレス鋼100%層では引張り応力になる。③直接接合の場合と比べて傾斜化した場合は応力変化は滑らかであり、ステンレス鋼層における引張り応力値は緩和される。④応力の作用する方向についてみると、円周方向および軸方向応力が大きく、半径方向応力は小さい。⑤分布曲線の効果をみると、非直線分布の方が応力レベルはやや小さい。以上である。

上記応力計算により、とくに円周方向および軸方向に作用する残留応力を十分に緩和するために、肉厚1mm程度のステンレス鋼燃料被覆管に対して、外表面および内表面にそれぞれ0.2mm程度のMo傾斜層およびTi傾斜層を築けばよいことがわかる。

2-3 スラリーディッププロセスの適用とプロセス設計

燃料被覆管を例えれば外径が5mm、内径が4mmの細長い管とすると、その内表面と外表面にそれぞれ200mm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⁽²⁾、あるいは粉体加工法の一種であるス

リーディップ法などが挙げられる。しかし、燃料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. 5 にスラリーディッププロセスによる材料作製のフローチャートを示す。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および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、溶媒の粘度制御および沈降抑制を明らかにす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、膜厚形成に関わるスラリーのレオロジー特性を明らかにして膜厚制御条件を決定しなければならない。

3 スラリーの分散特性と低粘度スラリー

3-1 スラリーに要求される条件

スラリーとは、固液分散系における固体粒子と液体のある割合のものを表すもので、一般にスラリー域とは液体中に固体粒子が完全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などが要求される。

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⁽⁷⁾。

$$V_s = \frac{2d^2(\rho_s - \rho_0)g}{9\eta} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 V_s は沈降速度、 d は粒径、 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。

本研究では、以上のことに基づいて、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の調製条件を検討した。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が独立で作用するかどうかについても検討した。

3-2 スラリー中における粉末粒子の分散機構⁽⁹⁾⁻⁽¹⁴⁾

スラリー中で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。以上の関係を模式的にFig.6 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、 $-(CH_2-CH)_n-$ 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. 7 にまとめる。

3-3 溶媒の粘度調整

溶媒の粘度は、高分子（ポリマー）を溶解させることで調整する。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。

3-4 スラリーの安定性評価

スラリーの分散安定性は、その沈降挙動により評価できる。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、3-1で述べたStokesの式に従つ

て沈降速度は遅くなり、それだけ密に沈降するので沈降高さは小さくなる。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.8 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ことができる。

3-5 分散剤添加による粉末粒子の分散機構

まず、本研究で用いた3種類の分散剤による溶媒中の粉末粒子分散効果および三つの分散機構について検討する。スラリー中の粒子を分散させるためには、粒子と溶媒との濡れ性を改善すること、および凝集を抑制するために粒子間に反発力を生じさせが必要である。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、前述のように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。

3-6 分散剤添加による沈降抑制効果

Fig.9 はヘキサメタリン酸ナトリウム (NaHMP) を添加したスラリーについて、沈降高さの変化を測定したものである。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。NaHMPを添加することで沈降高さは減少しており、分散効果がみられる。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ものと推察される。それぞれの組成で沈降高さが最小を示す添加濃度が異なるのは、粒子自体が有し

ている表面電位や、分散剤が吸着する粒子の表面積の差に起因していると考えられる。

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が、これは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⁽¹⁴⁾。

ポリビニルアルコール (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、凝集を引き起こした。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つた。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、無添加の場合と比較しても沈降高さは減少しないことから、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.1 に示した。

次に、分散効果が沈降速度に与える影響について検討する。Fig.10 はMoスラリーに対するNaHMP、Fig.11 はSUSスラリーに対するPAANaの添加濃度と沈降速度の関係を示す。同時に前述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考えられる。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る。

3-7 混合粉末スラリーに対する分散剤添加効果

Mo/SUS、SUS/Ti系の混合組成のスラリーの分散剤を考えるときに重要なのは、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.1 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るが、沈降高さの測定結果から、より低い値を示したPAANaを採用すべきである。また、最適添加濃度については、Table.1 に示した値を、それぞれの混合比に合わせて添加すればよい。

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でほとんどの-COONaが解離するので、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發揮できると考えられる。また、分散効果は分散剤が粒子表面に吸着しなければ発現しないので、金属粒子表面の水溶液中における安定性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、分散機構の考察の便を図っ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、他の分散剤やその分子量の影響について検討する余地があると考えられる。

3-8 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、結合剤として働くPVAである。前述したようにPVAの分散剤としての効果はTiスラリーを除いて観察されなかった。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が不可欠である。そこで、結合材としてのPVAを添加し、さらに付加的効果として溶媒の粘度を上昇させる

ことで沈降を抑制することができると考えた。Fig.12 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結果である。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得ることができる。しかし、PVA を過剰に添加すると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くなる。そこで、流動性の保持を求めて、次節で述べるように分散剤と PVA の併用を検討した。

3-9 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、スラリーを調製する際にも、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.13 に Mo スラリーに NaHMP と PVA、Fig.14 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。

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 を添加する順序はすでに考慮したが、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 によっては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気的な引力 (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 に比較して粒子表面に対して

高い親和力を有しているためと考えられる⁽¹⁵⁾。

3-1-0 MoおよびMo/SUS系スラリーに対する最適分散条件

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役割を兼ねる結合剤について明らかになった。単組成の場合については、Table.1 にまとめたように、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ぬので、各組成により最適な分散剤は異なる。以下に本研究の結果をまとめる。

- 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最適な分散剤と結合剤としてのPVAを併用しても、分散剤は独立に作用し、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。

4 低粘度スラリーにおける膜厚制御

4-1 スラリーの成分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、膜厚とスラリー条件（粉末濃度、成形助剤の添加濃度）との関係を明らかにすることが必要になる。以下に、任意の膜厚を得るために必要なスラリー条件について述べる。

Fig.15 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される^{(16) - (18)}。

$$\frac{dv}{d\delta} = \frac{\rho g \delta}{\eta_a} \quad \dots (2)$$

積分して整理すると

$$t_l = \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \cdots (3)$$

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_l 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、その膜厚は次式で表わされる。

$$t_{ls} = \frac{S_0}{\rho g} \quad \cdots (4)$$

ここで、 S_0 はスラリーの降伏値である。もし、 $t_l > t_{ls}$ なら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を生じる。また、 $t_l \leq t_{ls}$ 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ると、その密度に依存して膜厚は次式のようになる⁽¹⁹⁾。

$$t_s = \frac{c}{\rho_s} t_{ls} \quad \cdots (5)$$

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.16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。

スラリーの見かけ粘度 η_a とスラリー中の粉末濃度 ϕ_v および溶媒中の結合剤濃度 ϕ_w との関係は、20°Cにおける純水の粘度 η_{00} は約1.0mPa sなので $\eta_{00} = 1.0$ mPa sと仮定すると次式で表わすことができる⁽¹¹⁾。

$$\eta_a = \left(1 + \frac{74.63}{\frac{1}{\phi_w} - 8.94} \right) \left[1 + \frac{dS_r}{2 \left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}} \right)} \right] \quad \cdots (6)$$

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.2に示す。

Fig.15に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を示す。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、膜厚が全て基板に付着すると仮定すると、後にも述べるが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⁽¹¹⁾。

$$t_s = \frac{c}{\rho_s} \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \cdots (7)$$

ただし、 t_s は乾燥および焼結後の膜厚、 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、 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 は重力の加速度である。

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、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1g/cm³であることを考慮すれば、粉末濃度に依存し、次式で表わされる。

$$\rho = \rho_p \phi_v + 1.0(1 - \phi_v) \quad \cdots (8)$$

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れば $\rho_p = 1.0$ 、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 (7) 式は

$$t_s = \phi_v \sqrt{\frac{2\eta_a V}{\rho g}} \quad \cdots (9)$$

となる。スラリーの見かけ粘度は前節の(6)式により粘度式として表わせるので、(6)(8)(9)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間には次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} f(V, \phi_v, \phi_w, t_s) = & 2V \left(1 + \frac{74.63}{\frac{1}{\phi_w} - 8.94} \right) \left(\frac{dS_r - 1}{2} \phi_{vc}^3 \right) \phi_v^3 \\ & + \left[2V \left(1 + \frac{74.63}{\frac{1}{\phi_w} - 8.94} \right) + g t_s^2 \frac{1}{\phi_{vc}} (\rho_p - 1) \right] \phi_v^2 \\ & + g t_s \left(\frac{1}{\phi_{vc}} \rho_p + 1 \right) \phi_v - g t_s^2 = 0 \quad \cdots (10) \end{aligned}$$

上式により、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

式(10)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してみる。Fig.17 にSUS/Mo系スラリーについて求めた膜厚予測マップを示す。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薄墨領域で表した。これらの領域は、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、乾燥後に再び一定浸漬時間(10s)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制限条件としたものである。

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。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(1)と見かけ粘度式(6)から次式を求めた。

$$V_s = \frac{A}{\left(1 + \frac{dS_r}{2\left(\frac{1}{\phi_v} - \frac{1}{\phi_{vc}}\right)}\right)\left(1 + \frac{74.63}{\left(\frac{1}{\phi_w} - 8.94\right)}\right)} \quad \dots (11)$$

ここで、 V_s は沈降速度(mm/h)で、定数Aは沈降速度 V_s 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される。Table 3に各種スラリーに対する定数Aの値も掲げた。

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。

各組成のマップから、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コーティング層を築くうえで有用であるといえる。

5 低粘度スラリーによる膜厚制御の実際

5-1 傾斜組成分布形状

傾斜層の組成分布を次式で表わす。

$$C = \left(\frac{t}{d} \right)^n \quad \dots \quad (12)$$

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は指数（n=1 線形、0<n<1 上に凸、n>1 下に凸）である。Fig.18 に式(12)による組成分布曲線を示した。

5-2 組成分布とスラリー成分の最適化

Fig.19 はSUS/Mo系スラリーについて膜厚とスラリーの粉末含有濃度の関係を示したものである。これは、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.%に固定した場合のプロットである。分散剤の添加量はスラリー中の粉末容積が決まれば、Table1 に掲げた数値から決定されるので、Fig.19 のようなプロットから各組成に対応する膜厚がわかれば、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。

5-3 スラリーディッププロセスによる傾斜層の作製

5-3-1 スラリーの調製

原料粉末、Mo粉末とSUS316L粉末に対して、それぞれNaHMPおよびPAA Naを分散剤として用い、結合剤としては共通にPVAを用いる⁽¹¹⁾。原料粉末、溶媒、成形助剤の混合は凝集粒子を粉碎するために、スクローラーによる攪拌と超音波ホモジナイザを併用する。また成形助剤は予め高濃度の原液を調合して、これを添加するのがよい。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の混合を行う。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。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、原料粉末とPVAについては先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混合する。

5-3-2 ディッピング

スラリー・ディップは圧粉体基板をスラリー内に浸漬し引き上げる操作である。溶媒としては水を用いるが、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濡れなかった部分が穴として残存する。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とよい。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とする。ディップコート材は室温で3h以上乾燥させる。傾斜層の構築の際は、浸漬、乾燥の過程を組成の異なるスラリーで繰り返す。

5-3-3 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⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。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°Cから始まり主として脱水を生じる。さらに400~500°C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°C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°Cとし、この温度で約1h保持する。また、昇温速度に関しても1°C/min以上では、試料で亀裂が生ずる恐れがあるので、1°C/minを超えない0.8°C/min程度にする。雰囲気については、試料の酸化を防ぐためにAr雰囲気が望ましい。

5-3-4 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焼結を採用した⁽²²⁾。試料は予めパイレックスガラスで真空封入し、1200°C、200 MPa、保持時間1hの条件でHIP焼結する。Fig.20に試料作製のフローチャート示す。

5-3-5 傾斜組成制御層の評価

(1) 傾斜組成制御層の組織

傾斜制御焼結体は各層でポアがみられるが、接合状態は比較的良好く、各層の界面も確認することができる。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、熱収縮による応力と考えられる。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いので、界面での剥離を引き起こしたものと推察される。基板との熱収縮調整もプロセス上重要なポイントである。

(2) 膜厚の設計値と測定値の比較

Fig. 21は全膜厚200 μm、組成分布形状n=2で設計した傾斜層に対する膜厚と組成の関係である。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 μmを超えても23 μm程度に抑えられた。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と、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などが考えられる。次に、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が考えられる。Fig. 22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. 21に示したMo基板の収縮量は体積にして $a^3=0.506$ 倍の収縮を生じているので膜厚はFig. 22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、膜厚の設計値と測定値の関係をプロットすると、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を補正係数として用いると計算値は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. 22 の焼結収縮から計算した値である1.57より大きな値である。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。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、さらに今後の検討が必要である。

6 高粘度スラリーとそのレオロジー

6-1 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. 23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⁽⁷⁾。

$$D = v/d \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \cdots \quad (13)$$

$$S = F/A \text{ (Nm}^{-2}\text{)} \quad \cdots \quad (14)$$

$$\eta = S/D \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad \cdots \quad (15)$$

6-2 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.24 に示す 6 種類が挙げられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

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。その関係は次式で表される。

$$S = \eta D \quad \cdots \quad (16)$$

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次式のようになる。

$$S = k D^n \quad (1 > n > 0) \quad \cdots \quad (17)$$

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. 25 に示す。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を示す流体のことで、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。

$$S = k D^n \quad (n > 1) \quad \cdots \quad (18)$$

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。流動方程式は次式のようになる。

$$S = S_0 + \eta_p D \quad \cdots \quad (19)$$

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。その流動方程式を次式に示す。

$$S = S_0 + k D^n \quad (⑤ : 1 > n > 0, ⑥ : n > 1) \cdots \quad (20)$$

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。

6-3 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^{(8),(9)}。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均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.26 にこれらの現象のモデルを示す。

6-4 レオロジー特性の測定

6-4-1 測定機器および測定条件

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⁽²³⁾。

レオロジー測定は以下の二つの点に注意して行った。まず一つはスラリーのレオロジーには、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一定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、測定までの経過時間は一定として（例えば10分後）測定を開始する必要がある。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。測定温度は20±1℃の範囲で一定とし、温度による誤差を極力抑える必要がある。

スラリー試料系として、粉末の沈降を抑制し、比較的粘度の高いスラリーを求めて、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選択した。本系はスラリー特性という点では一般性があり、モデル系と見なされるものである。

6-4-2 測定

(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.27 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。

HApスラリーでは約5mg/mlで、PSZスラリーでは約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る。最適分散剤量がPSZスラリーとHApスラリーとで異なるのは、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。それらの表面積は粒子の平均粒径から考えると、HAp粒径は2.0mm、PSZ粒径は0.027mmであり、PSZ粒子の粒径の方が小さいことから全体の有効表面積が大きくなり、最適分散に必要な分散剤量が多くなったものと推察される。

ここで分散剤の粒子への吸着挙動から、Fig.27 の曲線は三つの領域に分けられる。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マー分散材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：極小点ではポリマー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。③分散剤過剰領域：過剰なポリマー系分散剤の量が増加するに伴い、粘度は単調に増加する。これは、粒子に吸着せずにスラリー中に存在するポリマーイオンが粘度を増大させていくものである。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) 分散剤と結合材の複合添加の効果

結合剤は成形後のグリーン強度を保つ働きの他、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知る必要がある。実験結果からは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⁽²³⁾。よって本系スラリーについては、結合材PVA量を変化させることにより分散状態を損なうことなく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.28 に、最適分散剤量を添加した時のHApスラリーとPSZスラリーおよびそれらの混合スラリーの流動曲線を示す。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、混合スラリーはHApおよびPSZ両者の中間の流動特性を示すことがわかった。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。

(4) せん断速度と粘度の関係

Fig.29 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する。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。

(5) 粘度の経時変化

Fig.30 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。チクソトロピーを示す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。

(6) 組成比と最適分散剤量の関係

Fig.31 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する。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して仮定すれば、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。実際に、HAp粉末とPSZ粉末の体積分率から予想した最適分散剤量の予想値は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ことが確認された⁽²³⁾。よって他の組成のスラリーを調製する場合でも、これらの結果はほぼ適用できるものと考えられる。

(7) 組成比と粘度の関係

混合スラリーの粘度の対数とPSZの体積分率には直線関係があり、PSZの体積分率が大きくなるにつれ粘度は指数関数的に上昇する⁽²³⁾。実験式は次のように表される。

$$\log \eta = 1.108 + 0.014 f_p \quad \cdots \quad (21)$$

ここで、 η は粘度、 f_p はPSZの体積分率である。

(8) 組成比と流動特性の関係

Fig. 32に、各種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。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る。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。これはせん断速度の低速度領域における粘度の減少すなわち凝集破壊に起因しており、一方、中速領域では粘度は一定となり、あた

かもニュートン流体のような挙動を示す⁽²³⁾。ここではPSZ粒の凝集破壊と、HAp粒のダイラタンシーが平衡にあり、さらに高速領域ではPSZの凝集破壊はほぼ完了し、HApのダイラタンシーが現出したと考えられる。

7 高粘度スラリーにおける膜厚制御

7-1 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。高粘度スラリーでの膜厚制御の成否はこの粘度に依存する降伏値の制御にかかっている。

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、単純明解に式(4)および(5)によって推定される。

7-2 傾斜組成制御膜の作製とその制御

ここでは、すでに述べたように、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、粒径および密度差の観点から、適切な粘度を持ち、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モデル系として選択した。

7-2-1 プロセス

Fig. 33 に高粘度スラリーを用いたディップコーティングプロセスのフローチャートを示す。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う。ディッピングは、スラリーを攪拌してから10分後に行う。これは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°Cの範囲で制御する。所望の組成分布を得るために、スラリーを予め複数種調製し、基材を順次スラリー中に浸漬して傾斜制御層を形成する。

乾燥は湿潤雰囲気の容器中で48時間、室内で12時間、50°Cのオープン中で5時間の3段階に分けて行う。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ぐ。脱脂は大気中で400°C、1時間保持の条件で行う。脱脂温度までの昇温速度は2°C/minとする。

HIP焼結の条件は、パイレックスガラスが軟化を始める780°Cまでは常圧のまま昇温し、この温度に達してからアルゴン圧力を増加させ、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する。焼結条件は1300°C、200MPa、1時間保持とし、昇温速度は800°Cまでは10°C/min、800°Cから1300°Cまでは3.3°C/min、降温速度は約14.4°C/minとする。

7-2-2 膜厚の制御方法

(1) 制御法概要

これまでの研究^{(10),(11)}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。そこでここでは、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るために、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する。

この場合の膜厚は、(1)各浸漬時における基材引き上げ直後の付着膜厚、(2)付着したスラリーがある程度垂れて後残存する膜厚、(3)乾燥・焼結後の膜厚、の制御によって決まる。基材引き上げ直後の膜厚は、スラリーの粘度、引き上げ速度、スラリーの密度および重力の加速度によって決まる。垂れのあとに残存する膜厚は、スラリーのいわゆる降伏値、密度および重力の加速度によって決まり、なかでも次項に述べるスラリーの降伏値が制御因子として最も重要である。引き上げ直後の膜厚が残存すべき膜厚より小さい場合には、そのまま付着残存する。通常基材引き上げ直後の膜厚は垂れのあとに残存する膜厚より大きいので、主としてスラリーの降伏値が膜厚を決める最も重要な因子となる。乾

燥・焼結後の膜厚は付着残存した膜の粉末体積分率および乾燥・焼結した膜の相対密度により決まる。スラリーディップコーティングにおける膜厚制御をまとめるとFig. 34 のようになる。

(2) 降伏値の求め方

降伏値は、回転粘度計によりせん断応力とせん断速度の関係を測定し、Fig.35 に示すように低せん断速度域での測定曲線の y 切片値と定義する。

流動曲線はせん断速度 $10\sim50\text{s}^{-1}$ 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。得られた流動曲線の低せん断速度領域を直線近似し、さらに $D\rightarrow 0$ に外挿して降伏値を求める。

(3) 引き上げ速度の決定

せん断速度を変化させ式(3)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。

(4) 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。

7-2-3 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、① 100mm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、その流動曲線の近似を高めることにより、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。

7-2-4 傾斜組成膜の作製例⁽²³⁾

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層目あたりから、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。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⁽²⁴⁾。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。

Table 4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。ディップコート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た。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。

高粘度スラリーによる膜厚制御に関しては以下のように要約される。

- 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。

8 総合的検討

高速増殖炉の超寿命燃料被覆管の実現に向けて、機能発現のための手法として傾斜機能化を、作製プロセスとしては特に形状付与、組成制御および組織制御の自由度を求めて、スラリーディップ法に注目した。目標仕様を満たす材料選択、機能発現のための組織制御、目的形状を実現するためのプロセス選択および作製した材料の性能評価がこの場合の研究の流れとなる。

まず、燃料被覆管の内表面の核分裂生成物に対する耐食性、中性子に対する耐放射線性、材料自体の高温強度、あるいは外表面の液体ナトリウム冷却材に対する耐食性等を踏まえ材料選択があり、これに対してはステンレス鋼管の内筒側および外筒側にそれぞれチタンおよびモリブデンをコーティングすることを考えた。このような被覆複合化に必然的に付随する熱応力の発生による材料

破壊および異相界面での接合不良を回避するために、内外表面層の傾斜機能化を試みることにした。また、円筒形状物の内外表面への傾斜層の構築を考慮して形状付与および組成分布付与の自由度の大きいスラリーディップ法を採用した。スラリーディップ技術の最も難しいところは膜厚制御の精確さにある。数百ミクロンコーティング層を傾斜組成制御するためには、しっかりしたプロセス原理と豊富な基礎データが必要となる。特にスラリー中の粉体の分散とスラリーの安定性についての条件を知ることがプロセス制御の上で最も重要である。

本研究では、スラリーを構成する溶媒、分散剤、結合材および原料粉末との関連において、スラリーの分散、沈降、粘度、流動特性、降伏値について詳細に検討した。特に膜厚の微細制御の可能性を求めて、低粘度スラリーと高粘度スラリーの両者について検討した。低粘度スラリーの場合は粒子の沈降抑制のための条件探索が課題であり、一方、高粘度スラリーの場合には精確な降伏値を求めるために流動特性を明らかにすることが重要である。

低粘度スラリーについてはその安定性の目安として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。一方、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。

ディップコート材の乾燥、脱脂、焼結に関わる諸プロセス条件は現行の粉体加工技術に求めればよいわけであるが、収縮の不均一に起因する傾斜組成制御材特有の問題を解決する必要がある。本研究ではプロセス条件を最適化することにより健全な傾斜機能材料を得た。しかし、一般に傾斜機能材料のプロセス条件は適用材種、部材形状、部材寸法に依存して、それぞれ異なってくる。どのような材種、部材にも通用するプロセス原理は今のところ開発されてはいない。したがって本研究で得たプロセス条件は実応用に際しては多少の開発研究を伴った修正が必要となろう。ちなみにスラリー調製からHIP焼結に至るプロセスにおける制御条件および制御項目をFig. 36 にまとめた。

9 結 言

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膜厚制御条件を含むプロセス条件および組織制御条件を明らかにした。

なお、熱応力緩和のための最適な組成分布を得るためにには、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、適切な熱応力緩和設計を行うためには、本方法により作製される材料それ自体について、材料物性値および機械的性質の組成依存性を明らかにする必要がある。

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 加納茂機博士および齊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) 科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」第Ⅰ期昭和62年～平成元年度成果報告書、平成2年11月、科学技術庁研究開発局.
- (4) 科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」第Ⅱ期平成2年～平成3年度成果報告書、平成4年10月、科学技術庁研究開発局.
- (5) 科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」平成3年度設計環境条件の調査研究報告書、平成4年3月、未踏科学技術協会.
- (6) 川崎 亮、渡辺龍三、日本金属学会誌、51 (1987) , 525.
- (7) 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) .
- (8) 小野木重治, レオロジー要論, (1968) 横書店.
- (9) 梅屋 薫, セラミックス, 28 (1993) 1115.
- (10) 川崎 亮、渡辺龍三：スラリー・イ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.
- (11) 川崎 亮、渡辺龍三：スラリー・イ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.
- (12) 三輪茂雄, 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, (1978) pp. 60.
- (13) 斎藤勝義, 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).
- (14) Z.C.Chen, T .A.Ring a nd J .Lemaitre, J.Am.Ceram.Soc., 75 [12]

- (1992) 3201.
- (15) P.C.Hinder, T .J.Graule and L .J.Gauckler, J .Am.Cerm.Soc. 78 [7] (1995)1775.
- (16) 児玉政雄, 坂東依彦, 児島修二, 塗料と塗装, (1973) パワー社(株).
- (17) 塗装技術編集委員会, 塗装技術便覧, (1967) 日刊工業新聞社.
- (18) 佐藤弘三, 概説塗料物性工学, (1973) 理工出版社(株) .
- (19) M.Guglie, P.Colombo and F.Peron, J.Mater.Sci., 27(1992) 5052.
- (20) R. M. German, Powder Injection Molding, (1990) 17.
- (21) B.K.Lograsso, R. M. German, Powder Metall. Inter., 1 (1990) 17.
- (22) W.Kim, J. E. Flinn and J. G. Byyne, Acta metall.mater., 41 (1993) 49.
- (23) 渡辺龍三：スラリーテ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, (1997), 登録手続き中.
- (24) 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 各粉末に対する分散剤の効果と最適添加量

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

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

Table. 2 各組成スラリーの粘度式(6)の係数

	100%Mo	75%Mo- 25%SUS	50%Mo- 50%SUS	25%Mo- 75%SUS	100%SUS
dSr/2	2.34	2.40	2.34	2.61	3.17
1/φ 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
dSr/2	5.78	4.31	3.91	3.35	3.17
1/φ vc	2.05	2.87	3.24	3.12	3.09

Table 3 各種スラリーに対する式(11)の定数A

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

Table 4 HAp単層膜に関する各パラメーターおよび膜厚の計算値と実測値 (HIP焼結)

粒子充填率 c (%)	スラリー密 度 ρ ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	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

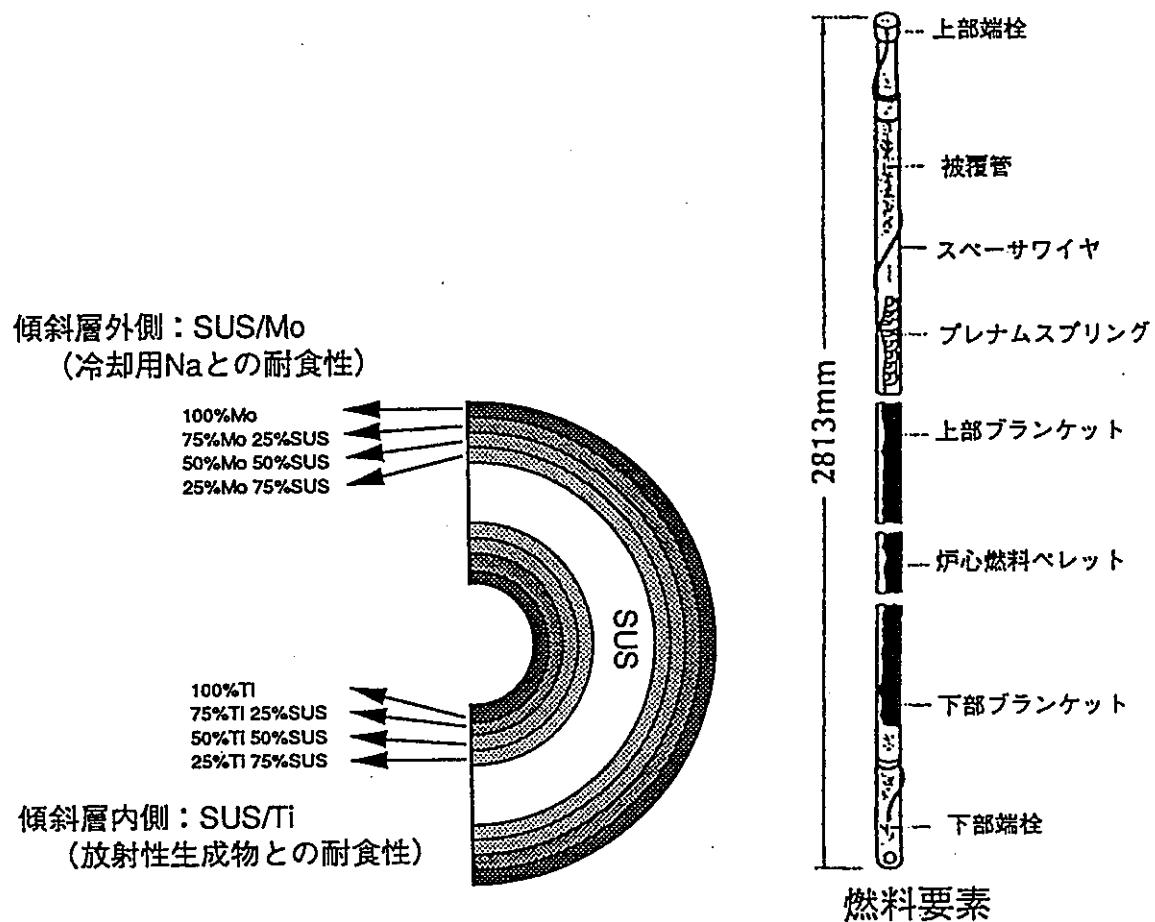


Fig. 1 高速増殖炉における炉心燃料要素と超寿命化燃料被覆管の概念

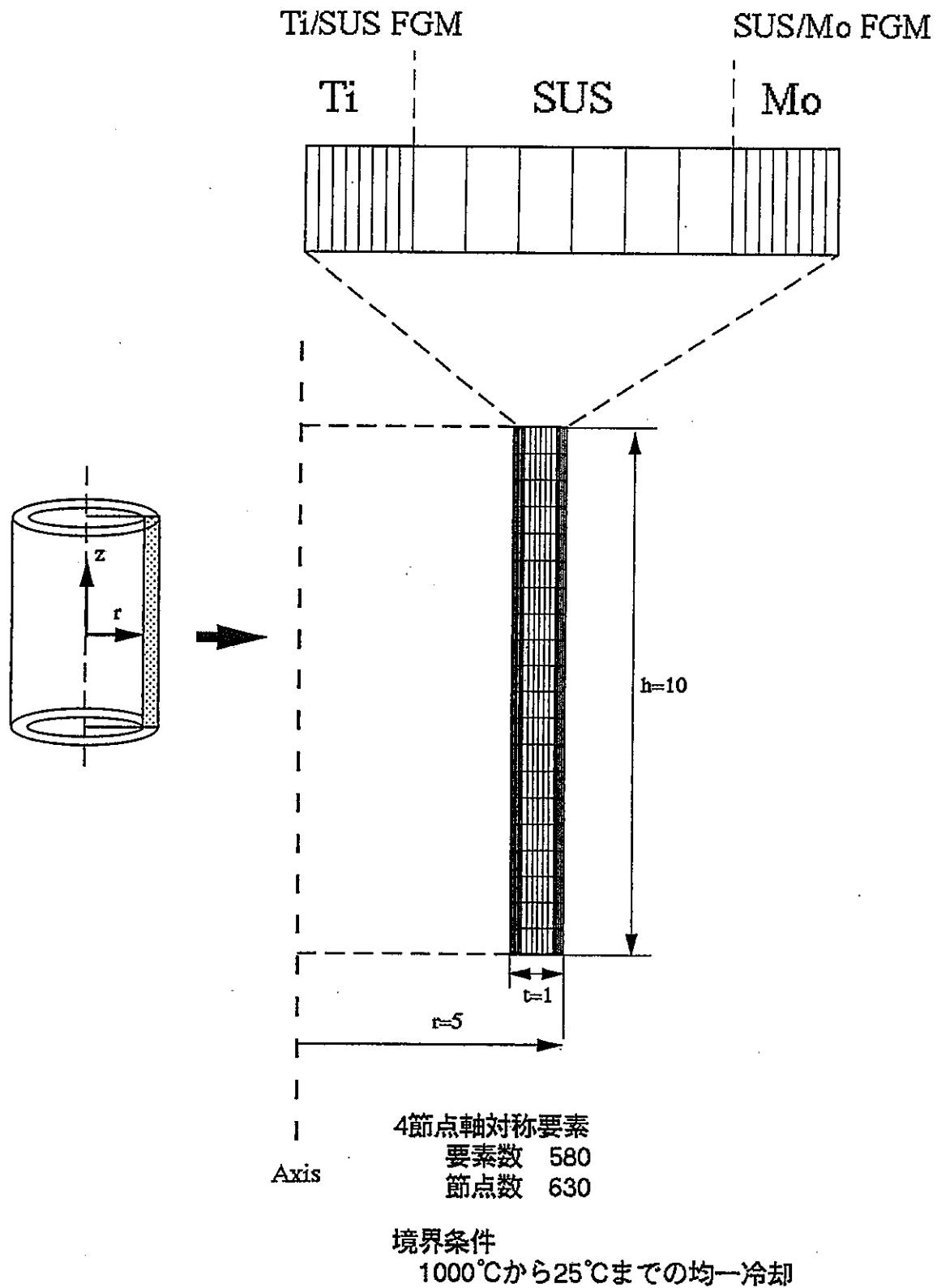


Fig. 2 傾斜機能コーティングした燃料被覆管に対する熱応力計算のための有限要素モデル

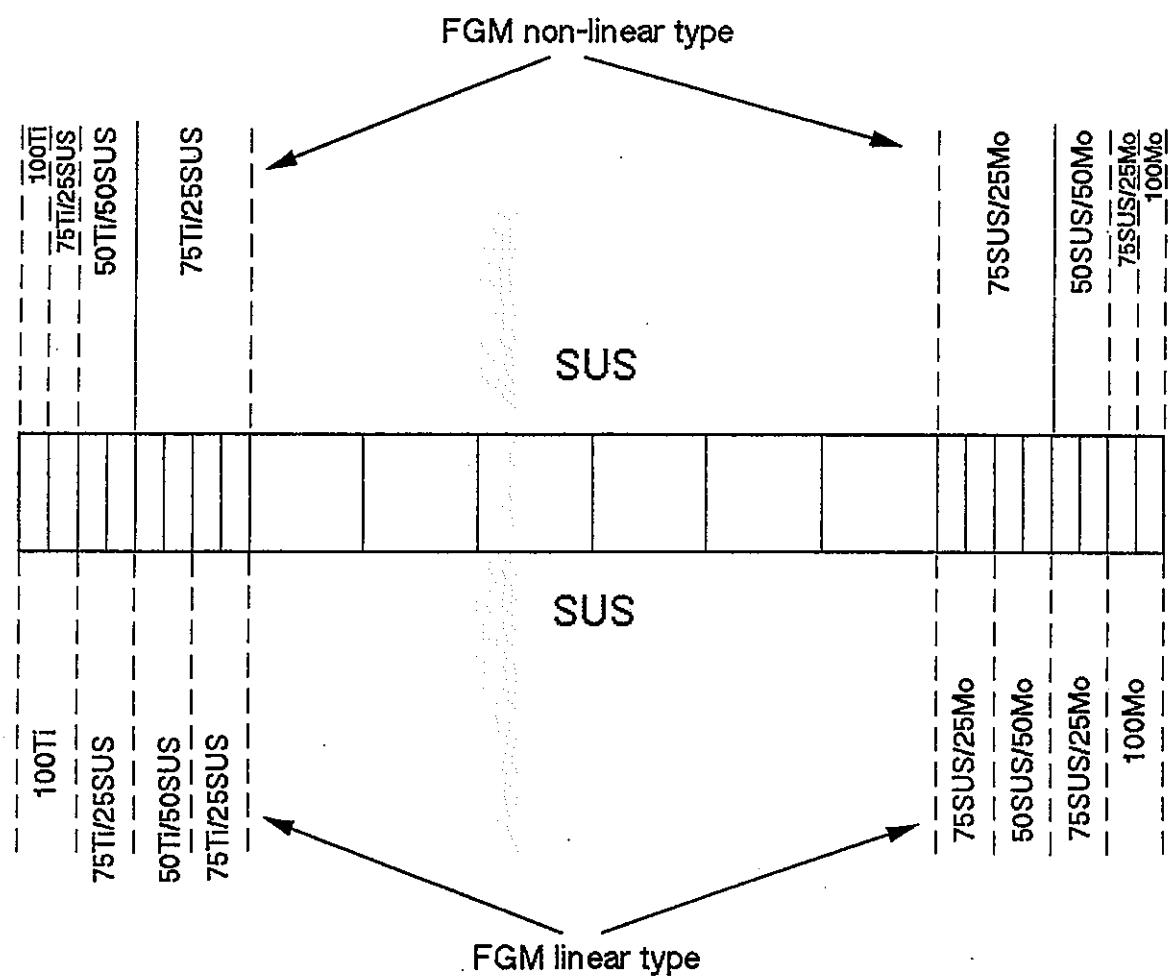


Fig. 3 热応力計算のための組成分布

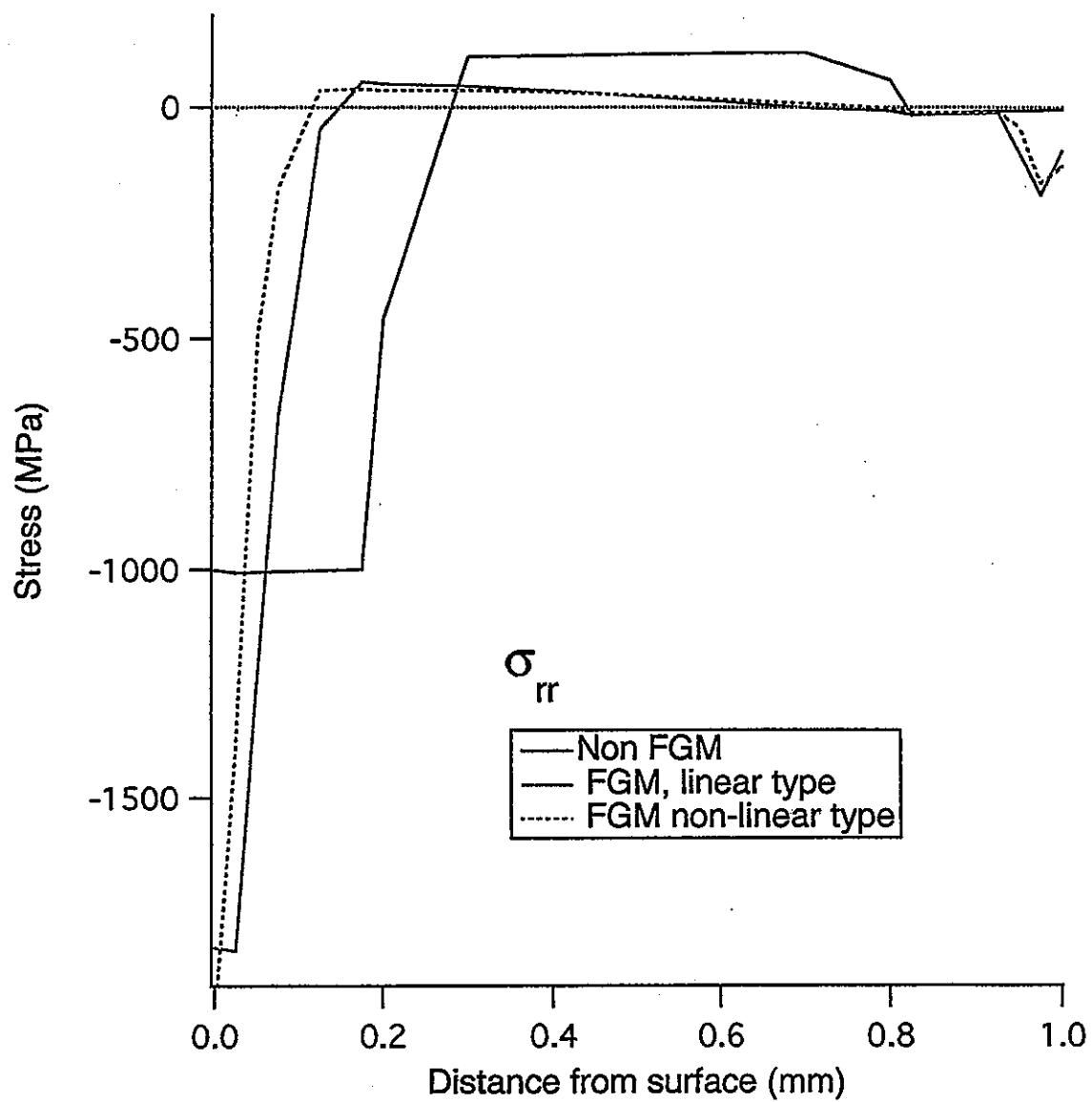


Fig. 4-(a) 円筒管半径方向における熱応力分布

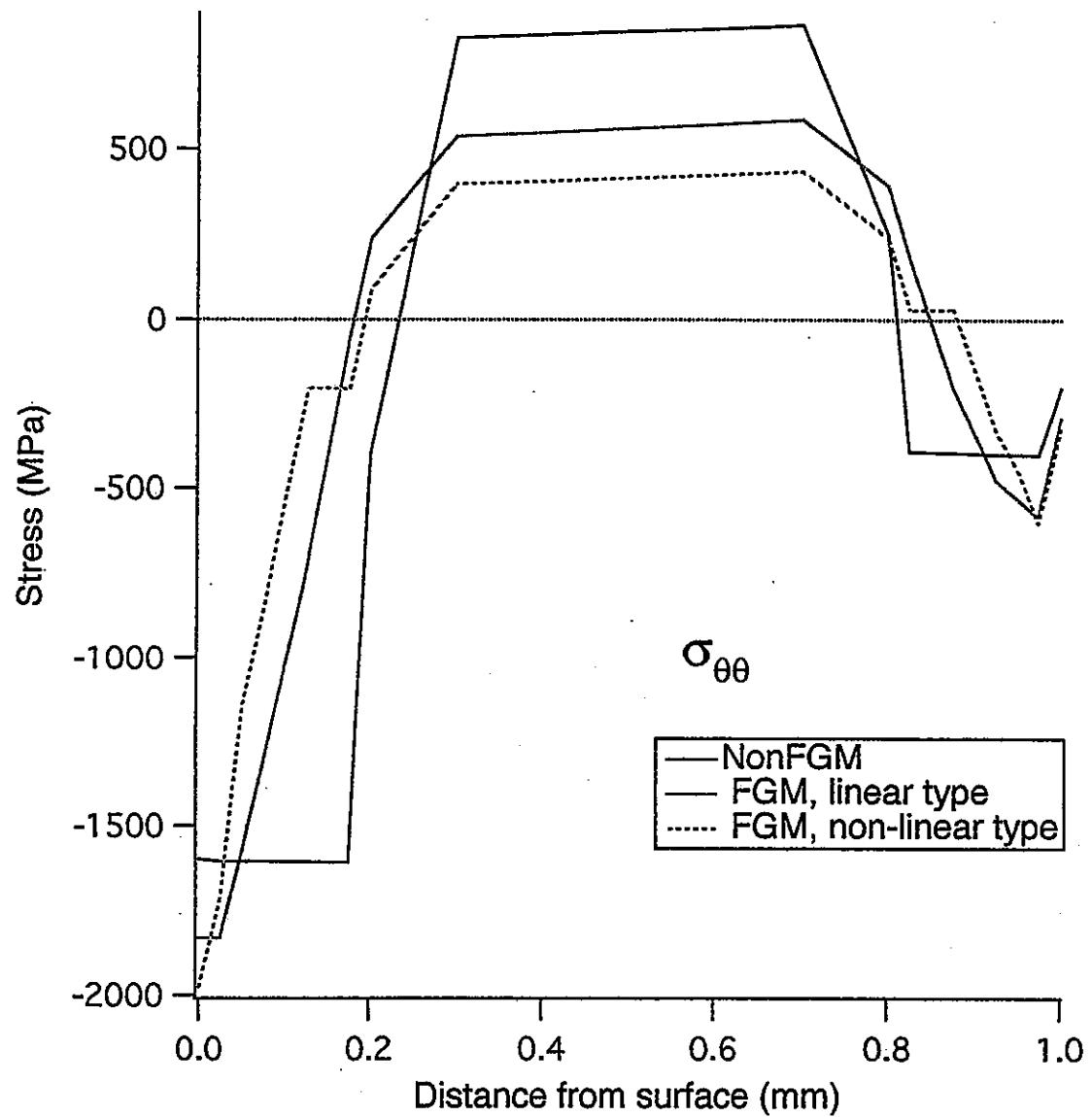


Fig. 4-(b) 円筒管 周方向における熱応力分布

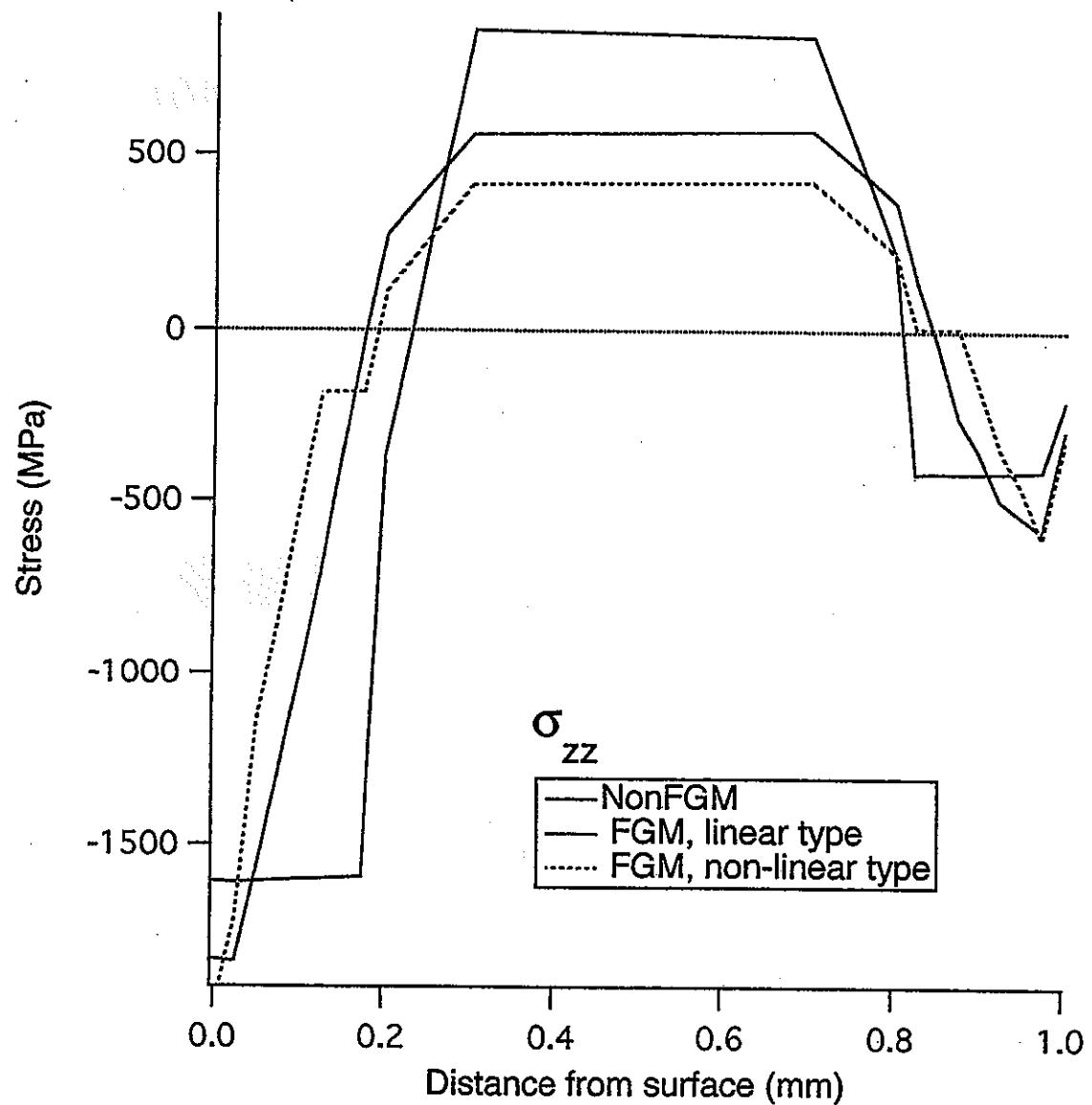


Fig. 4-(c) 円筒管軸方向における熱応力分布

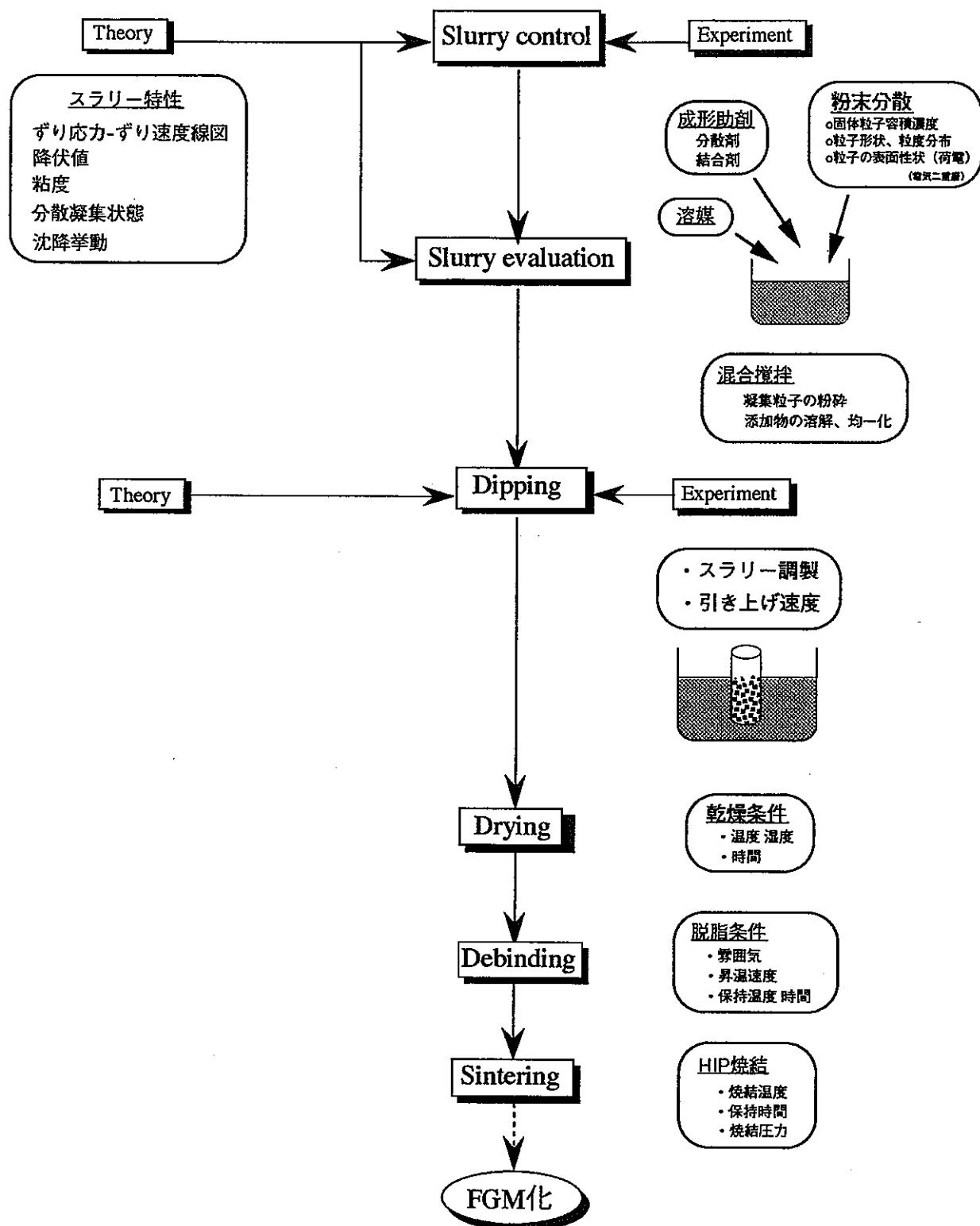


Fig. 5 スラリーディッププロセスによる円筒形傾斜組成制御材料の作製

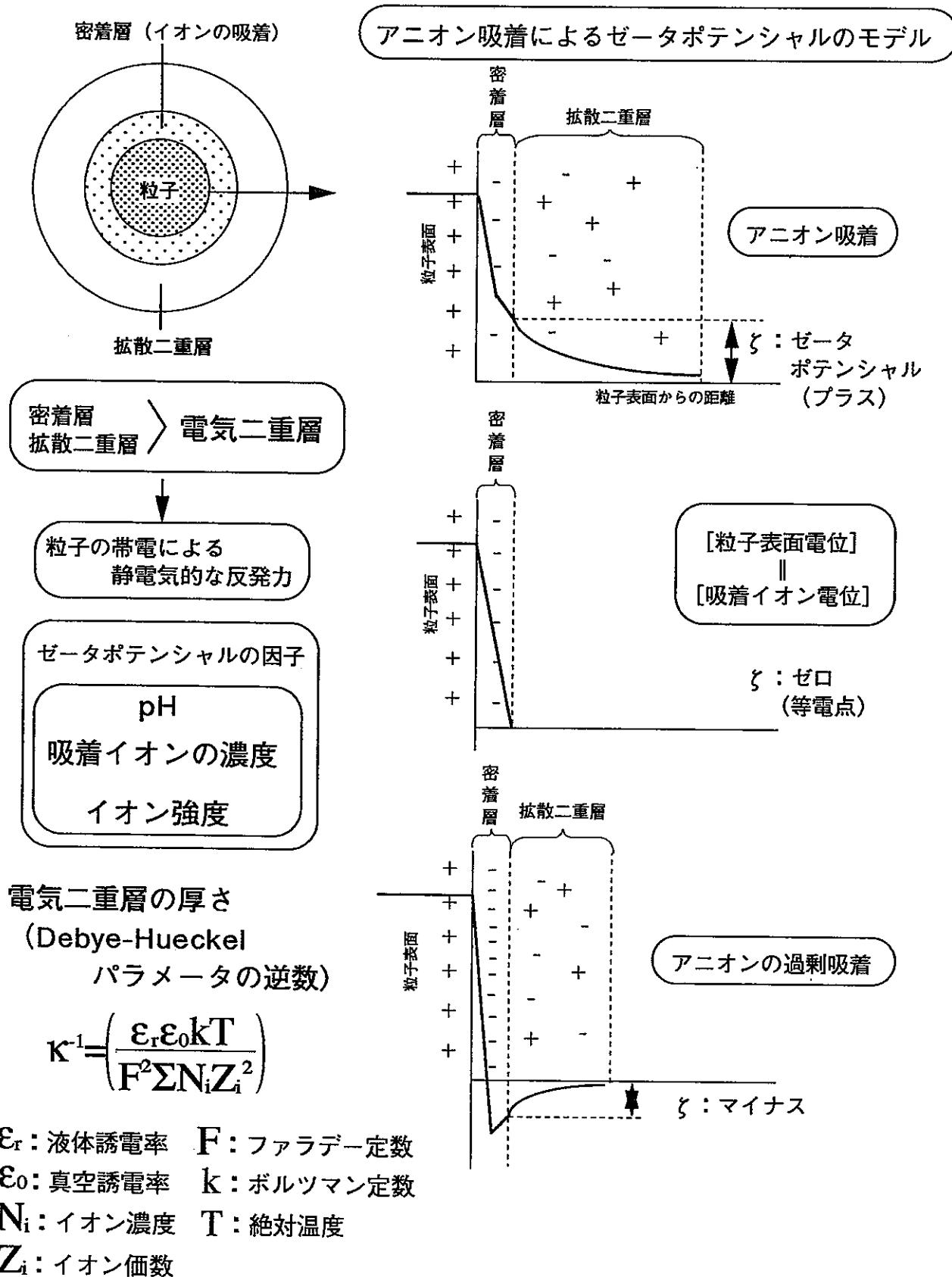
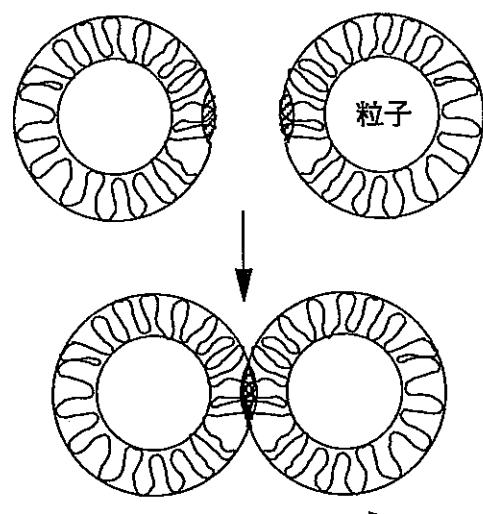
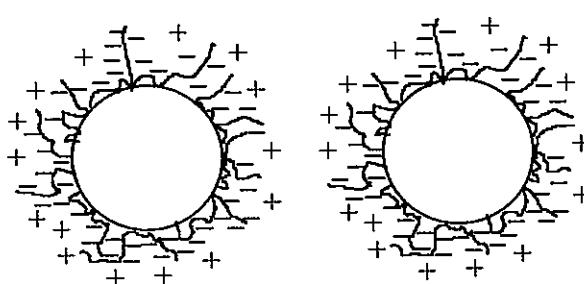


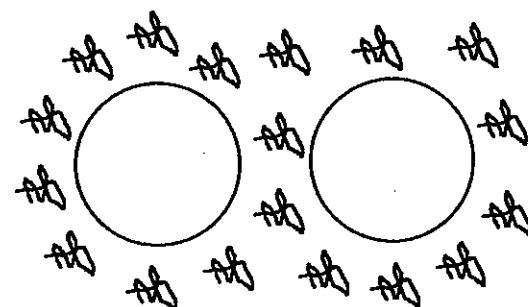
Fig. 6 静電反発力による分散機構



立体障害作用による反発力



立体障害+静電気による反発力



ディプレッション効果

立体障害による分散機構の因子

表面被覆率

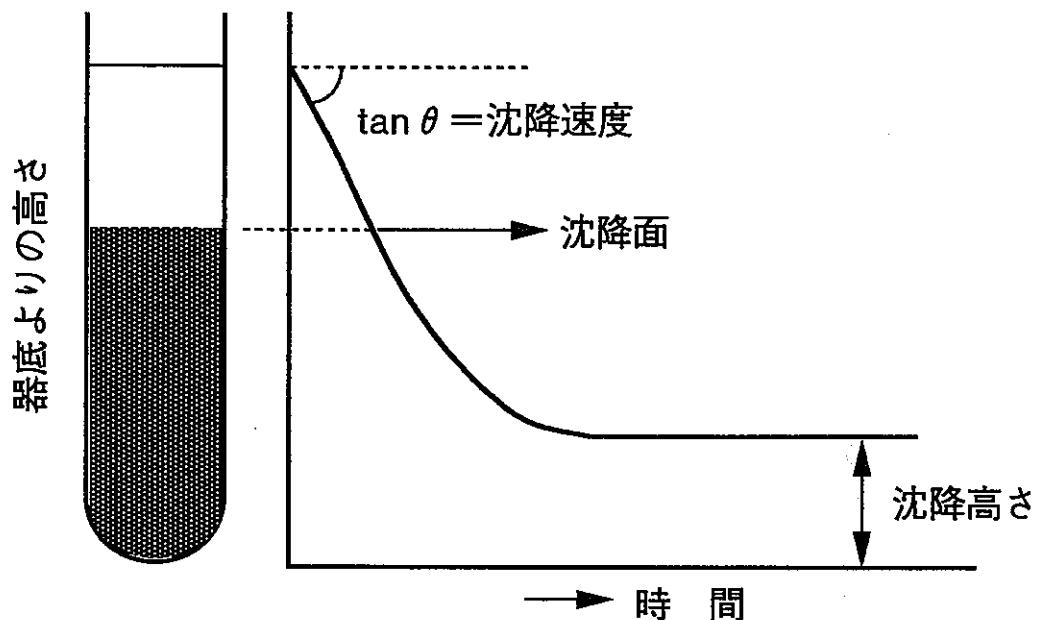
吸着ポリマーの形態

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

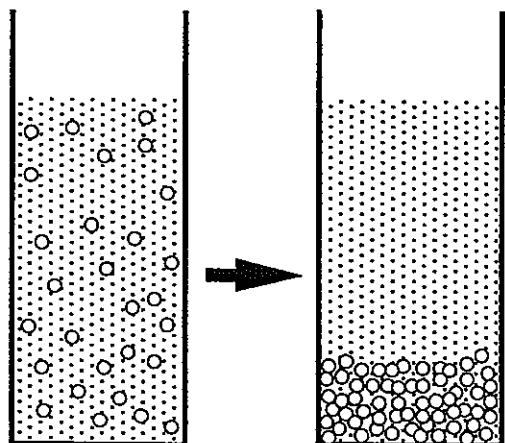
Fig.7 高分子添加によるスラリー中粒子の分散機構

スラリーの沈降挙動の観察



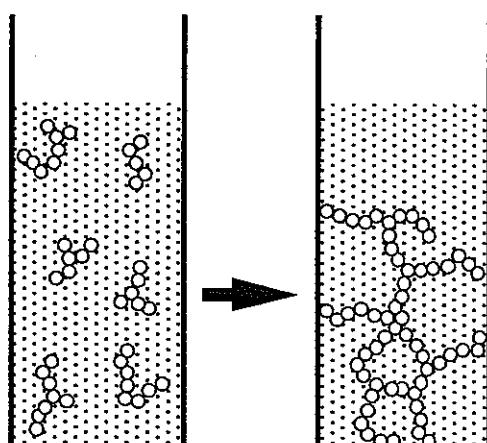
分散状態による沈降高さの変化

分散沈降



沈降高さ：小

凝集沈降



沈降高さ：大

Fig. 8 スラリーの沈降高さによる分散安定性の評価

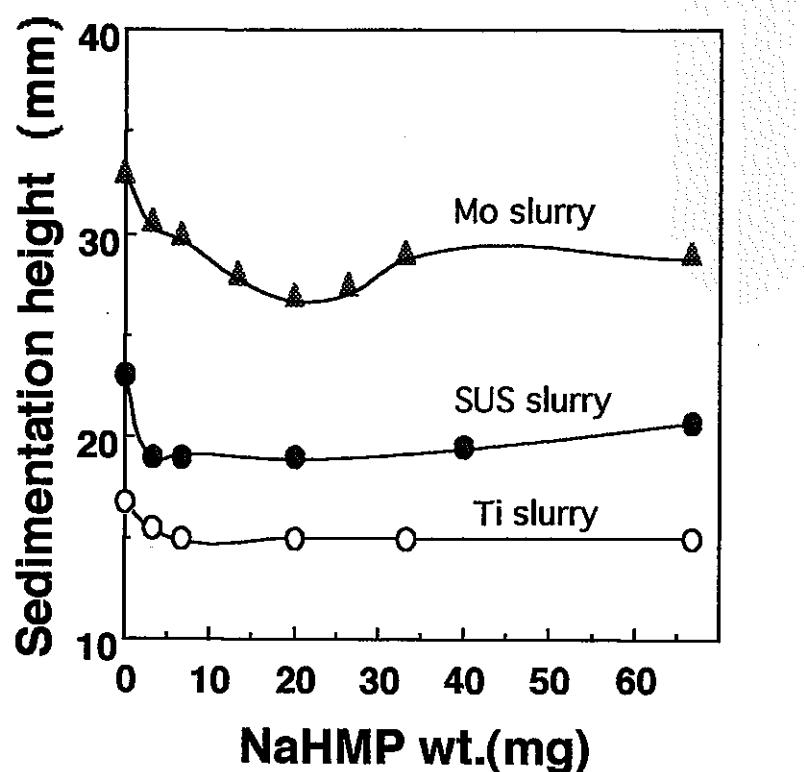


Fig.9 分散剤添加によるスラリーの沈降高さ変化
Slurry volume = 6.0ml
Powder vol. fraction in each slurry = 15vol.%
(Powder volume = 0.9ml)

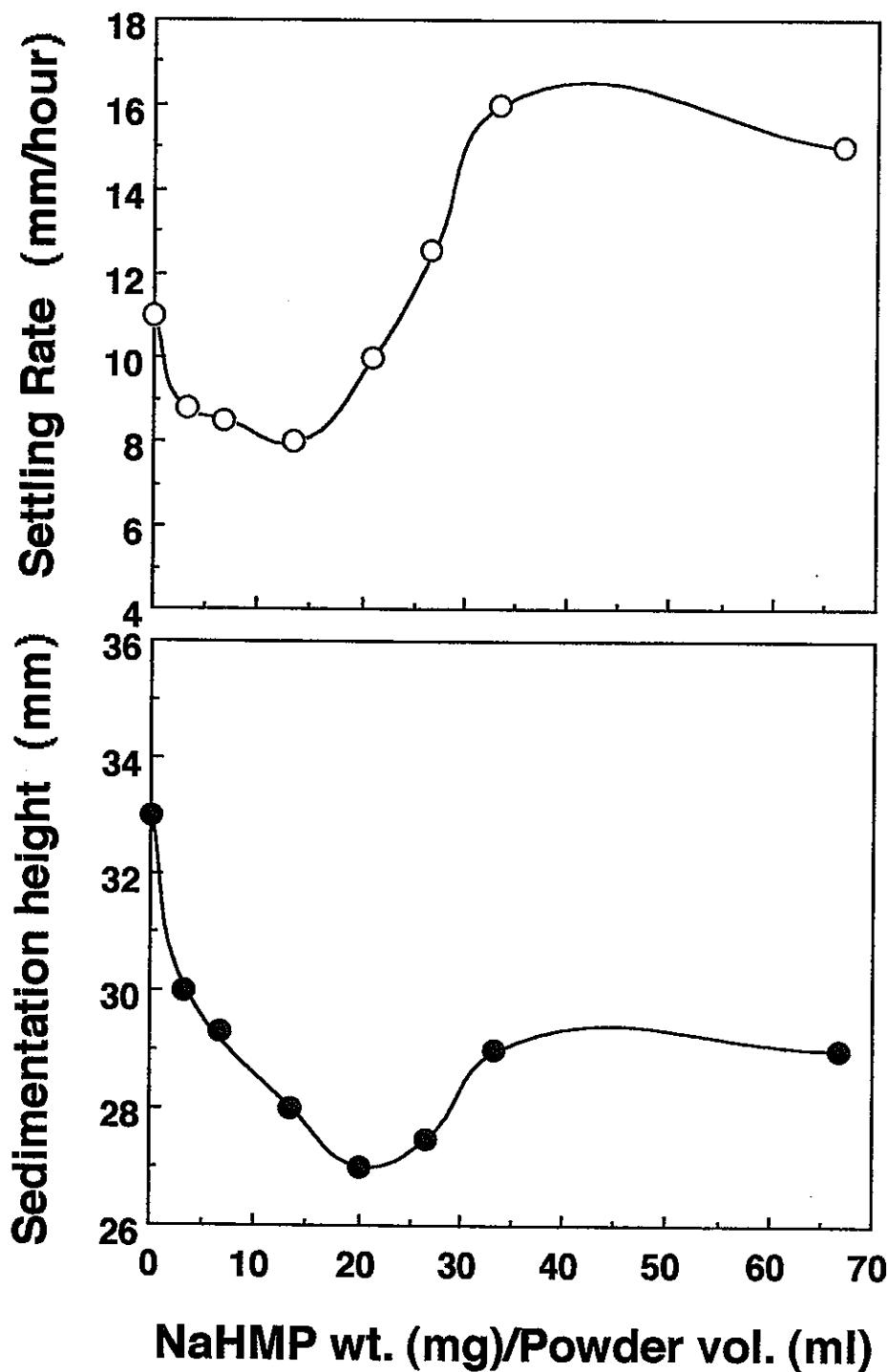


Fig.10 NaHMP添加によるMoスラリーの沈降挙動変化

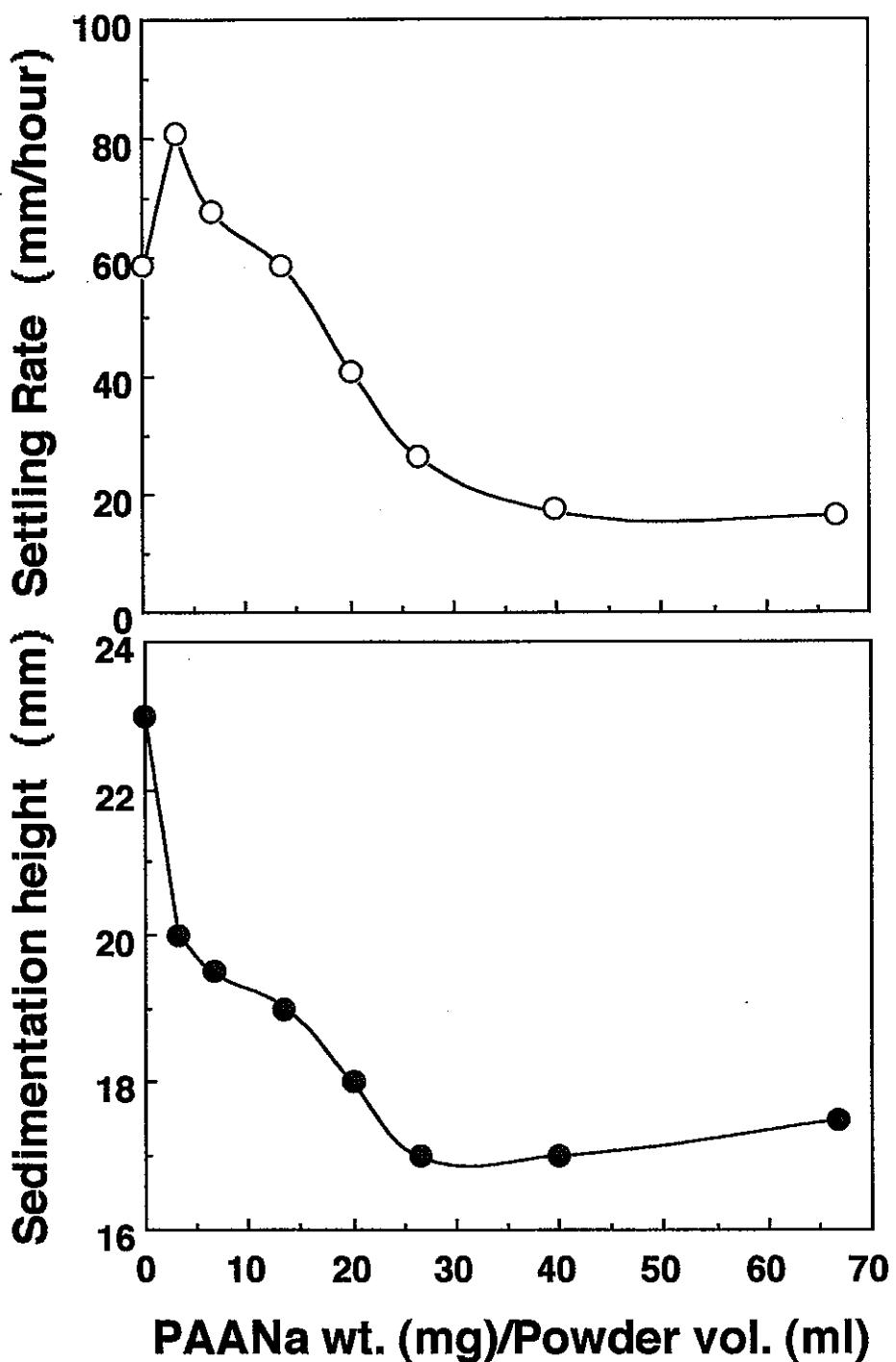


Fig.11 PAANa添加によるSUSスラリーの沈降挙動変化

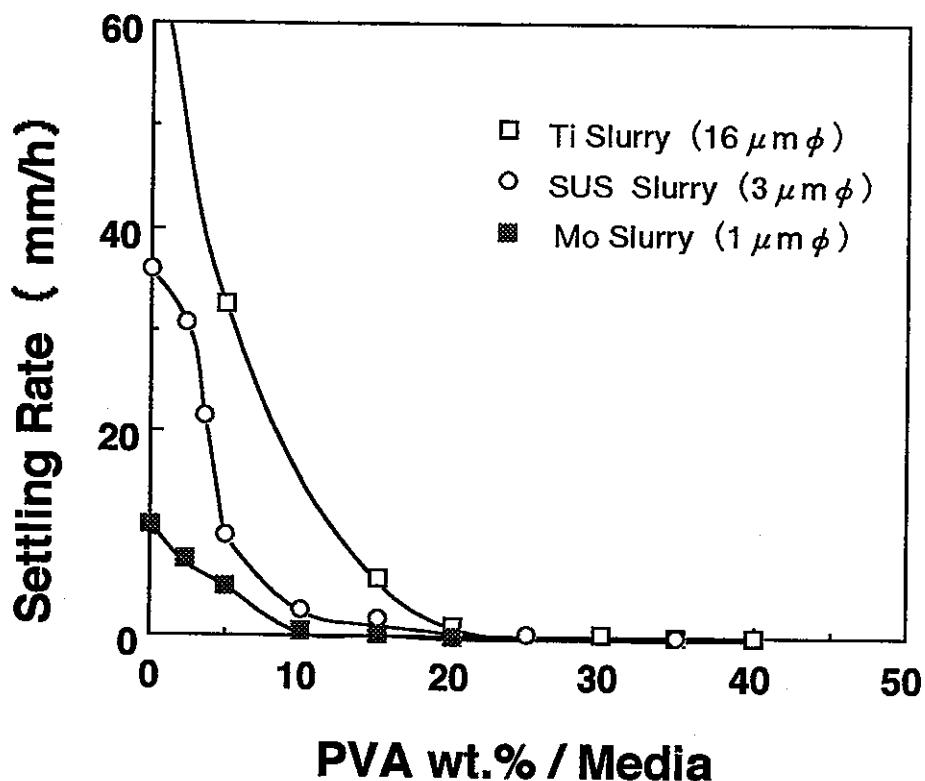


Fig. 12 PVA添加による沈降速度の変化

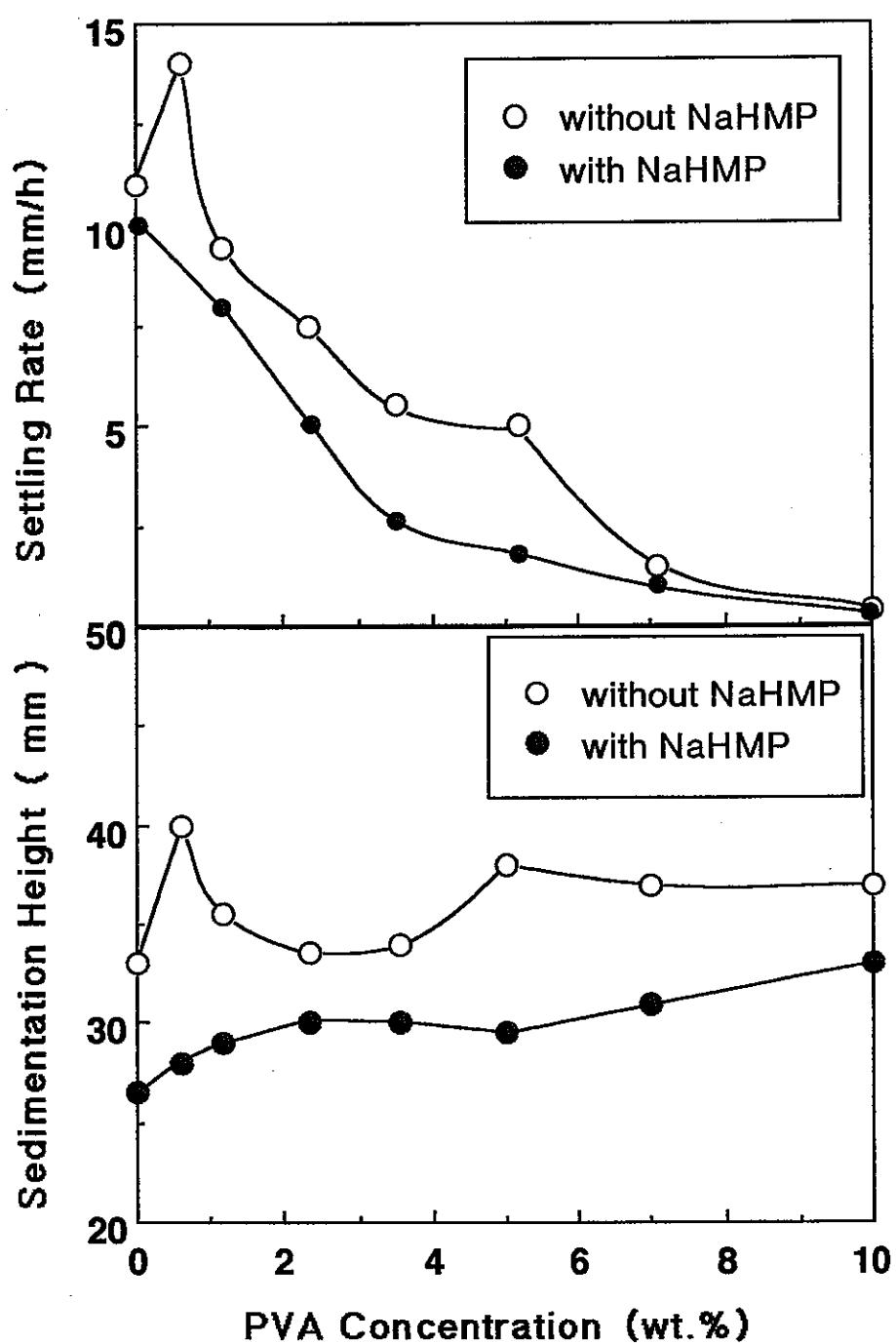


Fig.13 PVAとNaHMPを併用したときの
Moスラリーの沈降挙動変化

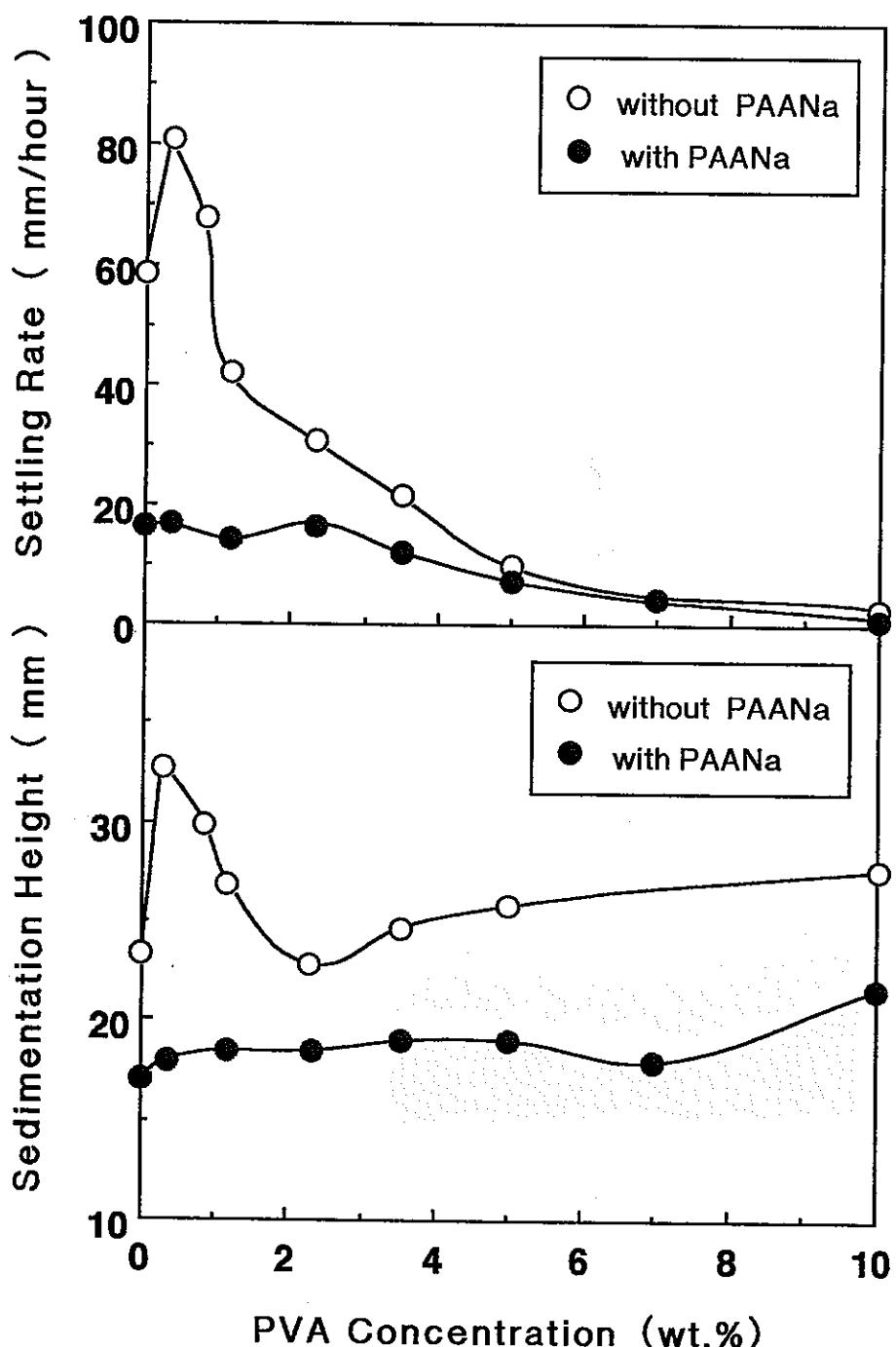


Fig.14 PVAとPAANaを併用したときの
SUSスラリーの沈降挙動変化

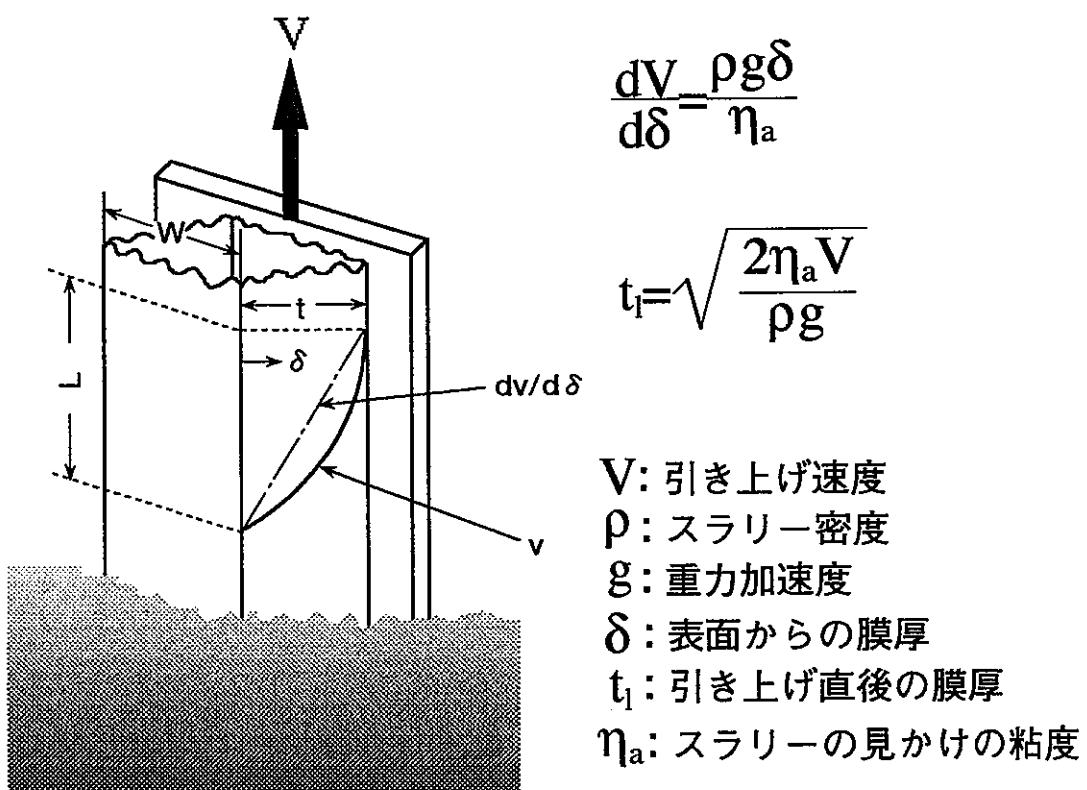


Fig.15 基板引き上げ時の膜厚形成の模式図

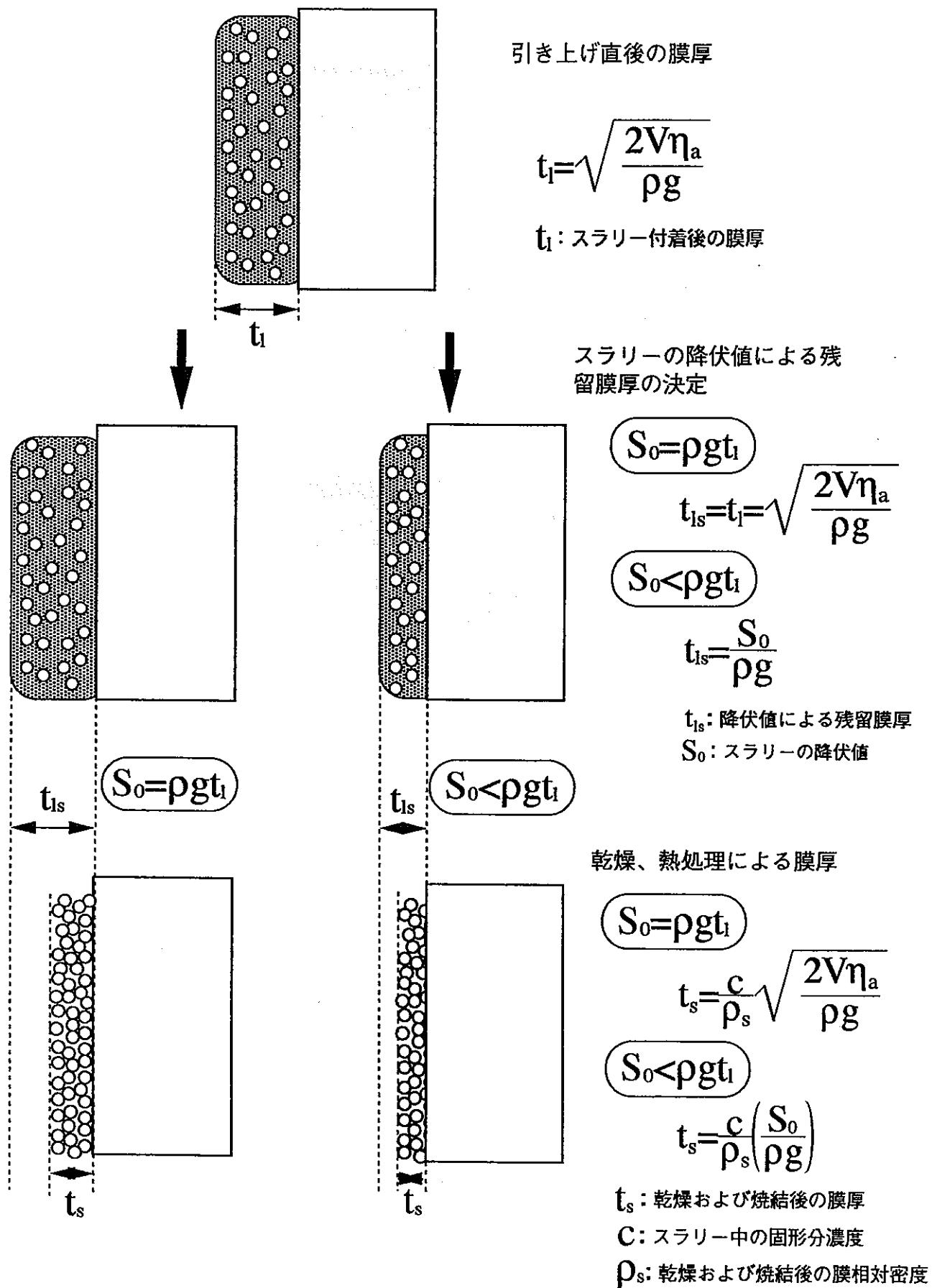


Fig.16 スラリーディップ法における膜厚の形成

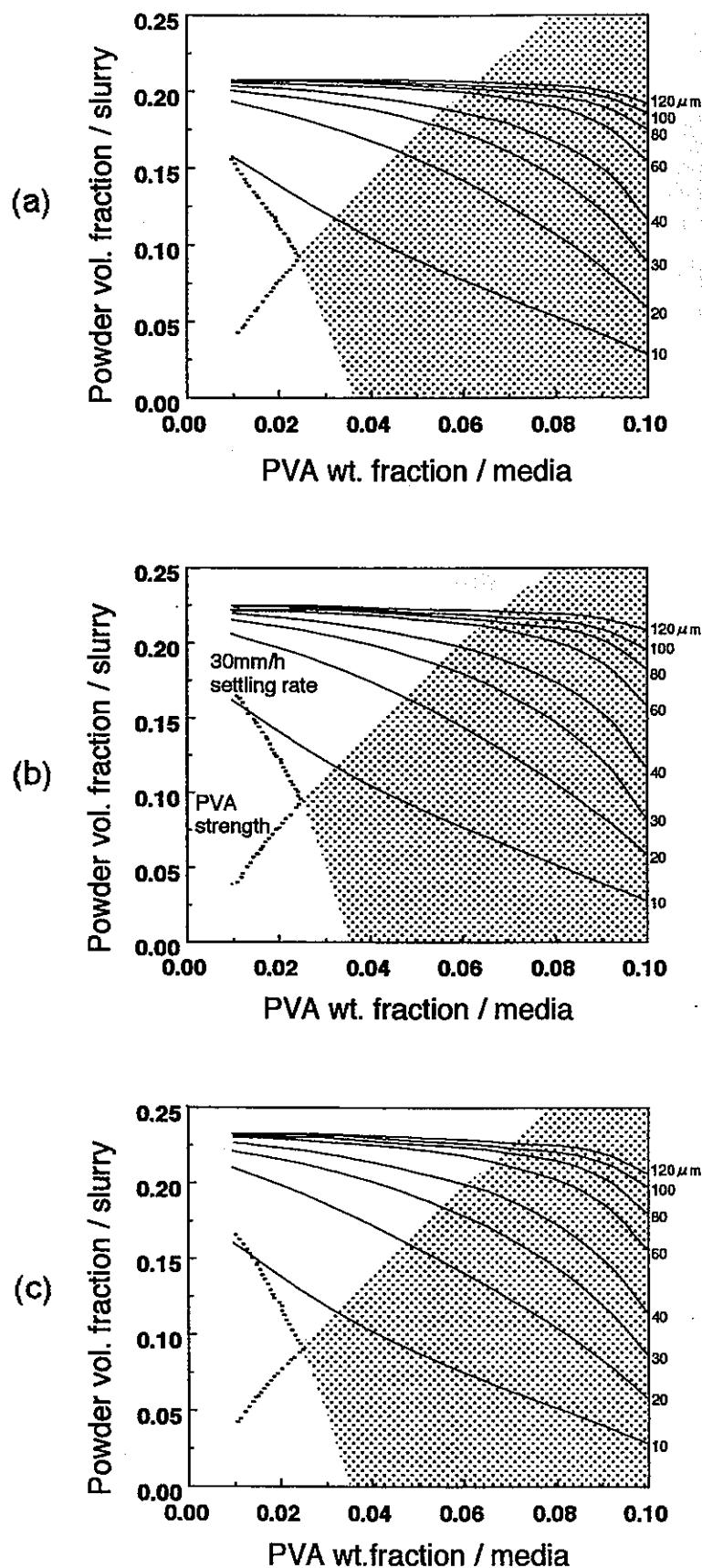


Fig.17 SUS/Mo系スラリーの膜厚予測MAP

(a)75Mo-25SUS slurry MAP (b)50Mo-50SUS slurry MAP
(c)25Mo-75SUS slurry MAP

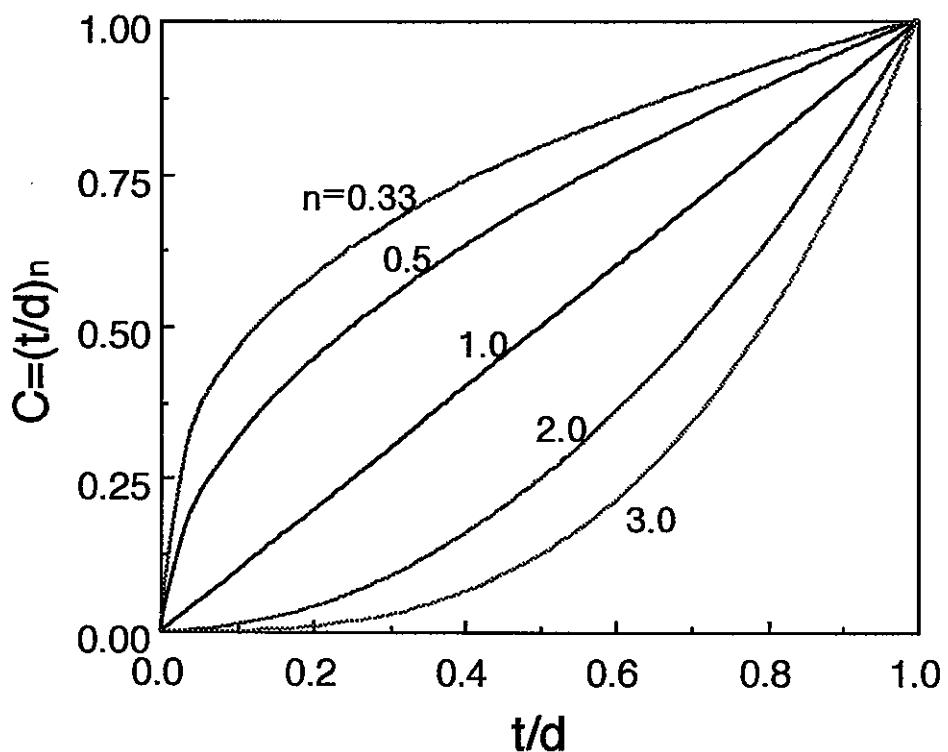


Fig.18 傾斜組成制御分布曲線

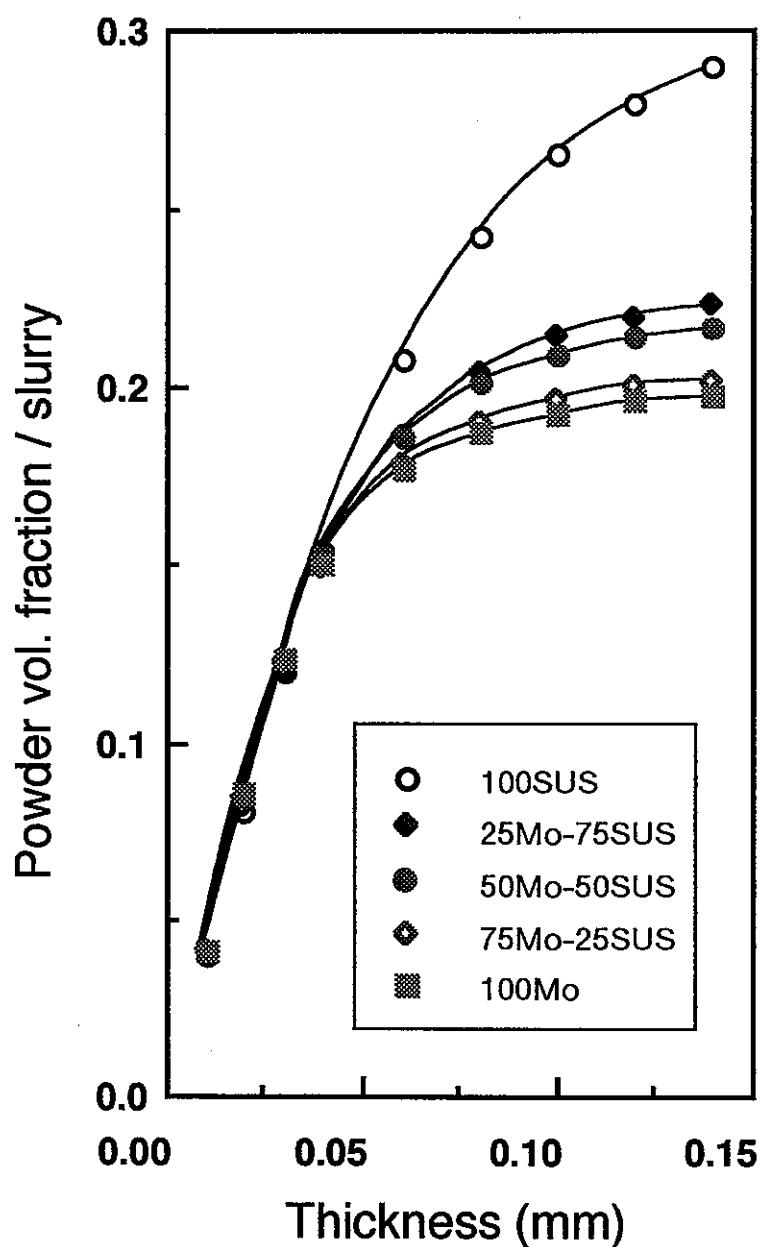


Fig.19 SUS/Mo系組成のスラリーにおける 膜厚と粉末濃度の関係
(PVA concentration : 9wt.%)

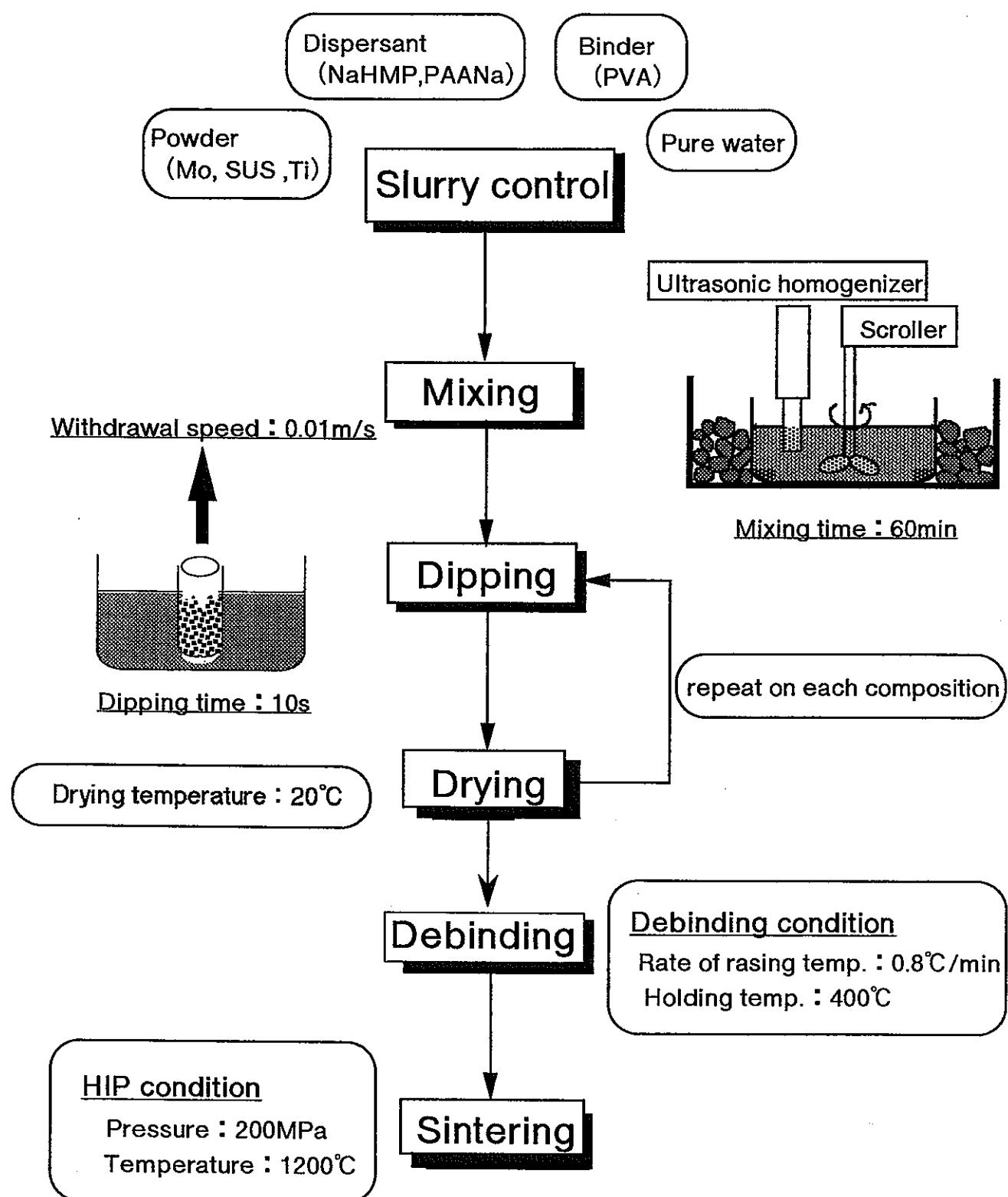


Fig.20 スラリーテクノロジーによる試料作製のプロセス

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

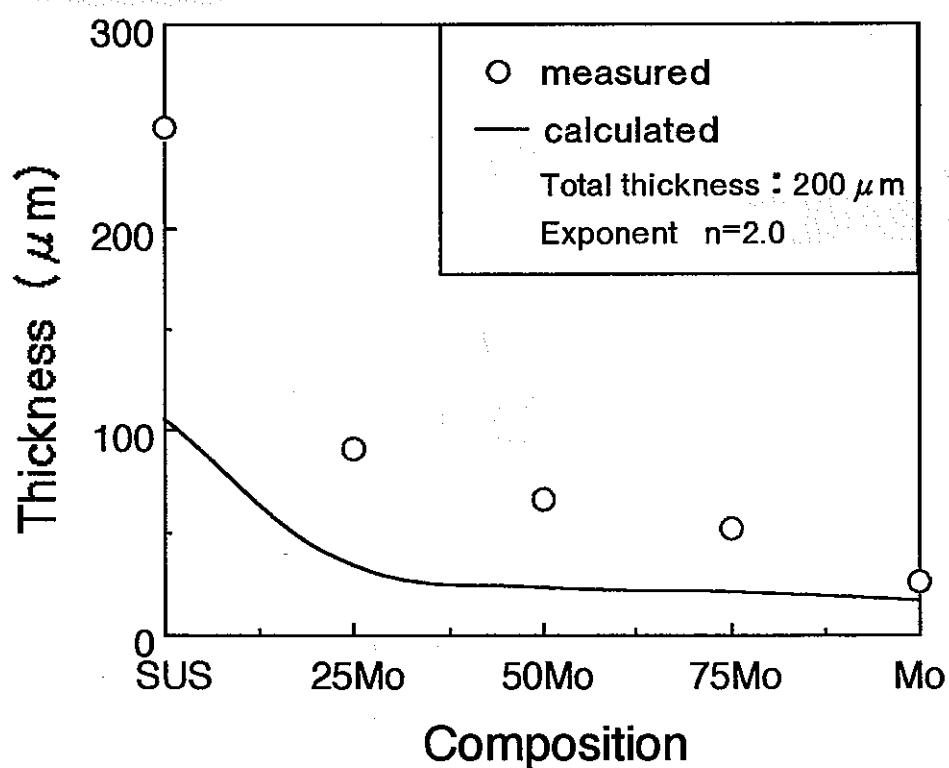
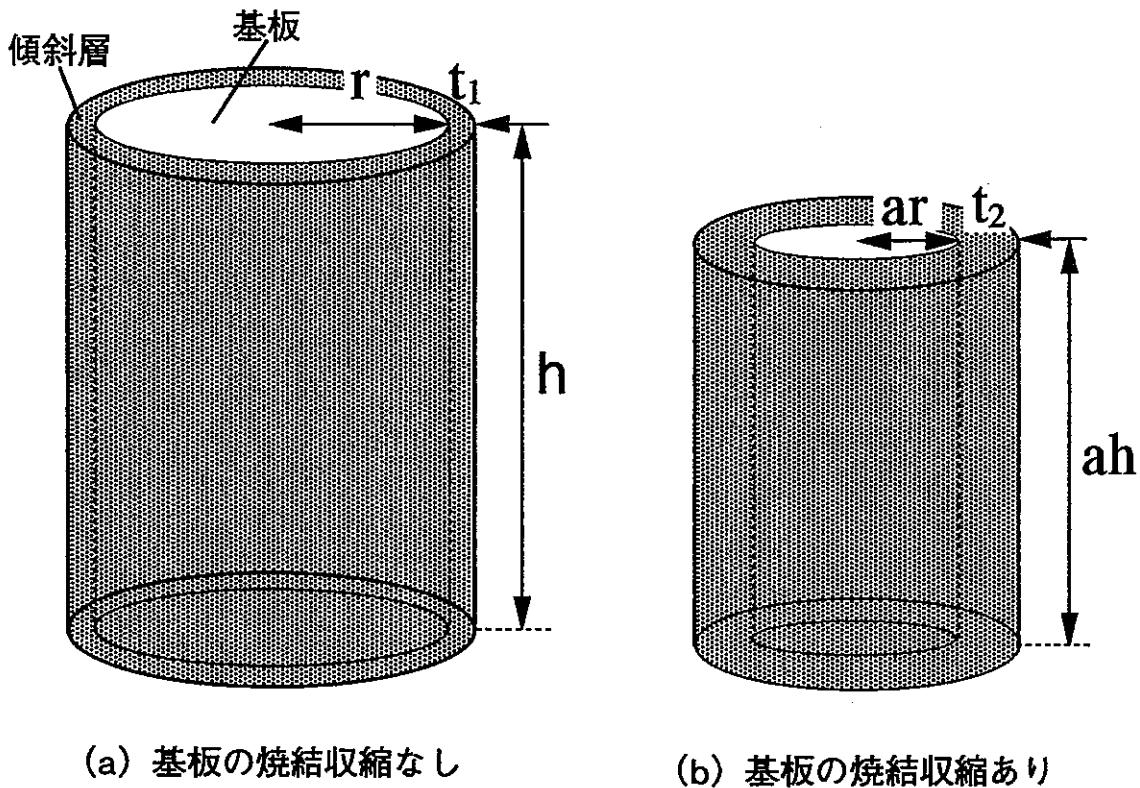


Fig.21 低粘度スラリーを用いたSUS/Mo系傾斜層の各膜厚の測定値と計算値の比較 ($n=2$)



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

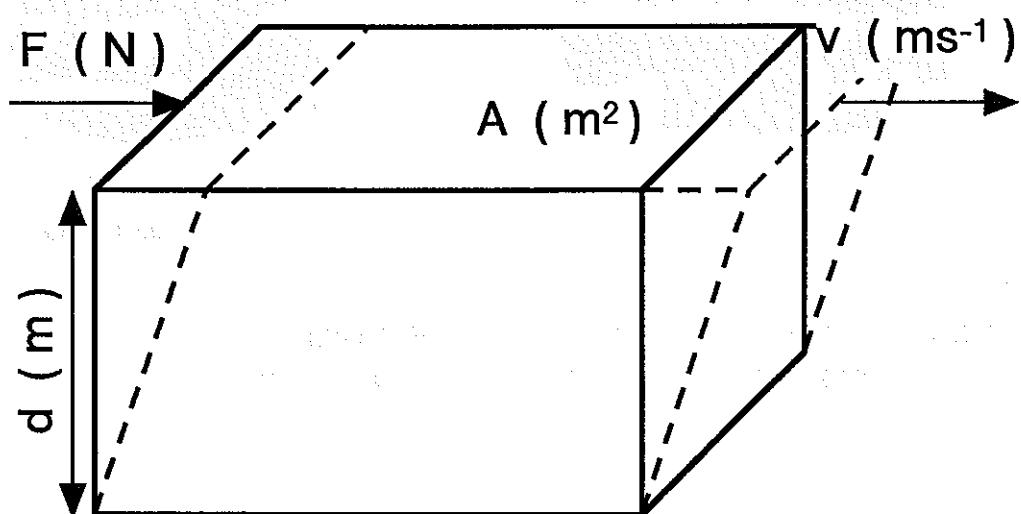
$$r \gg t_1, t_2 \rightarrow t_1^2, t_2^2 \approx 0$$

以下、整理すると

$$t_1r = t_2a^2r$$

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

Fig.22 基板の焼結収縮による膜厚の変化モデル



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

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

$$\eta = S / D \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

Fig.23 せん断速度とせん断応力の説明図

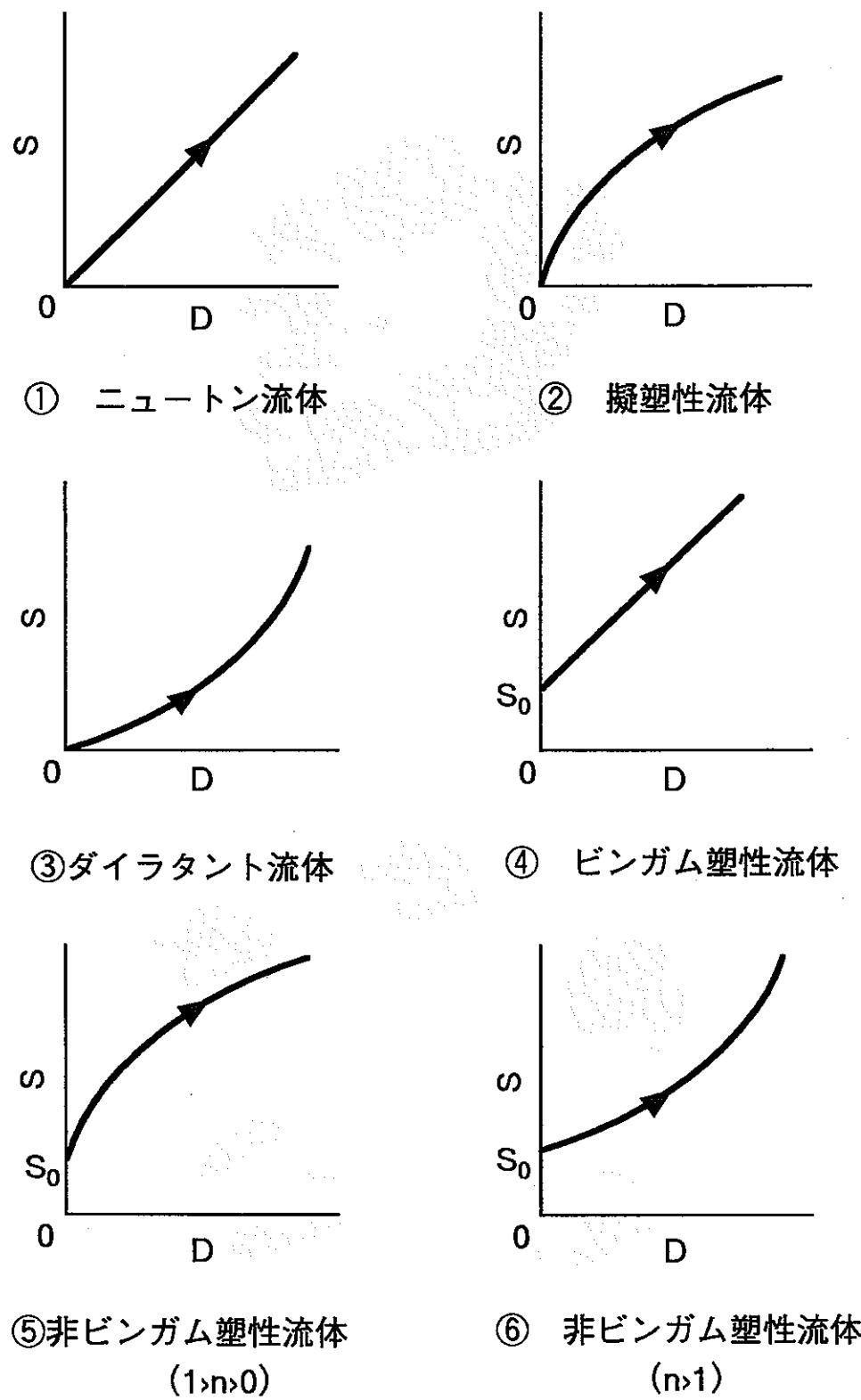


Fig.24 スラリーの基本流動パターン

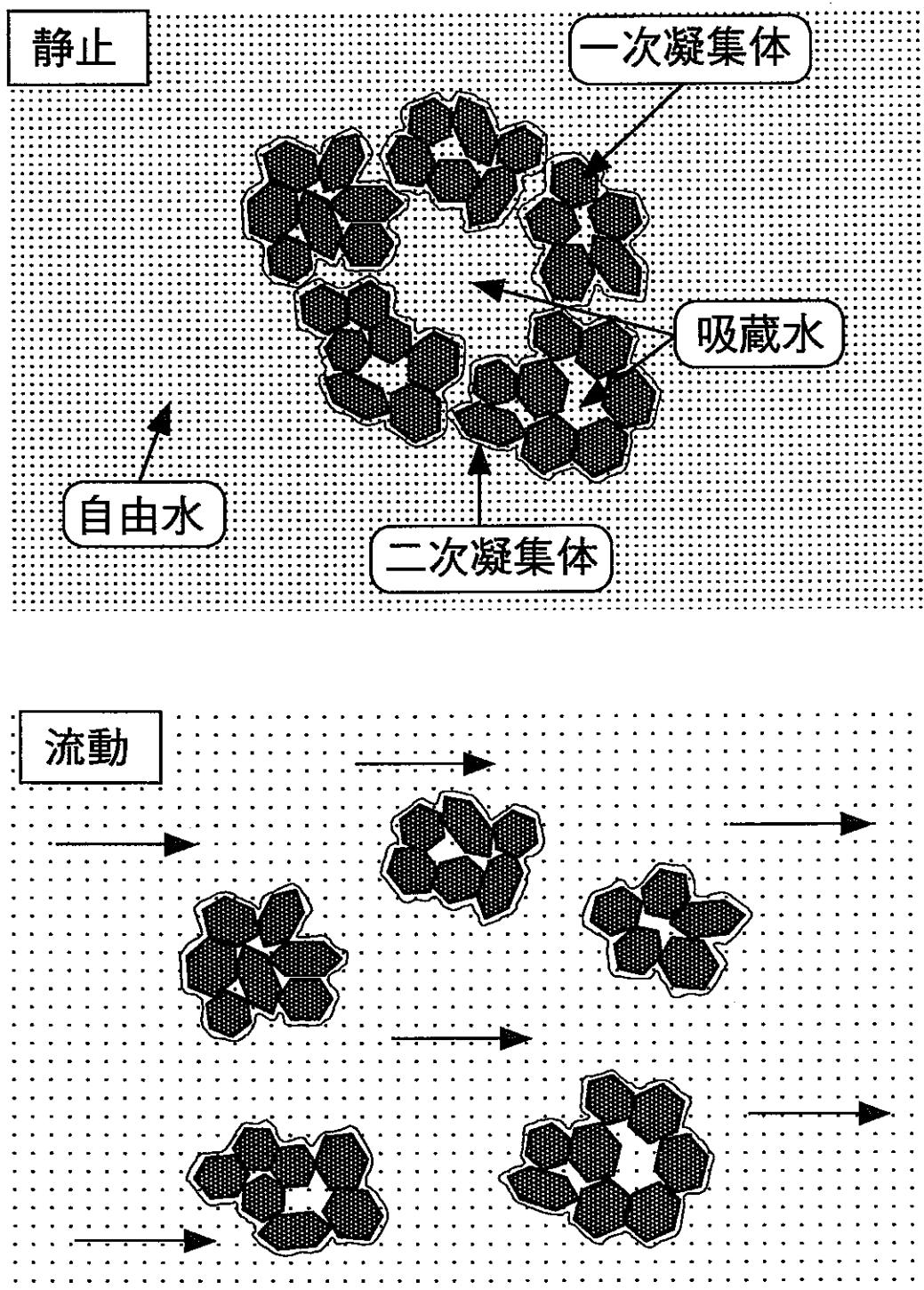
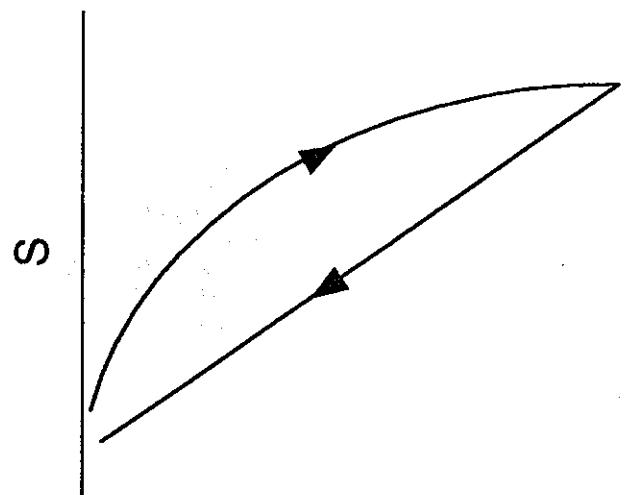
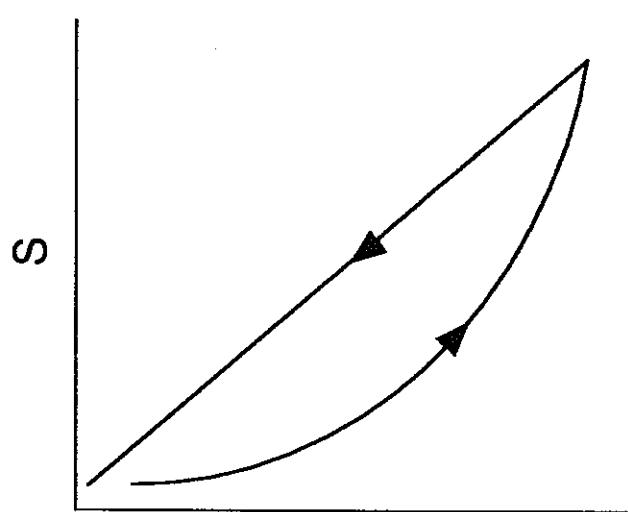


Fig.25 PSZスラリーのレオロジー発現機構



D
チクソトロピー



D
レオペキシー

Fig.26 チクソトロピーとレオペキシー

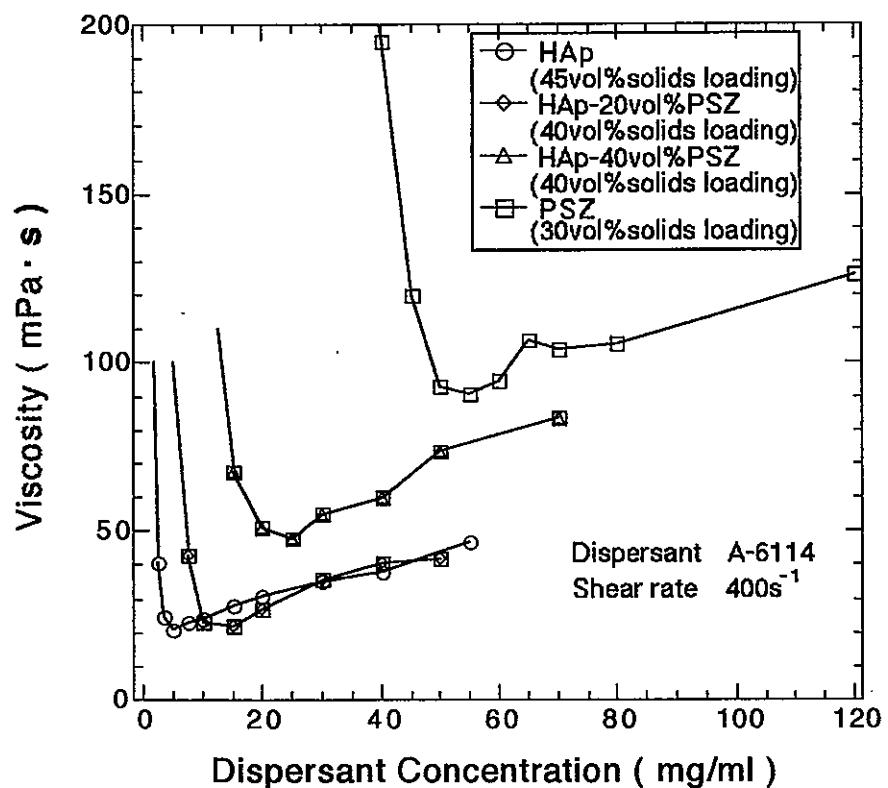


Fig. 27 スラリー粘度の分散剤量依存性

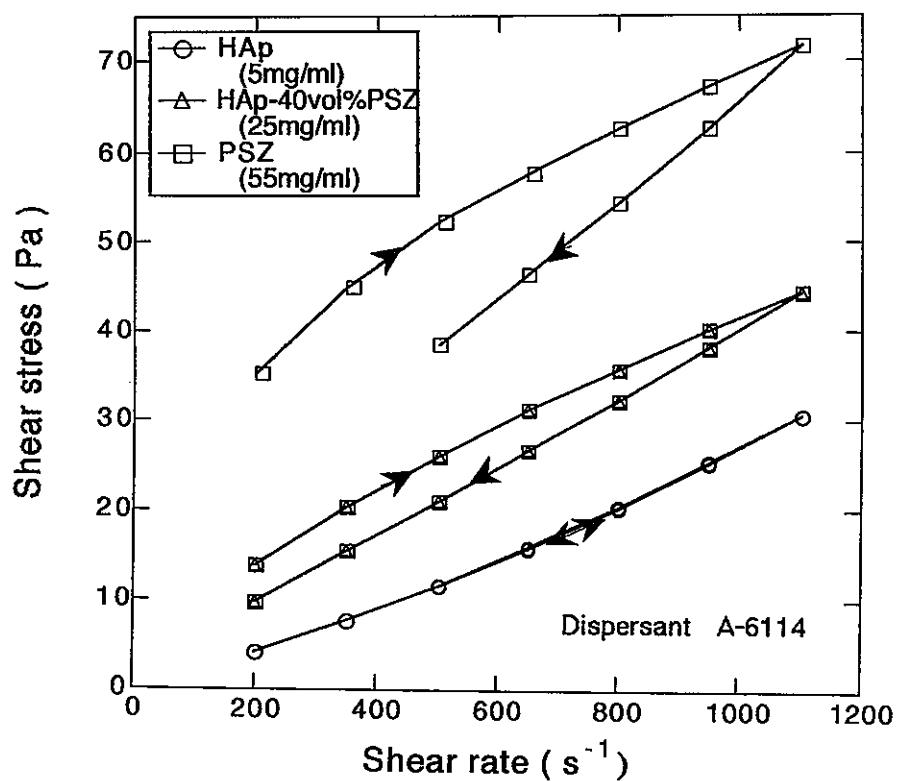


Fig.28 スラリーの流動曲線（せん断速度とせん断応力の関係）

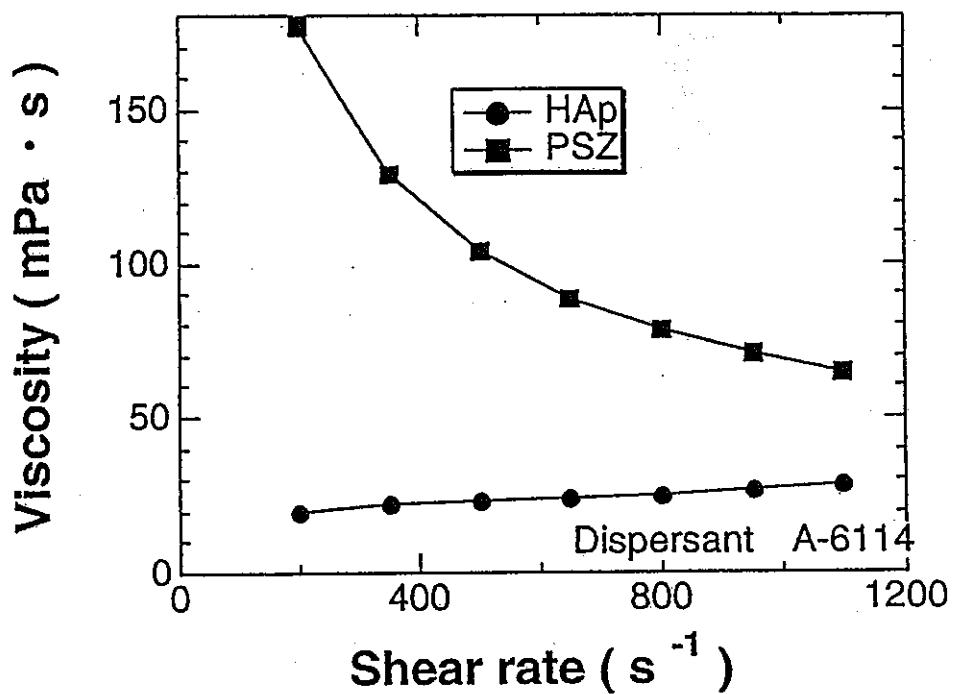


Fig. 29 スラリーの粘度に及ぼすせん断速度の影響

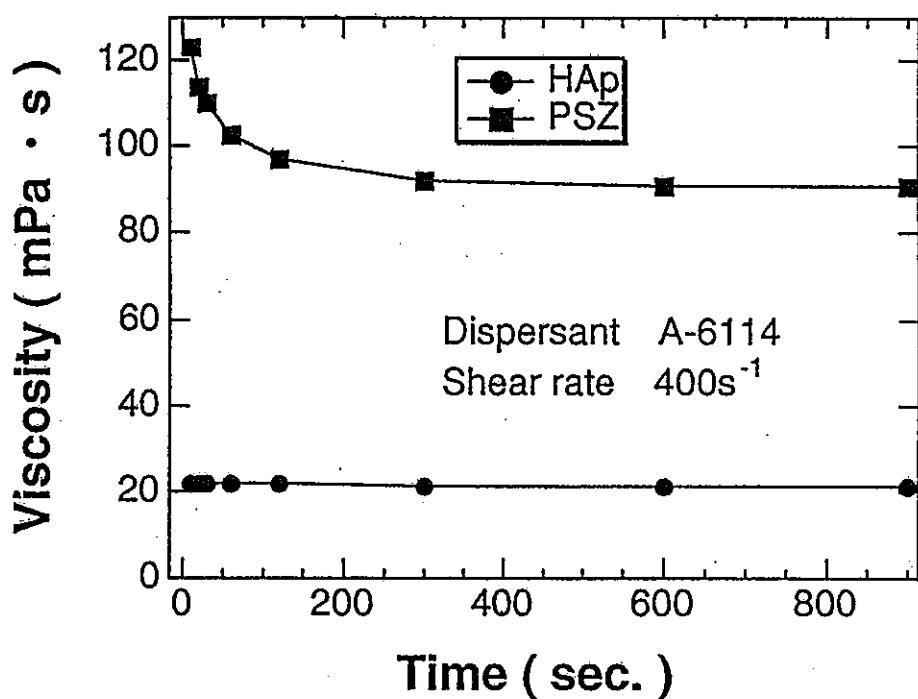


Fig. 30 スラリー粘度の経時変化

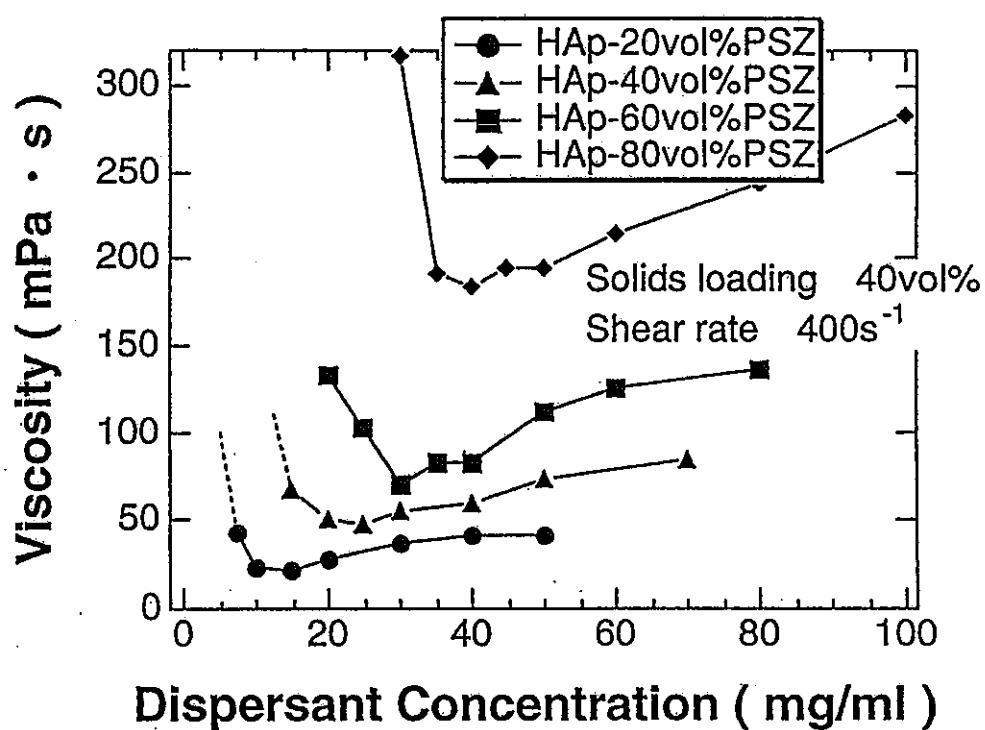


Fig. 31 混合スラリーの粘度に及ぼす分散剤量

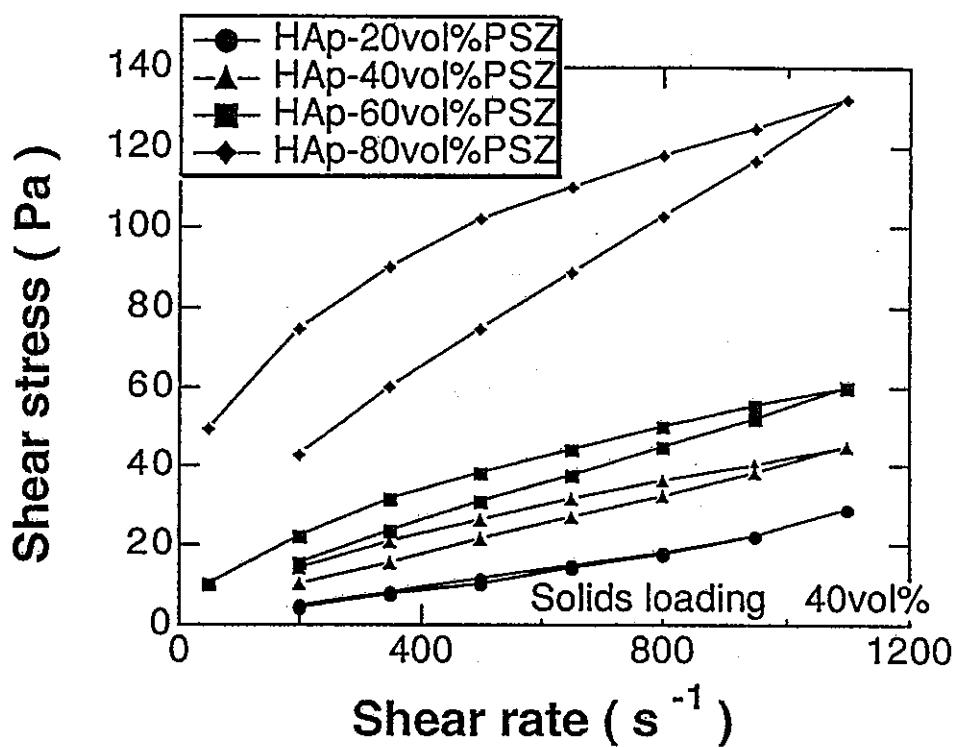


Fig. 32 混合スラリーの流動曲線

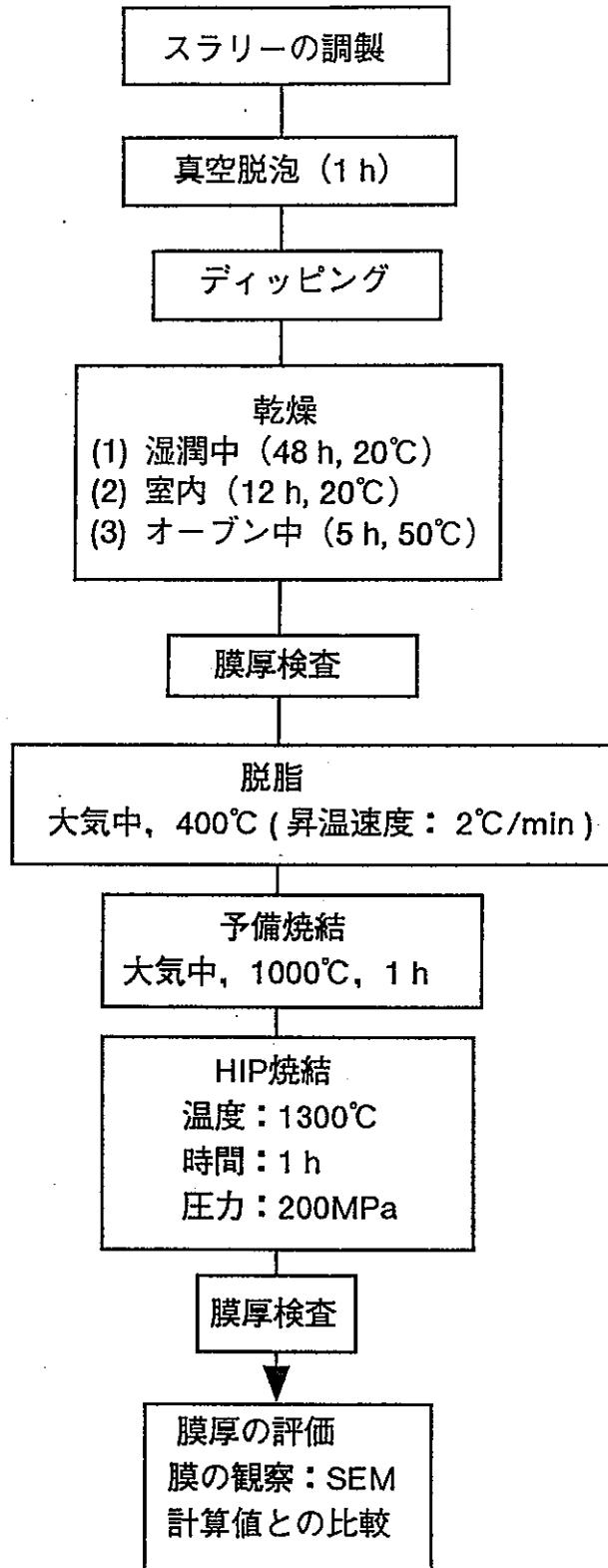


Fig.33 高粘度スラリーを用いたディップコーティングプロセス

Film thickness after pulling-up

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

t_l : Film thickness after
withdrawing

η_a : Apparent viscosity of slurry

V : Pulling-up velocity

ρ : Density of slurry

g : Acceleration due to gravity

Sticked film thickness with yield value

$$t_l = \frac{S_0}{\rho g} \quad S_0 : \text{Yield value of slurry}$$

$t_l > t_{ls}$: Slurry flows down until t_{ls} .

$t_l < t_{ls}$: Slurry remains as it is.

Thickness after drying and sintering

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

c : Powder volume fraction of slurry

ρ_s : Relative density of dried and sintered
film

Fig.34 高粘度スラリーを用いたディップコーティングにおける膜厚制御原理

低せん断速度(D)における流動曲線

↓
外挿 ($D=0$ の値)

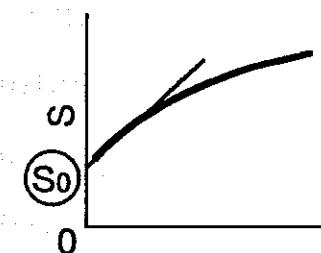


Fig.35 測定された流動曲線からスラリーの降伏値を求める方法

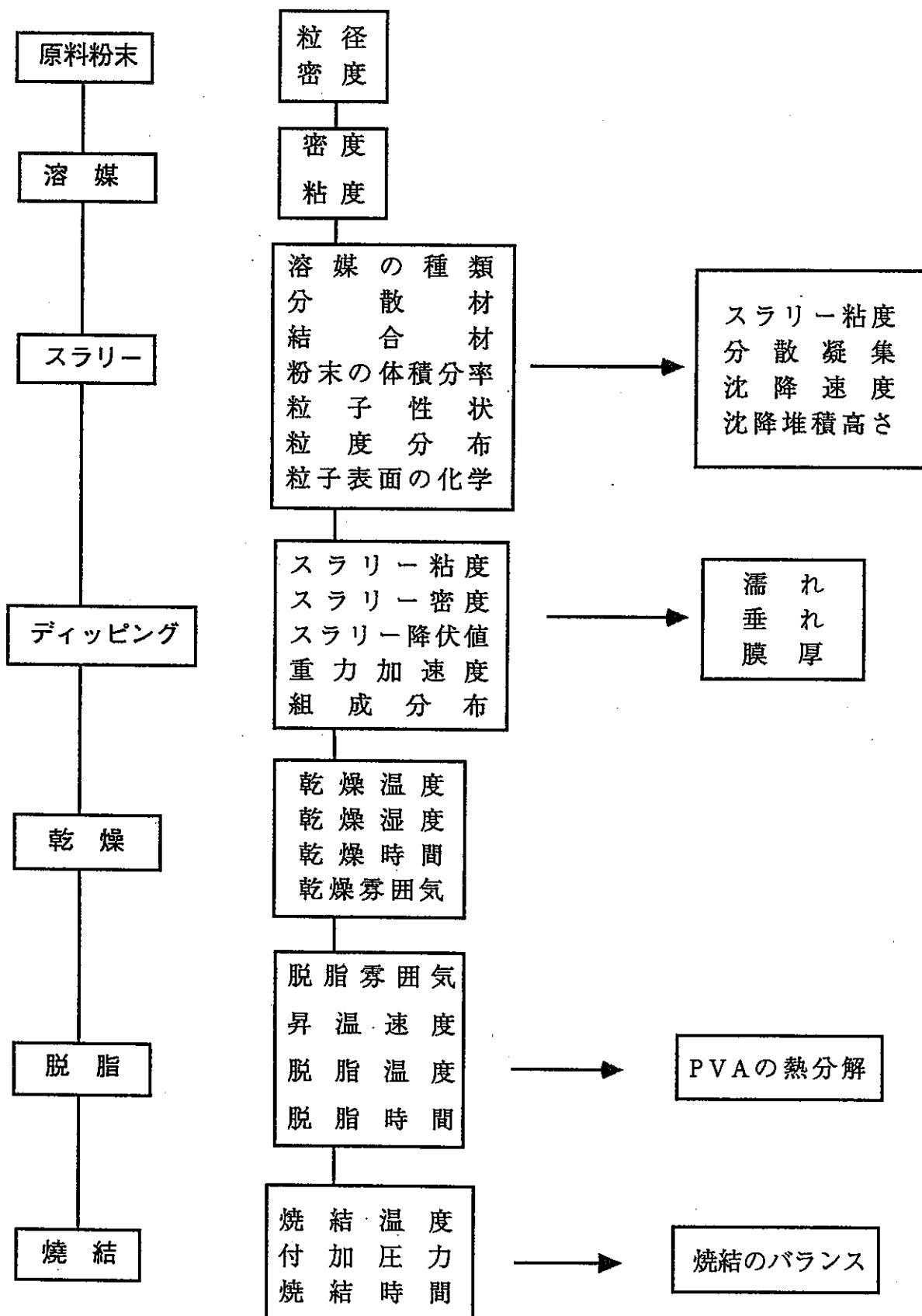


Fig.36 スラリーディッププロセスによる燃料被覆管の作製プロセス
とそのプロセス条件および制御項目