

J A E R I - M  
93-122

ゾルゲル粒子加圧成形法による  
ペレット製造用原料粒子の調製  
— $50\mu\text{m}$ 級の $\text{ThO}_2$ および $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ 微小球の調製—

1993年6月

山岸 滋・高橋 良寿

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課(〒319-11 茨城県那珂郡東海村)あて、お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター(〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

ゾルゲル粒子加圧成形法によるペレット製造用原料粒子の調製  
— $50\text{ }\mu\text{m}$  級の  $\text{ThO}_2$  および  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  微小球の調製—

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部  
山岸 滋・高橋 良寿

(1993年5月13日受理)

ペレット製造のためのゾルゲル粒子加圧成形法に用いる原料粒子のサイズ制御条件と、柔らかい原料粒子を得るために乾燥条件を検討した。ゾルを水平方向に吹出す振動ノズルを基にしたゲル化装置を用いて、 $170 \sim 700\text{ }\mu\text{m}$  のゾル滴 ( $50 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$  の焼結粒子に相当) の分割に適したノズル径、ゾル供給速度、振動周波数の条件を調べた。乾燥条件については、このような極微小ゲル粒子中の水分をアルコールで置換した後、粒子が固着することなくアルコール除去できる条件を検討した。確立した条件を適用して調製した U 含有率 [ $\text{U}/(\text{Th} + \text{U})$  モル比]  $0 \sim 30\%$  の粒子の例を示した。

Preparation of Source Particles for Fabricating Pellets  
through Sol-gel Microsphere Pelletization  
- Preparation of 50  $\mu\text{m}$  Class Microspheres of  
 $\text{ThO}_2$  and  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  -

Shigeru YAMAGISHI and Yoshihisa TAKAHASHI

Department of Chemistry and Fuel Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 13, 1993)

Size control conditions of source particles for fabricating pellets by sol-gel microsphere pelletization and drying conditions for obtaining soft source particles were studied. By using a gelation apparatus based on a vibration nozzle jetting sol drops horizontally, the drop formation conditions of nozzle diameters, sol feed rates, and vibration frequencies were studied for sol drop sizes of  $170 \sim 700 \mu\text{m}$ , corresponding to  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  of sintered particles. The drying condition was examined for obtaining such fine source particles without sticking during removal of alcohol substituted for water in the gel particles. Examples of the particles prepared under the established conditions were shown for various U/(Th+U) ratios of  $0 \sim 30 \text{ mol\%}$ .

Keywords: Sol-gel Process, Microsphere, Thorium Oxide, Uranium Oxide, Mixture, Gelation, Sol-gel Microsphere Pelletization, Pellet

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.ゲル化装置 .....	1
3.調製条件の検討 .....	3
3.1 分割条件の検討 .....	3
3.2 乾燥条件の検討 .....	3
4.乾燥・焼結粒子調製例 .....	4
4.1 精密加工ノズルによる調製例 .....	4
4.2 手製ノズルによる調製例 .....	5
5.まとめ .....	5
謝 辞 .....	5
参考文献 .....	6

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Gelation Apparatus .....	1
3. Preparation Conditions .....	3
3.1 Drop-formation Conditions .....	3
3.2 Drying Conditions .....	3
4. Preparation of Dried and Sintered Microspheres .....	4
4.1 Preparation by Using Machined Nozzles .....	4
4.2 Preparation by Using Hand-made Nozzles .....	5
5. Summary .....	5
Acknowledgment .....	5
References .....	6

## 1. はじめに

著者らは、被覆粒子燃料の燃料核用に $\text{ThO}_2$ 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 微小球をゾルゲル法で製造する研究をこれまで行ってきた<sup>(1)-(18)</sup>。この中で、直径 $500\mu\text{m}$ 以上においても真球度の優れた微小球を調製するために、水との界面張力の大きい四塩化炭素の中でゾルの滴をつくりアンモニアでゲル化する方法を開発した<sup>(8)</sup>。しかし、このゲル化方法は、 $1\text{mm}$ 以上の粒子をも調製可能である一方、小さい粒子を調製するには適していない。限界は、焼結時直径 $300\mu\text{m}$ 前後であろう。しかし、高密度( $\sim 99\%$ TD)の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 粒子からのFP放出挙動の研究担当者より、著者らの調製した直径 $500\mu\text{m}$ の粒子ではFP放出率が小さいので、調製可能ならば、同種のゾルゲル法で $50\mu\text{m}$ 程度のサイズの揃った高密度粒子が欲しいとの要望があった。また、ペレット燃料調製のためのゾルゲル粒子加圧成形法においても、プレス原料として極微小乾燥ゲル粒子を必要とした。

このように極微小で、かつ、サイズの揃った高密度粒子の製造には、これまでの燃料核製造方法・装置がそのまま適用できない。本質的変更が必要と考えられたのは、ゾル滴分割・ゲル化工程と乾燥工程である。前者については、KFAの方法<sup>(19)</sup>を参考にし、後者には、 $\text{ThO}_2$ 燃料核製造研究の初期に用いた方法<sup>(1)</sup>を改良して、検討した。また、前者の滴分割については、初期には手製のノズルを用いたが、後には特注の金属製精密加工ノズルを用いて分割特性を詳しく検討した。

その結果、前記のFP放出研究<sup>(20)</sup>の試料、及び、ペレット燃料調製用原料粒子<sup>(21-23)</sup>として満足できる製品が調製できた。

本報では、これらの検討結果を報告する。

## 2. ゲル化装置

U含有率 [ $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$ モル比] が $0\sim 30\%$ の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の理論密度は、格子定数<sup>(24)</sup>と原子量から $10.00\sim 10.28\text{Mg/m}^3$ と計算される。これを固体中の重金属濃度に換算すると、 $37.87\sim 38.66\text{mol/l}$ になる。この理論密度を持つ直径 $50\mu\text{m}$ の極微小粒子を重金属濃度 $1\text{mol/l}$ のゾルから調製するには、直径 $168\sim 169\mu\text{m}$ の滴にゾルを分割する必要がある。この極微小ゾル滴を高頻度で生成するために、極細ノズルから高速度でゾルを気体中に吹出して滴に分割し、アンモニアの作用でゲル化する方法を選択した。ゾル滴寸法制御のために、ゾル吹出し方向にノズルを物理的に振動させる型の振動ノズルを採用し、その吹出し方向は、ゾル滴がアンモニア水面に突入するまでのアンモニアガスとの接触時間を長くし、かつ、突入の際のショックを最小限にするため、水平にした。本装置は、Fig. 1に示すように、ゾル供給部(図中番号[以下同じ]1～4)、振動ノズル部(5～7)、ゾル回収部(8～9)、ゲル化部(10～13)、ゲル球回収部(14～15)で構成される。

(1)ゾル供給部では、プランジャーポンプ(初期：協和精密(株)製KHD-94型、現在：日本精密科学(株)製NP-FX-20U型)によりゾル容器よりくみ上げるゾル流の脈動を4段のキャピラリーを含む手製の整流装置を通して平滑化した後ノズル部に供給する。

(2)ノズルは、初期にはポリエチレン製チューブを加熱して目的の内径になるように

## 1. はじめに

著者らは、被覆粒子燃料の燃料核用に $\text{ThO}_2$ 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 微小球をゾルゲル法で製造する研究をこれまで行ってきた<sup>(1) - (18)</sup>。この中で、直径 $500\mu\text{m}$ 以上においても真球度の優れた微小球を調製するために、水との界面張力の大きい四塩化炭素の中でゾルの滴をつくりアンモニアでゲル化する方法を開発した<sup>(8)</sup>。しかし、このゲル化方法は、 $1\text{mm}$ 以上の粒子をも調製可能である一方、小さい粒子を調製するには適していない。限界は、焼結時直径 $300\mu\text{m}$ 前後であろう。しかし、高密度( $\sim 99\%$ TD)の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 粒子からのFP放出挙動の研究担当者より、著者らの調製した直径 $500\mu\text{m}$ の粒子ではFP放出率が小さいので、調製可能ならば、同種のゾルゲル法で $50\mu\text{m}$ 程度のサイズの揃った高密度粒子が欲しいとの要望があった。また、ペレット燃料調製のためのゾルゲル粒子加圧成形法においても、プレス原料として極微小乾燥ゲル粒子を必要とした。

このように極微小で、かつ、サイズの揃った高密度粒子の製造には、これまでの燃料核製造方法・装置がそのまま適用できない。本質的変更が必要と考えられたのは、ゾル滴分割・ゲル化工程と乾燥工程である。前者については、KFAの方法<sup>(19)</sup>を参考にし、後者には、 $\text{ThO}_2$ 燃料核製造研究の初期に用いた方法<sup>(1)</sup>を改良して、検討した。また、前者の滴分割については、初期には手製のノズルを用いたが、後には特注の金属製精密加工ノズルを用いて分割特性を詳しく検討した。

その結果、前記のFP放出研究<sup>(20)</sup>の試料、及び、ペレット燃料調製用原料粒子<sup>(21-23)</sup>として満足できる製品が調製できた。

本報では、これらの検討結果を報告する。

## 2. ゲル化装置

$\text{U}$ 含有率 [ $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$ モル比] が $0\sim 30\%$ の $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の理論密度は、格子定数<sup>(24)</sup>と原子量から $10.00\sim 10.28\text{Mg/m}^3$ と計算される。これを固体中の重金属濃度に換算すると、 $37.87\sim 38.66\text{mol/l}$ になる。この理論密度を持つ直径 $50\mu\text{m}$ の極微小粒子を重金属濃度 $1\text{mol/l}$ のゾルから調製するには、直径 $168\sim 169\mu\text{m}$ の滴にゾルを分割する必要がある。この極微小ゾル滴を高頻度で生成するために、極細ノズルから高速度でゾルを気体中に吹出して滴に分割し、アンモニアの作用でゲル化する方法を選択した。ゾル滴寸法制御のために、ゾル吹出し方向にノズルを物理的に振動させる型の振動ノズル部を採用し、その吹出し方向は、ゾル滴がアンモニア水面に突入するまでのアンモニアガスとの接触時間を長くし、かつ、突入の際のショックを最小限にするため、水平にした。本装置は、Fig. 1 に示すように、ゾル供給部(図中番号[以下同じ]1~4)、振動ノズル部(5~7)、ゾル回収部(8~9)、ゲル化部(10~13)、ゲル球回収部(14~15)で構成される。

(1)ゾル供給部では、プランジャーポンプ(初期:協和精密(株)製KHD-94型、現在:日本精密科学(株)製 NP-FX-20U型)によりゾル容器よりくみ上げるゾル流の脈動を4段のキャピラリーを含む手製の整流装置を通して平滑化した後ノズル部に供給する。

(2)ノズルは、初期にはポリエチレン製チューブを加熱して目的の内径になるように

引き伸し、その部分をカッタで切断した手製ノズルを用いた。これをテフロン及びステンレス鋼製の治具を用いて加振器にセットした(Fig. 2)。最近では、ステンレス鋼製精密加工ノズル(Fig. 3)を採用した。この精密加工ノズルは内径0.08、0.10、0.13、0.16、0.20mmの5種製作した。これらのノズルを加振器(ALPHA-M(corp.)製AV-6型)に取付け、発信器((株)エヌエフ回路設計ブロック製E-1011A型ファンクションオシレータ)と増幅器(U.S.エレクトロニクス社製US-60W型)を用いて周波数と振幅を制御した電流を加振器コイルに流し振動させる。振幅は直接測定困難であるので、対応するものとして加振器コイルの電流値をモニターする。ゾル滴分割状態は、ゾル滴流路にストロボスコープ((株)菅原製作所製、本体MS-230型、ランプハウスSL-230S型)の光を当てて滴の列が静止して見えるように振幅を調整する。ただし、本ストロボスコープの発光周波数は最大450Hz(27000rpm)であるので、kHzオーダーの周波数の本検討の場合、その整数(n)分の1(例えば1/10)の周波数のストロボ光で静止を確認した後、周波数をゆっくりと大きい側と小さい側に変化させた時次に静止して見える時の値がそれぞれ1/(n-1)と1/(n+1)(例えば1/9と1/11)であることを確かめて、目的の周波数でのゾル滴分割が行われていることを確認している。

(3)ゾル回収部は、ノズル部でのゾル滴分割が目的どおり行われていることを確認するまでの間ノズルから吹出すゾルをゾル容器に回収する部分で、ゲル化部のゾル滴導入口の直前に設けた。今回収部は、図のようなゾル滴導入用の穴のあるロート状回収器とその穴を遮断するための薄板から成り、適正分割を確認した後薄板を除いてゾル滴をゲル化部に導入する。

(4)ゲル化部は、初期検討用に市販のガラス製丸底フラスコを基に試作した手製の物を現在まで継続して使用している。その主要部は、直径16cmの球状ガラス容器で、その側方にゾル滴導入用側管(直径25mm、長さ25mm、入口内径8mm)、下部にゲル球回収容器接続口、上部にガス排気口を設けた物で、ゾル滴導入用側管には、さらにその入口から8mmの位置の両側から直角に取付けたアンモニアガス導入部(外径6mm、内径4mmのガラス管をガイドとして外径3mm、内径1mmのテフロン管先端をゾル滴通過路の両側の4mm離れた位置にセット)が設けてある。(Fig. 1の上方に、本アンモニアガス導入部を紙面に水平の方向から見た図を示している。)ゲル化用アンモニア水は、この容器のゾル滴導入用側管の中心線の25~30mm下に水面が位置するように満たす。アンモニアガス流量は、(株)上島製作所製の質量流量制御計(5810型センサ、5830型インジケータ/コントローラ、5835型コントロールエレメント、5800型コマンドで構成)を用いて制御する。ガス排気口にはエアポンプを取り付け、アンモニアガス導入速度(約0.5l/min)より大きい速度で排気してゾル滴導入口から空気を吸込むことにより、アンモニアガスのノズル方向への逆流を防止する。

(5)ゲル球回収部はゲル化部の下方に設置した。ゲル球の蓄積によるゲル化部液面上昇を防ぐため、その增加分をゲル化部と回収容器の途中に設けた分岐からオーバーフローさせる。

### 3. 調製条件の検討

#### 3.1 分割条件の検討

初期の手製ノズルでは系統的な検討は行わず、目的のゲル化に必要な最小限のチェックをその都度行った。金属製精密加工ノズルではノズル内径を精度良く0.08~0.20mmに加工してあるので、ノズル内径、ゾルの吹出し速度、周波数、加振器振幅に対応するコイル電流値をパラメータとして、同一のゾルを用いて検討した。ゾル吹出し速度（線速）は、ゲル化装置の幾何学的配置（すなわち、ノズルとアンモニア水面への落下位置との間の水平・垂直距離）によりほぼ決定され、選択範囲は狭い。0.08mmノズルの場合には、3.2及び2.6 m/sについて、他のノズルでは2.6及び2.3 m/sについて検討した。その結果をTable 1に示す。Fig. 4及び5は、2.6及び2.3 m/sの場合の振動周波数と滴直径の関係を示す曲線群と各ノズルを用いての分割状況の結果（記号）を示す。分割が最も安定するのは、加振器コイル電流値がなるべく小さい場合である。図では、分割可能な場合を電流値の大小によって○印の大きさを変えて示している。図より、安定した分割が可能な範囲は（図内で大きい○印の占める位置）は、滴直径 ( $D_d$ ) がノズル直径 ( $D_n$ ) の2倍に近い範囲であることが分る。

#### 3.2 乾燥条件の検討

焼結時直径500  $\mu\text{m}$ 程度の大きさの粒子を加湿空気中で加熱乾燥する場合には、ふるい上に単層に展開しておけば、粒子同士の固着は軽く、問題はなかった<sup>(12)</sup>。しかし、50  $\mu\text{m}$  クラスの場合には、この方法では固着が強く、適用できない。固着を防ぐため、ゲル粒子中の水分をアルコール（イソプロパノール）で置換し、その後アルコールを除去する初期の方法<sup>(1)</sup>を再度検討した。 $\text{ThO}_2$ 燃料核の場合<sup>(1)</sup>のように半密閉容器に入れて沸点直上の温度の乾燥器で加熱する方法では、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核では $\text{ThO}_2$ の場合よりクラックが発生しやすかった。また、本検討の50  $\mu\text{m}$  クラスの場合には、クラックは発生しないものの固着程度が強く適用困難であった。この方法では、固着に大きく関係する、粒子内に最後に残る液体中の水分量を低く抑えるために、粒子内の水・アルコール混合液とそれを覆う気相の水蒸気・アルコール混合気体とが平衡を保つつつ液体の蒸発が進行することを狙っている。すなわち、理想的には、共沸組成（水分12.6wt%）よりアルコール富側になるまで水分を置換した後、気液間平衡を維持しつつ蒸発が進行すれば最後に粒子中に残る液体はアルコール100%となることを期待している。しかし、現実の50  $\mu\text{m}$  クラスの粒子の場合、粒子と平衡するアルコール中の水分が1 wt%以下になるまで置換をした場合でも固着が強く、乾燥後に固着粒子を分離することは困難であった。

粒子を室温~60°Cの比較的低い温度に保ち、空気をゆっくりり流す方法によると、500  $\mu\text{m}$  クラスの大きい粒子でもクラックの発生することなく乾燥できた。しかし、長時間が必要とした。最終的には、固着程度を最も軽くできる方法としては、常温で真空排気してアルコールがほとんど蒸発した後、一旦粒子同士を離し、アルコールの沸点直上の85°Cに加熱して粒子内にわずかに残るアルコールを除去する<sup>(22)</sup>のがよいとの結論に達

した。

以上は、網状のベルトコンベア<sup>(19)</sup>を導入しない場合の結論で、理想的にはベルトコンベア方式を採用して粒子同士が接触しない状態でアルコールを除去することができると考えられる。

#### 4. 乾燥・焼結粒子調製例

##### 4.1 精密加工ノズルによる調製例

###### 4.1.1 粒子サイズ制御

同一ゾル (U含有率 15 mol%、[Th+U]濃度 0.999 mol/l) を用いて、各種の目標サイズの粒子の調製を試みた。目標サイズとして、理論密度焼結時直径で50、70、90、110 及び130 μmを設定した。これに適したゾル滴分割条件として、Fig. 4 (Table 1) の結果を基に選択したものをTable 2に示す。生成したゲル粒子を乾燥及び焼結した粒子の写真をそれぞれFig. 6 およびFig. 7 に示す。また、それらの写真上で平均的な粒子についてノギスで測定した直径をTable 2に合せて示す。焼結粒子サイズは目標値とほぼ一致している。焼結粒子密度はいずれも理論密度に近い(>99%TD)ので、ゾル滴分割が適切に行われていたことが分る。

同表より、乾燥粒子直径( $D_2$ )と目標ゾル滴直径( $D_1$ )の比は、サイズによる有意の差はなく0.51で一定であるとみなされる。また、理論密度焼結時直径( $D_{3a}$ )と $D_2$ の比は、約0.59であった。これは、乾燥粒子密度が約20%TDであることを意味する。

###### 4.1.2 各種U含有率の粒子調製

重金属 (Th+U) の濃度約 1 mol/l、U含有率 0~30 mol% の 5 種のゾルからゲル粒子加圧成形法によるペレット製造<sup>(23)</sup>のための原料粒子を調製した例をTable 3 に示す。ゾル滴直径は300 μmに統一したので、使用ノズル (内径0.13mm)、ゾル供給速度 (2.05 ml/min)、振動周波数 (2.42kHz) はどの場合も共通である。理論密度焼結時直径( $D_{3a}$ )はゾル濃度差のため若干異なり、同表に示すように89~90 μm と計算される。この結果得た乾燥ゲル粒子の写真をFig. 8 に示す。これらの乾燥粒子の直径( $D_2$ )をTable 3 に合せて示す。 $D_{3a}/D_2$ 比は、いずれのU含有率でも、Table 2 の場合とほぼ同じ約0.58 (乾燥粒子密度も約20%TD) であった。

このように低い密度は、通常の乾燥方法とは異なり、前述のようにゲル粒子中の水分をアルコールで置換する本乾燥法<sup>(21)</sup>に特徴的であることである。密度が低い (気孔が多い) ことがプレス時の成形性を高め、かつ、低密度でも焼結性に優れているゾルゲル粒子であることが、成形後のグリーン密度が低くても高い焼結密度が得られる<sup>(22, 23)</sup>理由である。このためゲル粒子加圧成形法の原料粒子として適しているといえる。

した。

以上は、網状のベルトコンベア<sup>(19)</sup>を導入しない場合の結論で、理想的にはベルトコンベア方式を採用して粒子同士が接触しない状態でアルコールを除去することができると考えられる。

#### 4. 乾燥・焼結粒子調製例

##### 4.1 精密加工ノズルによる調製例

###### 4.1.1 粒子サイズ制御

同一ゾル（U含有率 15 mol%、[Th+U]濃度 0.999 mol/l）を用いて、各種の目標サイズの粒子の調製を試みた。目標サイズとして、理論密度焼結時直径で50、70、90、110 及び130 μmを設定した。これに適したゾル滴分割条件として、Fig. 4 (Table 1)の結果を基に選択したものをTable 2に示す。生成したゲル粒子を乾燥及び焼結した粒子の写真をそれぞれFig. 6 およびFig. 7に示す。また、それらの写真上で平均的な粒子についてノギスで測定した直径をTable 2に合せて示す。焼結粒子サイズは目標値とほぼ一致している。焼結粒子密度はいずれも理論密度に近い(>99%TD)ので、ゾル滴分割が適切に行われていたことが分る。

同表より、乾燥粒子直径( $D_2$ )と目標ゾル滴直径( $D_1$ )の比は、サイズによる有意の差はなく0.51で一定であるとみなされる。また、理論密度焼結時直径( $D_{3a}$ )と $D_2$ の比は、約0.59であった。これは、乾燥粒子密度が約20%TDであることを意味する。

###### 4.1.2 各種U含有率の粒子調製

重金属(Th+U)の濃度約1 mol/l、U含有率0～30 mol%の5種のゾルからゲル粒子加圧成形法によるペレット製造<sup>(23)</sup>のための原料粒子を調製した例をTable 3に示す。ゾル滴直径は300 μmに統一したので、使用ノズル(内径0.13mm)、ゾル供給速度(2.05 ml/min)、振動周波数(2.42kHz)はどの場合も共通である。理論密度焼結時直径( $D_{3a}$ )はゾル濃度差のため若干異なり、同表に示すように89～90 μmと計算される。この結果得た乾燥ゲル粒子の写真をFig. 8に示す。これらの乾燥粒子の直径( $D_2$ )をTable 3に合せて示す。 $D_{3a}/D_2$ 比は、いずれのU含有率でも、Table 2の場合とほぼ同じ約0.58(乾燥粒子密度も約20%TD)であった。

このように低い密度は、通常の乾燥方法とは異なり、前述のようにゲル粒子中の水分をアルコールで置換する本乾燥法<sup>(21)</sup>に特徴的のことである。密度が低い(気孔が多い)ことがプレス時の成形性を高め、かつ、低密度でも焼結性に優れているゾルゲル粒子であることが、成形後のグリーン密度が低くても高い焼結密度が得られる<sup>(22, 23)</sup>理由である。このためゲル粒子加圧成形法の原料粒子として適しているといえる。

#### 4.2 手製ノズルによる調製例

手製ノズルを用いてゾル滴分割・ゲル化した場合の条件をTable 4に示す。前述のように、これらの条件はその都度最適なものをチェックして決めた。これをTable 2の条件と比較すると、 $50\text{ }\mu\text{m}$  焼結粒子を目標とした $0.08\text{ mm}$ ノズル使用のケースでは精密加工ノズルに比べてゾル供給速度が大きく、そのため周波数も大きくせざるを得ずコイル電流も相当大きくしている。この理由はよく分らないが、ノズル断面が真円でないためか、あるいは、ノズル先端のキャピラリー部分が長いためかもしれない。Fig. 9に、手製ノズルを用いた製品の代表としてG463とG492の場合の焼結粒子の写真を示す。手製ノズルでも精密加工ノズルに劣らないものが製造できることが分る。ただ、精密加工ノズルにおける空気流がないため、ゲル化部より若干逆流するアンモニアガスによりノズルがつまる可能性があるので、長時間の使用には向かないといえる。

Table 4のG463、G490、G491及びG492の粒子は、濃縮ウランを用いたもので、前述のFP放出研究<sup>(20)</sup>に提供されたものである。

#### 5. まとめ

振動ノズルを用いた簡単なゲル化装置を用いて、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 級の極微小粒子を調製した経験をまとめた。ノズルには、ステンレス鋼製の精密加工したもの導入したが、その他の部分、特にゲル化部は初期に作成した手製の物をそのまま用いている。そのため、改良した方がよいと思われる部分が多くある。それらを次に列挙する。

- ①アンモニアガス導入部の配置の最適化とアンモニアガス供給速度の最適化
- ②ゲル化部上部からの排気速度の最適化（アンモニアガス供給速度との比率を含む）
- ③ゲル化し始めたゾル滴がアンモニア水面に突入する時の減速による追突のために生ずるゲル粒子の変形あるいは合体の確率を低減する改良。（例えば、表面近くのアンモニア水をゾル滴（ゲル粒子）の水平方向の速度と同じか少し大きい速度で同じ方向に動かすようにするなどの改良。）

以上の改良をすれば、ゲル粒子の健全性がさらに高まると考えられる。

このほか、アルコール置換後のアルコール除去（乾燥）の方法については、前述のように網状のベルトコンベアーレを使用する方法<sup>(18)</sup>の採用が理想的であると考える。

#### 謝 辞

燃料照射研究室の湊和生氏から、草稿の段階で有益なコメントを頂いた。それに基づいて、本文及び図面を修正できた。ここに感謝する。

#### 4.2 手製ノズルによる調製例

手製ノズルを用いてゾル滴分割・ゲル化した場合の条件をTable 4に示す。前述のように、これらの条件はその都度最適なものをチェックして決めた。これをTable 2の条件と比較すると、 $50\text{ }\mu\text{m}$  焼結粒子を目標とした $0.08\text{ mm}$ ノズル使用のケースでは精密加工ノズルに比べてゾル供給速度が大きく、そのため周波数も大きくせざるを得ずコイル電流も相当大きくしている。この理由はよく分らないが、ノズル断面が真円でないためか、あるいは、ノズル先端のキャピラリー部分が長いためかもしれない。Fig. 9に、手製ノズルを用いた製品の代表としてG463とG492の場合の焼結粒子の写真を示す。手製ノズルでも精密加工ノズルに劣らないものが製造できることが分る。ただ、精密加工ノズルにおける空気流がないため、ゲル化部より若干逆流するアンモニアガスによりノズルがつまる可能性があるので、長時間の使用には向かないといえる。

Table 4のG463、G490、G491及びG492の粒子は、濃縮ウランを用いたもので、前述のFP放出研究<sup>(20)</sup>に提供されたものである。

#### 5. まとめ

振動ノズルを用いた簡単なゲル化装置を用いて、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 級の極微小粒子を調製した経験をまとめた。ノズルには、ステンレス鋼製の精密加工したもの導入したが、他の部分、特にゲル化部は初期に作成した手製の物をそのまま用いている。そのため、改良した方がよいと思われる部分が多くある。それらを次に列挙する。

- ①アンモニアガス導入部の配置の最適化とアンモニアガス供給速度の最適化
- ②ゲル化部上部からの排気速度の最適化（アンモニアガス供給速度との比率を含む）
- ③ゲル化し始めたゾル滴がアンモニア水面に突入する時の減速による追突のために生ずるゲル粒子の変形あるいは合体の確率を低減する改良。（例えば、表面近くのアンモニア水をゾル滴（ゲル粒子）の水平方向の速度と同じか少し大きい速度で同じ方向に動かすようにするなどの改良。）

以上の改良をすれば、ゲル粒子の健全性がさらに高まると考えられる。

このほか、アルコール置換後のアルコール除去（乾燥）の方法については、前述のように網状のベルトコンベアーレを使用する方法<sup>(18)</sup>の採用が理想的であると考える。

#### 謝 辞

燃料照射研究室の湊和生氏から、草稿の段階で有益なコメントを頂いた。それに基づいて、本文及び図面を修正できた。ここに感謝する。

#### 4.2 手製ノズルによる調製例

手製ノズルを用いてゾル滴分割・ゲル化した場合の条件をTable 4に示す。前述のように、これらの条件はその都度最適なものをチェックして決めた。これをTable 2の条件と比較すると、 $50\text{ }\mu\text{m}$  焼結粒子を目標とした $0.08\text{ mm}$ ノズル使用のケースでは精密加工ノズルに比べてゾル供給速度が大きく、そのため周波数も大きくせざるを得ずコイル電流も相当大きくしている。この理由はよく分らないが、ノズル断面が真円でないためか、あるいは、ノズル先端のキャピラリー部分が長いためかもしれない。Fig. 9に、手製ノズルを用いた製品の代表としてG463とG492の場合の焼結粒子の写真を示す。手製ノズルでも精密加工ノズルに劣らないものが製造できることが分る。ただ、精密加工ノズルにおける空気流がないため、ゲル化部より若干逆流するアンモニアガスによりノズルがつまる可能性があるので、長時間の使用には向かないといえる。

Table 4のG463、G490、G491及びG492の粒子は、濃縮ウランを用いたもので、前述のFP放出研究<sup>(20)</sup>に提供されたものである。

#### 5. まとめ

振動ノズルを用いた簡単なゲル化装置を用いて、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 級の極微小粒子を調製した経験をまとめた。ノズルには、ステンレス鋼製の精密加工したもの導入したが、その他の部分、特にゲル化部は初期に作成した手製の物をそのまま用いている。そのため、改良した方がよいと思われる部分が多くある。それらを次に列挙する。

- ①アンモニアガス導入部の配置の最適化とアンモニアガス供給速度の最適化
- ②ゲル化部上部からの排気速度の最適化（アンモニアガス供給速度との比率を含む）
- ③ゲル化し始めたゾル滴がアンモニア水面に突入する時の減速による追突のために生ずるゲル粒子の変形あるいは合体の確率を低減する改良。（例えば、表面近くのアンモニア水をゾル滴（ゲル粒子）の水平方向の速度と同じか少し大きい速度で同じ方向に動かすようにするなどの改良。）

以上の改良をすれば、ゲル粒子の健全性がさらに高まると考えられる。

このほか、アルコール置換後のアルコール除去（乾燥）の方法については、前述のように網状のベルトコンベアーハーを使用する方法<sup>(18)</sup>の採用が理想的であると考える。

#### 謝 辞

燃料照射研究室の湊和生氏から、草稿の段階で有益なコメントを頂いた。それに基づいて、本文及び図面を修正できた。ここに感謝する。

## 参考文献

- 1) 山岸 滋、高橋良寿、白鳥徹雄、柴 是行： JAERI-1271(1981)
- 2) 山岸 滋、高橋良寿、柴 是行： JAERI-M9302(1981)
- 3) 山岸 滋、高橋良寿、柴 是行： JAERI-M9477(1981)
- 4) 山岸 滋、高橋良寿、柴 是行： JAERI-M83-168(1983)
- 5) S. Yamagishi, Y. Takahashi and K. Shiba: J. Phys. E: Sci. Instrum., 17, 339-241 (1984)
- 6) S. Yamagishi, Y. Takahashi and K. Shiba: J. Nucl. Sci. Technol., 21, 528-537 (1984)
- 7) 山岸 滋、高橋良寿： JAERI-M85-127(1985)
- 8) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 22, 915-921(1985)
- 9) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 22, 995-1000(1985)
- 10) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 23, 711-721(1986)
- 11) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 23, 794-801(1986)
- 12) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Mater., 144, 244-251(1987)
- 13) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 24, 748-758(1987)
- 14) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 25, 848-856(1988)
- 15) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol., 26, 939-947(1989)
- 16) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Mater., 182, 195-202(1991)
- 17) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Mater., 189, 134-140(1992)
- 18) S. Yamagishi and Y. Takahashi: submitted for publication in J. Nucl. Mater. (1992)
- 19) P. Naefe and E. Zimmer: Nucl. Technol., 42, 163-171(1979)
- 20) 伊藤昭憲、赤堀光雄、白鳥徹雄： 日本原子力学会昭和63年秋の大会予稿集、H11(1988)
- 21) 山岸 滋、高橋良寿： 日特願 平3-164,056(1991)
- 22) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Mater., 189, 72-78(1992)
- 23) 高橋良寿、山岸 滋： 日本原子力学会1993年春の年会要旨集、K20(1993)
- 24) I. Cohen and R. M. Berman: J. Nucl. Mater., 18, 77-107(1966)

Table 1 Drop formation condition

ノズル直径 (mm)	ゾル供給速度 (ml/min)	周波数 (kHz)	ゾル線速 (m/sec)	ゾル滴直径 (μm)	コイル電流 (A)
0.08	0.97	4.0	3.2	198	0.03
		5.0	"	183	0.02
		6.0	"	173	0.02
		7.0	"	164	0.02
		8.0	"	157	0.02
		4.0	2.6	185	0.03
0.08	0.80	8.0	"	147	0.02
		2.0	"	X*	
		2.6	"	247	0.04
		4.0	"	214	0.02
		5.0	"	199	0.02
		6.0	"	187	0.02
0.10	1.23	8.0	"	X	
		1.5	"	352	0.06
		2.0	"	320	0.06
		5.0	"	235	0.02
		1.0	"	X	
		1.5	"	405	0.14
0.13	2.05	2.0	"	368	0.16
		2.4	"	346	0.06
		3.0	"	321	0.02
		4.0	"	292	0.02
		5.0	"	X	
		1.0	"	X	
0.16	3.12	1.5	"	470	0.14
		2.0	"	427	0.02
		3.0	"	373	0.06
		4.0	"	X	
		5.0	"	X	
		1.0	"	447	0.28
0.20	4.90	1.5	"	390	0.14
		2.0	"	355	0.02
		3.0	"	310	0.02
		4.0	"	X	
		5.0	"	X	
		1.0	"	X	
0.10	1.13	2.6	2.3	240	0.10
		3.0	"	229	0.02
		5.0	"	193	0.02
		1.5	"	336	0.04
		4.0	"	242	0.04
		5.0	"	X	
0.16	2.80	1.0	"	447	0.28
		1.5	"	390	0.14
		2.0	"	355	0.02
		3.0	"	310	0.02
		4.0	"	X	
		5.0	"	X	
0.20	4.39	1.0	"	X	
		1.2	"	488	0.16
		1.5	"	453	0.16
		2.0	"	412	0.04
		2.4	"	388	0.06
		3.0	"	X	

\* X:分割不良

Table 2 Drop formation condition and resulting diameters of sol drops and of dried and sintered microspheres

Sol conc.: 0.999 mol(Th+U)/l [U/(Th+U) ratio: 15 mol %]  
 Sol jetting velocity : 2.6 m/s

No.	ノズル 内径 mm	ゾル 供給 速度 ml/min	周波 数 kHz	直径 ( $\mu\text{m}$ )				直径比		
				ゾル D <sub>1</sub> cal.	乾燥後 D <sub>2</sub> obs.	D <sub>s,a</sub> * cal.	D <sub>s,b</sub> obs.	D <sub>2</sub> /D <sub>1</sub>	D <sub>s,a</sub> /D <sub>2</sub>	D <sub>s,b</sub> /D <sub>2</sub>
						D <sub>s,a</sub> obs.	D <sub>s,b</sub> obs.			
G627	0.08	0.80	5.31	169	85	50	49	0.50	0.59	0.58
G628	0.10	1.23	2.98	236	117	70	68	0.50	0.60	0.58
G629	0.13	2.05	2.34	303	153	90	86	0.50	0.59	0.56
G630	0.16	3.12	1.95	371	184	110	109	0.50	0.60	0.59
G631	0.20	4.90	1.86	438	232	130	132	0.53	0.56	0.57
				平均	0.51	0.59	0.58			

\* 理論密度焼結を仮定した計算値

Table 3 Diameters of dried and sintered microspheres resulting from various sols with U content of 0 to 30 mol %

Nozzle dia. : 0.13 mm  
 Sol feed rate : 2.05 ml/min  
 Vibration frequency : 2.42 kHz

No.	ゾル		直径 ( $\mu\text{m}$ )				直径比		
	U/M* <sup>1</sup> mol%	M濃度 mol/l	ゾル D <sub>1</sub> cal.	乾燥後 D <sub>2</sub> obs.		D <sub>s,a</sub> * <sup>2</sup> cal.	D <sub>2</sub> /D <sub>1</sub>	D <sub>s,a</sub> /D <sub>2</sub>	
				D <sub>s,a</sub> obs.	D <sub>s,b</sub> obs.				
G622	0	1.017	300	158	89.8	0.53	0.57		
G624	5	0.992	"	153	89.0	0.51	0.58		
G626	10	0.995	"	151	89.0	0.50	0.59		
G625	20	0.997	"	155	88.8	0.52	0.57		
G623	30	1.005	"	156	88.9	0.52	0.57		
				平均	0.52	0.58			

\*<sup>1</sup> M: [Th+U]

\*<sup>2</sup> 理論密度焼結を仮定した計算値

Table 4 Sol drop formation using hand-made nozzles of polyethylene tube

No.	ゾル		ノズル径 mm	振動		目標直径(μm)	
	U/M* <sup>1</sup> mol%	M濃度 mol/l		周波数 kHz	コイル電流 A	ゾル	焼結後
G460	0	1.009	1.11	0.08	7.52	0.36	168 50
G461	"	"	"		3.72	0.58	212 (63)* <sup>2</sup>
G462	"	"	5.50	0.33	0.466	0.06	722 (216)* <sup>2</sup>
G463	6.0	1.019	1.11	0.08	7.52	0.40	167 50
G489	20.7	1.058	"	"	7.52	0.27	167 "
G490	0.49	1.027	"	"	7.66	0.48	166 "
G491	6.3	1.031	"	"	7.66	0.38	166 "
G492	19.7	1.043	"	"	7.68	0.34	166 "
G611	0	1.055	1.94	0.13	2.30	0.10	300 (91)* <sup>2</sup>
G612	"	1.011	6.45	0.33	0.95	0.02	600 (179)* <sup>2</sup>
G613	"	1.010	2.22	0.13	2.62	0.02	300 (90)* <sup>2</sup>

<sup>\*1</sup> M:[Th+U]<sup>\*2</sup> 焼結を目標とせず (ゲル粒子加圧成形法原料)

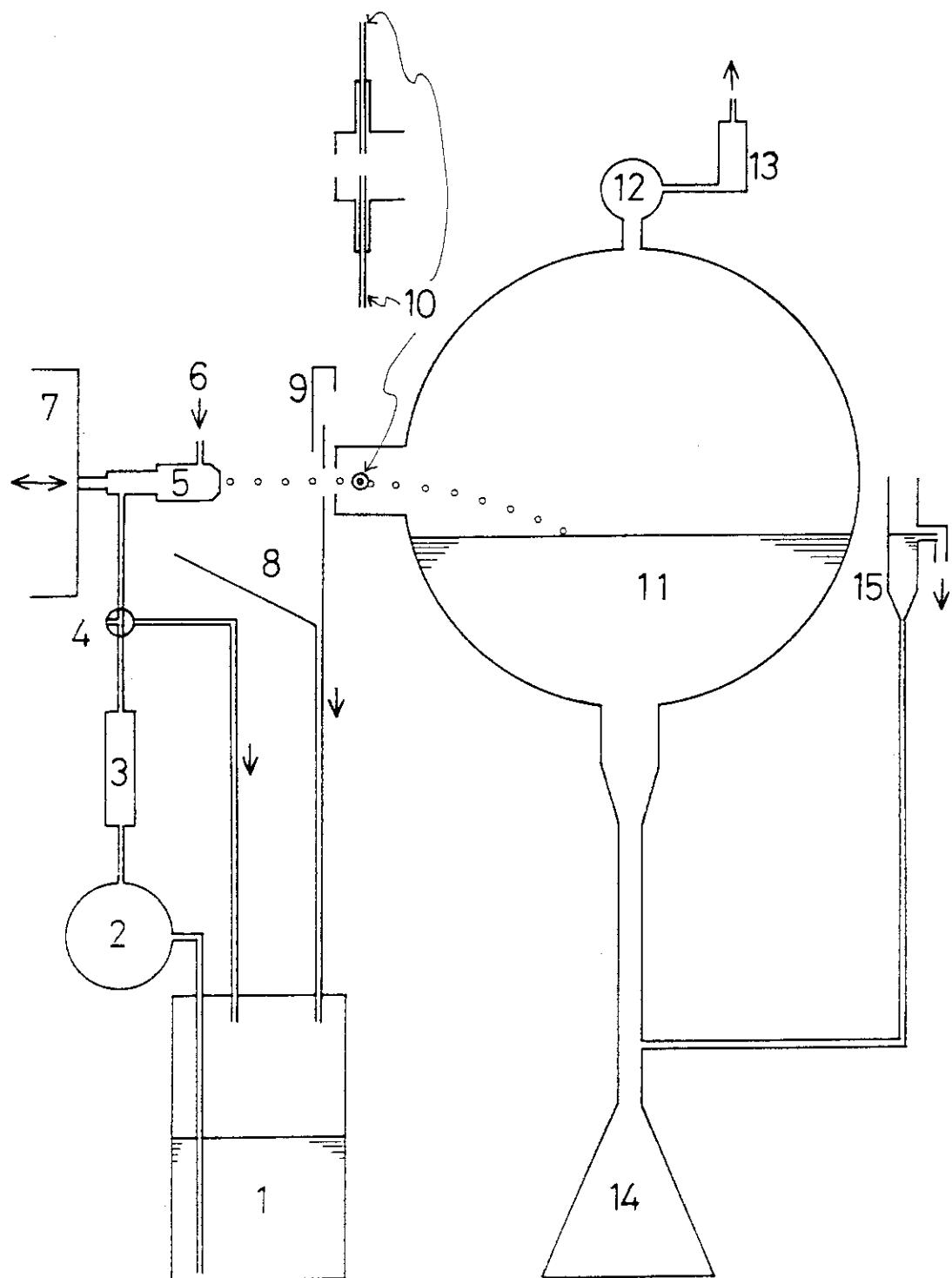


Fig. 1 Gelation apparatus.

- (1) sol tank, (2) pump, (3) flow smoother, (4) valve,
- (5) nozzle, (6) air inlet, (7) vibrator,
- (8) sol collector, (9) gate plate,
- (10)  $\text{NH}_3$  gas inlet, (11) gelation bath, (12) air pump,
- (13) flow meter, (14) gel particle vessel, and (15) overflow.

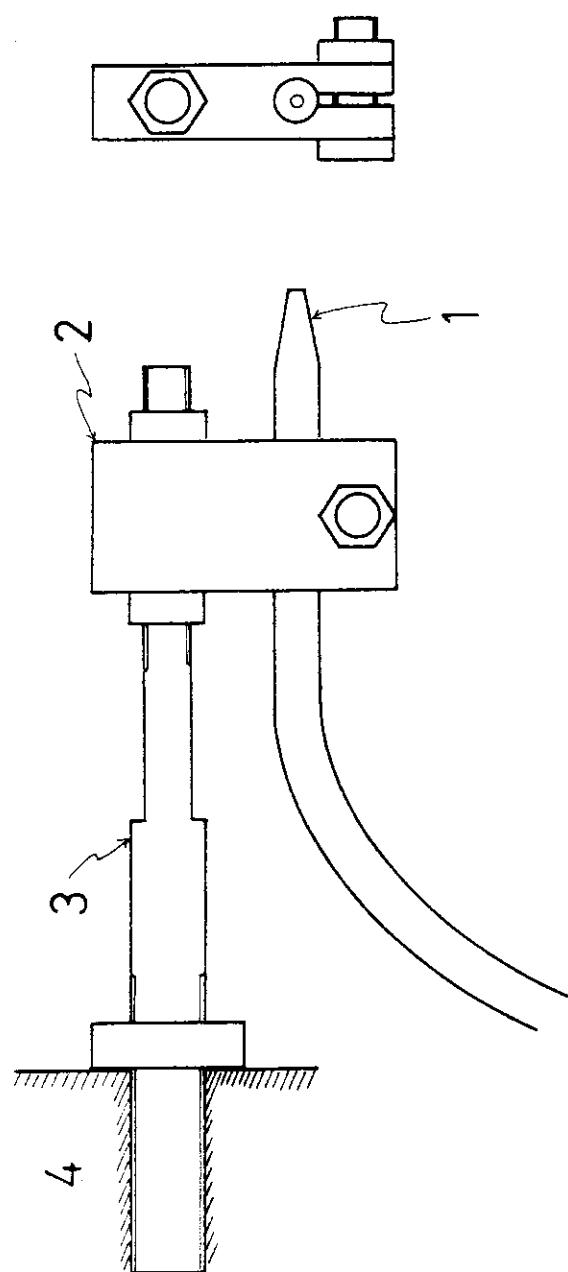


Fig. 2 A hand-made nozzle of polyethylene.

(1) nozzle (polyethylene), (2) PTFE,  
and (4) vibrator.

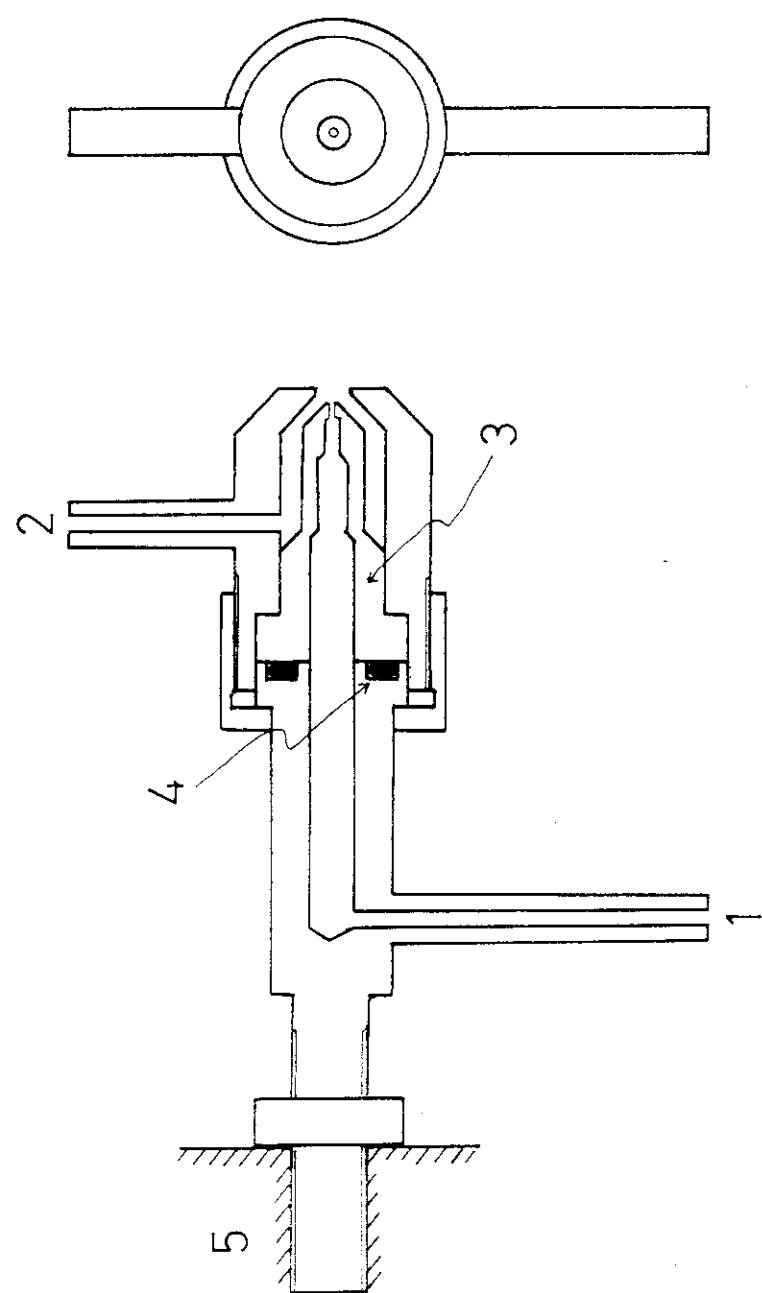


Fig. 3 A machined nozzle of stainless steel.

(1) sol inlet, (2) air inlet, (3) exchangable part, (4) O-ring,  
and (5) vibrator.

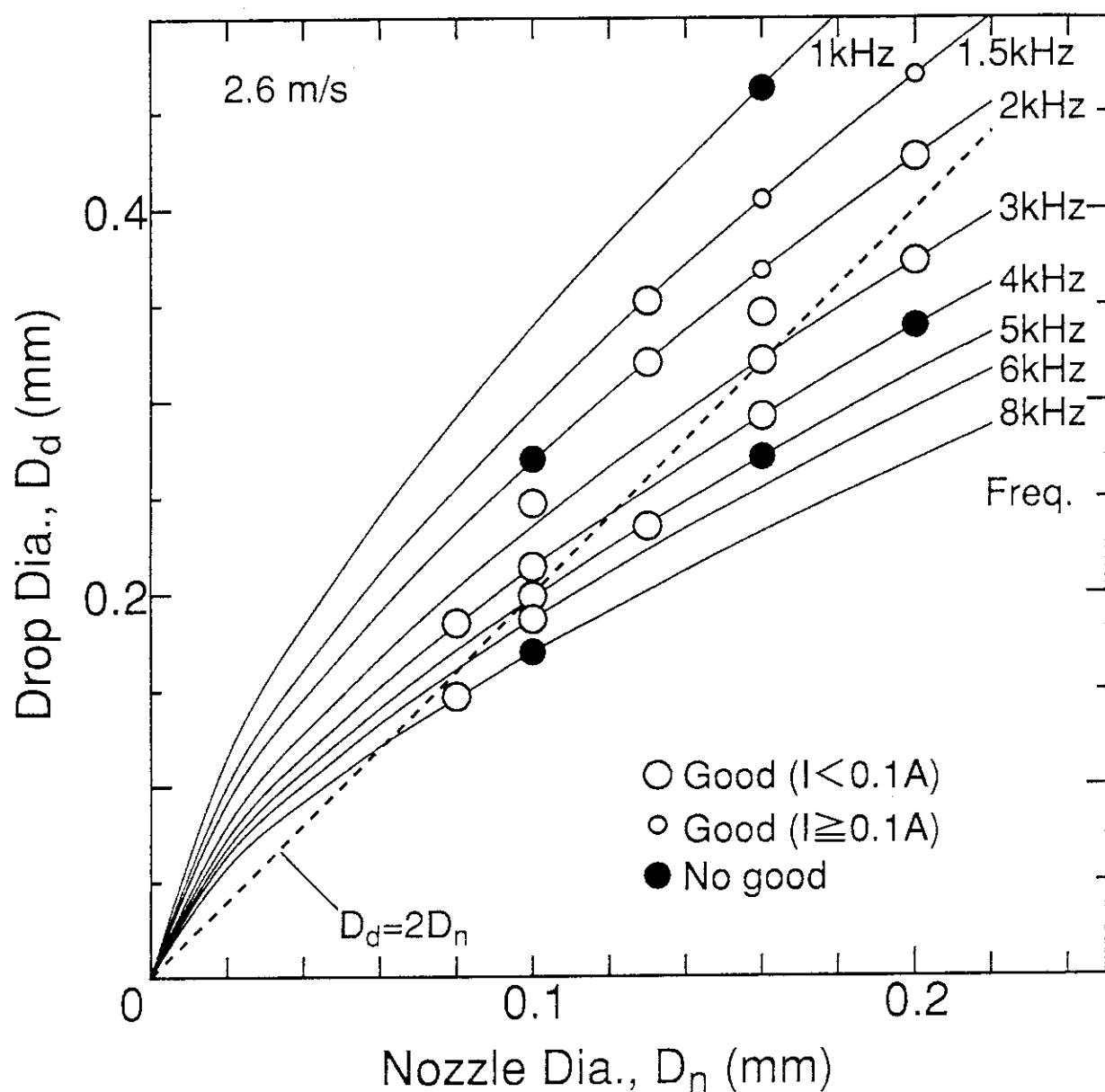


Fig. 4 Relation between diameters of nozzle and sol drop prepared with a sol jetting velocity of 2.6 m/s.

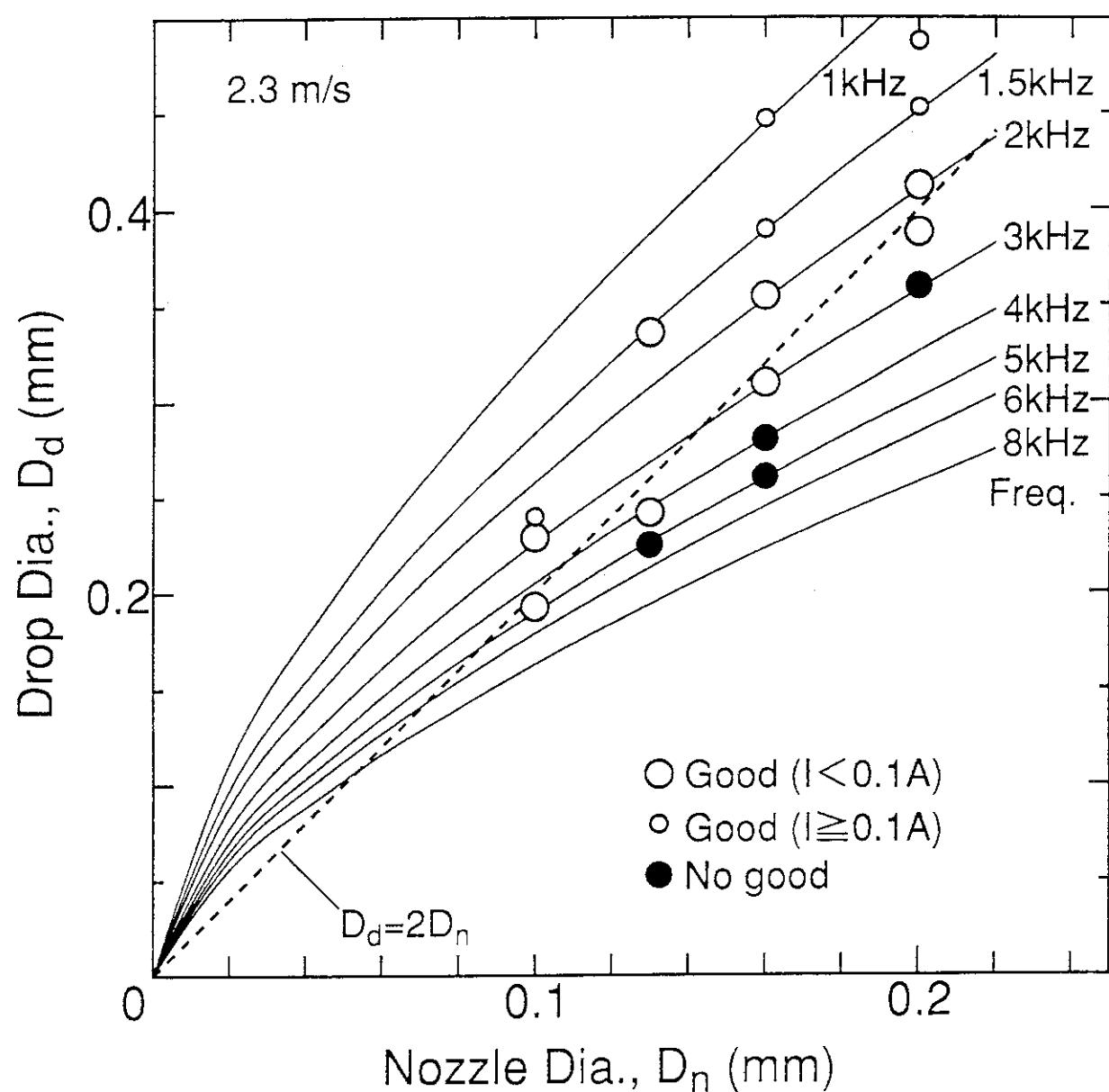


Fig. 5 Relation between diameters of nozzle and sol drop prepared with a sol jetting velocity of 2.3 m/s.

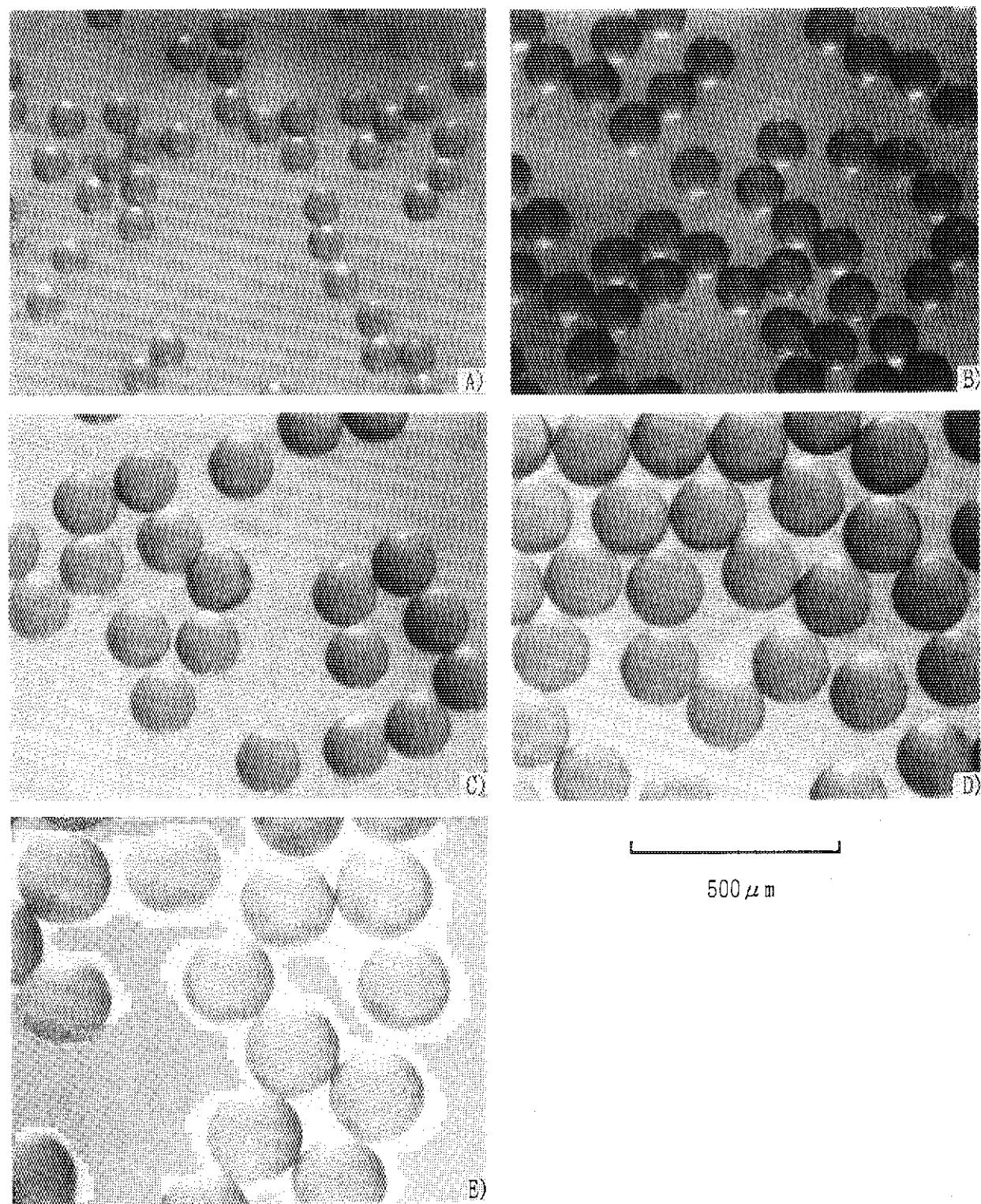


Fig. 6 Dried particles of G627 to G631 listed in Table 2.  
A) G627, B) G628, C) G629, D) G630 and E) G631.

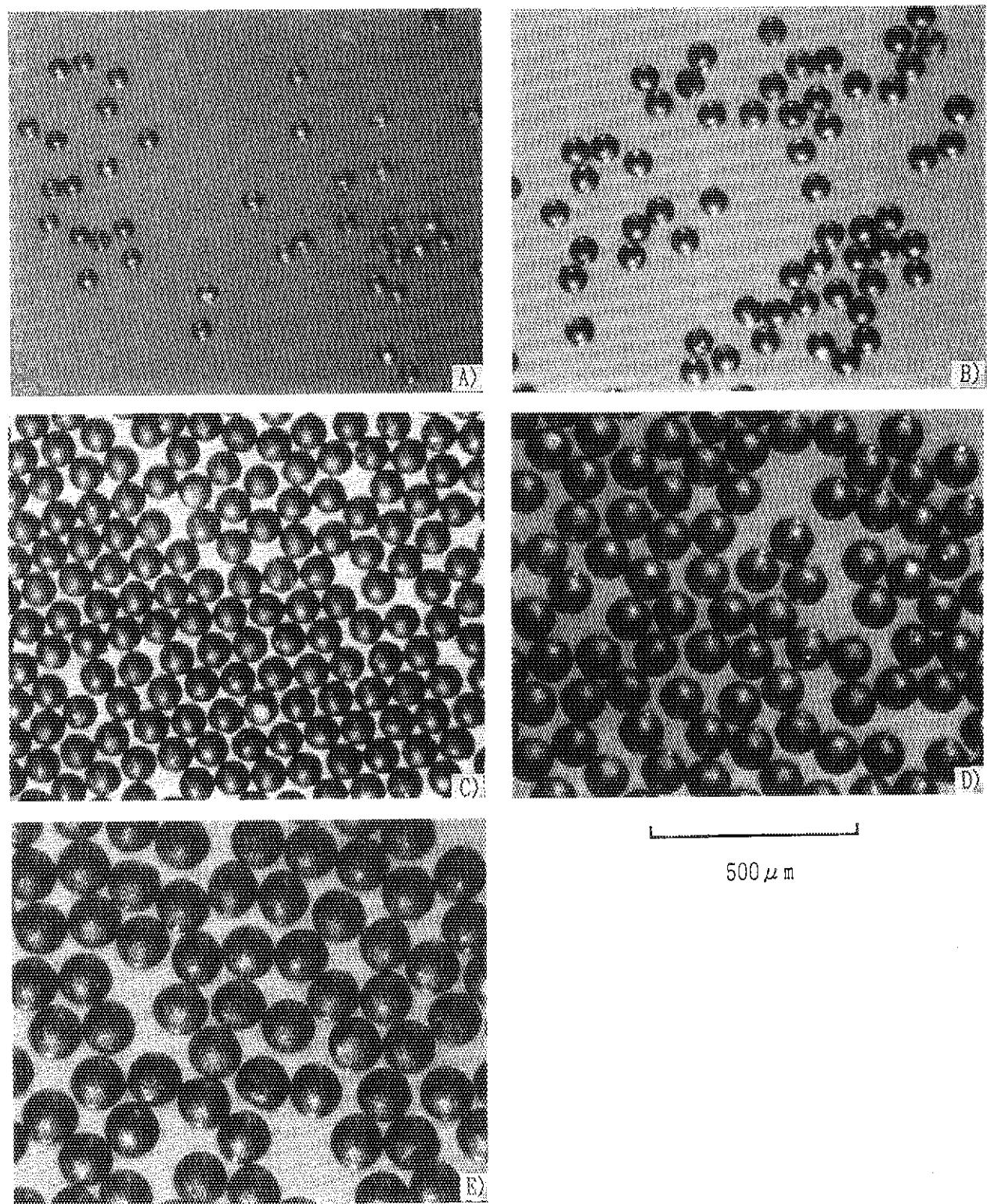


Fig. 7 Sintered particles resulting from dried particles shown in Fig. 6.  
A) G627, B) G628, C) G629, D) G630 and E) G631.

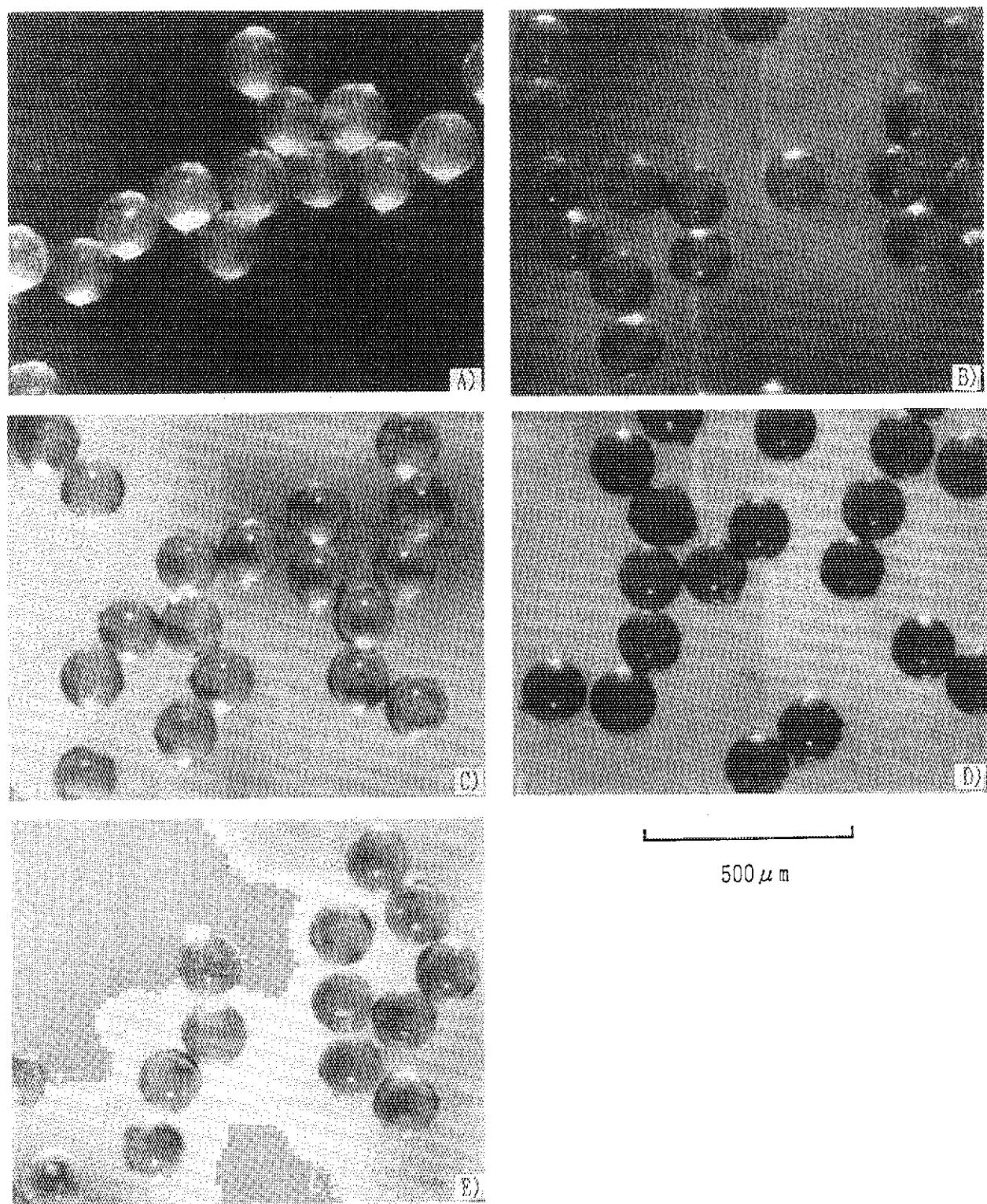


Fig. 8 Dried particles prepared from  $300 \mu\text{m}$  sol drops for sol-gel microsphere pelletization.

A) U 0%(G622), B) U 5%(G624), C) U 10%(G626), D) U 20%(G625) and E) U 30%(G623).

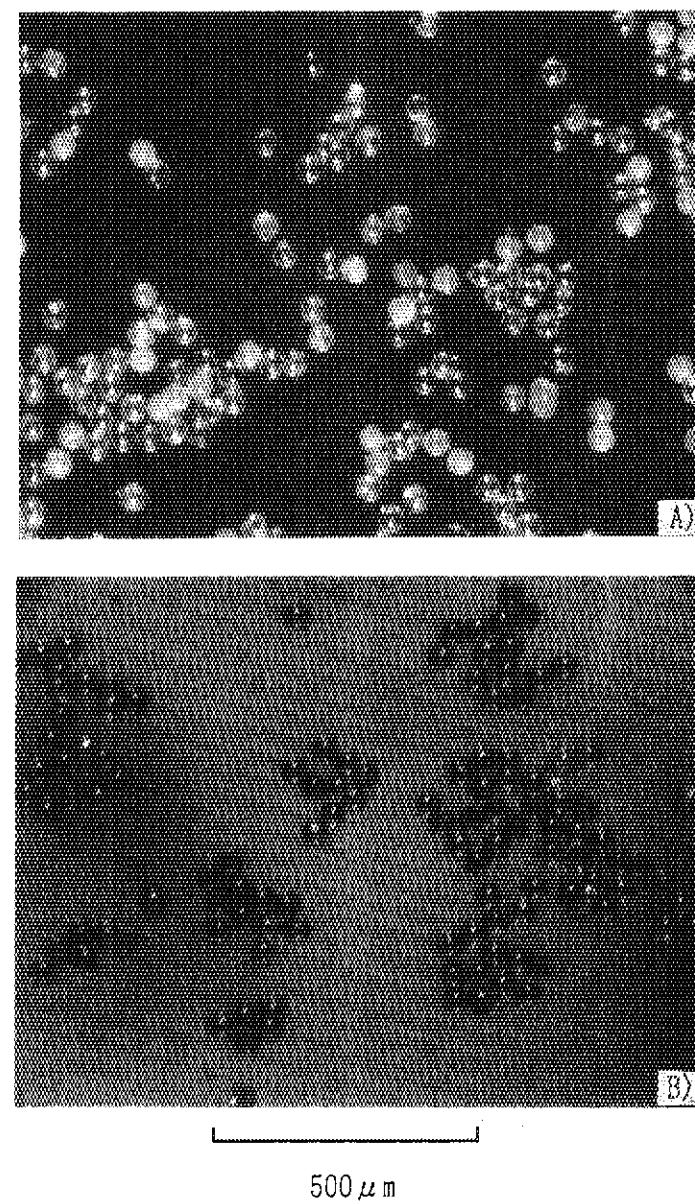


Fig. 9 Sintered particles with a diameter of  $50 \mu\text{m}$  prepared by using  
a hand-made nozzle.  
A) G463(U 6.0%) and B) G492(U 19.7%)