

分置

資料番号; PNC ^T~~P~~J1635 95-001

本資料は 〇/年 〇月 〇〇日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

顆粒粉末の特性評価試験
研究報告書

平成7年3月
長岡技術科学大学・化学系
植松敬三

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

顆粒粉末の特性評価試験研究報告書

概要

セリウム硝酸塩水溶液を種々の条件で噴霧熱分解して得られた酸化セリウム粉体を以下の測定により評価した；熱重量／示差熱分析，粉末X線回折，比表面積，タップ密度，安息角，圧密体密度，気孔径分布．粉末X線回折により粉体中に存在する結晶層は酸化セリウムのみであることが確認されたが，熱重量分析によりかなり高温（800℃程度）まで重量減少が続き，硝酸根が残留していることが示された．重量減少量は高温で調製された粉体ほど少ない．比表面積は調製温度が高くなるほど小さく（一次粒径が大きくなる）傾向を示した．X線回折の回折線の半値幅と比表面積には対応関係があった．タップ回数を増やして行ったときのタップ密度の変化の仕方には二つのパターンが見られた．第一のグループの粉体はタップ回数とともにタップ密度が単調に増加し，第二のグループの粉体ではある回数まで密度が増加した後一定となった．安息角の測定は粉体の流動性の目安となるが，流動性の高い粉体がタップ密度の第二グループの粉体に対応した．タップ密度の最も高かった粉体は最も流動性の低い粉体であった．高い圧密体密度が得られた粉体もタップ密度の第二グループの粉体に対応した．これらタップ密度，安息角，圧密体密度の測定値は粉体の粒径と粒子間の相互作用を反映したものと考えられるが，与えられた調製条件（原料水溶液濃度，調製温度）との間には系統的な関係は見いだせなかった．気孔径は0.02 μm と0.085 μm にピークを持つバイモーダル分布を示した．

Research Report of Granule Powder Characterization

Abstract

Cerium oxide powders prepared by the spray drying process of cerium nitrate aquas solutions under several conditions were examined by measurements of TG/DTA, powder X-ray diffraction, specific surface area, tap density, angle of repose, density of powder compact, and pore size distribution. Cerium oxide was found as only one crystalline phase in the powders by the powder X-ray diffraction. However, continuous weight loss during TG measurement (up to 800°C) suggested the existence of residual nitrate. The weight loss became smaller with the rise of preparation temperature. The specific surface area also became smaller i.e. the primary particle size became larger with the rise of preparation temperature. The half peak width of X-ray diffraction line had close correlation with the specific surface area. The tap density behaviour with tapping showed two patterns. The tap densities of the first group powders increased monotonously with tapping, on the other hand, those of the second group initially increased with tapping and then kept constant. The results of the angle of repose indicated the fluidity of powders. The powders which showed high fluidity corresponded to the above second group powders. The powders which showed the highest tap density had the lowest fluidity. High density powder compacts were also obtained from the above second group powders. The tap density, angle of repose and powder compact densities were thought to correspond with the particle size and interactions between particles, however, systematic relations with the given preparation conditions (concentration of starting solution and preparation temperature) could not be found here. Pore size distribution showed bimodal pattern having two peaks at 0.02 μm and 0.085 μm .

1. 研究目的

本研究は、硝酸塩水溶液の噴霧熱分解により調製された酸化物粉末の特性を評価し、更に焼結時の燃料ペレット緻密化過程における顆粒粉末の挙動を把握することを目的とするものである。

2. 研究計画

今回の研究では化学的特性と基礎粉体特性の評価を中心とするが、それらにより強い影響を受ける圧密特性についても予備的な検討を行う。これらの結果の比較により、圧密特性に影響を及ぼす基礎粉体特性の抽出が期待される。

2.1 化学的特性

2.1.1 T G / D T A 測定

熱重量分析／示差熱分析により水分、残留硝酸根等の未分解残留物の評価を行う。

2.1.2 粉末 X 線回折

粉末 X 線分析により熱分解生成物を同定する。

2.2 基礎粉体特性の評価

2.2.1 比表面積

B E T 法により一次粒子サイズの尺度である比表面積を求める。

2.2.2 タップ密度

粉体充填性の評価を行う。これにより生成物形状や、粉体凝集体ならびに一次粉体の間の滑りについての尺度を得る。

2.2.3 安息角

安息角の測定により粉体の流動性の尺度を得る。

2.3 圧密特性

2.3.1 圧密体密度

一定量の粉体について一定条件で一軸成形を行い、圧密特性の尺度を得る。

2.3.2. 気孔径分布

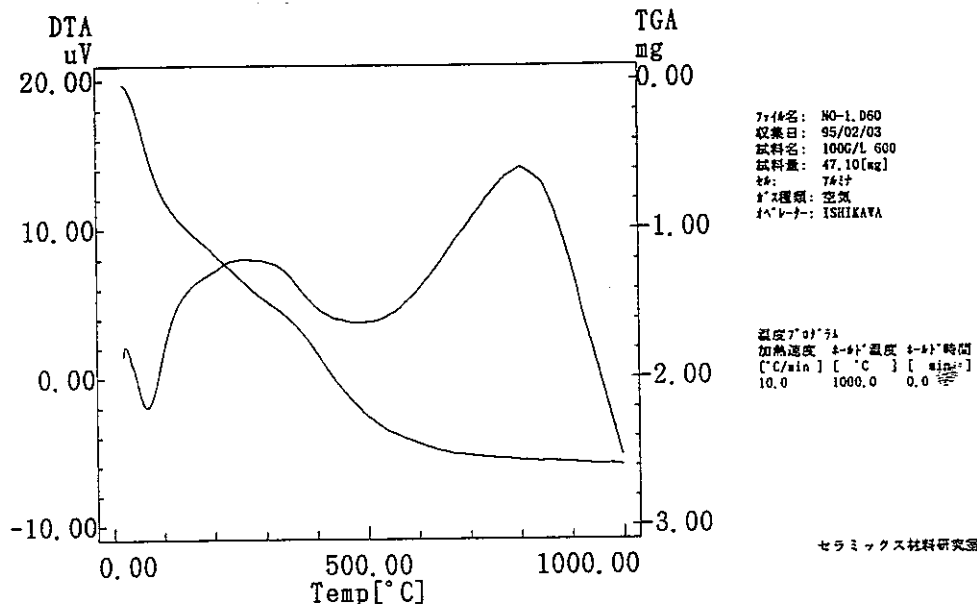
水銀圧入法により圧密体の気孔径分布の評価を行い、圧密体中の機構の形成状態を検討する。

3. 実験結果

3.1 TG/DTA測定

- ・使用装置：島津 DTG-50
出力信号を、サーマルアナライザーTA-50WSを通してパソコン（NEC PC-9821Bp）上のソフトにより解析。
- ・試料量：約50mg.
- ・試料容器：アルミナ
- ・参照物質： α -アルミナ粉末
- ・測定条件：室温より1000℃，昇温速度毎分10度，空気雰囲気。

以下に得られた測定チャートの一例を示す（生データは参考試料1として添付）。



- ・概形：TG：100℃以下の所と400℃付近にやや大きな重量減少を示すものの（示さないものもある），全体として測定開始から800℃前後まで緩やかな重量減少傾向を示す。
DTA：100℃以下のところの重量減少に対応した鋭い吸熱ピークと400℃付近から始まる重量減少に対応したブロードな吸熱ピークを持ち，800℃以上でそれまで発熱を示していたものが吸熱の方向へ転ずる。
100℃以下のピークは脱水過程，400℃付近から始まるピークは残留硝酸根の脱離であろう。

・ D T Aチャートが全体として発熱しているように示しているのは、測定中の試料粉体の収縮により試料と試料容器との熱的接触状態が安定せず、結果的にベースラインが発熱側へシフトしていたのではないかと考えられる。

・ 個別試料：

試料 No. 1 (100g/l, 600℃)	重量減少率	5.50%	+
試料 No. 2 (200g/l, 600℃)	重量減少率	6.61%	+
試料 No. 3 (400g/l, 600℃)	重量減少率	5.57%	+
試料 No. 4 (200g/l, 700℃)	重量減少率	4.43%	+
試料 No. 5 (200g/l, 800℃)	重量減少率	2.51%	+
試料 No. 6 (100g/l, 900℃)	重量減少率	1.62%	*
試料 No. 7 (200g/l, 900℃)	重量減少率	2.44%	*
試料 No. 8 (400g/l, 900℃)	重量減少率	2.97%	*+
試料 No. 9 (200g/l, 600℃改)	重量減少率	5.39%	
試料 No. 10 (条件不明)	重量減少率	2.03%	*+

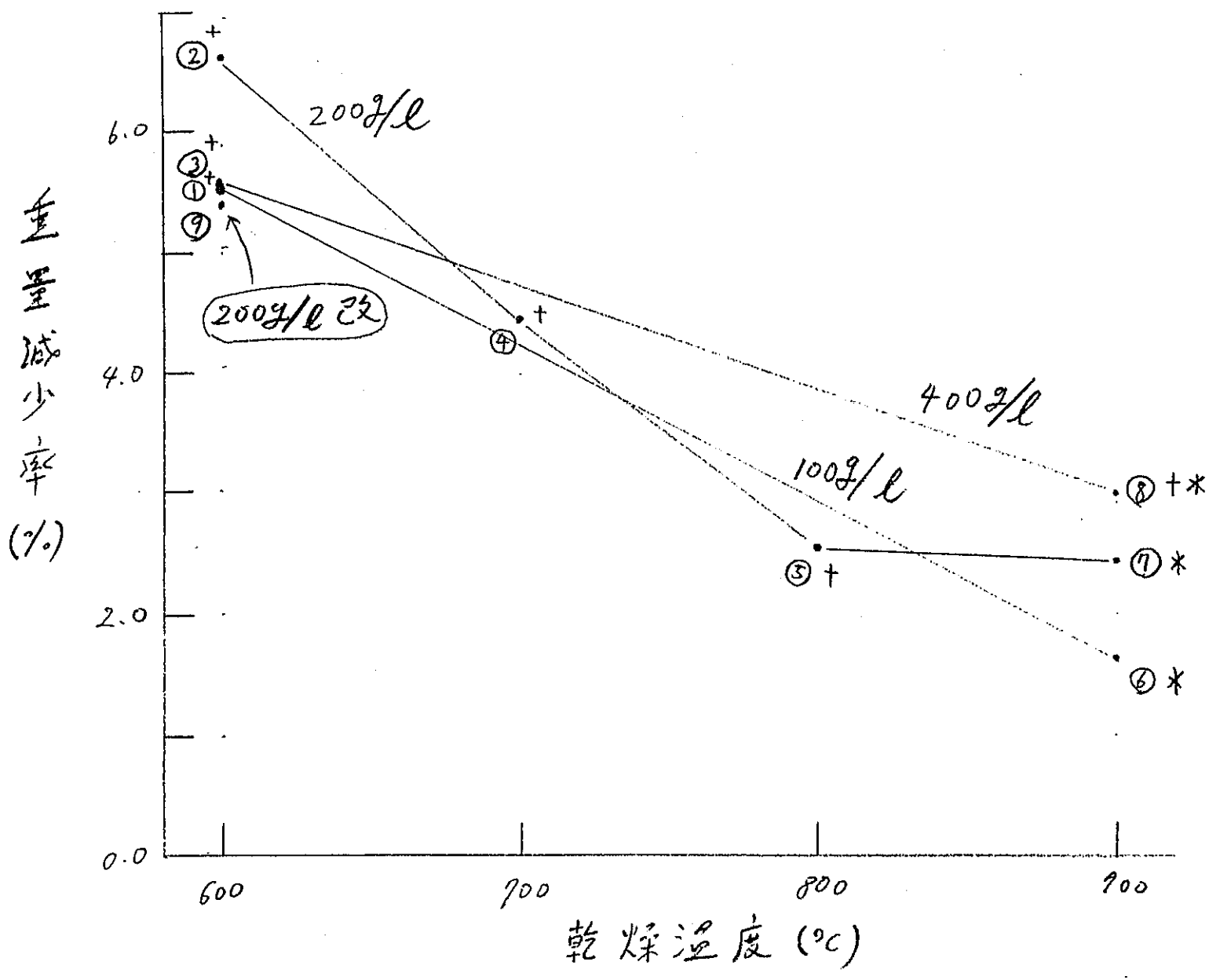
*印：水の脱離ピーク無し。

+印：1000℃でも重量が減少し続ける傾向あり。

重量減少率の結果を図1に纏める。

- ・ 調製温度が高いほど重量減少率が小さく、200g/lのものに関しては800℃以上で重量減少率が一定となった。
- ・ 900℃調製では濃度が低いほど重量減少率が小さく、より分解が進んでいることが示された。また、900℃で調製したものは水の脱離と考えられる100℃以下の吸熱ピークが現れなかった。
- ・ 900℃で調製したNo.6と7、及び条件を改良したNo.9以外の粉体では測定が1000℃に達してもまだ重量減少を続ける傾向を示した。

图 1



3. 2 粉末 X 線回折

- ・ 使用装置：理学電機
- ・ 測定条件：管球 Cu k α . 40 kV, 40 mA, 掃引速度 2°/min.
- ・ 結果：現れた回折ピークは全て CeO₂ に帰属せられた。その他の結晶相は存在しない。
(回折チャートは参考試料 2 として添付)

220回折線の
半値幅 (2 ϕ °) *

No. 1	1.10
No. 2	1.10
No. 3	0.95
No. 4	0.85
No. 5	0.67
No. 6	0.49
No. 7	0.40
No. 8	0.50
No. 9	1.10
No. 10	0.42

★

34-394		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
CeO ₂		3.1234	100	111			
Cerium Oxide		2.7056	30	200			
		1.9134	52	220			
		1.6318	42	311			
		1.5622	8	222			
Rad. CuK α_1 λ 1.540598 Filter Graph. θ - ω Diff.		1.3531	8	400			
Cut off 22.1 Int. Diffractometer θ/λ (1.)		1.2415	14	331			
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 20 38 (1983)		1.2101	8	420			
Sys. Cubic S.G. Fm $\bar{3}m$ (225)		1.1048	14	422			
a 5.41134(12) b c A C		1.0415	11	511			
α β γ Z 4		0.9566	4	440			
Ref. Ibid.		0.9147	13	531			
D ₂ 7.215 D ₂ msp		0.9019	6	600			
		0.8556	9	620			
		0.8252	6	533			
		0.8158	5	622			

© JCPDS 1984

489

* : チャート上のラフな作図で求めた。
精密なものではない。

- ・ 備考：条件により半値幅に顕著な違いがあり，低温で調製したものは半値幅が大きく高温で調製したものは半値幅が小さくなる傾向が見られた。
製造条件により得られる CeO₂ 結晶の粒径に差が現れるものと考えられ，今後は回折ピークの精密測定により結晶粒径を求める予定。

3. 3 比表面積

- ・測定装置：島津マイクロメリティックス フローソープ2300
(流動式比表面積自動測定装置)
- ・試料： 後述する実験3. 6で調製した圧粉体を小片に砕いたものを用いた。
- ・結果：

比表面積 (m²/g)

No.1	35.81
No.2	36.81
No.3	37.27
No.4	33.99
No.5	28.53
No.6	23.39
No.7	19.44
No.8	16.50
No.9	42.29
No.10	16.64

- ・ x線回折の半値幅とほぼ対応が付く。
- ・ 600℃調製 (No.1,2,3) では原料水溶液濃度が高くなるほど比表面積が大きく (粒径が小さく) なり, 900℃調製 (No.6,7,8) では濃度が高い程比表面積が小さく (粒径大きく) なる傾向がある。
- ・ 同じ原料水溶液濃度 (No.2,4,5,7, 200g/l) では調製温度が高くなるほど比表面積が小さく (粒径が大きく) なる傾向を示している。
- ・ 後述するタップ密度, 圧密特性とは直接的な対応は付かなかった (No.3が例外か?)。これらの特性は粒径よりも凝集状態等に強く依存するためと考えられる。

3. 4 タップ密度

- ・測定方法：約10gの試料粉末を10mlのメスシリンダーに入れ、1cmの高さより大学ノート上へ所定回数落下させ、何mlを示しているかを読みとり、重量と容積から密度を求める。

- ・結果：

タップ密度 (g/cm³)

粉体	タップ回数					
	0回	10回	20回	30回	50回	100回
No.1	1.143	1.219	1.282	1.333	1.408	1.493
No.2	1.042	1.112	1.146	1.206	1.251	1.317
No.3	1.074	1.155	1.214	1.281	1.281	1.289
No.4	1.064	1.14	1.220	1.290	1.351	1.471
No.5	1.220	1.333	1.389	1.429	1.504	1.639
No.6	1.253	1.327	1.373	1.431	1.504	1.643
No.7	1.100	1.192	1.266	1.307	1.317	1.326
No.8	1.162	1.282	1.299	1.299	1.299	1.299
No.9	1.053	1.081	1.111	1.149	1.190	1.266
No.10	0.750	0.785	0.789	0.789	0.789	0.789

これを図2に纏める。

- ・タップ挙動には明らかに異なる二つの種類が見られた。
 - 1) タップ回数とともにタップ密度が増していくもの（図2 - 実線）。
 - 2) あるタップ回数までは密度が増すが以後は一定になるもの（破線、No.3, 7, 8, 10）。
- ・No.10（条件不明）は非常にかさ高い粉体で、密度は余り上がらなかった。

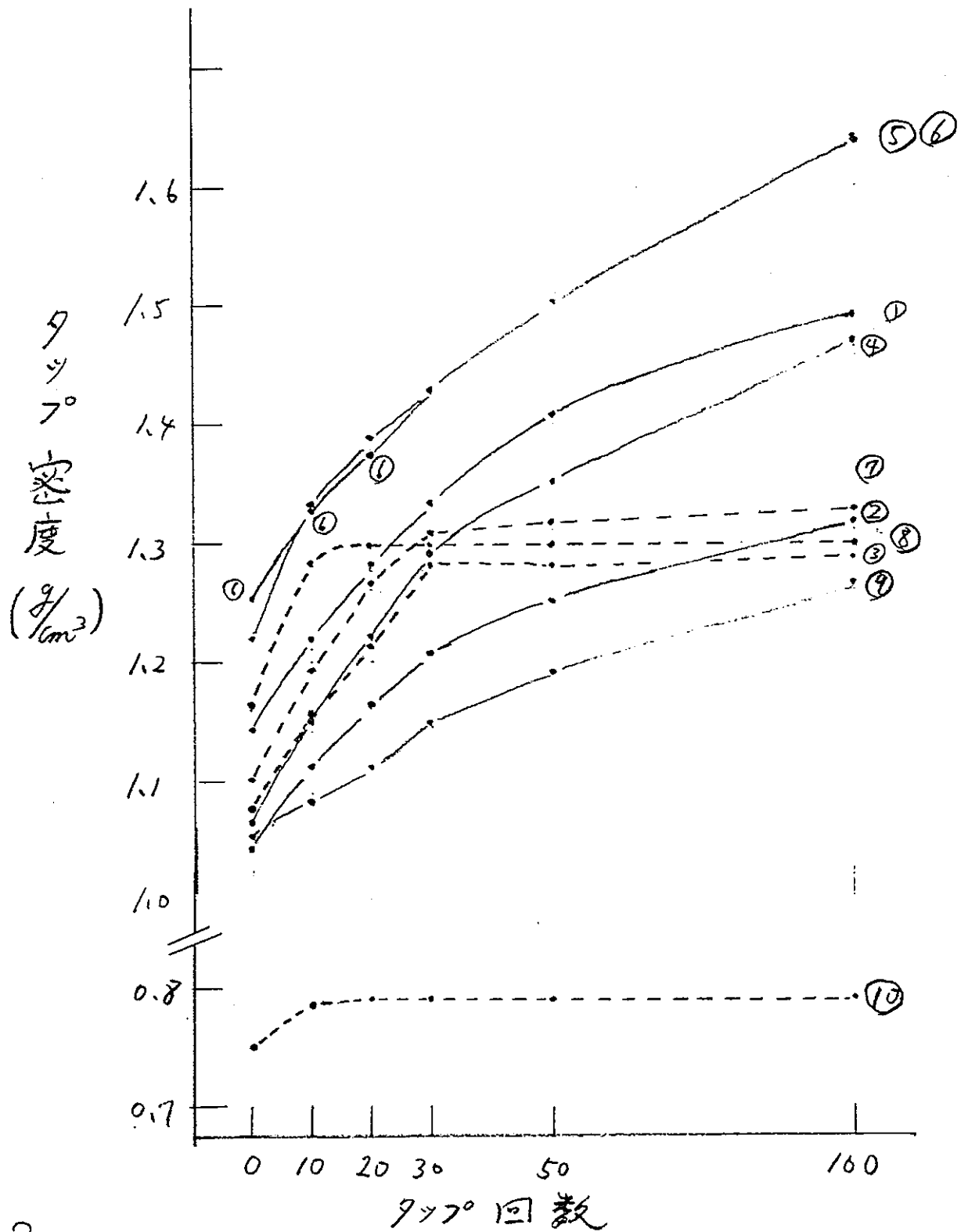


図 2

3. 5 安息角

- ・測定方法：約10gの粉体を、250 μ mのふるいを通して少量ずつロートに投入し、ロート下に円錐状の堆積層を作り高さH、直径D、安息角 ϕ を測定した。

・結果：

	高さH(mm)	直径D(mm)	安息角* ϕ ($^{\circ}$)	安息角** ϕ ($^{\circ}$)	
No.1	27	45.0	50.2	50	
No.2	24	47.5	45.3	45	
No.3	18	45.5	38.4	40	小
No.4	25	45.0	48.0	50	
No.5	32	44.5	55.2	65	大
No.6	36	44.5	58.3	71	大
No.7	18	46.0	38.0	32.5	小
No.8	18	45.0	38.7	35	小
No.9	25	42.0	50.0	47.5	
No.10	16	51.5	31.9	29.5	小

*：高さと直径から求めたもの。 $\tan^{-1}(2H/D)$ 。

**：斜面の傾斜から分度器で求めたもの。

- ・タップ挙動と対応が見られ、タップ密度測定で挙動2)を示したもの(No.3, 7, 8, 10)の安息角が小さく高い流動性を示した。
- ・タップ密度が最も大きくなったNo.5, 6と今回の安息角の大きい粉体とも対応している。
- ・一般的な安息角の測定法である注入法では、粉体量の不足もあってか、円筒形状をそのまま保ったり、粘性体のようにつぶれて横へ流れたりして測定が出来なかったため上記のような方法を採用した。250 μ mのふるいの目は十分に大きく、測定後ふるい上に残ったのは小数の大きな凝集体であった。

3.6 圧密特性

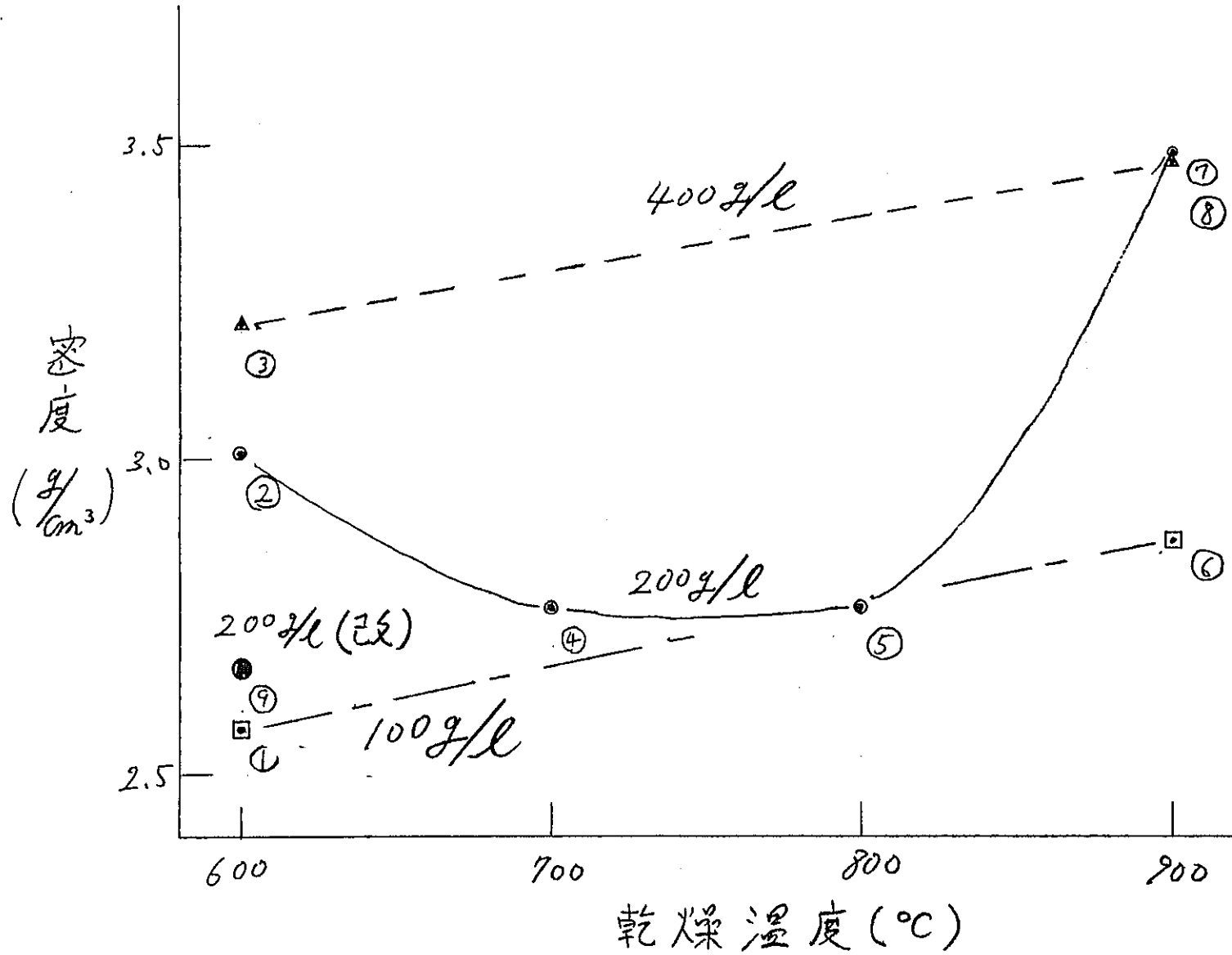
- ・測定方法：粉体約1gをφ10mmの円筒金型に入れ、成形圧100MPaで1軸成形し、外形寸法と重量から密度を求めた。
- ・結果：

	重さ (g)	直径 (mm)	高さ (mm)	密度 (g/cm ³)
No.1	1.0311	10.122	4.981	2.573
No.2	1.0435	10.212	4.231	3.010
No.3	1.0248	10.102	3.983	3.211
No.4	1.0924	10.128	4.906	2.764
No.5	1.0458	10.093	4.728	2.764
No.6	1.1272	10.042	4.960	2.870
No.7	1.0358	10.067	3.728	3.490
No.8	1.1147	10.096	4.004	3.480
No.9	1.0085	10.115	4.712	2.663
No.10	0.9753	10.032	4.079	3.025

以上の結果を図3に纏める。

- ・原料水溶液濃度の高い方が高密度圧粉体を与える傾向を示した。
- ・高密度圧粉体を与えた粉体No.3,7,8は、タップ密度において挙動 2)を示したものである。
- ・調製温度600℃と900℃を比較すれば、高温で調製した粉の方が高い密度を示しているが、200g/l、700℃および800℃調製の粉体の圧粉体密度の低下の原因は不明。

图3 压密特性



3. 7 気孔径分布

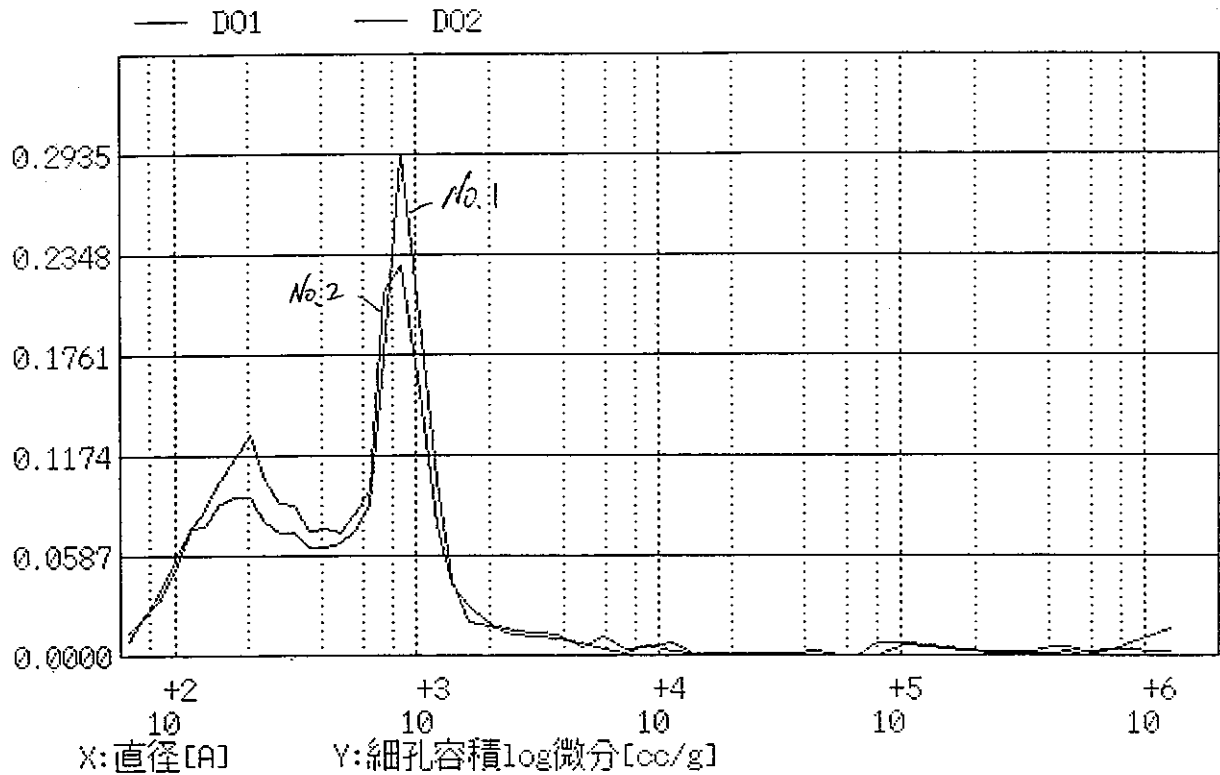
先の実験 3. 3 で使用した圧粉体の小片を用い、水銀圧入法により気孔径分布を測定した。

・測定装置：島津マイクロメリティックス Pore Sizer 9320

・測定条件：室温 15 °C
 サンプル量 約 0.5 g
 セル容量 3 cc
 ステム容量 0.4 cc
 最大圧力 30,000 psia
 測定ポア範囲 0.006-178 μm

・結果： 試料 No.1 および No.2 について評価した。

[95/03/23]



・どちらの試料も、0.02 μmと0.085 μmにピークを持つバイモーダルな細孔分布を示した。