

本資料は 〇/年 〇月 20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 (Ⅲ)

登録番号：PNC PJ163597-001

研究報告書

平成9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(Ⅲ) 報告書

概要

硝酸セリウム水溶液を噴霧熱分解して得られた酸化セリウム顆粒 (H8-1~H8-6) 及び他の方法で作製した粉末 (H8-7) を、成形特性、焼結特性の観点から以下の測定により評価した：顆粒粉末のSEM観察、熱重量/示差熱分析、成形時の圧密特性、成形体の気孔径分布、焼結挙動、焼結体破断面のSEM観察。

顆粒粉末のSEM観察では7種類の試料は4つのグループに分類された：第一グループH8-1, 2, 3, 第二グループH8-4, 第三グループH8-5, 6, 第四グループH8-7。このグループ分けは成形体の気孔径分布、焼結体の焼結挙動および微構造にも当てはまった。熱重量・示差熱分析では800°Cまで重量の単調な減少が観測されたが、熱分解反応等を示すDTAピークは観測されなかった。圧密特性評価では 3800kgf/cm²までの加圧で成形体の密度変化に編曲点を示すものと示さないものの二種類が観測された。噴霧熱分解顆粒より作製した成形体の焼結挙動は全てH8-7に劣り、その中で第三グループが良、第一グループが中、第二グループ (H8-4) が下の成績であった。H8-7を除くグループにおいて、1600°C一時間の焼結で得られた最高密度はH8-6の6.19g/cm³, RD: 84.8%であった。微構造観察では、焼結後も顆粒内の気泡に起因すると思われる大型の気孔が多数観測された。高圧成形 (3800kgf/cm²) されたペレットは結による到達密度が通常圧で成形されたペレットより焼大幅に向上した。

3. 実験結果

3. 1 顆粒の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

・使用装置：JEOL 日本電子 JSM-5310LV 走査顕微鏡

試料台に貼った両面テープ上に顆粒を散布し、テープ上に固定されていない顆粒を落とした後、金蒸着を行い観察を行った。SEM像は各試料につき100, 500, 1000, 3500倍で撮影した。結果のSEM像を次項以降図3. 1. 1-7として示す。

顆粒粉末のSEM観察では7種類の試料は4つのグループに分類された：第一グループH8-1, 2, 3, 第二グループH8-4, 第三グループH8-5, 6, 第四グループH8-7。

第一グループ (図3. 1. 1-3) の顆粒は表面に凹凸のある球状の顆粒で、表面の所々に内部からガスが抜けたような孔があいている。粒径分布はかなり大きく、数十 μm から1 μm 以下まで幅を持つ。取り扱う際にかんがりの粉塵が空気中に舞い上がった。第一グループの中ではH8-2が最も粒径が小さい。

第二グループ (H8-4, 図3. 1. 4) は最も流動性が良く、粉塵の発生も無く、取り扱いやすかった。粒径分布の幅が狭く100 μm 前後から数十 μm が主体。形状には球状もあるもののかなり歪んだ不定形 (砂利, 落花生, ジャガイモ等) なものが多い。表面に第一グループ同様の孔が見られる。

第三グループ (図3. 1. 5-6) の顆粒は球状のものが主体だが不定形のものも含まれている。粒径は100 μm を越える大型顆粒から1 μm 以下のまで幅がある。顆粒の表面に第一グループには見られなかった“皺”のようなパターンが見られる。そのほか第一グループと同様の孔およびひび割れも観察される。

第一, 二, 三グループともに顆粒内部は発泡の後のような空房に分かれている。全体として表面, 内部ともに作りかけのホットケーキを連想させる。どの顆粒でも一次粒子は極めて小さく、倍率10000倍でも確認できなかった。

第四グループ (H8-7, 図) は粒径に10 μm から1 μm 以下までの幅をもつ粉体であった。

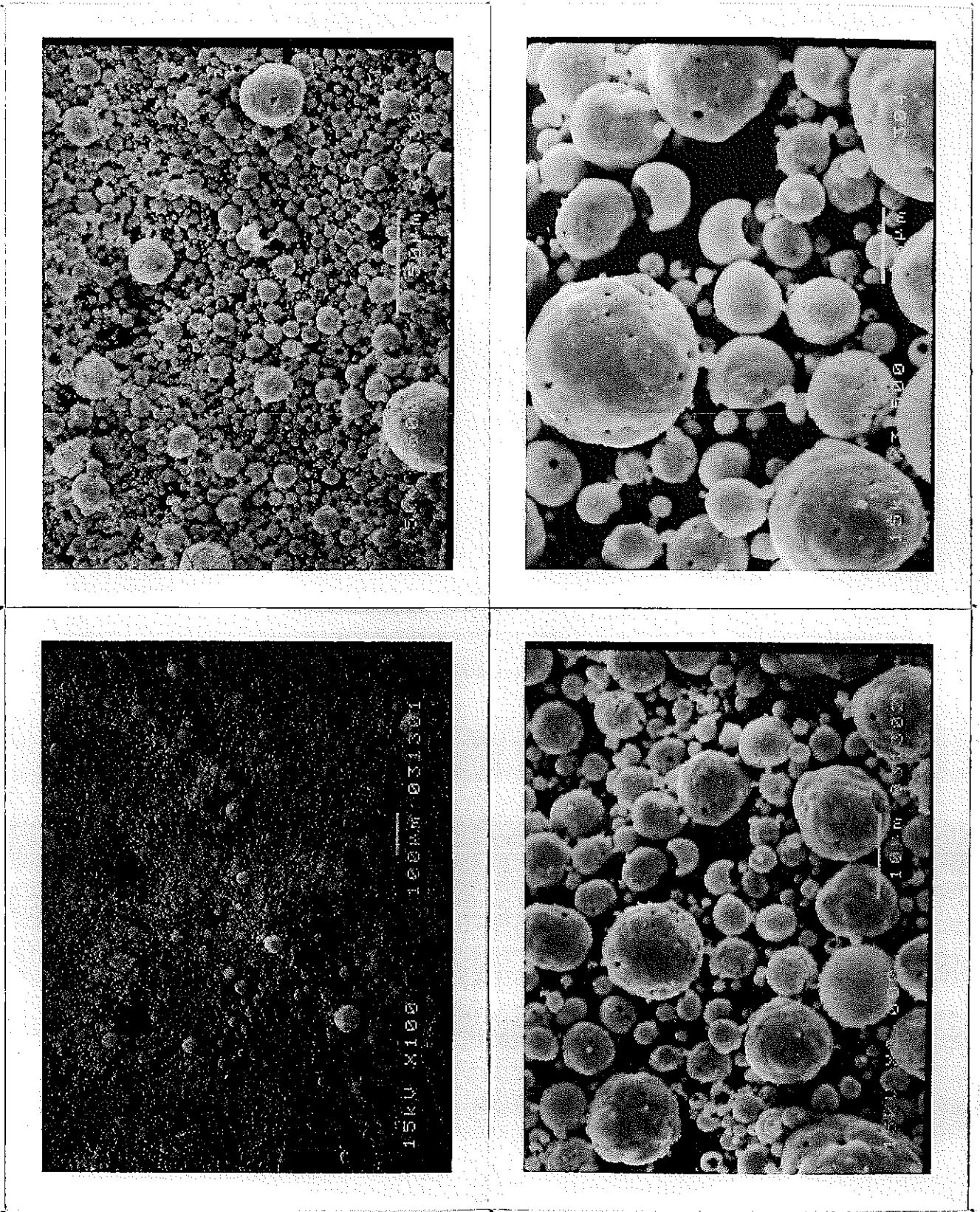


図3. 1. 1 顆粒H8-1のSEM写真

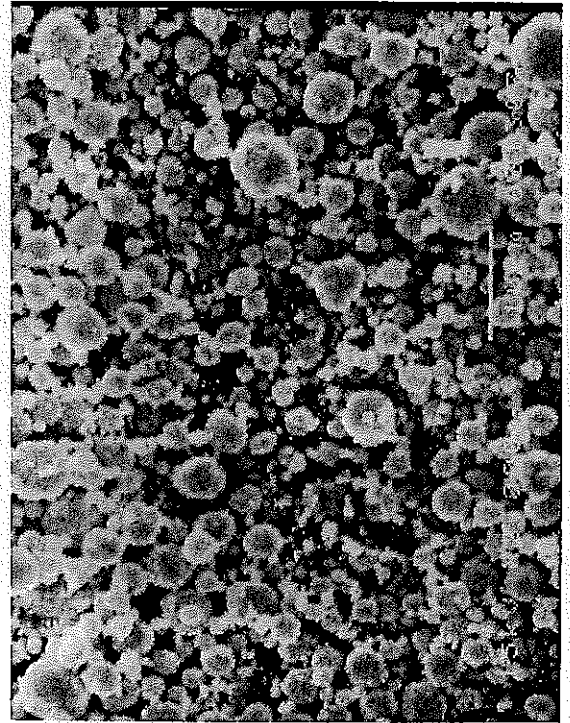
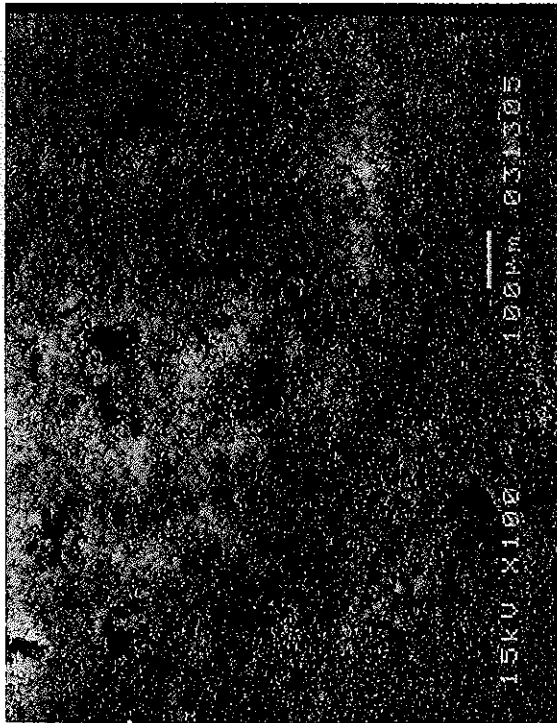
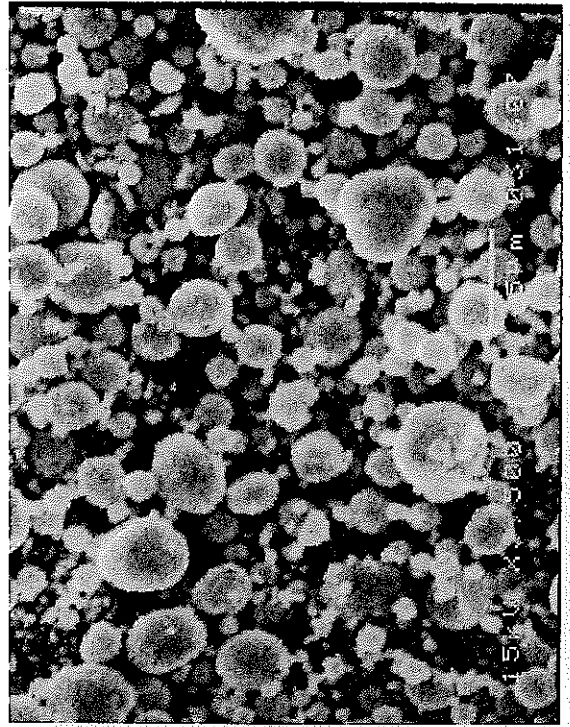
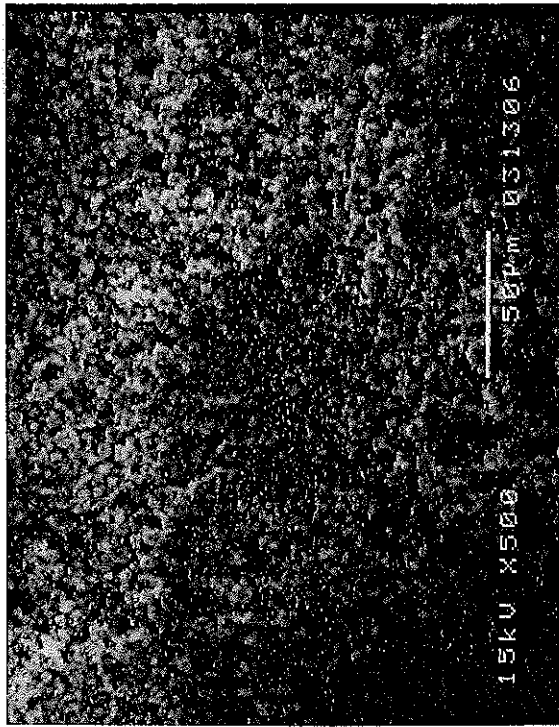


図3. 1. 2 顆粒H8-2のSEM写真

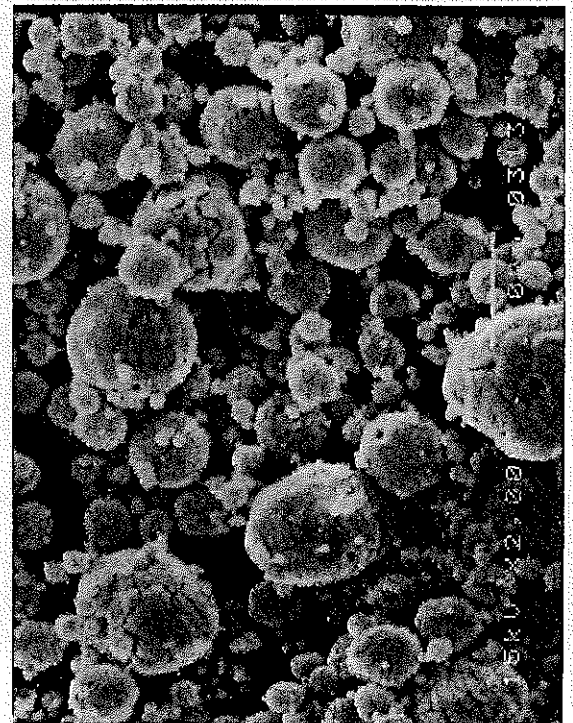
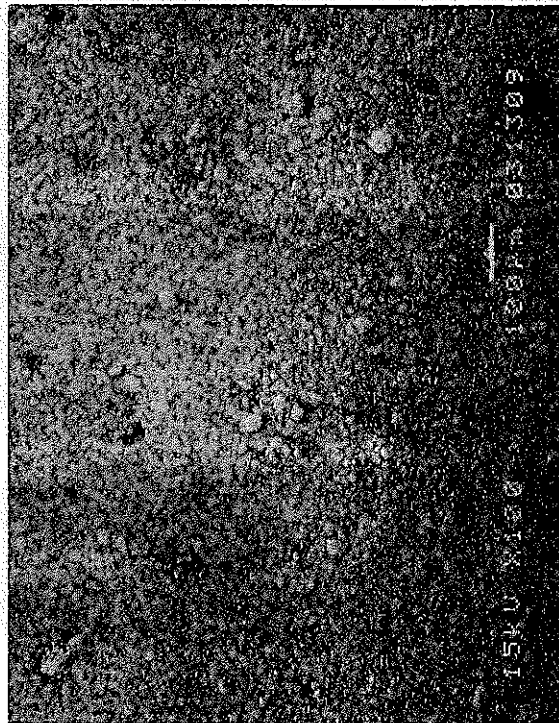
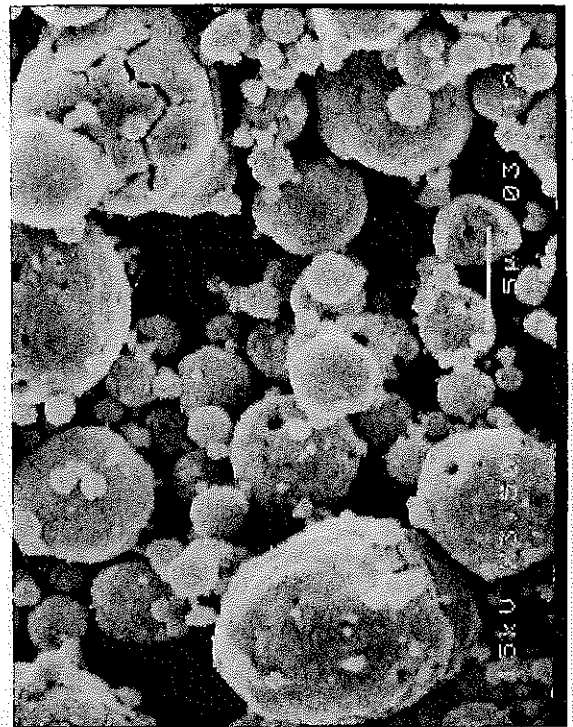
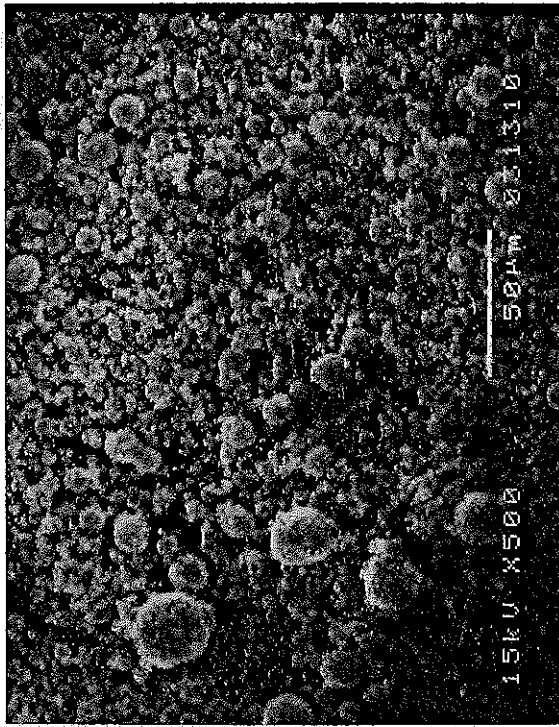


図3. 1. 3 顆粒H8-3のSEM写真

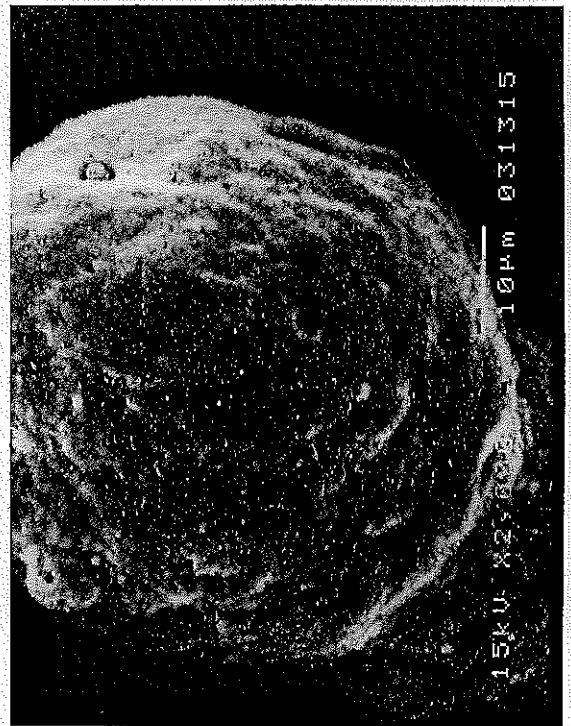
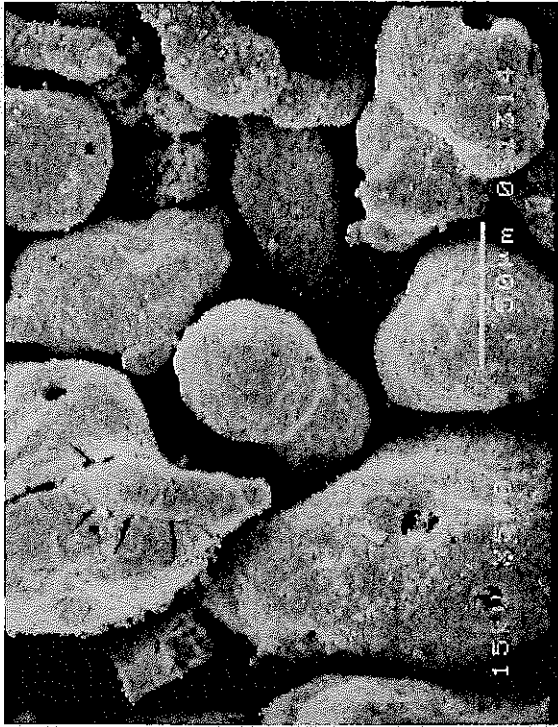


図3. 1. 4 顆粒H8-4のSEM写真

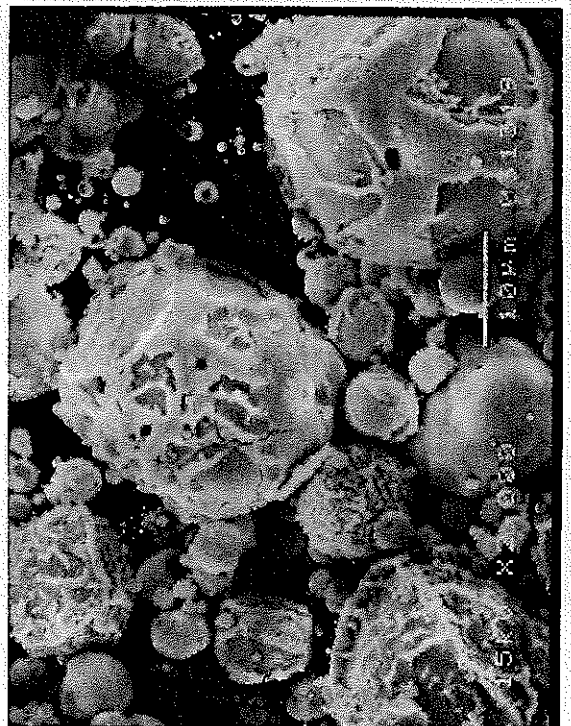
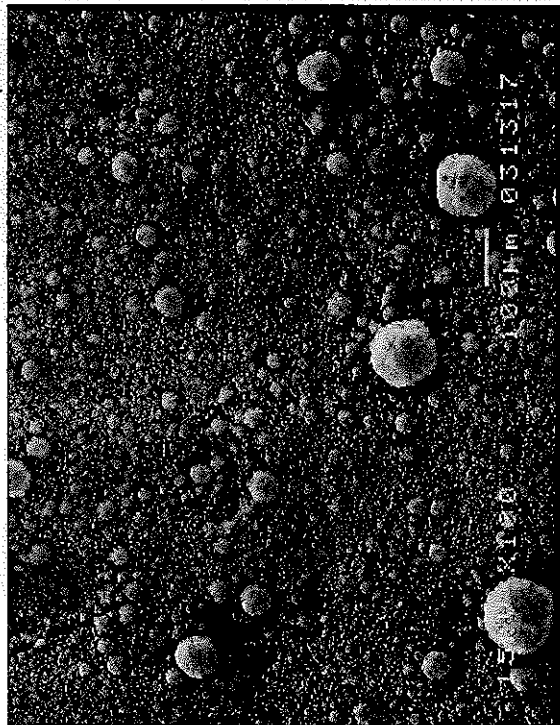
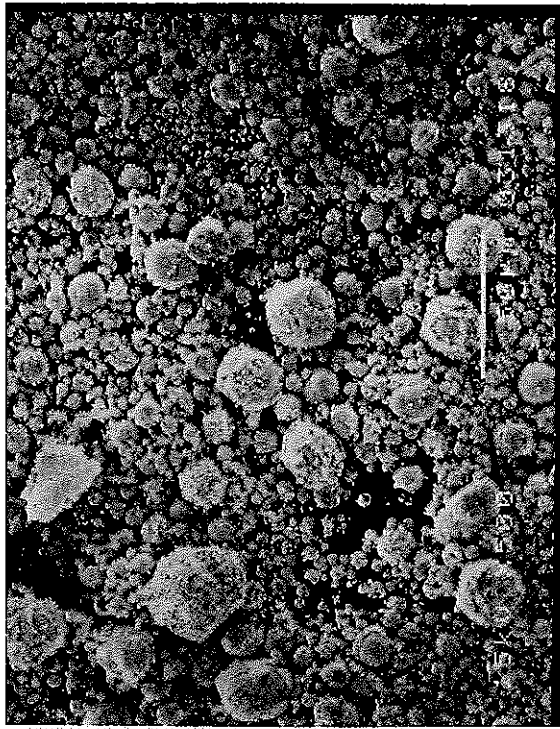


図3. 1. 5 顆粒H8-5のSEM写真

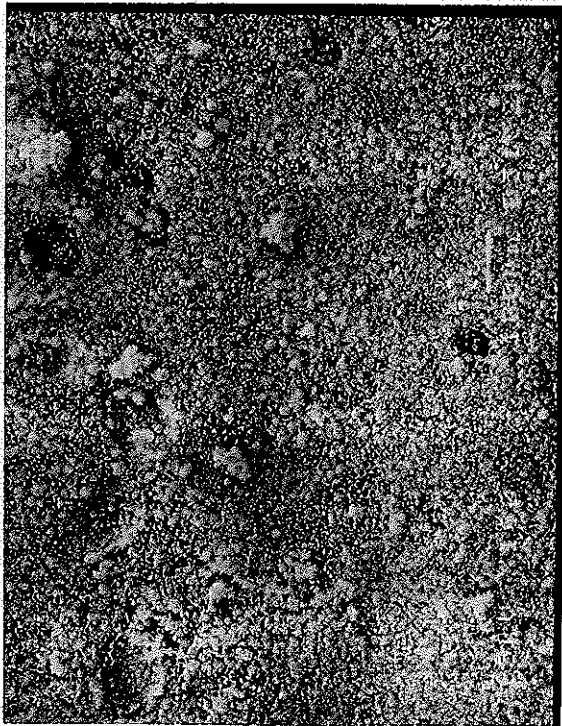
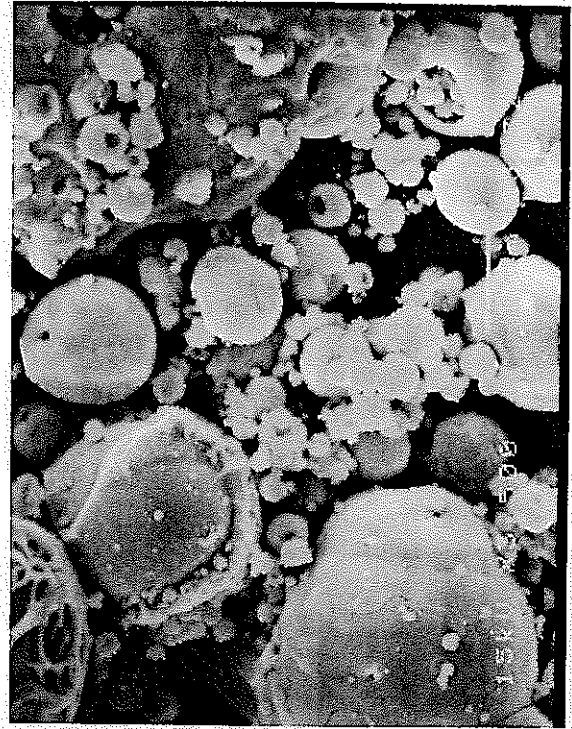
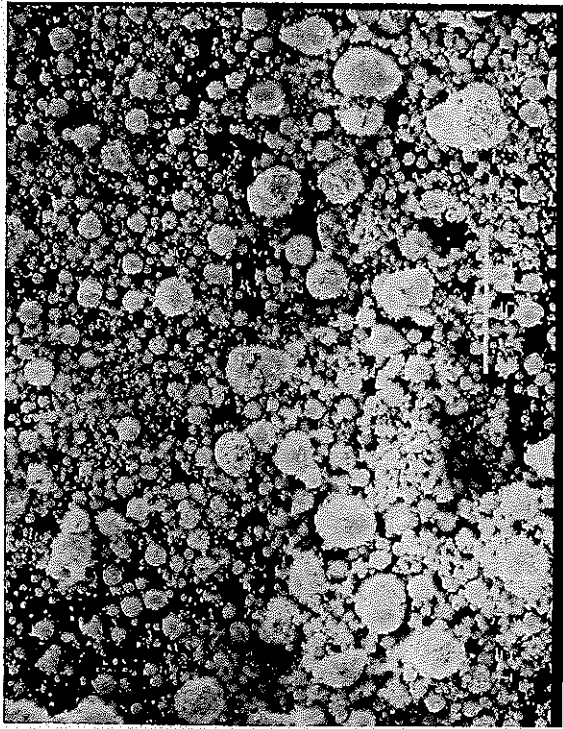


図3. 1. 6 顆粒H8-6のSEM写真

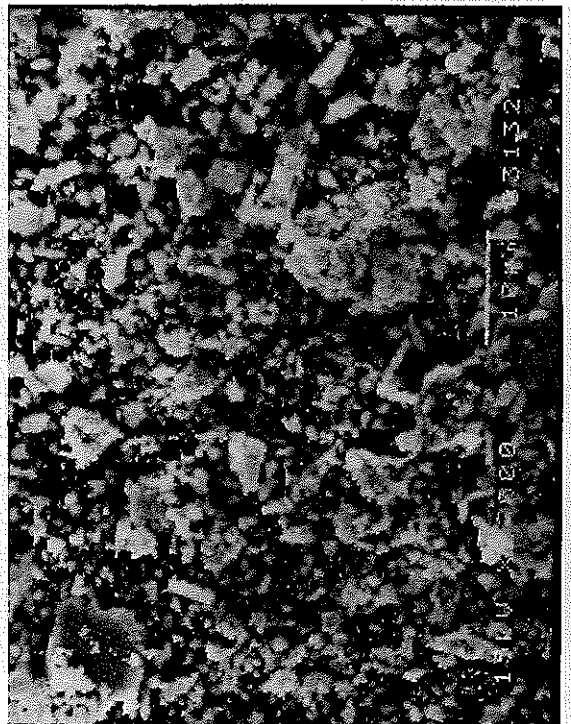


図3. 1. 7 顆粒H8-7のSEM写真

3. 2 熱重量/示差熱 (TG/DTA) 分析測定

- ・使用装置：島津 DTG-50
出力信号をサーマルアナライザーTA50WSを通してパソコン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°C，昇温速度毎分10°C，空気雰囲気。

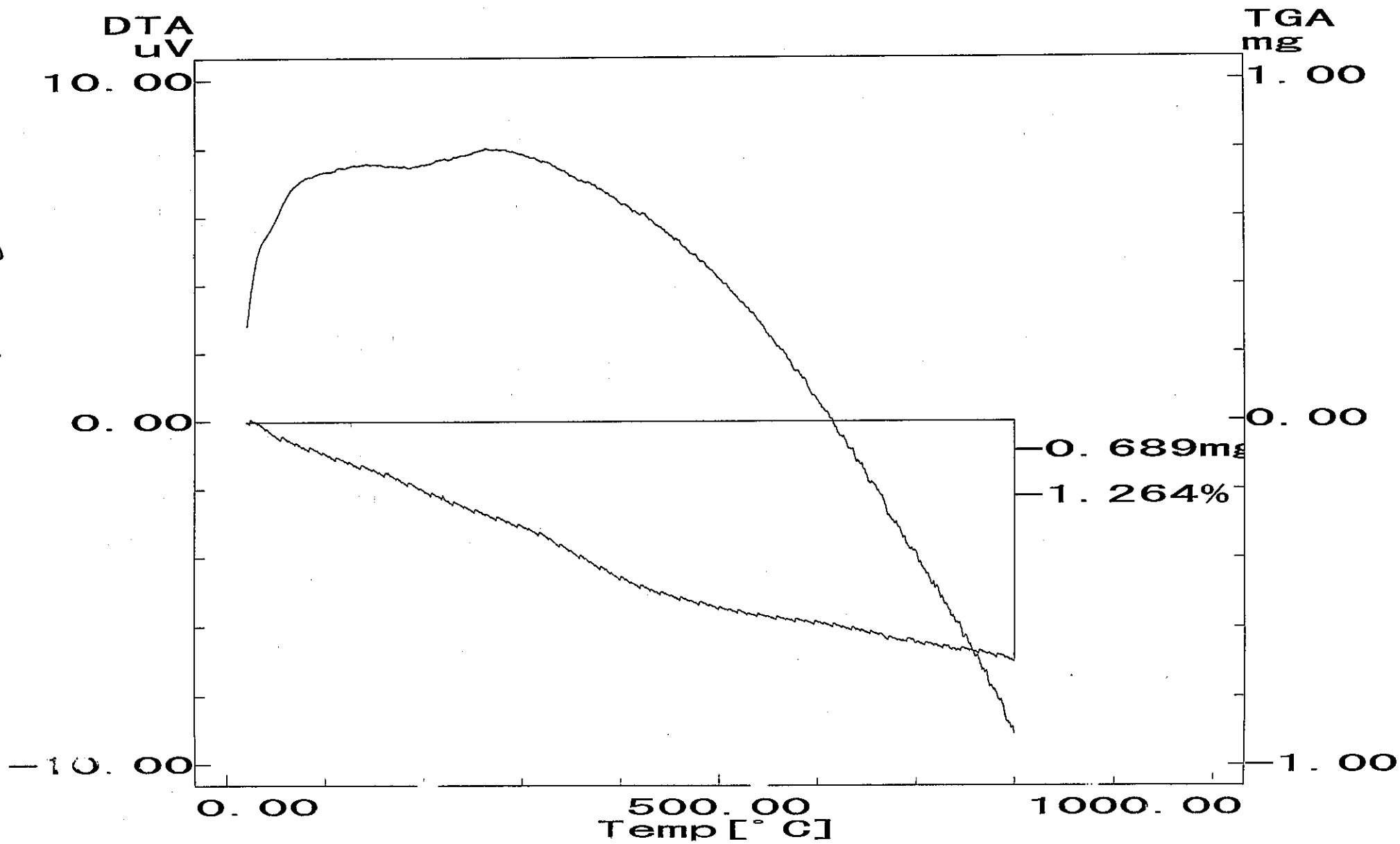
結果を図3. 2. 1-7に示す。

TGはどの試料も測定開始より緩やかで単調な減少を示した。最も減少幅の大きかったのはH8-7(-5.4%)，最も減少幅の小さかったのはH8-4(-0.2%)であった。

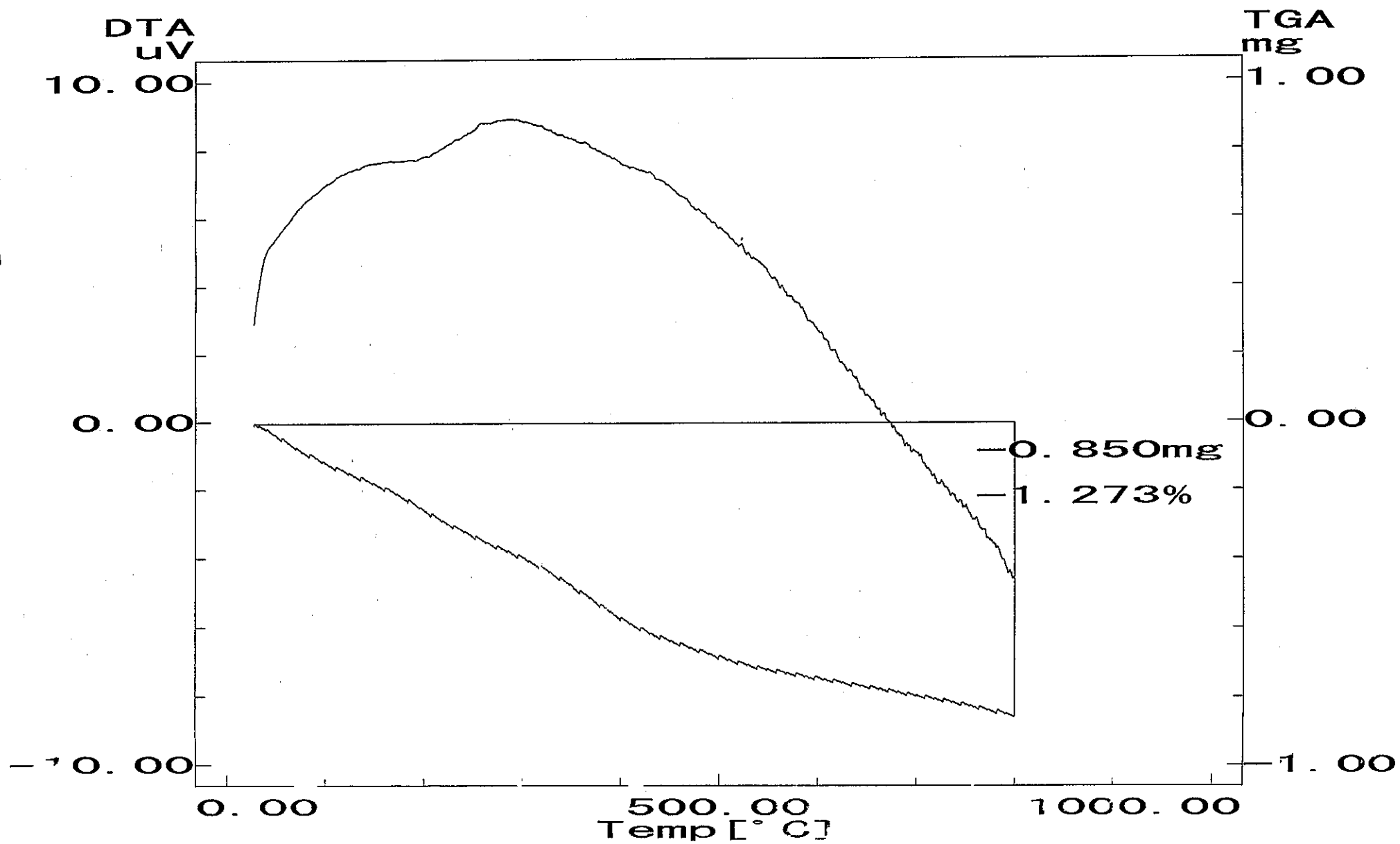
DTAはどの試料も特徴的なピークは示さず，測定開始後数百度までは発熱方向，600-700°C以上で吸熱方向の偏差を示した。

ファイル名: H801B.D00
試料名: H8-1
オーバーレー: No

図3.2.1



ファイル名: H802B.D00
試料名: H8-2
オペレーター: NO



ファイル名: H803B.D00
試料名: H8-3
オーバーレーター: No

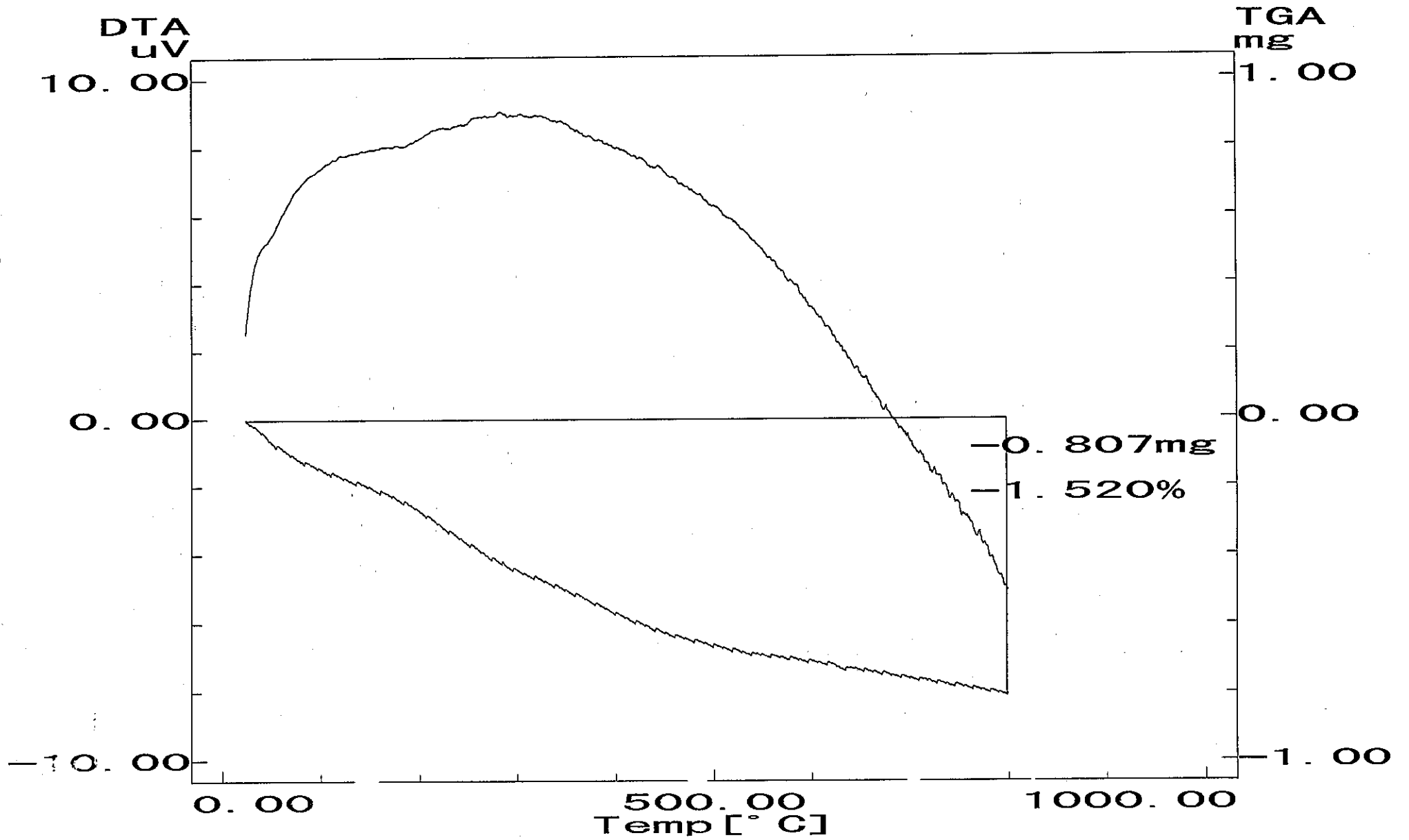


図 3.2.3

ファイル名: H8042.D00
試料名: H8-42
オペレーター: yasu

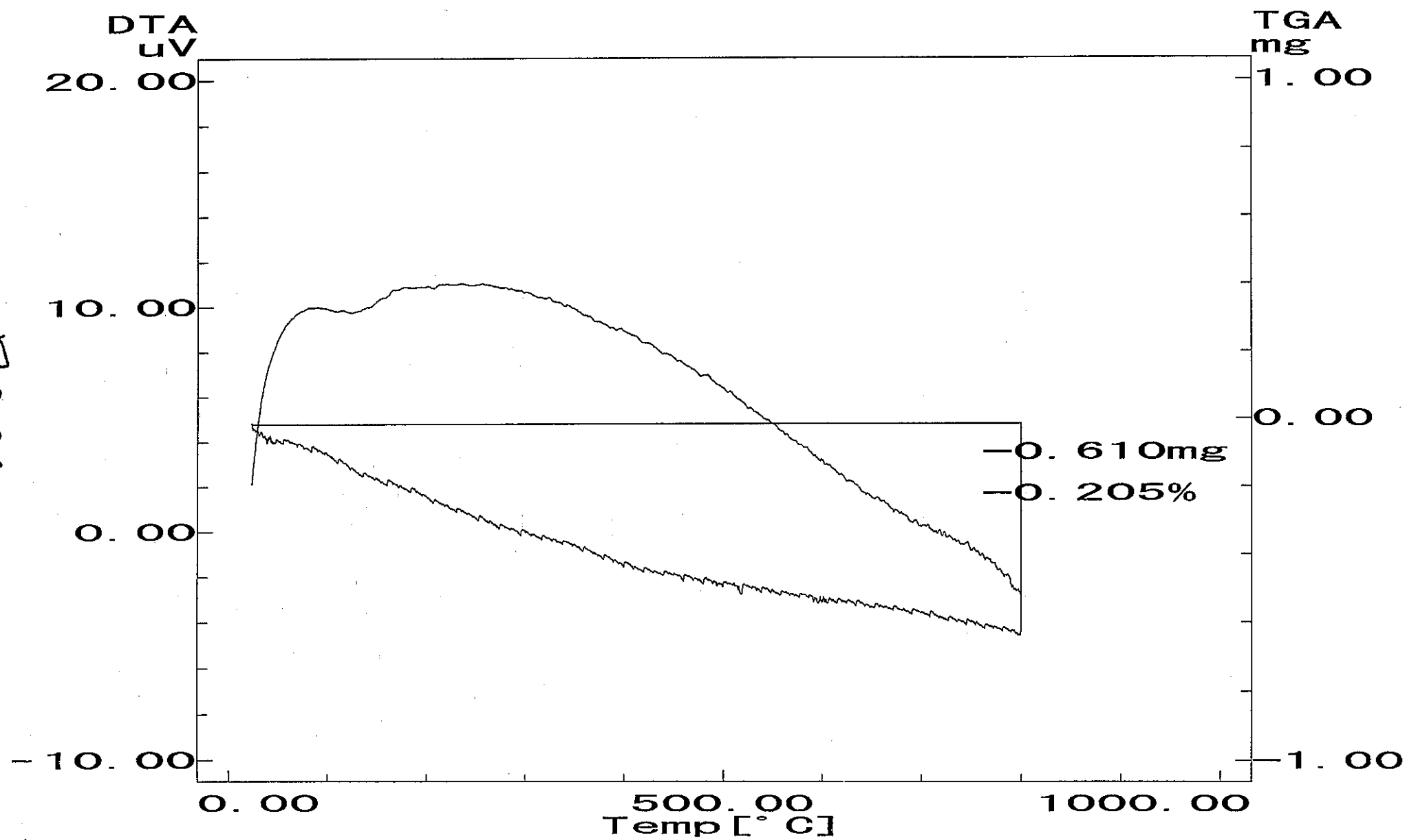


図 3.2.4

ファイル名: H805.D00
試料名: H8-5
オペレーター: yasu

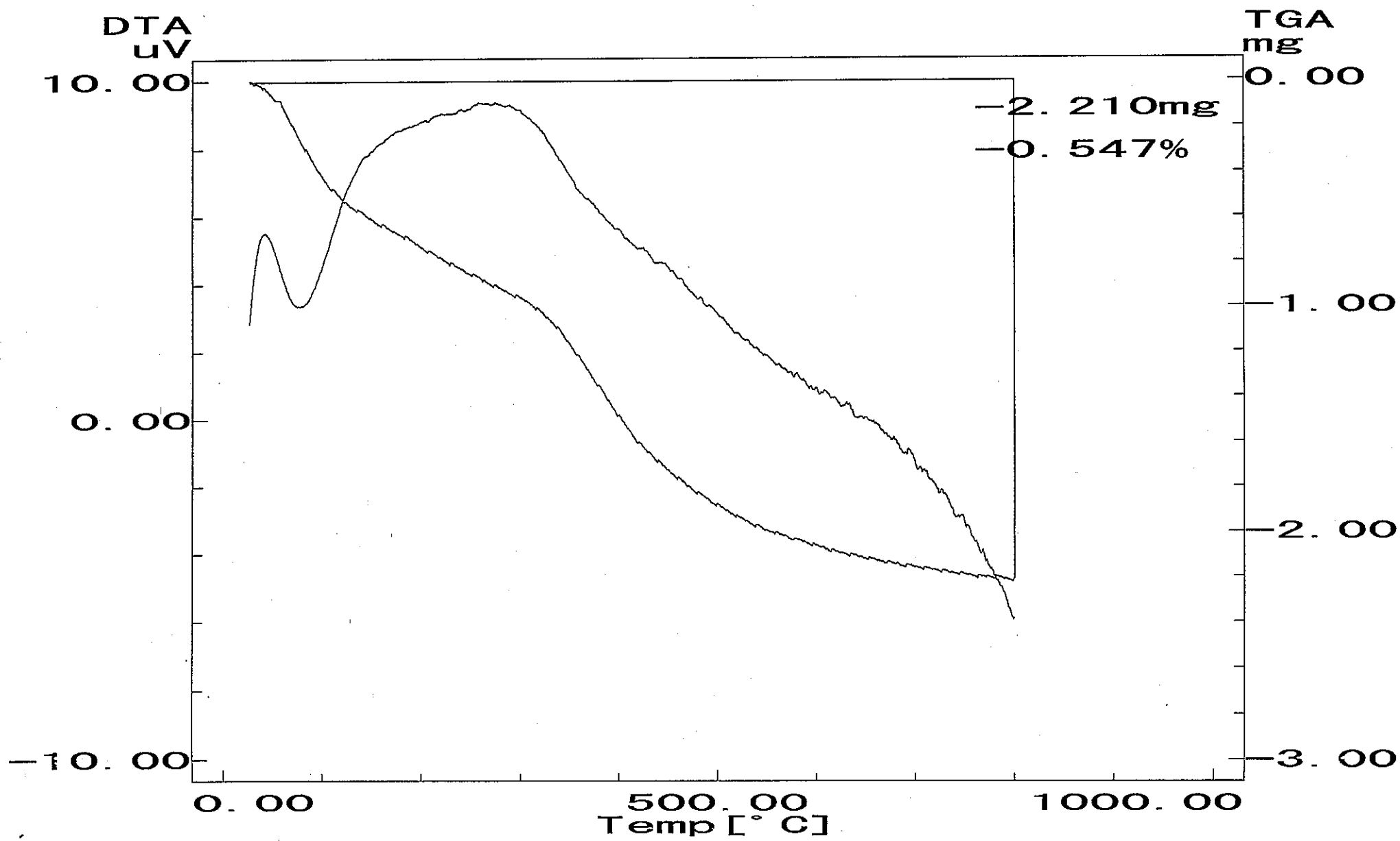


図 3-2.5

ファイル名: H807B.D00
試料名: H8-7
オーバーレーター: No

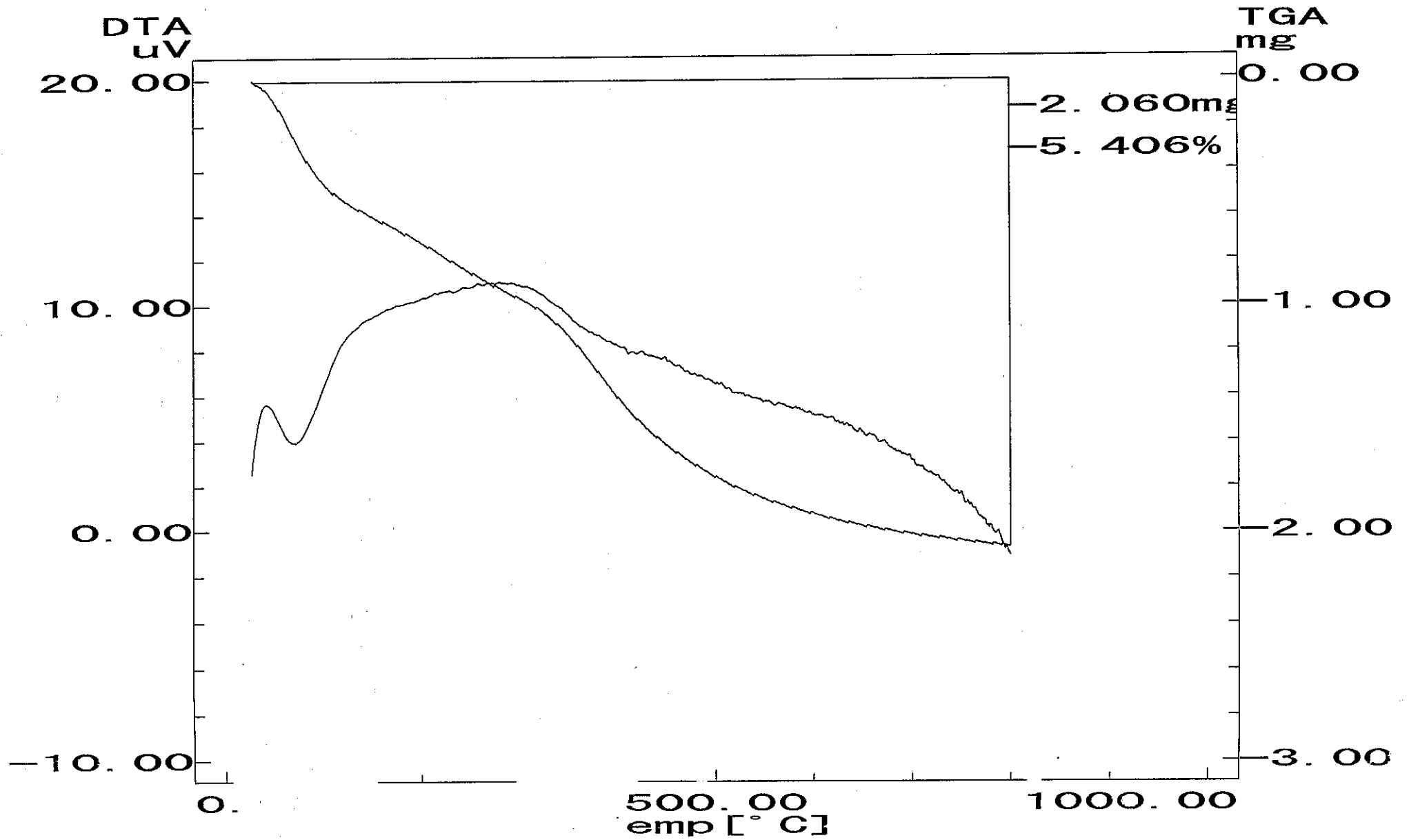


图 3.2.7

3. 3 圧密挙動試験

- ・使用装置：当研究室で作製した密曲線測定装置（図3. 3. 1）
- ・測定条件：内径1cmの金型に試料約0. 3 g を入れ3000kg (3800kgf/cm²) まで加圧。
試料が金型壁に固着するため器壁にステアリン酸を塗布。

結果を図3. 3. 2-8に示す。

表 3. 3. 1

密度 (g/cm ³)	成形体密度変化						
	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4	H8-5	H8-6	H8-7
出発	1. 5	2. 0	1. 9	0. 9	1. 4	1. 6	1. 6
到達	4. 2	4. 1	4. 3	5. 6	4. 9	4. 7	4. 4
相対密度 (%)	57	56	59	77	67	64	60

第1グループ： H8-1, 2, 3とも変曲点もつ圧密挙動を示した。

第2グループ (H8-4)：出発密度は最も低かったものの、最も高い到達密度を示した。
この到達密度は3. 5節のH8-4, 1600°C焼結時の密度を越えている。高圧成形の効果。

第3, 4グループ：どれも変曲点を持たずよく似た圧密挙動を示した。

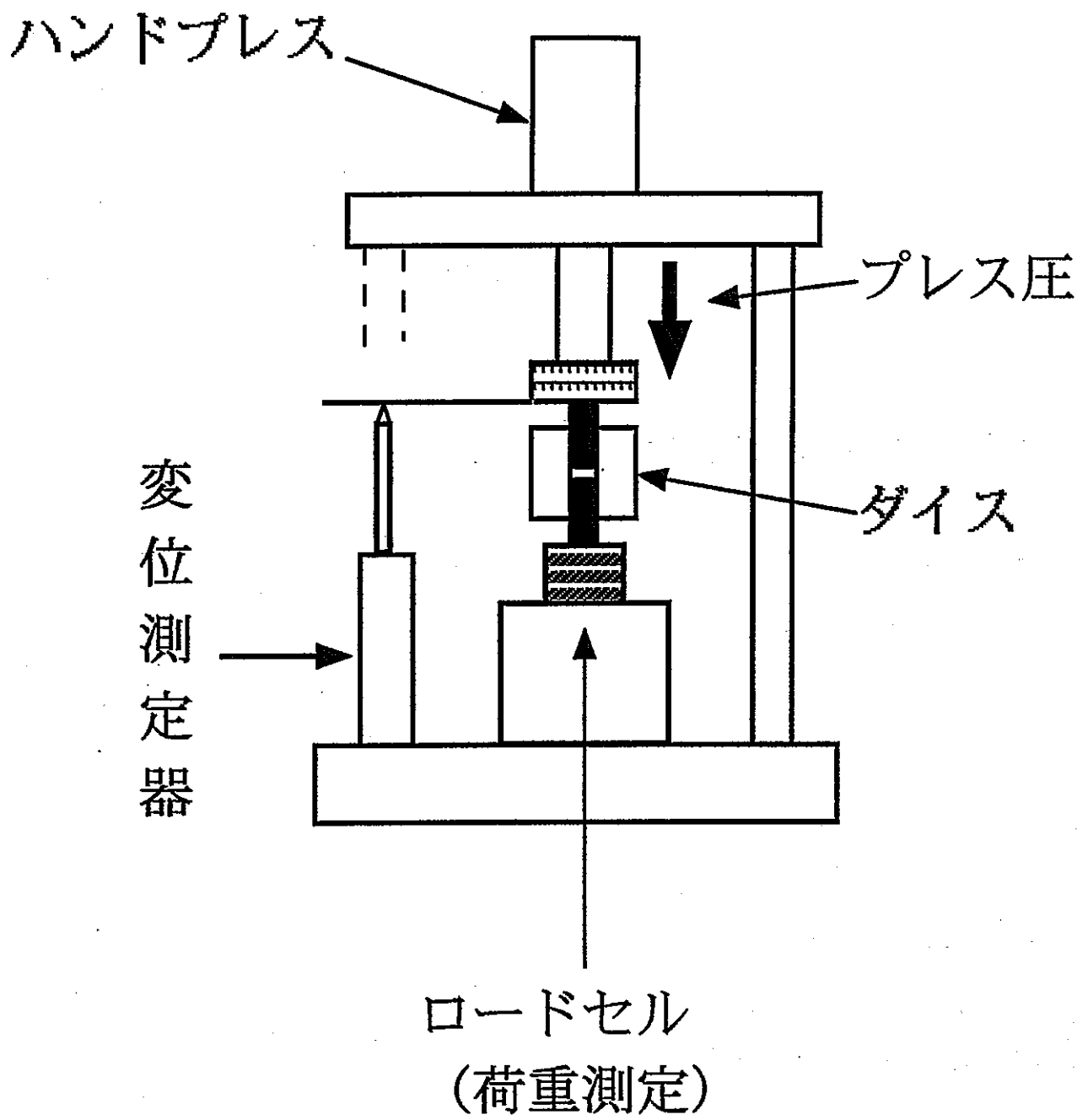


図 3.3.1

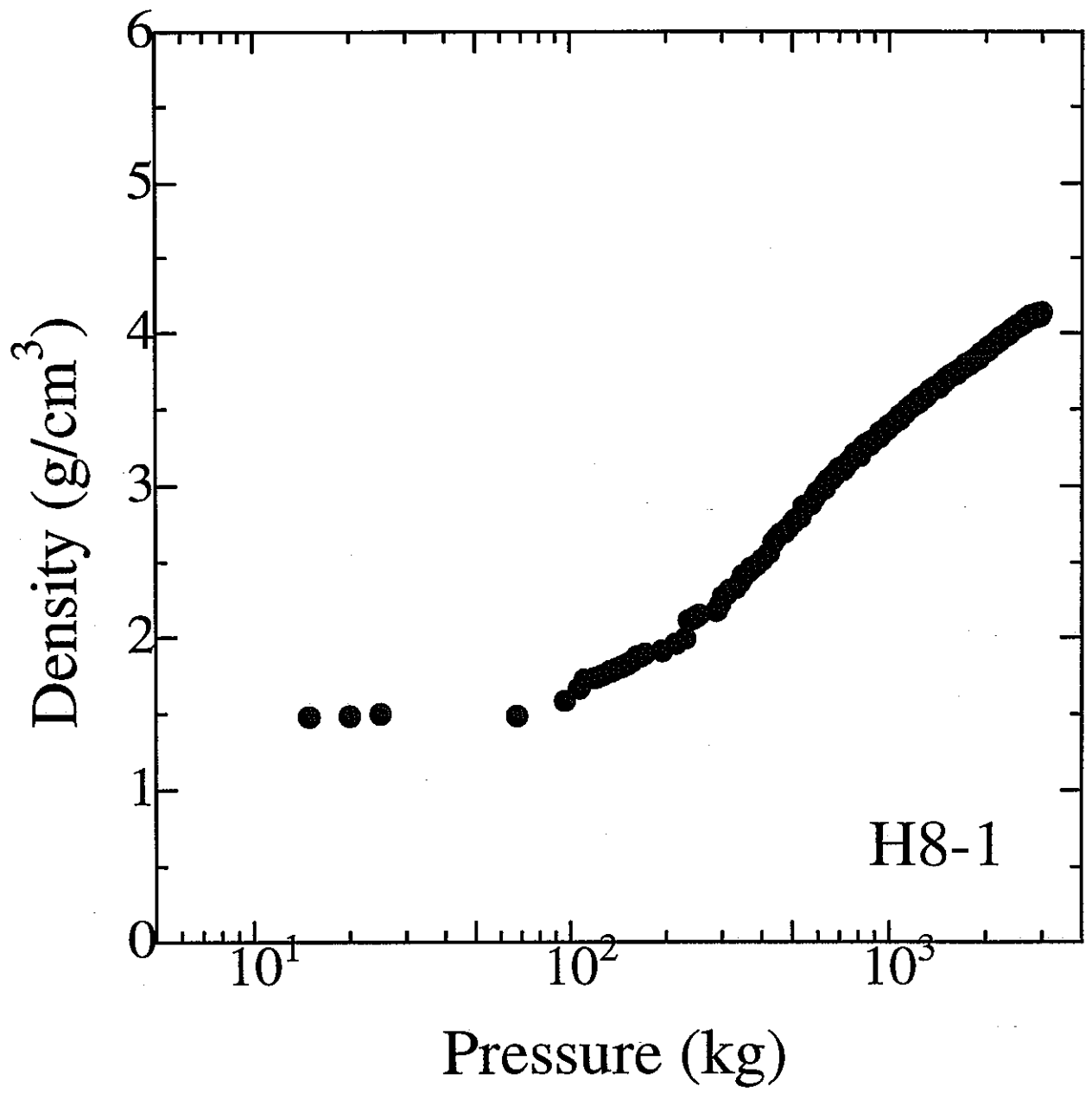
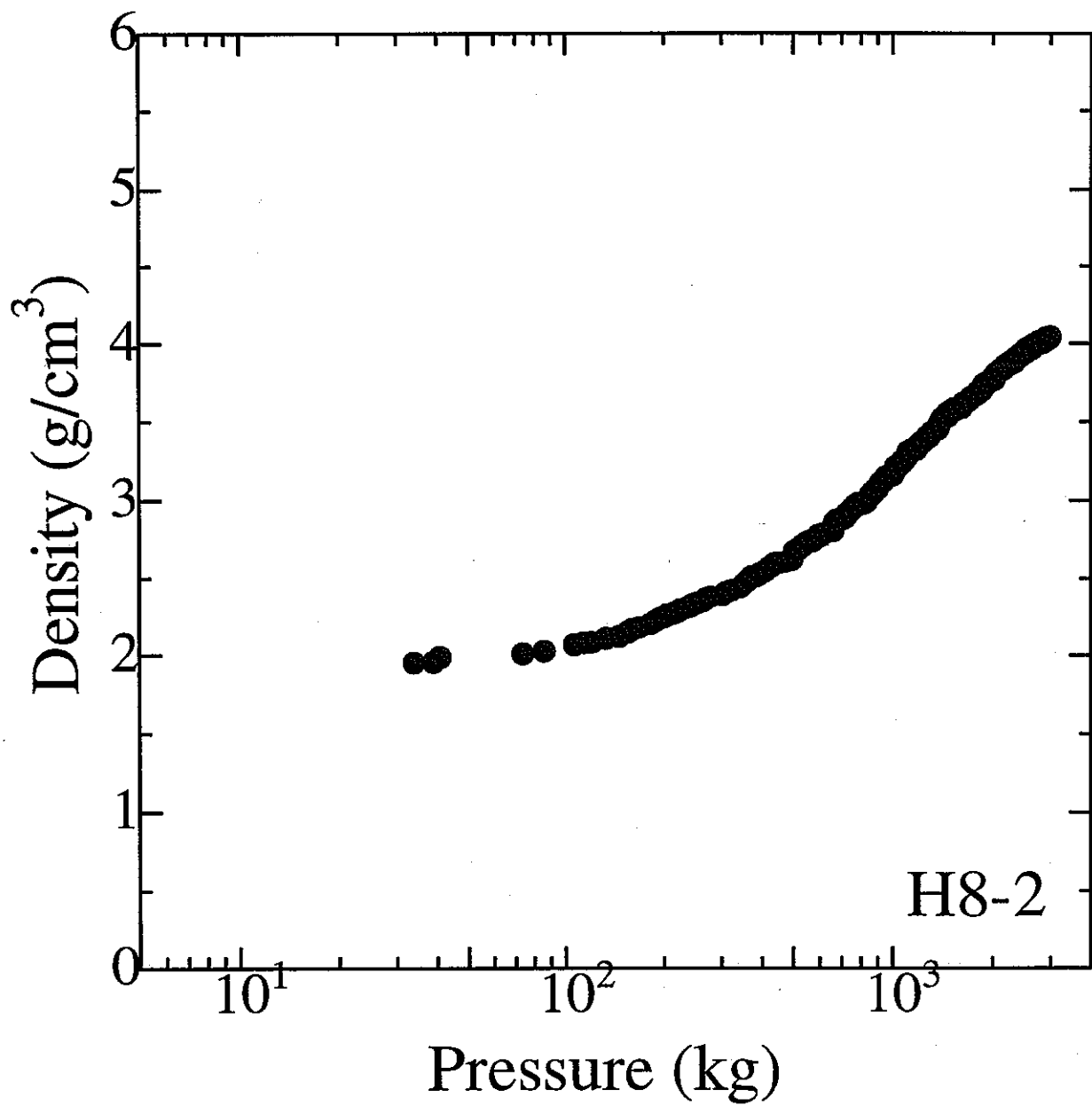


图 3.3.2



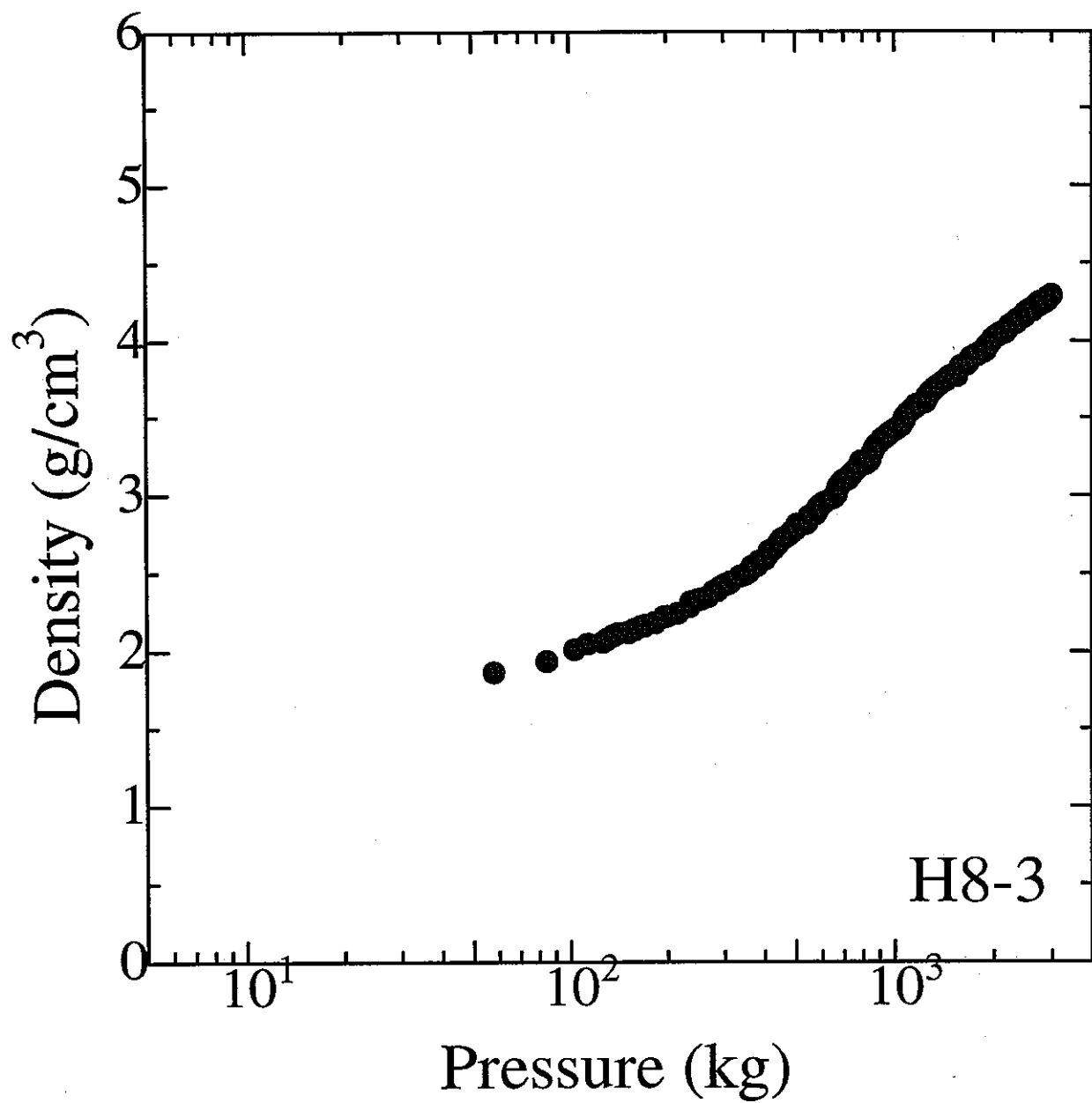


图 3.3.4

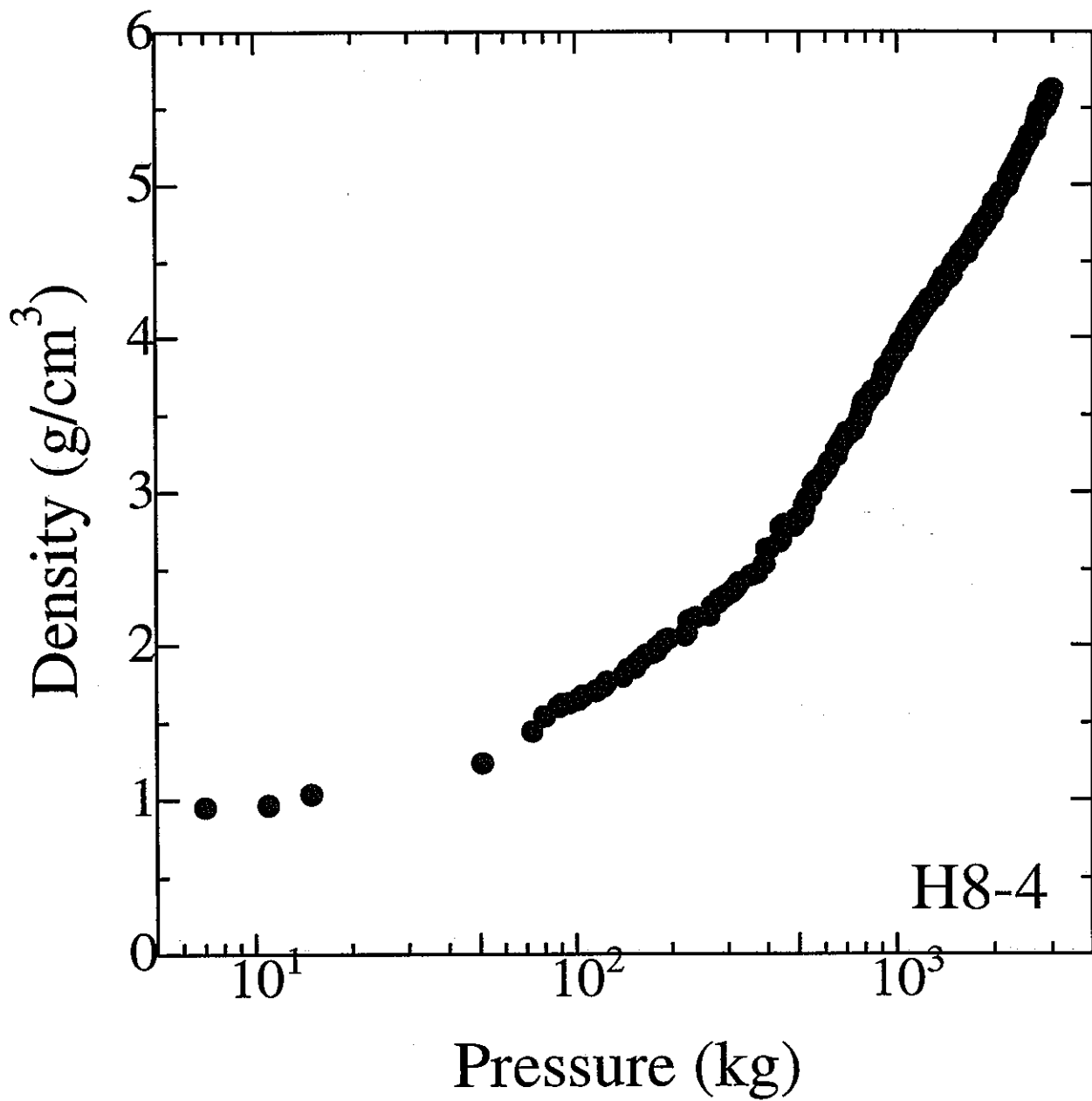


图 3.3.5

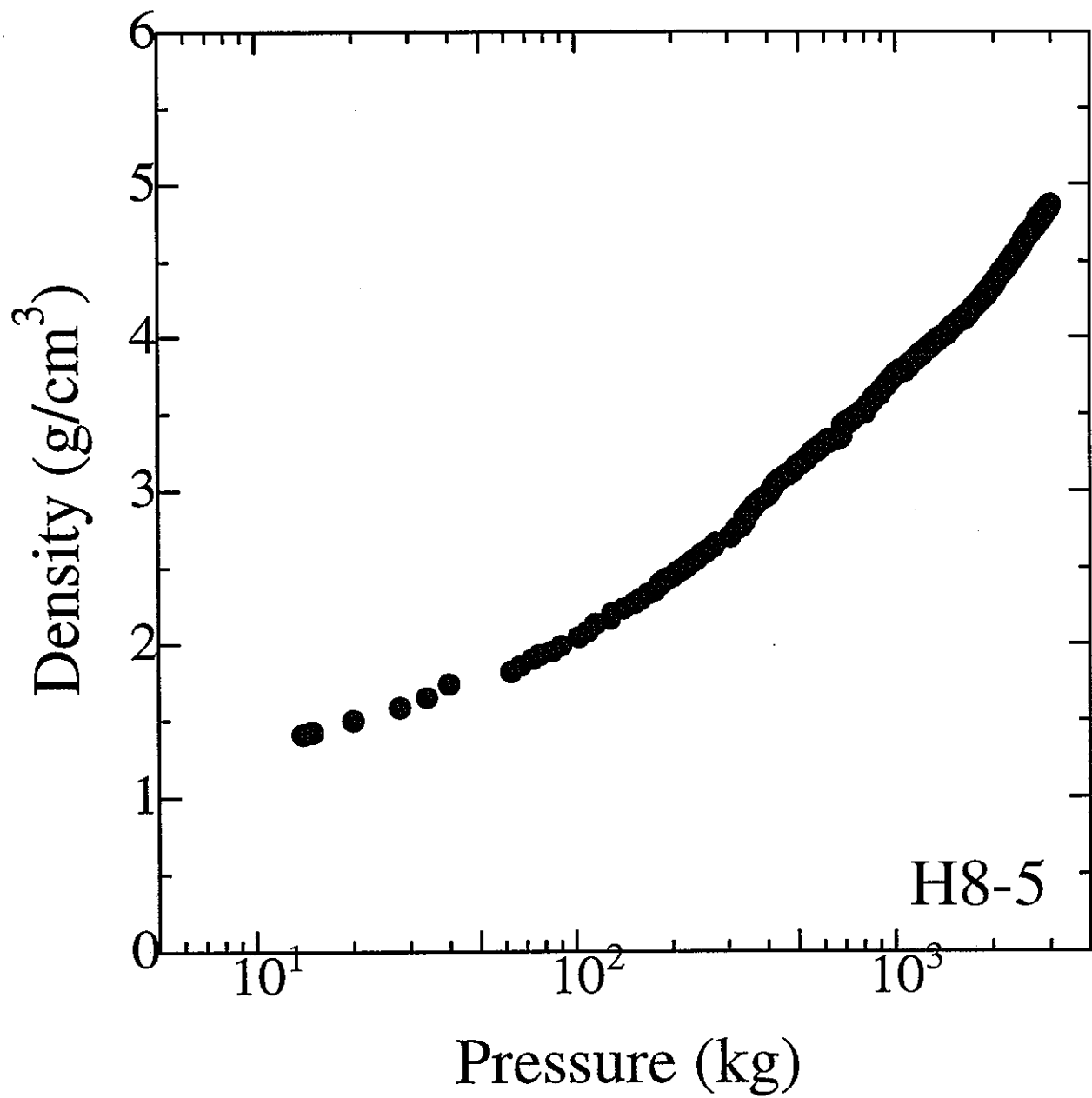


图 3.3.6

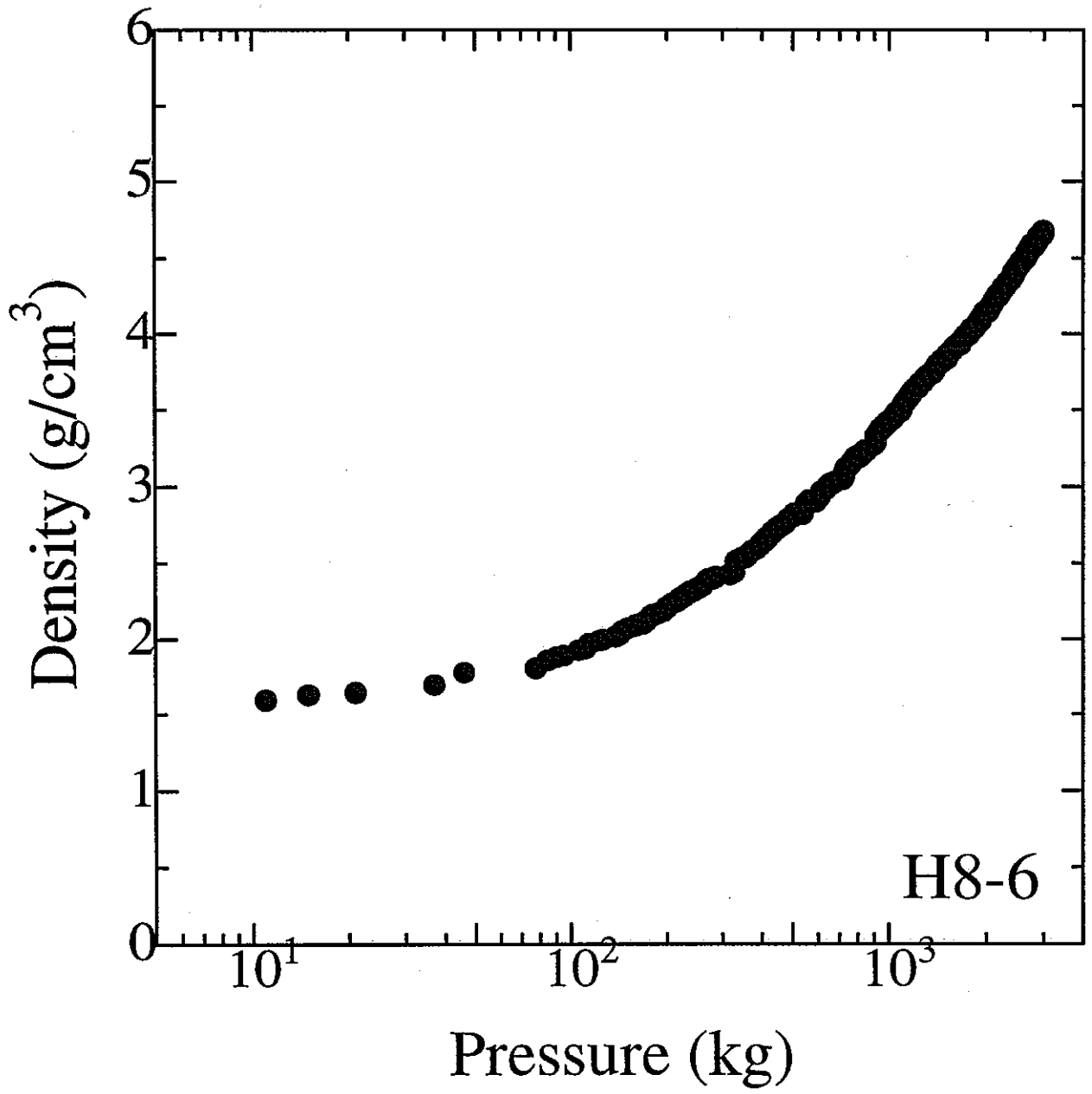


图 3.3.7

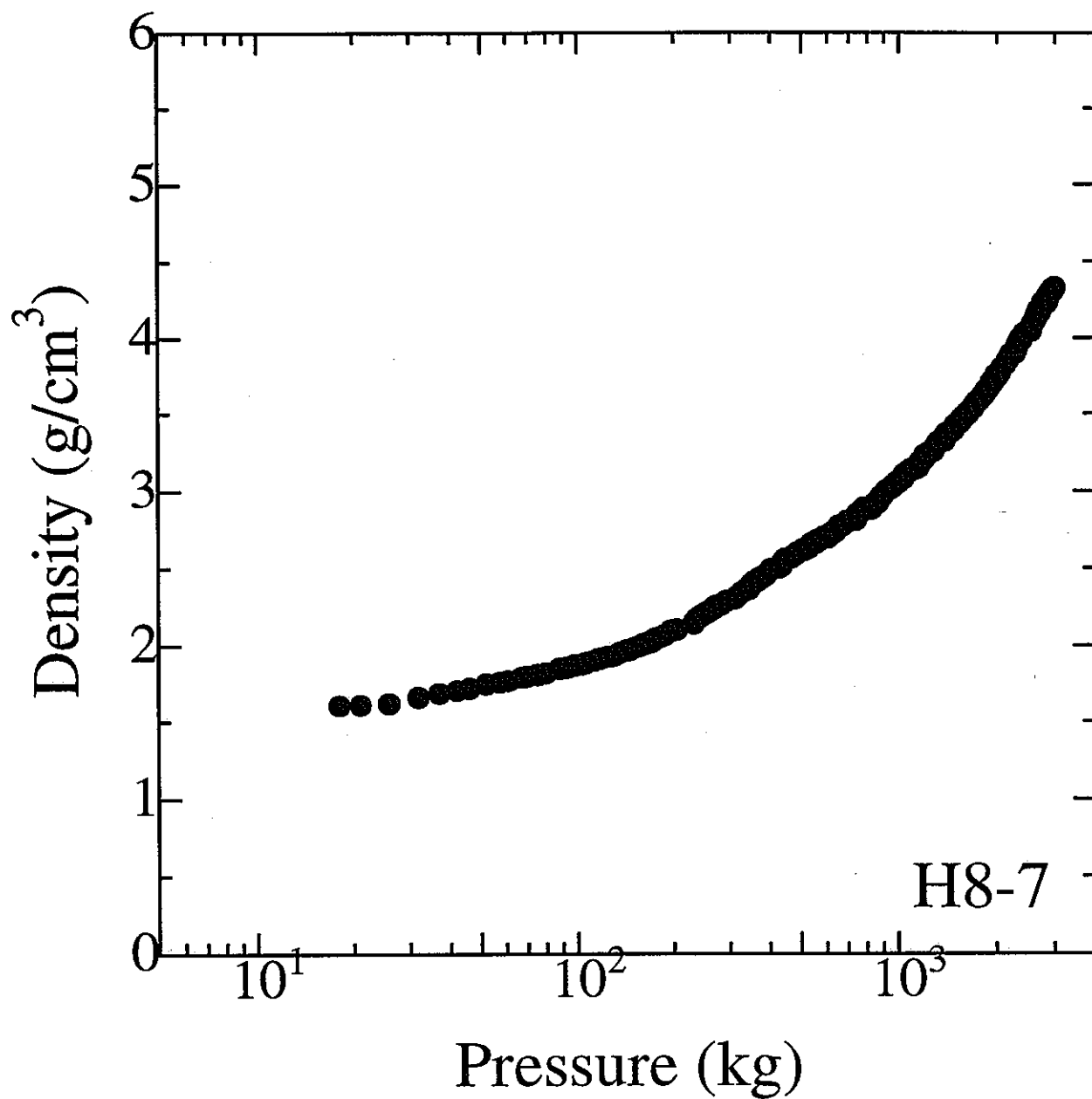


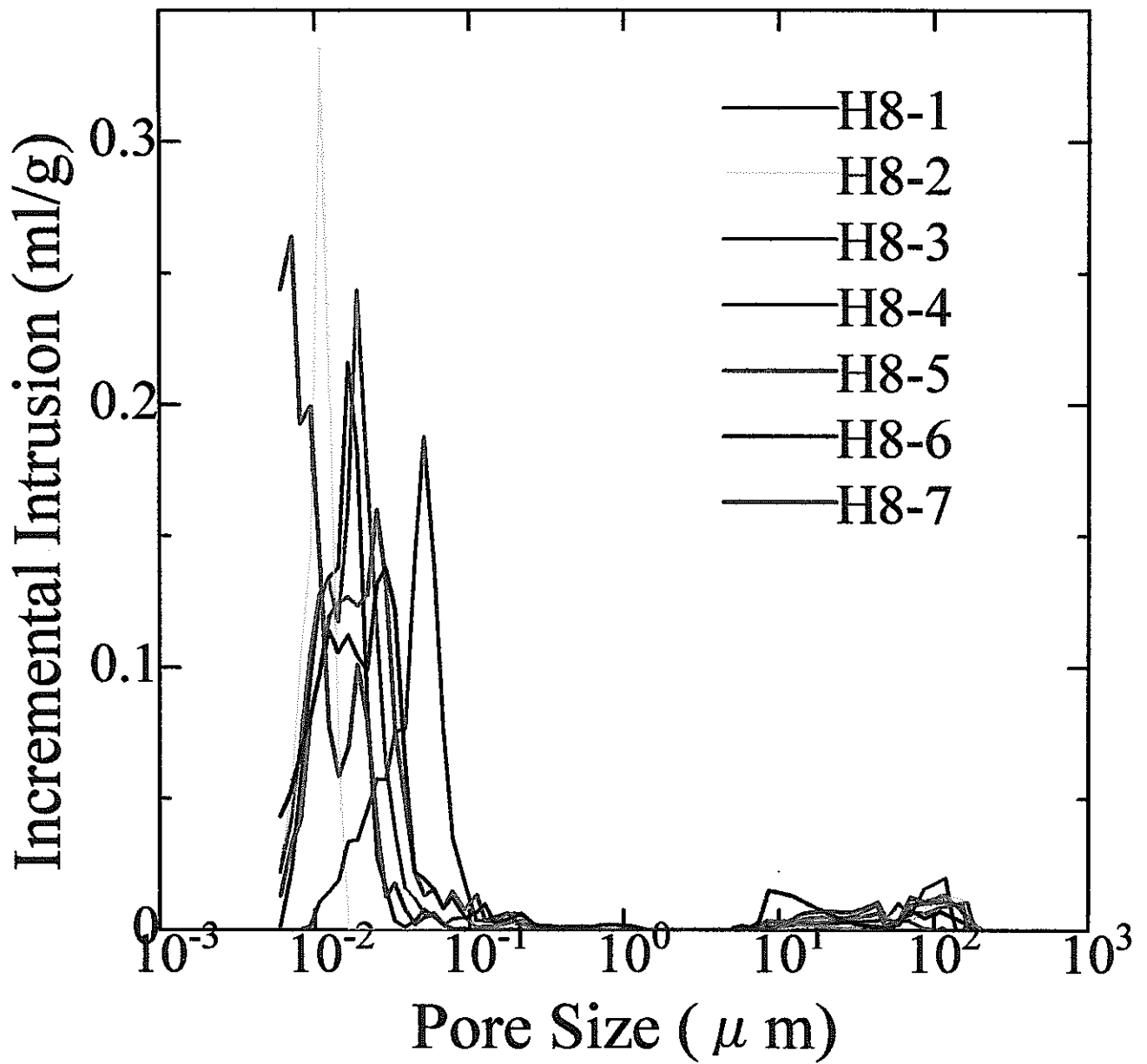
图.3.3.8

3. 4 気孔径分布測定

- ・使用装置：島津 micromeritics Pore Sizer 9320
- ・試料： 前節で作製した試料および多重加圧（3回）で作製した試料
多重加圧試料は前節同じ条件で作製したペレットを金型から出さず
にさらに加圧，除圧を2回（計3回）繰り返して作製した。

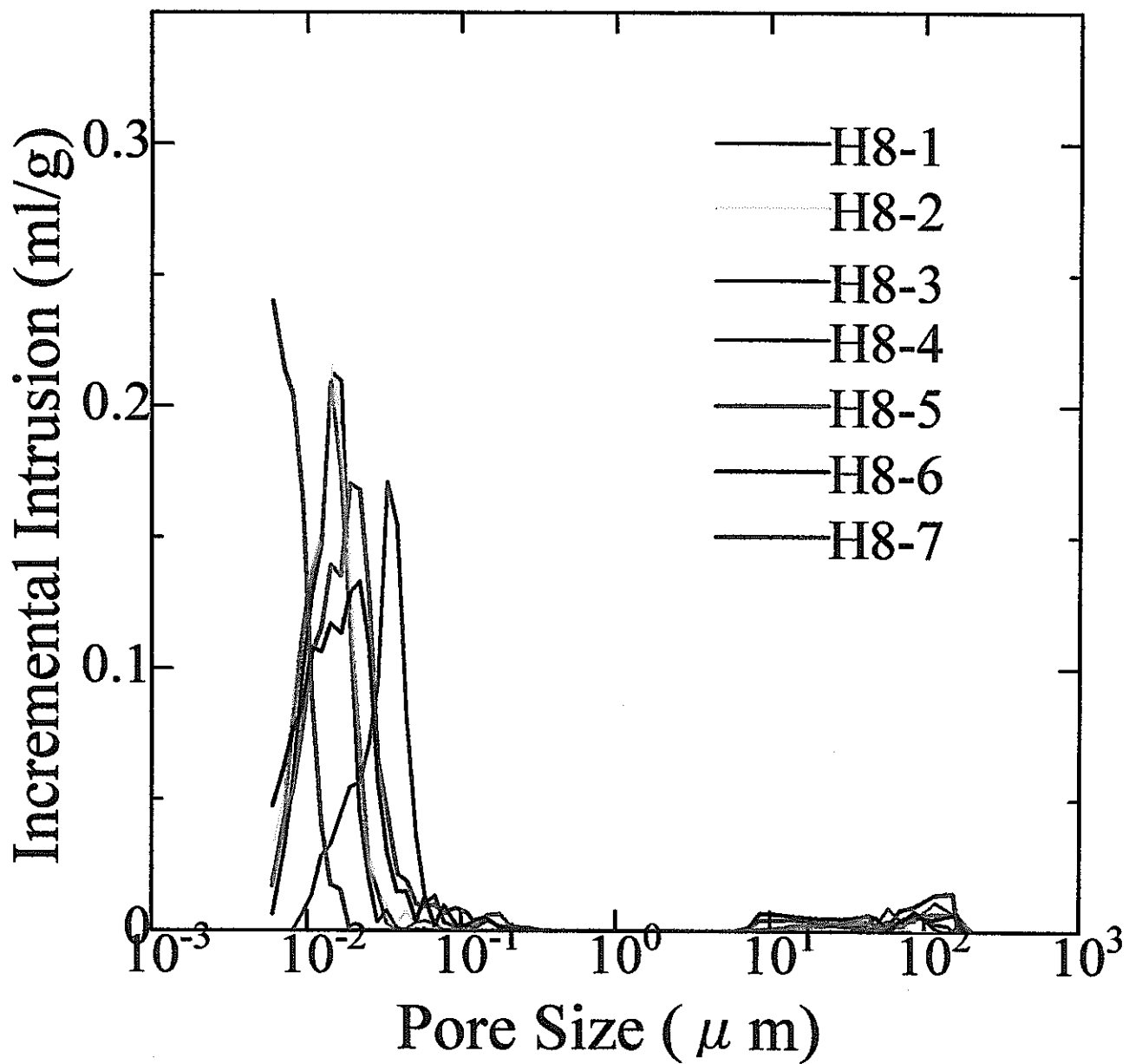
結果を図3. 4. 1-9に示す。図3. 4. 1は前節で作製したペレットのH8-1から9までの結果。図3. 4. 2は多重加圧ペレットの結果。図3. 4. 3-9は各試料について一回加圧ペレットと多重加圧ペレットの比較の結果を示す。

図3. 4. 1より $0.1\mu\text{m}$ 以下の領域でH8-4の気孔径が最も大きく，H8-7の気孔径が最も小さい第一グループ（H8-1, 2, 3）と第三グループ（H8-5, 6）はそれぞれのグループの中でよく似た気孔径分布を取っており，第一グループの方がやや小さい。図3. 4. 2および図3. 4. 3-9より，各試料は多重加圧によって分布形状は相似形のまま気孔体積が減少し気孔径が小さくなる方にシフトしている。例外はH8-2（図4. 3. 4）だが，気孔体積は減少している。



1回加圧

図 3.4.1



3回加圧

図 3.4.2

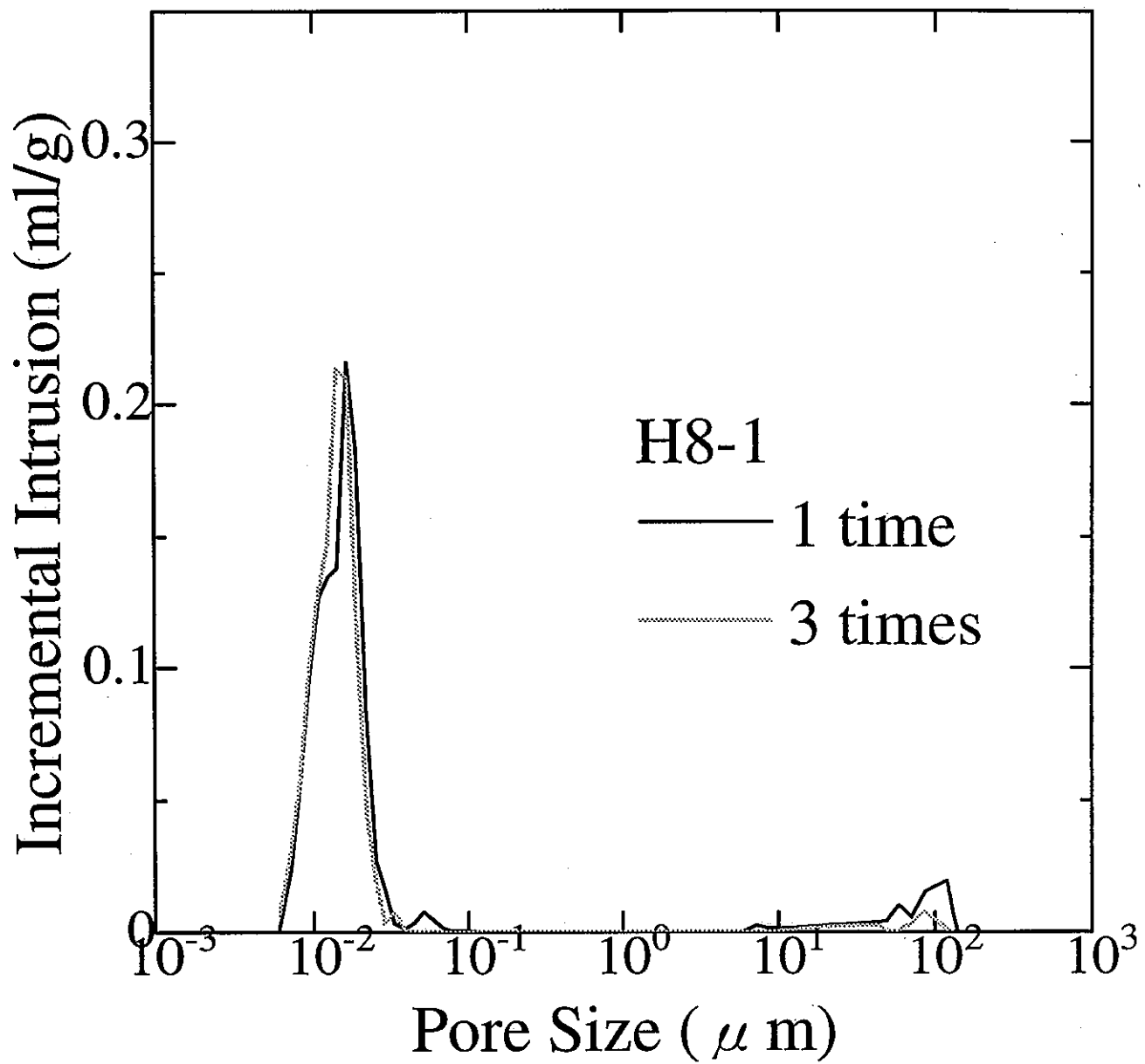


图 3.4.3

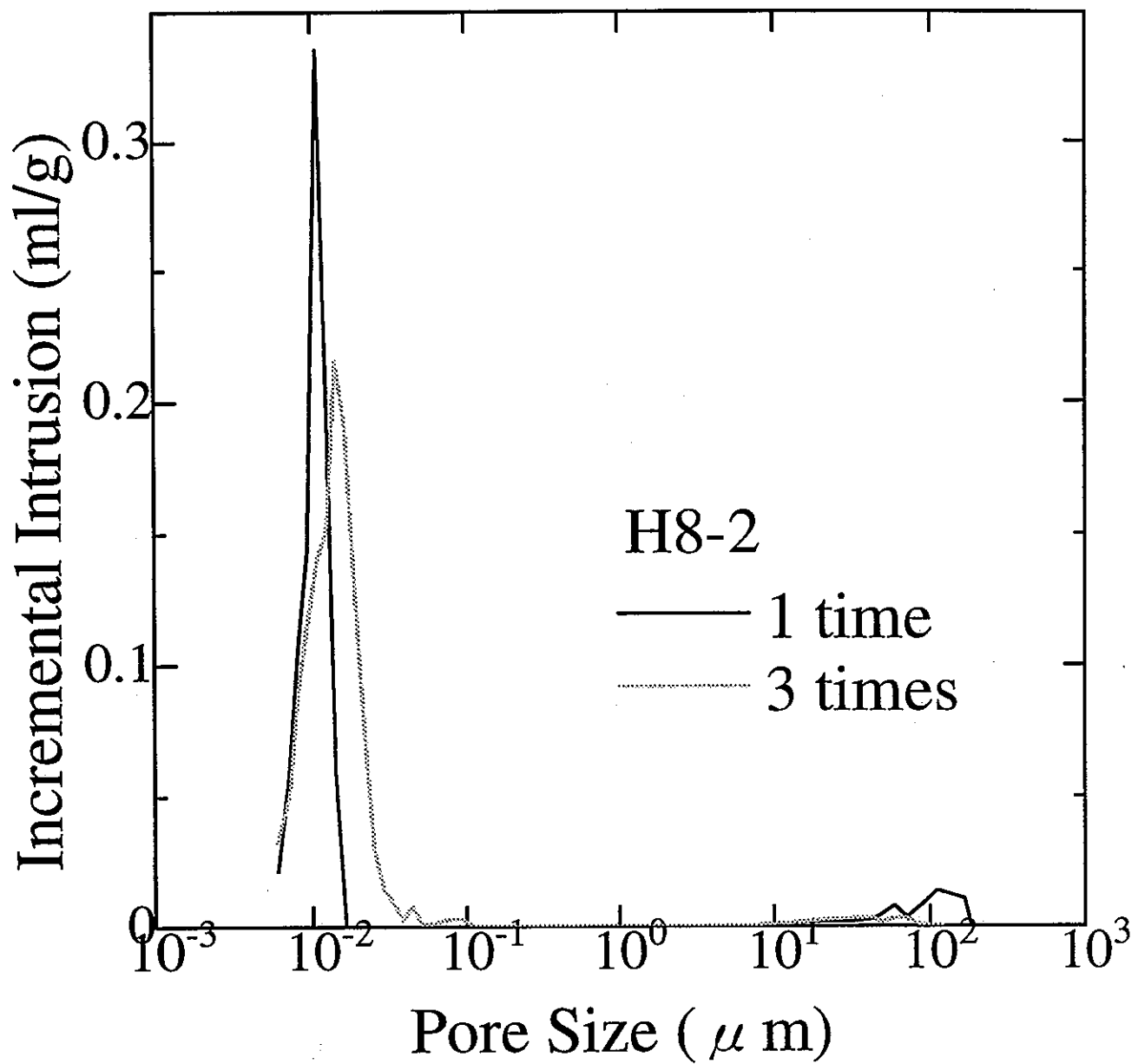


图.3.4.4

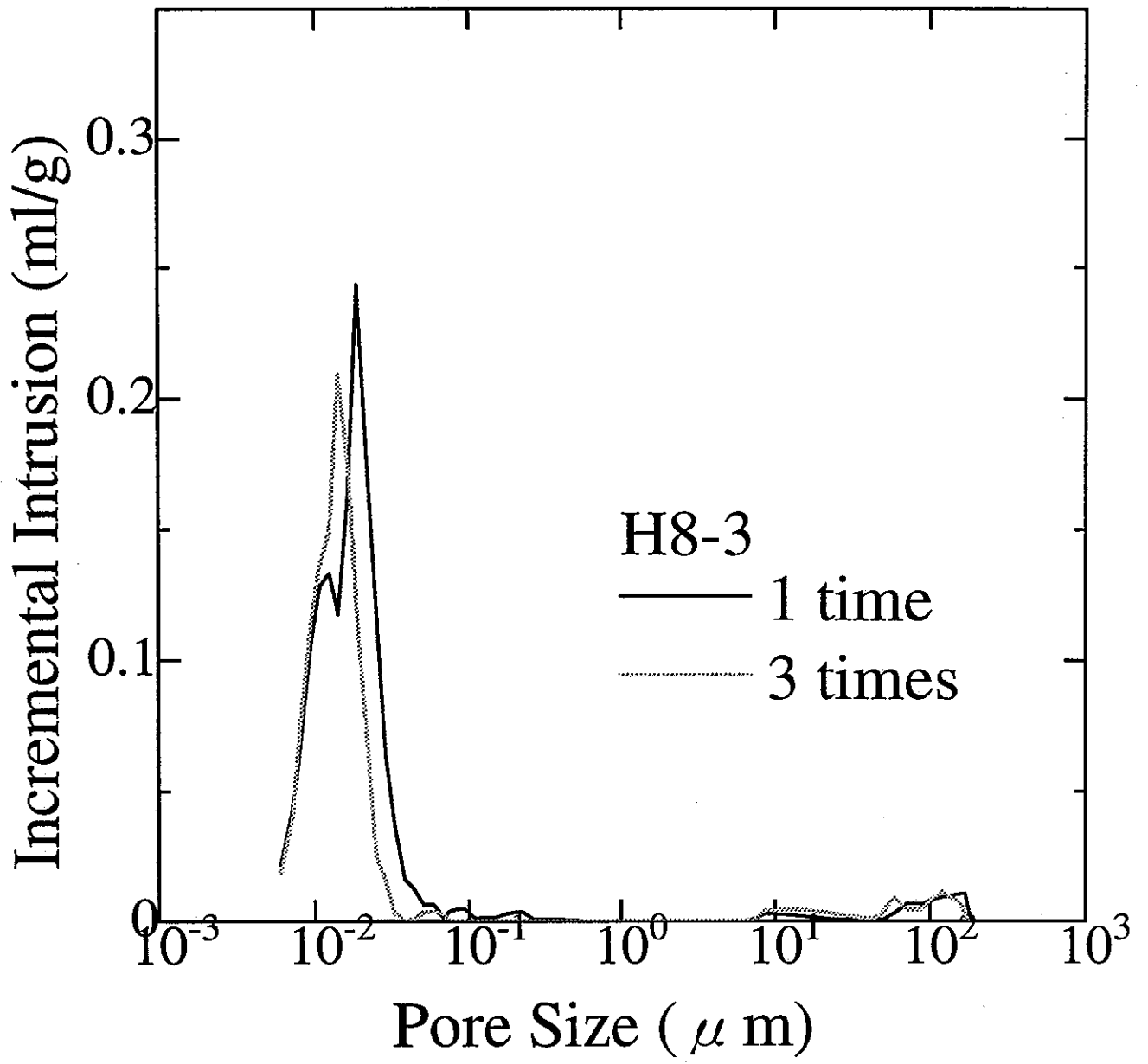


图 3.4.5

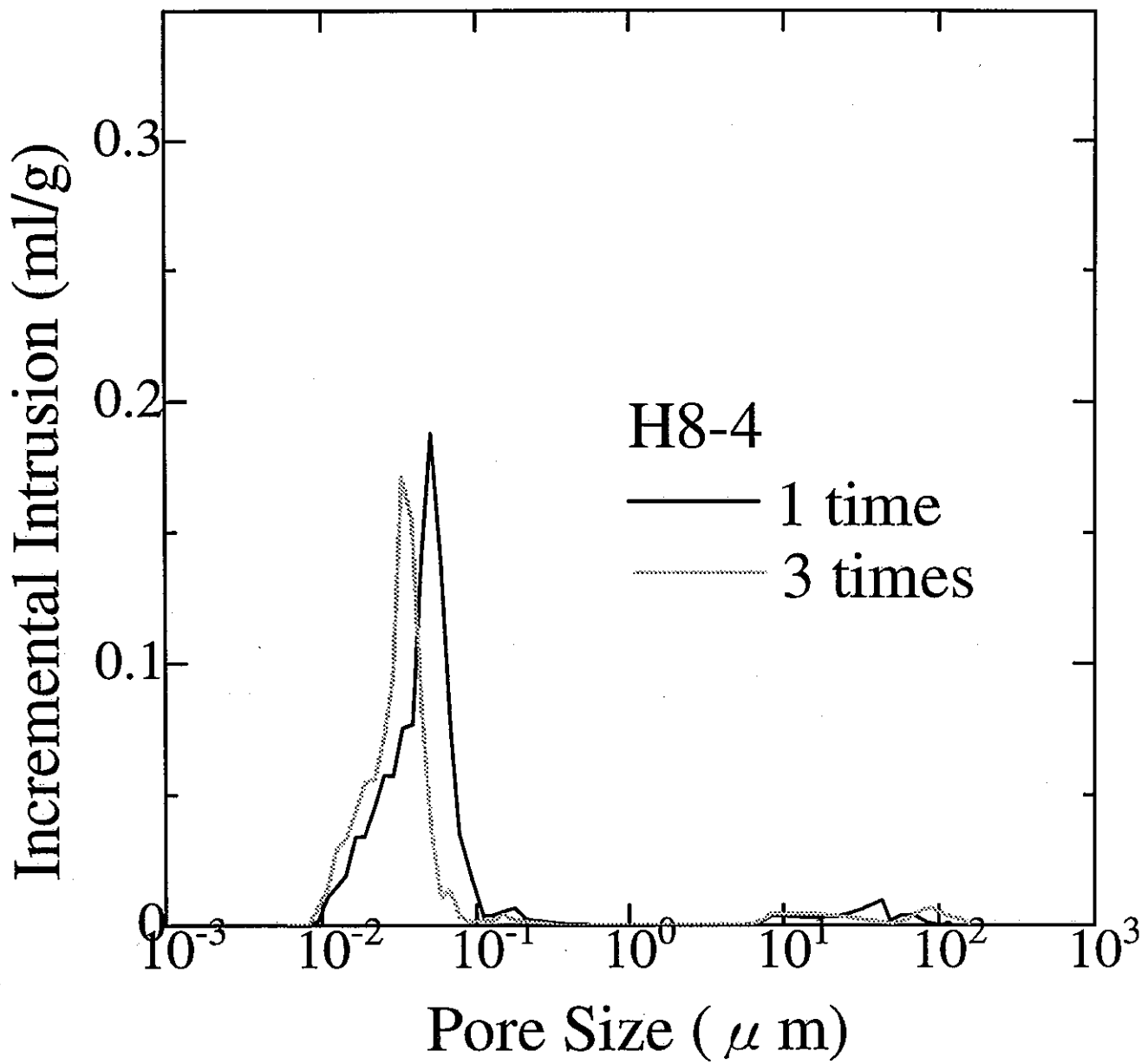


图 3.4.6

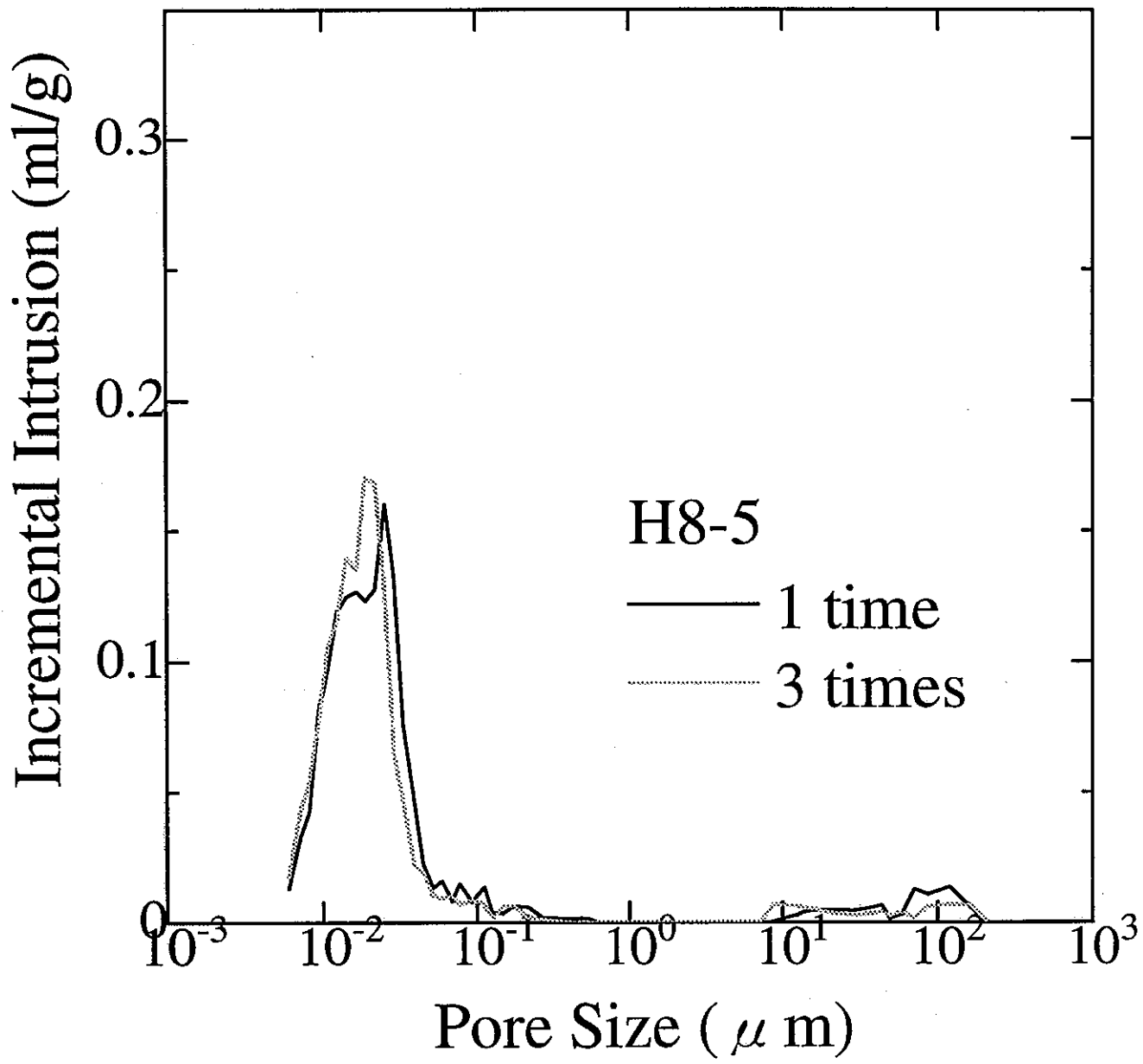


图.3.4.7

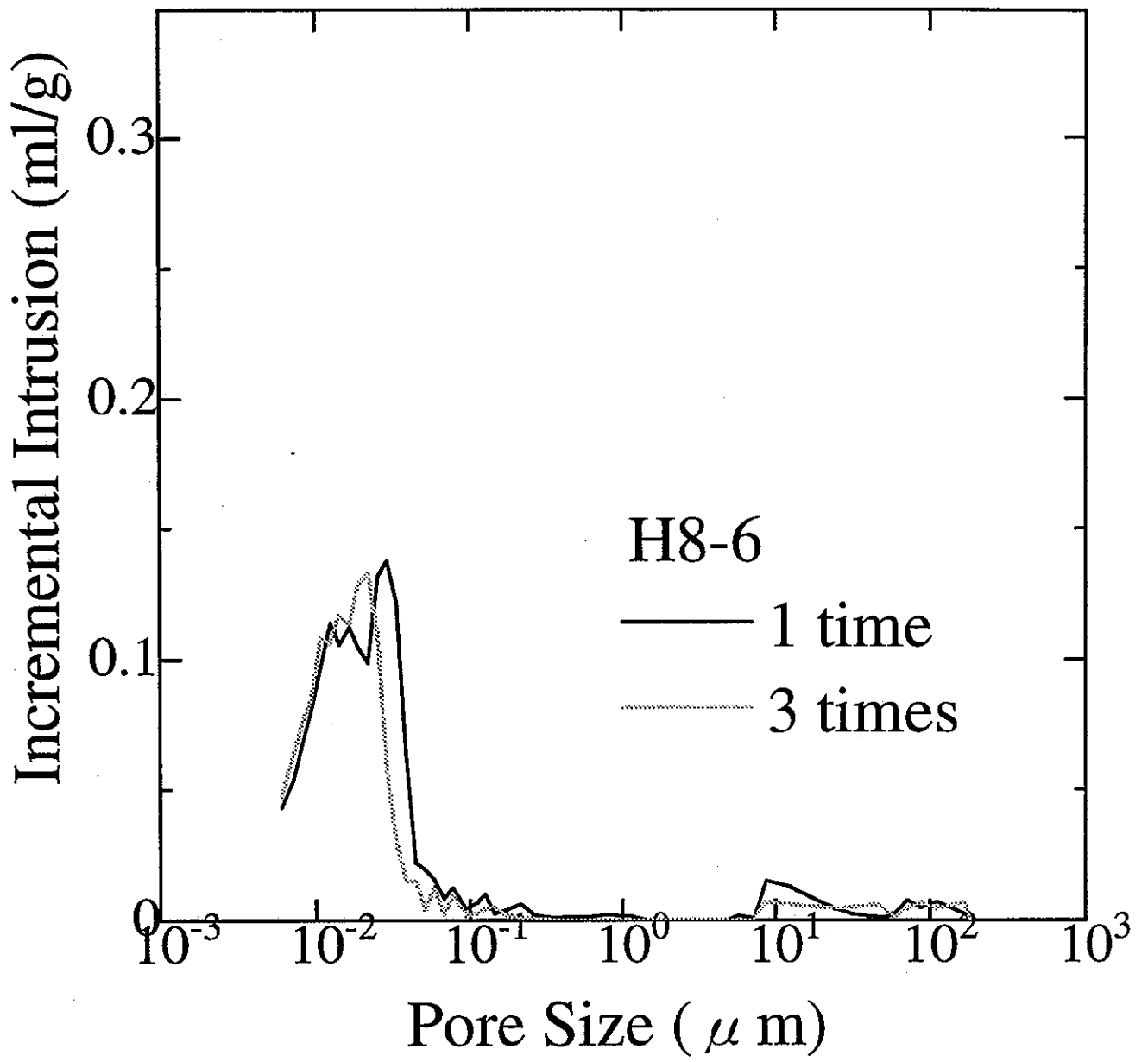


图 3.4.8

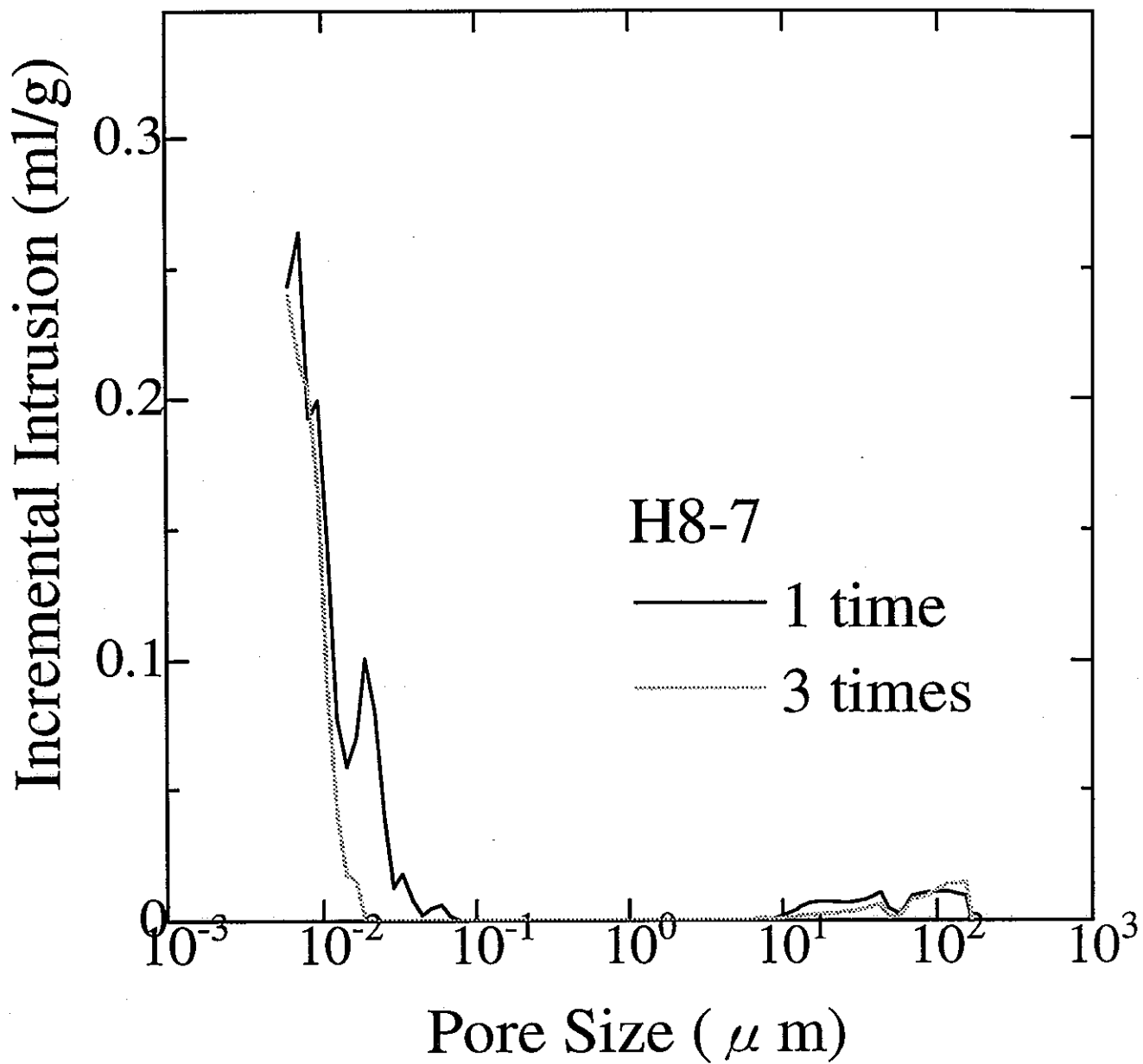


图3.4.9

3. 5 焼結挙動

- ・使用装置：モトヤマ SUPER-BURN SH1415C
- ・ペレット：1) 顆粒粉末約2gを $\phi 1.4\text{cm}$ の金型に入れ 500kgf/cm^2 で一軸加圧後 1000kgf/cm^2 でCIPしたペレット（通常の成形圧）。
2) 3.3節で高圧成形(3800kgf/cm^2)したペレット。
- ・焼成条件：1) のペレット；昇温速度 5°C/min , 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C 各1時間。及び 1500°C 7時間。
2) のペレット；昇温速度 5°C/min , 1600°C , 1時間。
以前の予備実験で 1600°C で焼成したところ、耐熱レンガと反応して溶融してしまったため、今回は予めジルコニアの焼結体ペレットを作製しておき焼成用の台として使用した。
- ・密度測定：アルキメデス法。CeO₂の理論密度7.3。

結果を表3.5.1-3および図3.5.1-2に示す。焼結特性は第四グループ(H8-7)が最も良く、第三グループ(H8-5, 6), 第一グループ(H8-1, 2, 3)と続き、第二グループ(H8-4)が最も良くなかった。H8-7はペレットの収縮率が他の試料と比較して肉眼でも差がはっきり解るほど大きかった。但し、密度が同程度であっても、H8-7の方が直径方向の収縮が大きく、H8-7のペレットかあるいはその他のペレットが焼結収縮に異方性を持つ可能性がある。

通常の成形圧で成形した試料の相対密度(R. D.)は焼成温度の上昇とともに直線的に増加したが、 1600°C という高温であっても最も良い焼結性を示したH8-7でさえR. D.は90%そこそこであった。焼成時間を1時間から7時間にするにより焼成温度を 100°C 上昇させるのとほぼ同等の相対密度が得られた。

高圧成形したペレットでは、通常の成形圧のものよりかなり高い相対密度が得られた。特にH8-1, 2, 3, 4, 5で10%前後到達密度が向上した。

表3.5.1 焼成温度を変えた場合の相対密度。焼結時間1時間。

焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	相対密度 (R. D. %)						
	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4	H8-5	H8-6	H8-7
1200	-	65.9	68.6	56.9	74.2	72.5	79.8
1300	70.2	65.6	70.0	59.6	75.3	75.5	80.3
1400	71.8	70.3	73.1	64.1	77.4	79.5	83.1
1500	74.1	73.3	75.6	68.3	80.7	83.0	86.8
1600	76.5	76.7	77.6	72.2	83.0	84.8	90.9

表3. 5. 2 焼成時間を変えた場合の相対密度. 焼成温度1500°C.

焼成時間 (時間)	相対密度 (%)						
	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4	H8-5	H8-6	H8-7
1	74.1	73.3	75.6	68.3	80.7	83.0	86.8
7	77.1	77.8	80.2	72.2	82.3	85.8	90.0

表3. 5. 3 高圧成形したペレットを焼結した場合の相対密度.
焼成温度1600°C, 焼成時間1時間.

相対密度 (%)							
H8-1	H8-2	H8-3	H8-4	H8-5	H8-6	H8-7	
88.8	86.0	89.5	83.1	93.2	85.2	93.7	

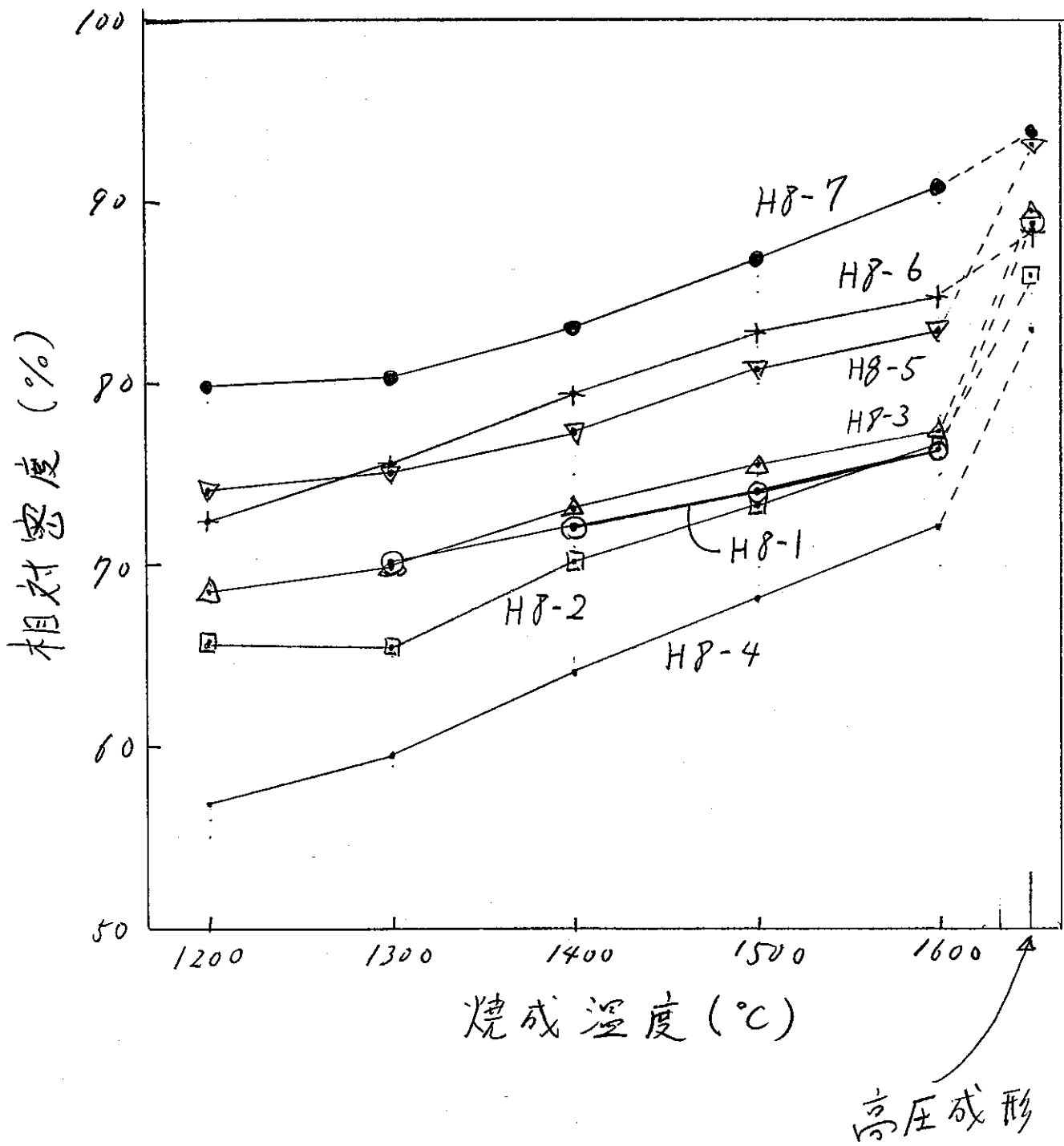


图 3.5.1

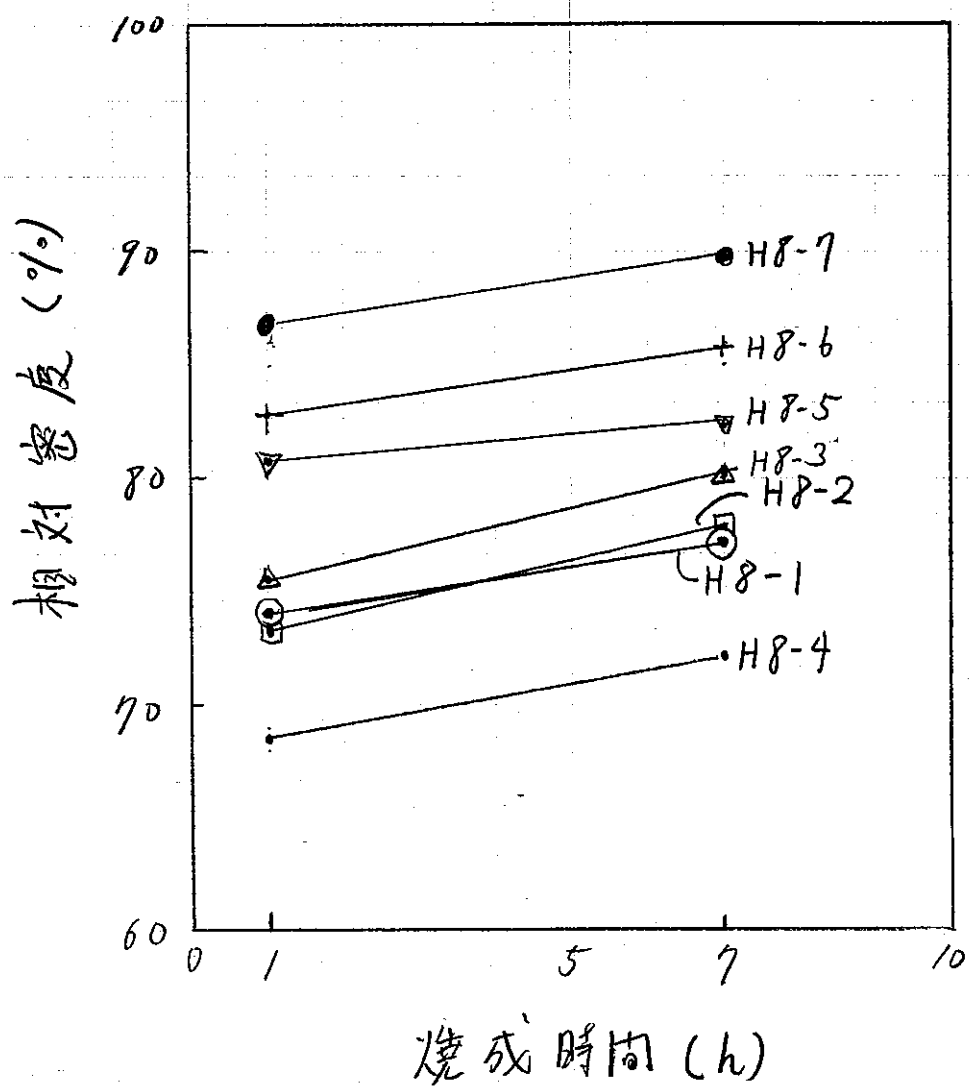


图 3.5.2

3. 6 焼結体内部の微構造観察

- ・使用装置：JEOL 日本電子 JSM-5310LV 走査顕微鏡
- ・試料： 1300°C 1 時間焼成，および1600°C 1 時間焼成の試料の破断面。
高圧成形-1600°C 1 時間焼成試料の破断面。
- ・観察条件：1300°C 焼結の試料については1000, 3500, 10000 倍の各倍率で観察。
1600°C 焼結の試料については1000, 3500 倍で観察。
高圧成形-焼成試料については1000, 3500 倍で観察。

結果を図3. 6. 1-21に示す。

・1300°C 焼結

- 第一グループ：顆粒内の気泡に起因すると見られる1-2 μm 程度の大きな気孔がかなり観察される。粒子径はH8-1, 2が1 μm 弱。H8-3が1 μm 程度。粒子間ネック部の形成が進んでいるが，かなり空隙がある。
- 第二グループ(H8-4)：直径数ミクロンに達するような気孔（気泡と言うべきか）がかなり観察される。粒子径1 μm 弱。
- 第三グループ：H8-5には裂け目のような形をした空隙が観察される。H8-6には顆粒内の気泡に起因する，サッカーボールを内側から見たような気孔が多数観察される。H8-5の方は粒成長の進んでいる部分と未成長の部分がある。H8-6の方が均一に成長が進んでいる。このグループは第一，二グループと比べて緻密。
- 第四グループ(H8-7)：大きな気孔は見られず，粒子間ネックの形成が進み，かなり粒成長している部分が見られる。

・1600°C 焼結

- 第一グループ：気孔の周りの粒子の数も減り，かなり焼結が進んでいるが，まだ気泡に起因すると思われる巨大気孔（数 μm から十数 μm ）が見られる。粒径は2から5 μm 程度。このような構造を持つ焼結体の密度をさらに上げることはかなり困難。
- 第二グループ(H8-4)：かなり空隙が多く，組織は発達していない。極端に密度が低いと思われる部分も観察される。開気孔率が7試料中最も高い。
- 第三グループ：かなり組織が発達し，まだ巨大な気泡状の気孔は存在するものの，気孔の周りの配位数は減ってきている。
- 第四グループ：かなり焼結が進み，殆どの気孔は孤立してきている模様。開気孔は殆ど無し。

・高圧成形-焼結

H8-4を除いてかなり焼結が進んでおり，特にH8-3の気孔は殆ど配位数の少ない粒間ポアか球状の粒内ポアになっている。H8-4は成形体密度は高かったものの，やはり焼結性は劣っている。しかし，極端に空隙の多い部分は見られなくなった。

3.5節及び3.6節の結果より、H8-1から6の試料がH8-7に比較して焼結性が悪い理由は、顆粒内に存在した加熱分解時の泡に起因すると思われる大型の空隙が加圧成形によっても除去されず、焼結を阻害しているためだと考えられる。高圧成形では、それら大型の空隙がかなり潰されるため焼結性の大幅な改善が見られた。

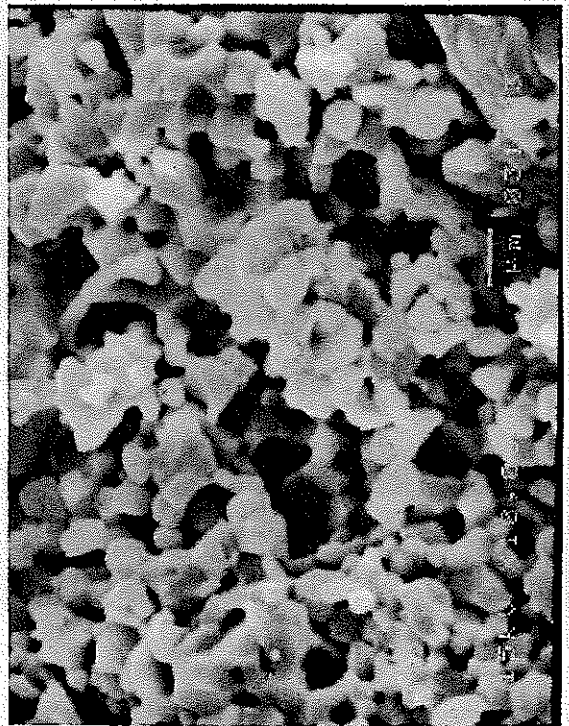
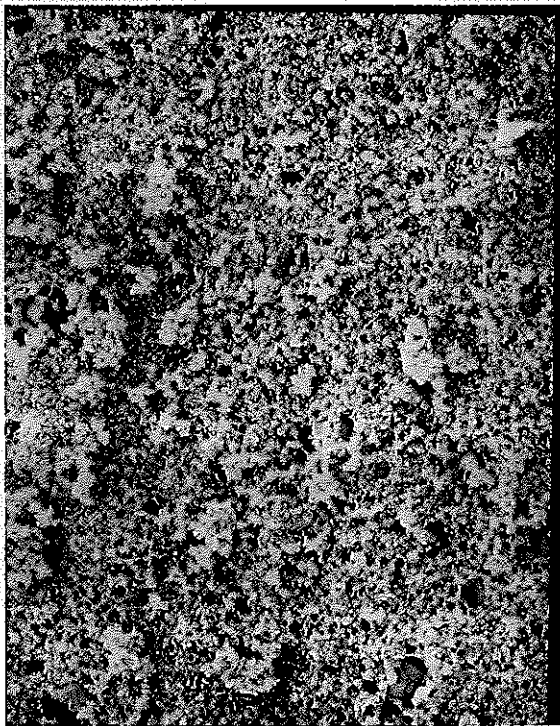
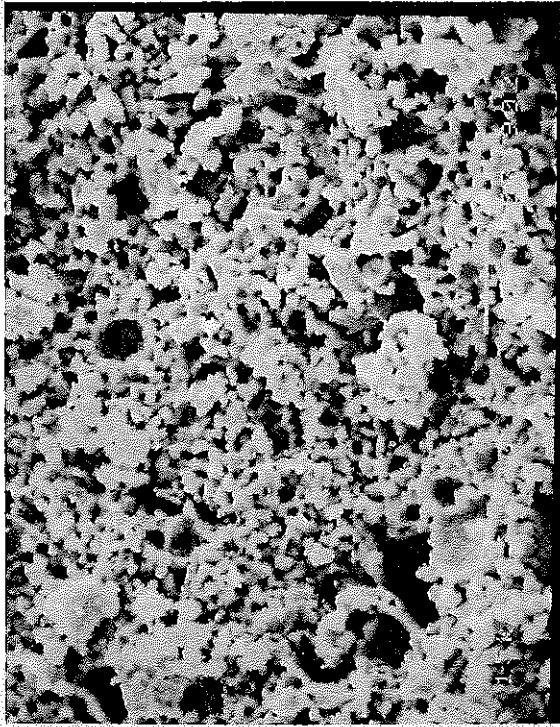


図3. 6. 1 試料H8-1 1300°C1時間焼成

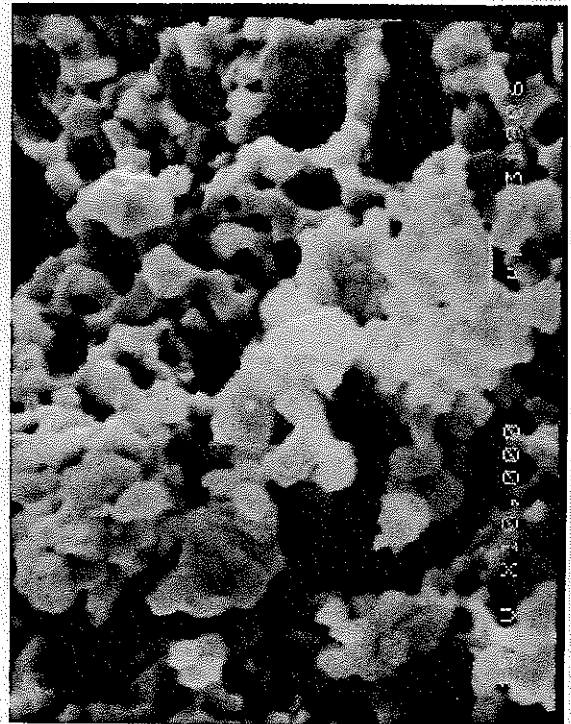
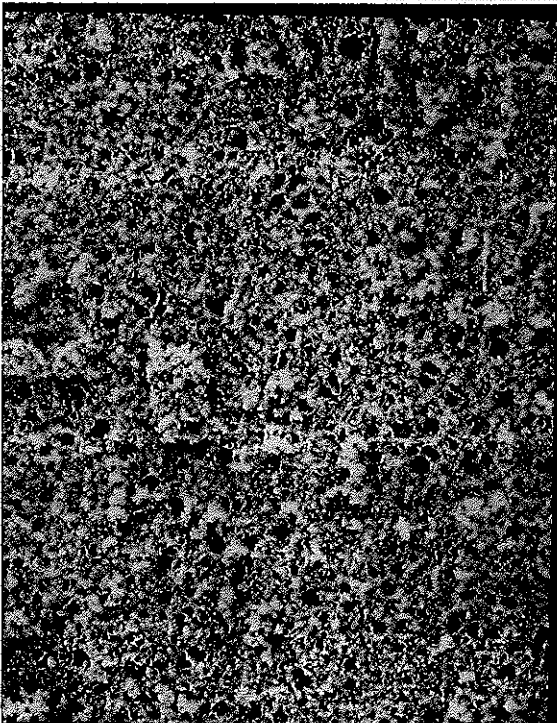
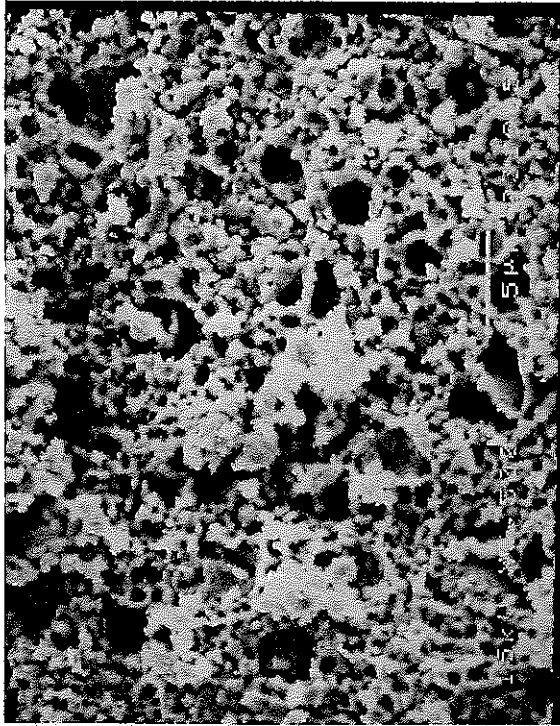


図3. 6. 2 試料H8-2 1300°C1時間焼成

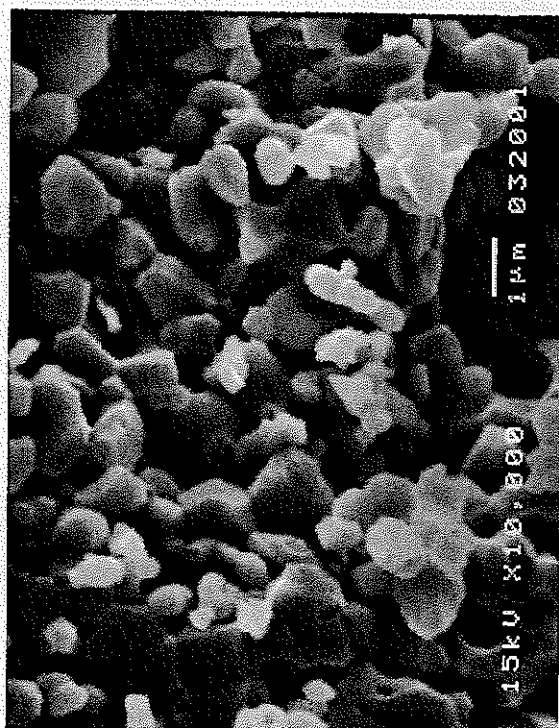
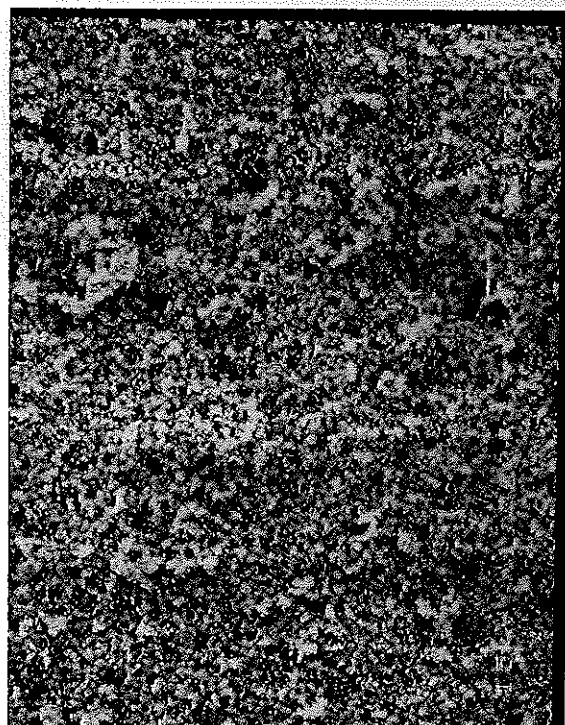
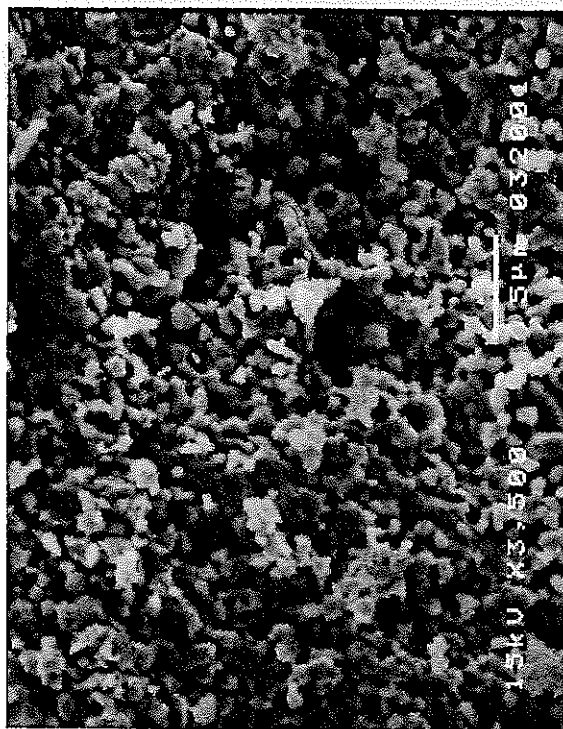


図3. 6. 3 試料H8-3 1300°C1時間焼成

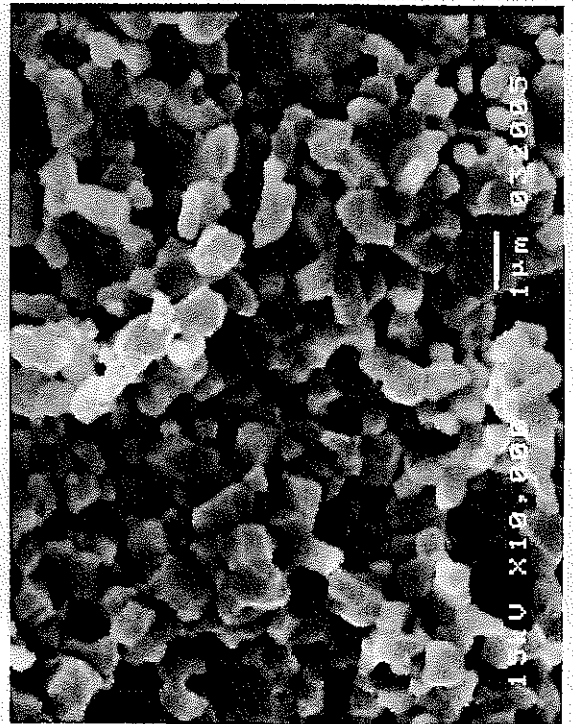
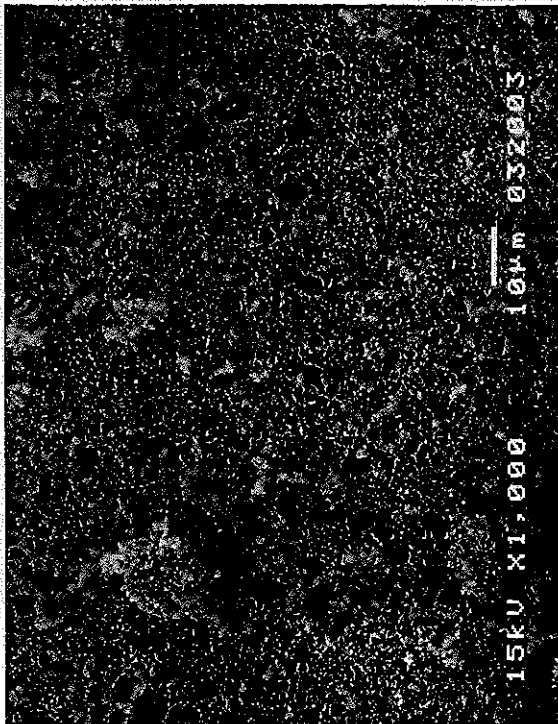
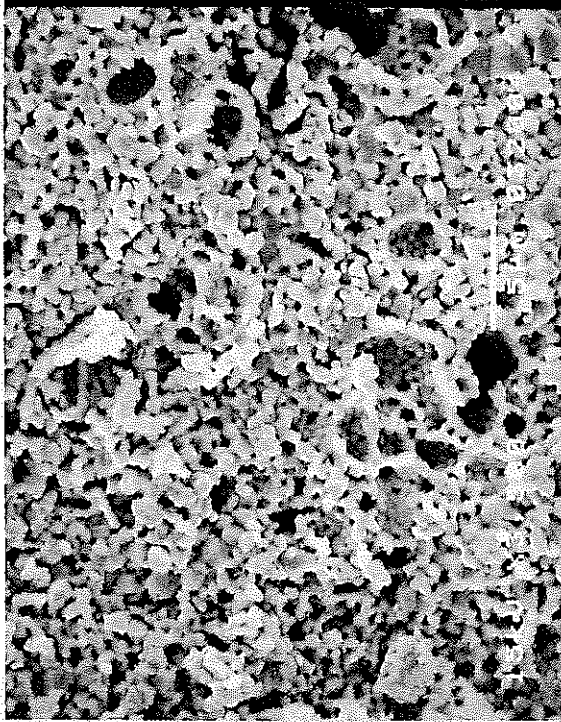


図3. 6. 4 試料H8-4 1300°C1時間焼成

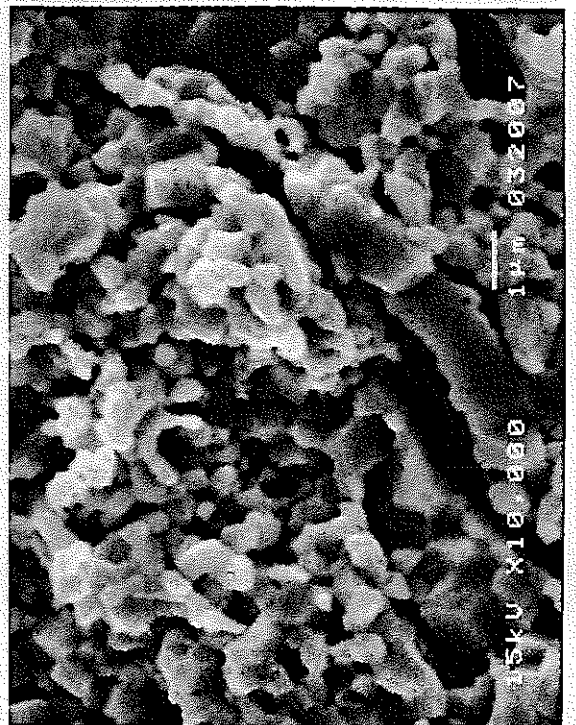
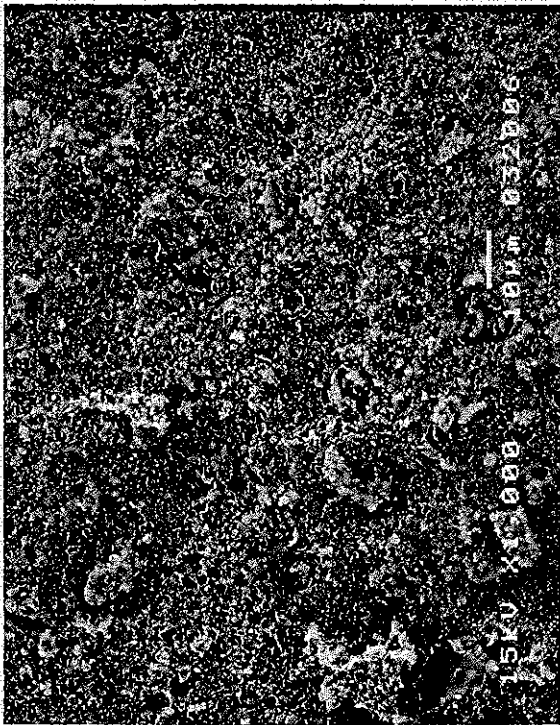
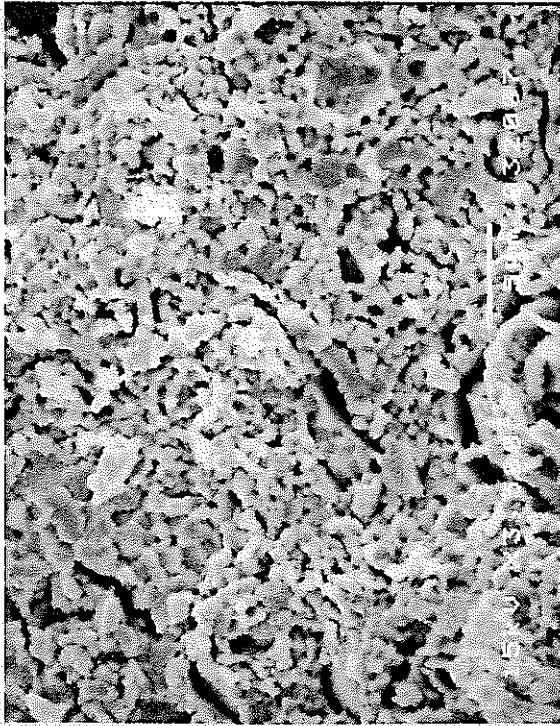


図3. 6. 5 試料H8-5 1300°C1時間焼成

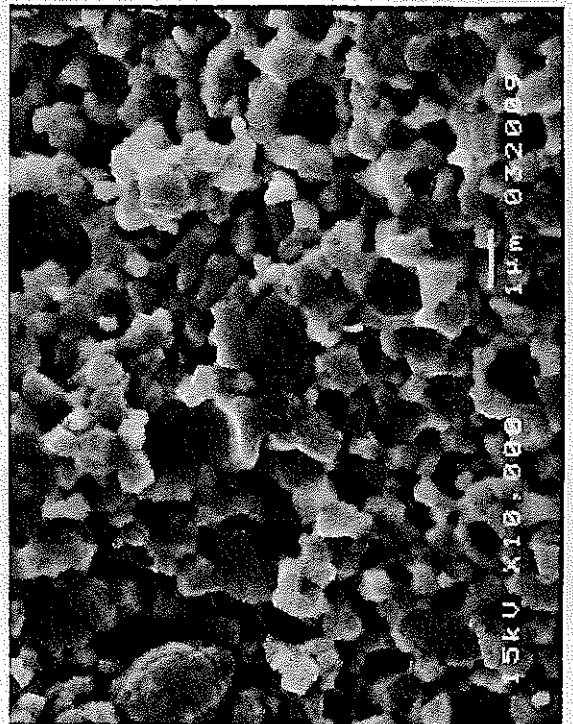
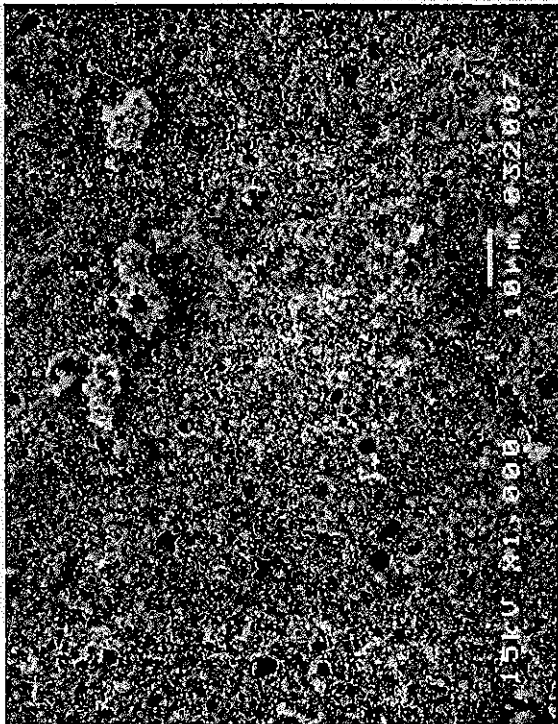
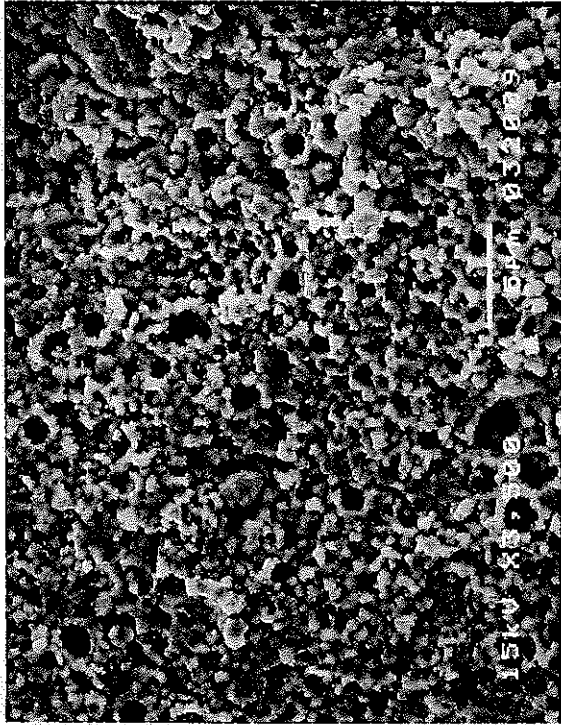


图 3. 6. 6 試料H8-6 1300°C1時間焼成

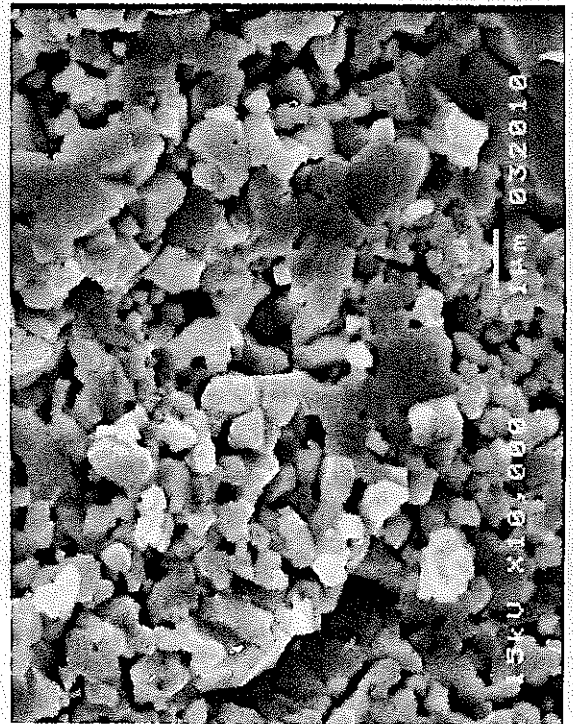
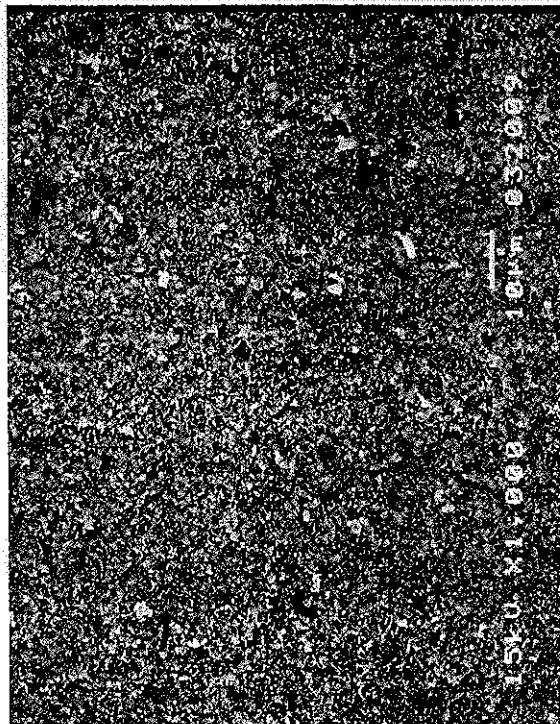
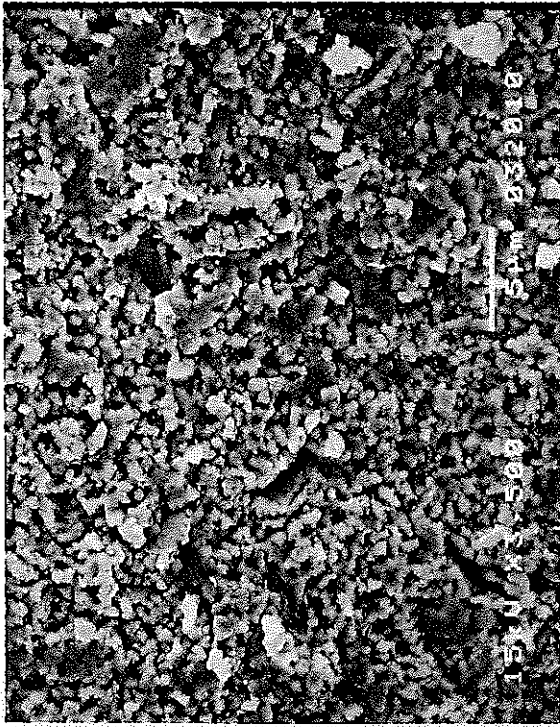


図3. 6. 7 試料H8-7 1300°C1時間焼成

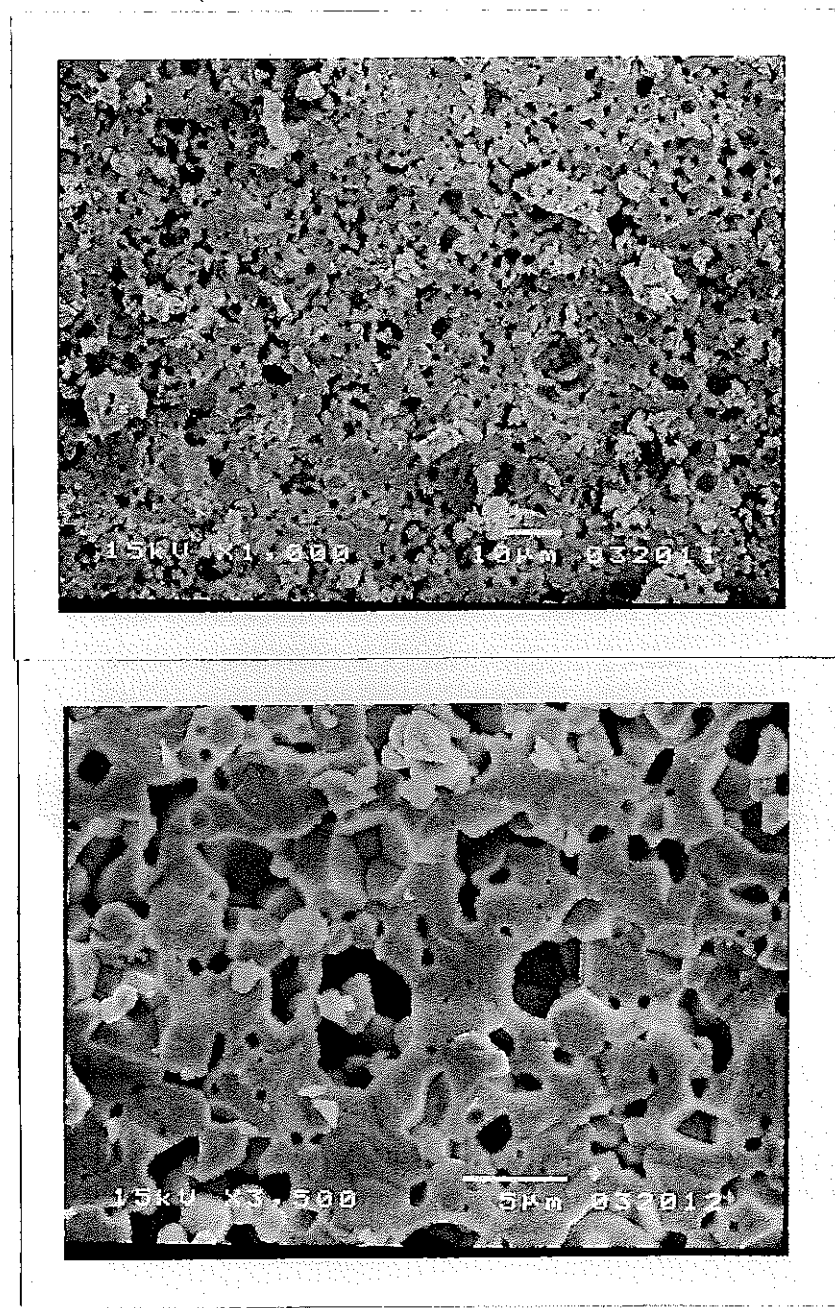


図3. 6. 8 試料H8-1 1600°C1時間焼成

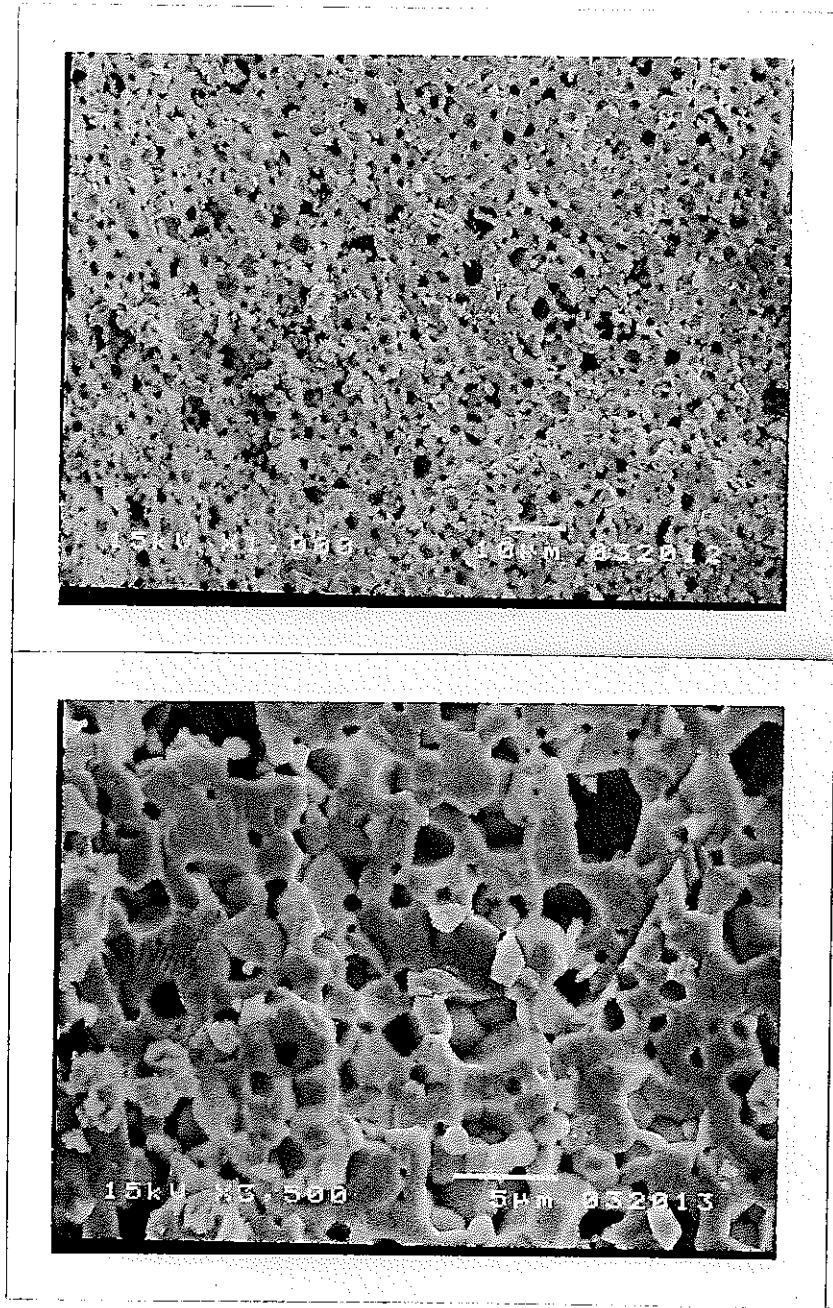


図3. 6. 9 試料H8-2 1600°C1時間焼成

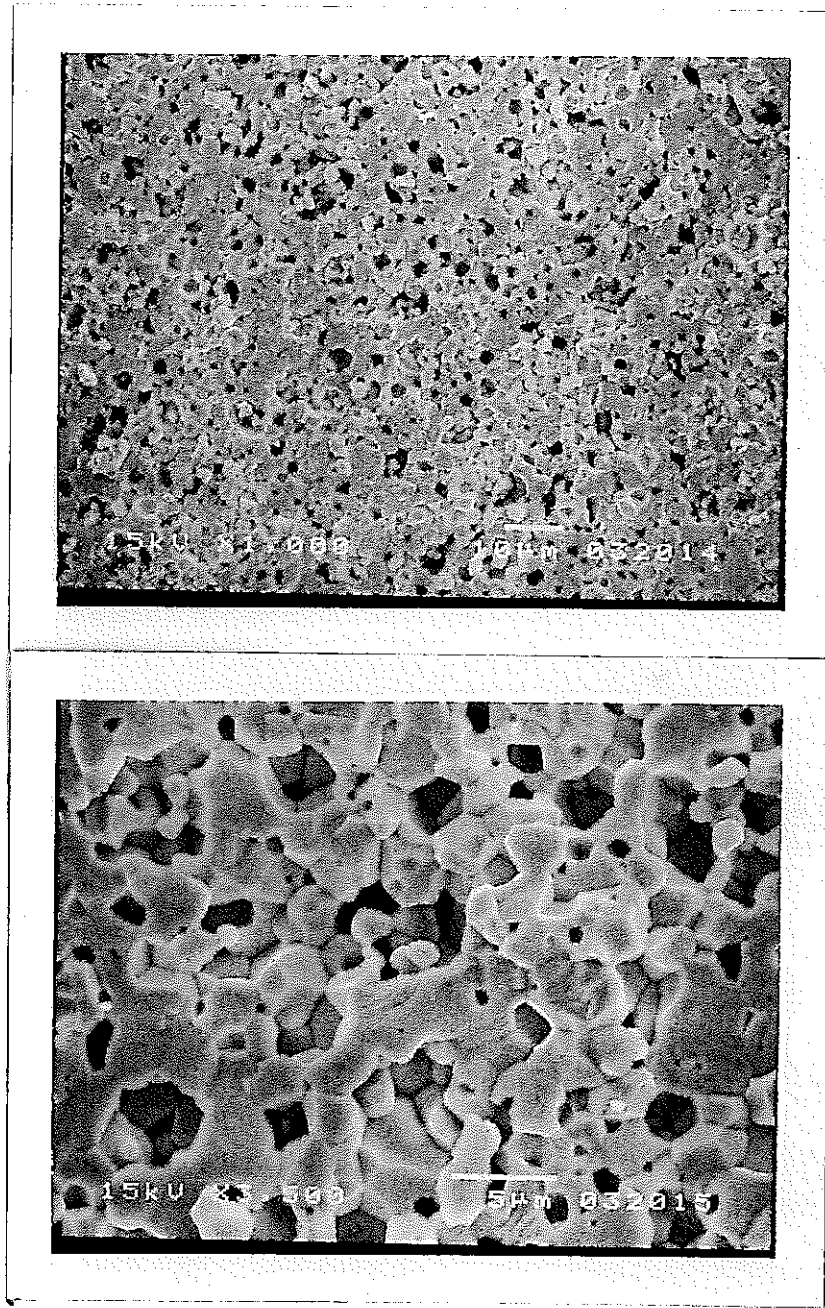


図3. 6. 10 試料H8-3 1600°C1時間焼成

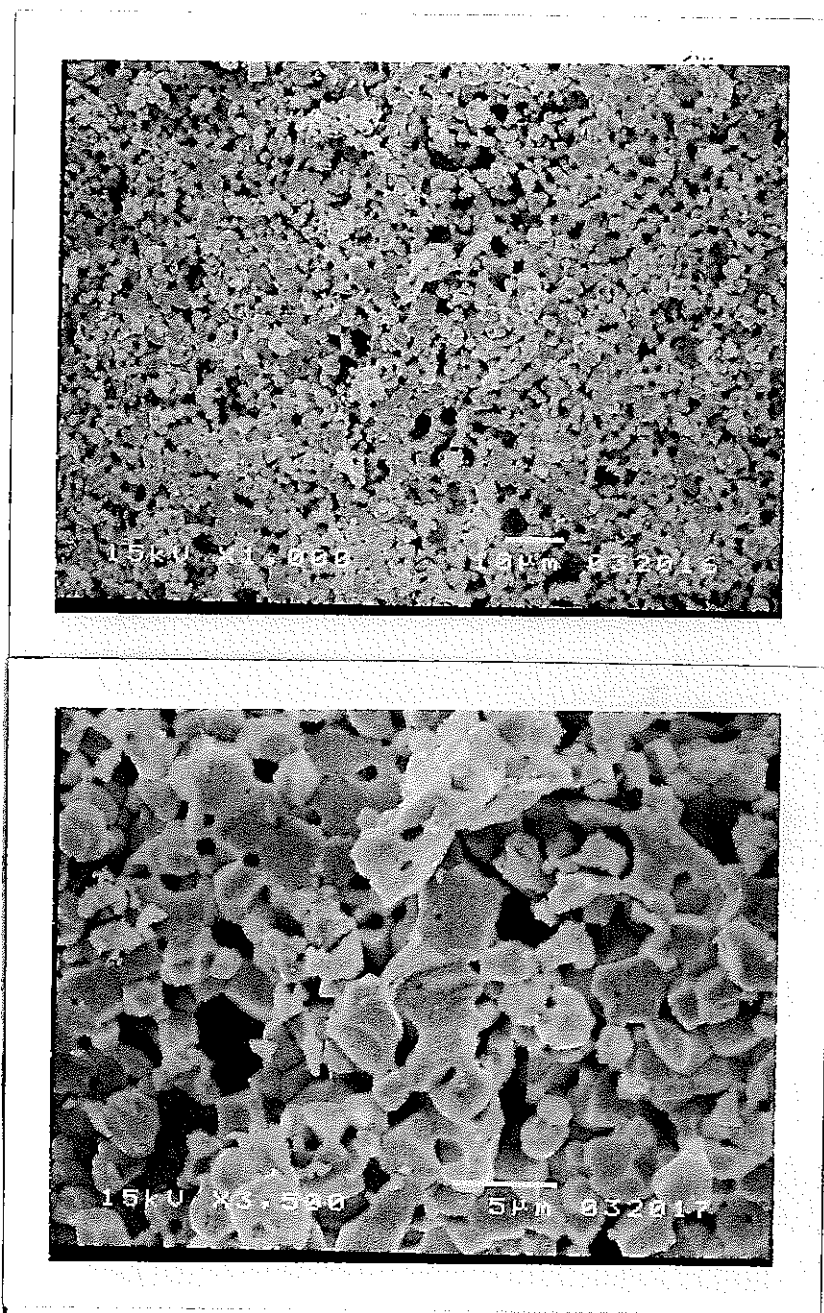


圖3. 6. 11 試料H8-4 1600°C1時間焼成

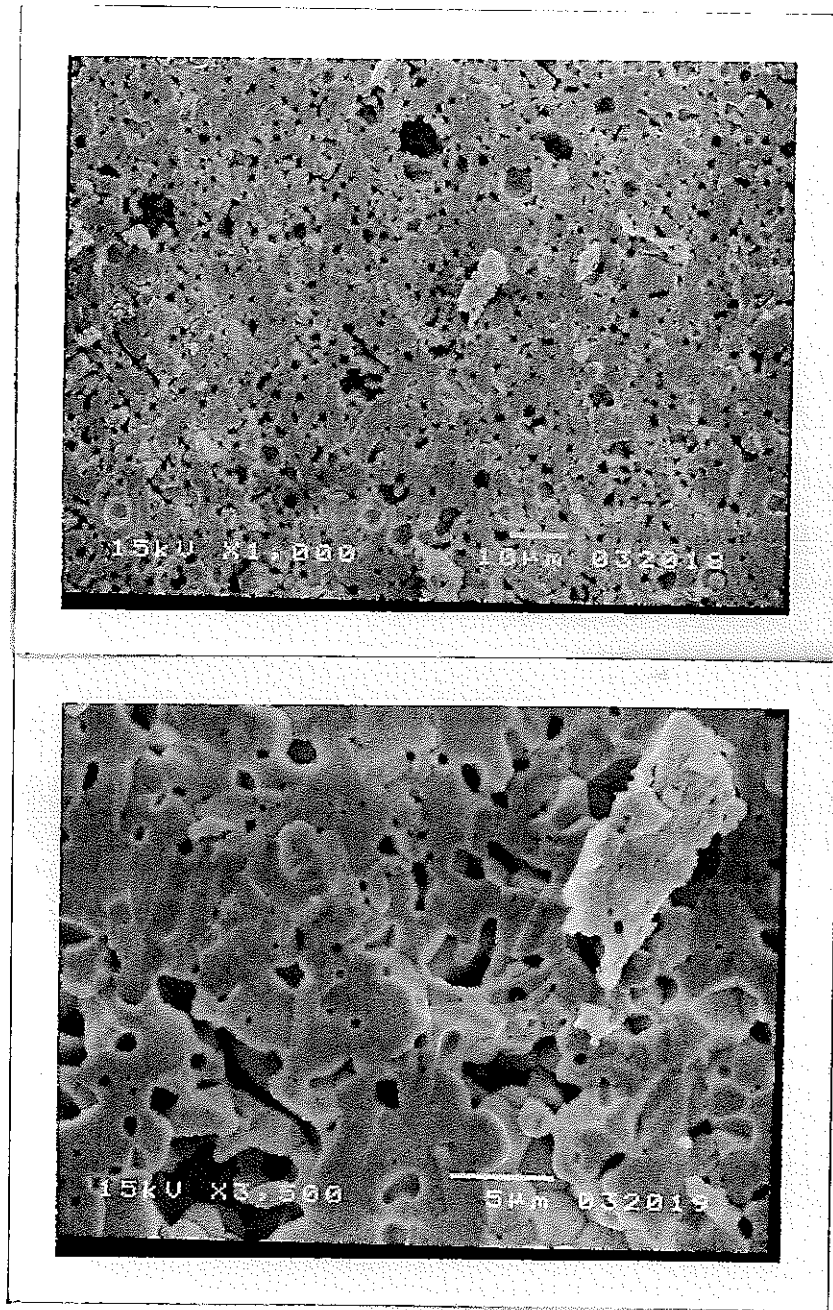


図3. 6. 12 試料H8-5 1600°C1時間焼成

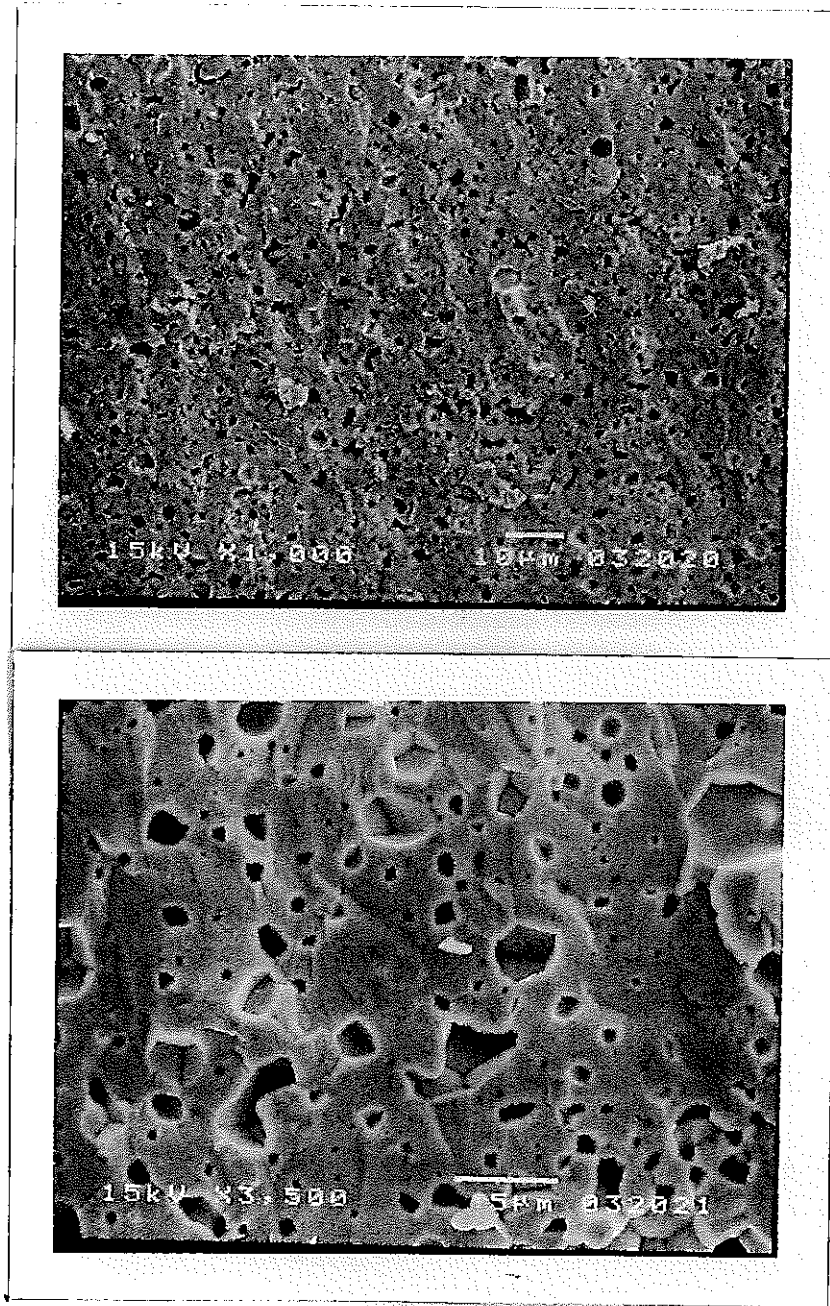


图3. 6. 13 材料H8-6 1600°C1時間焼成

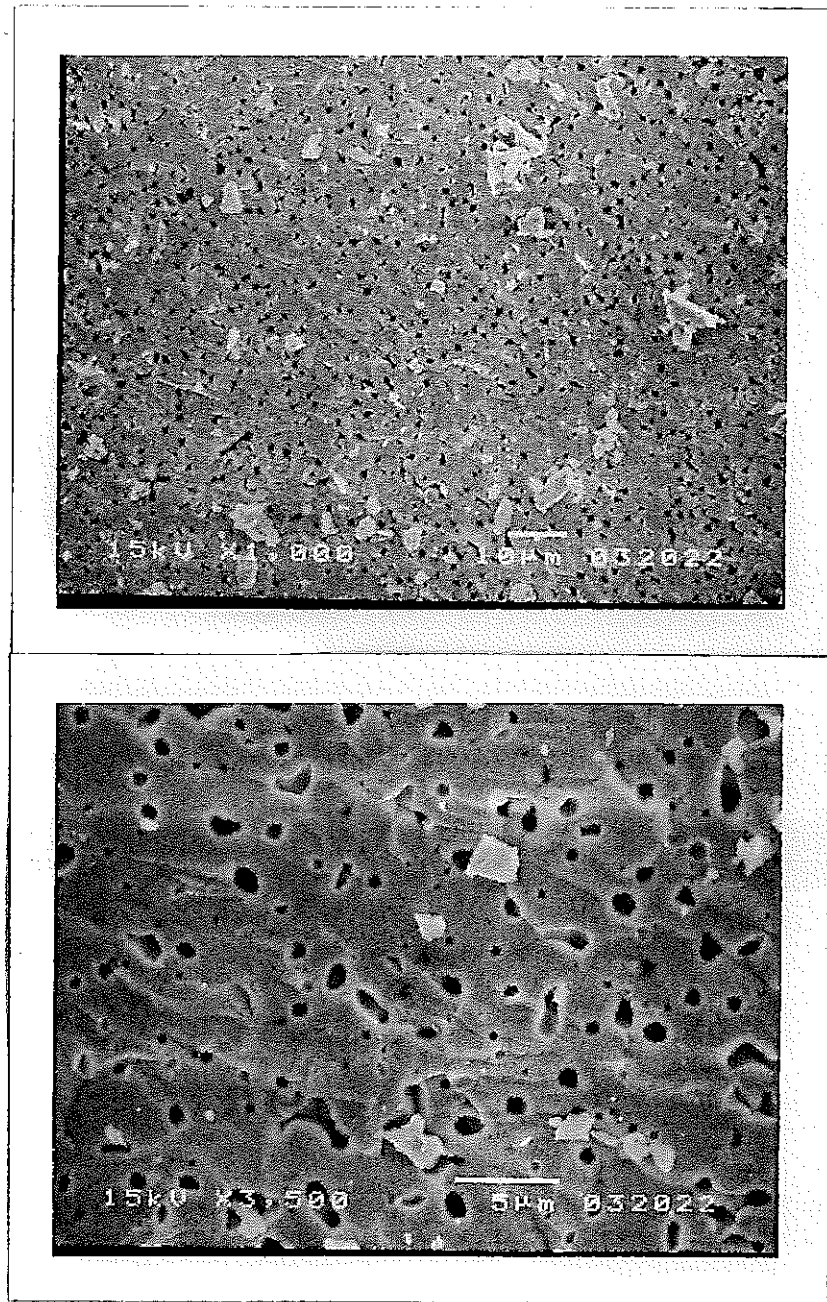


図3. 6. 14 試料H8-7 1600°C1時間焼成

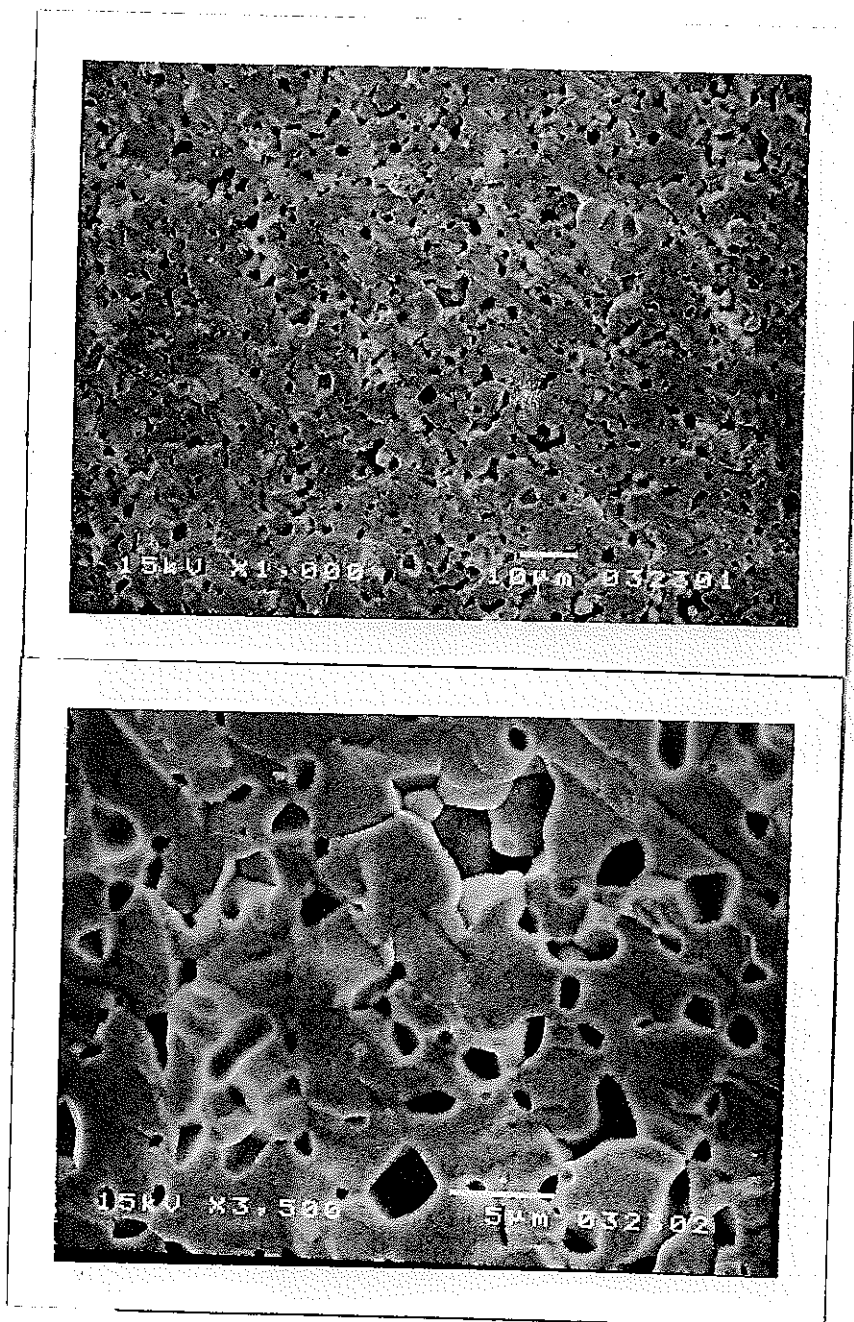


图3. 6. 15 高压成形-烧成H8-1 1600°C 1時間烧成

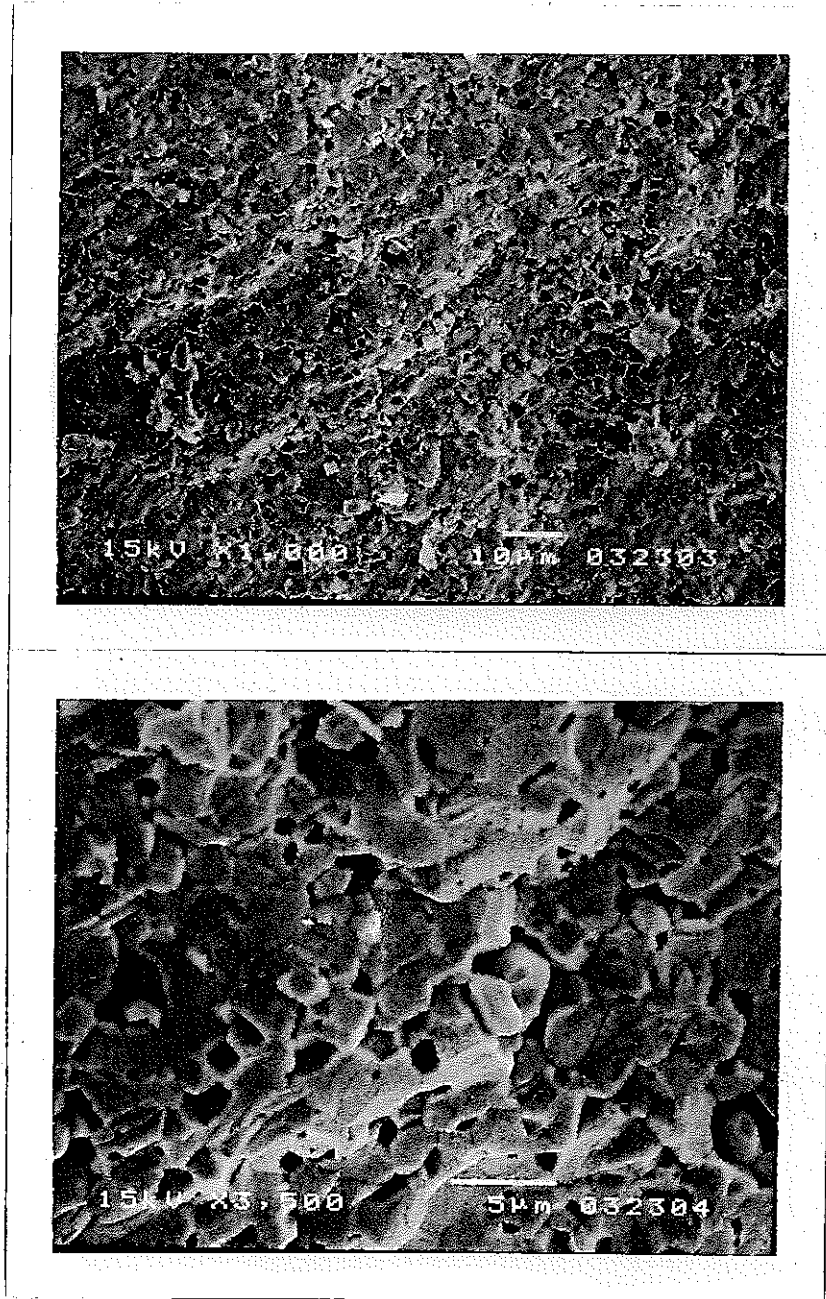


图3. 6. 16 高压成形-烧成H8-2 1600°C 1時間烧成

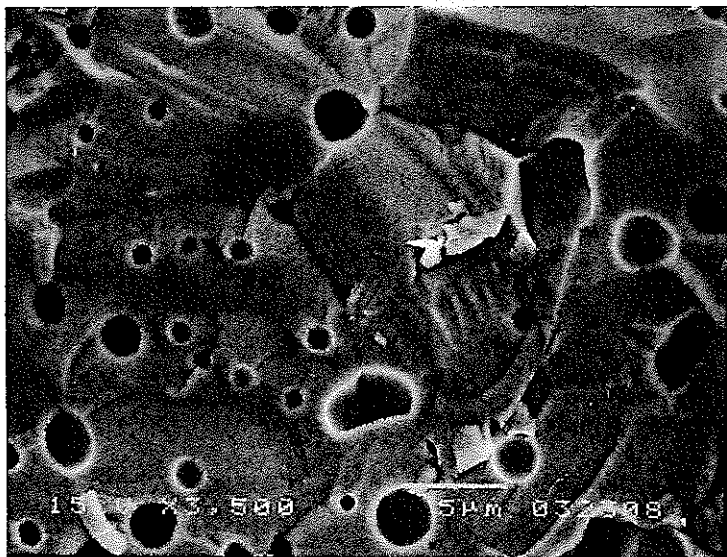
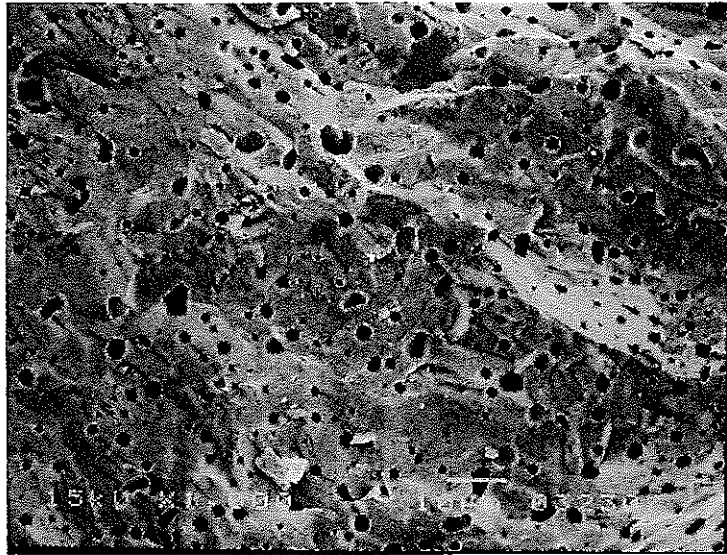


图3. 6. 17 高压成形-烧成H8-3 1600°C 1時間烧成

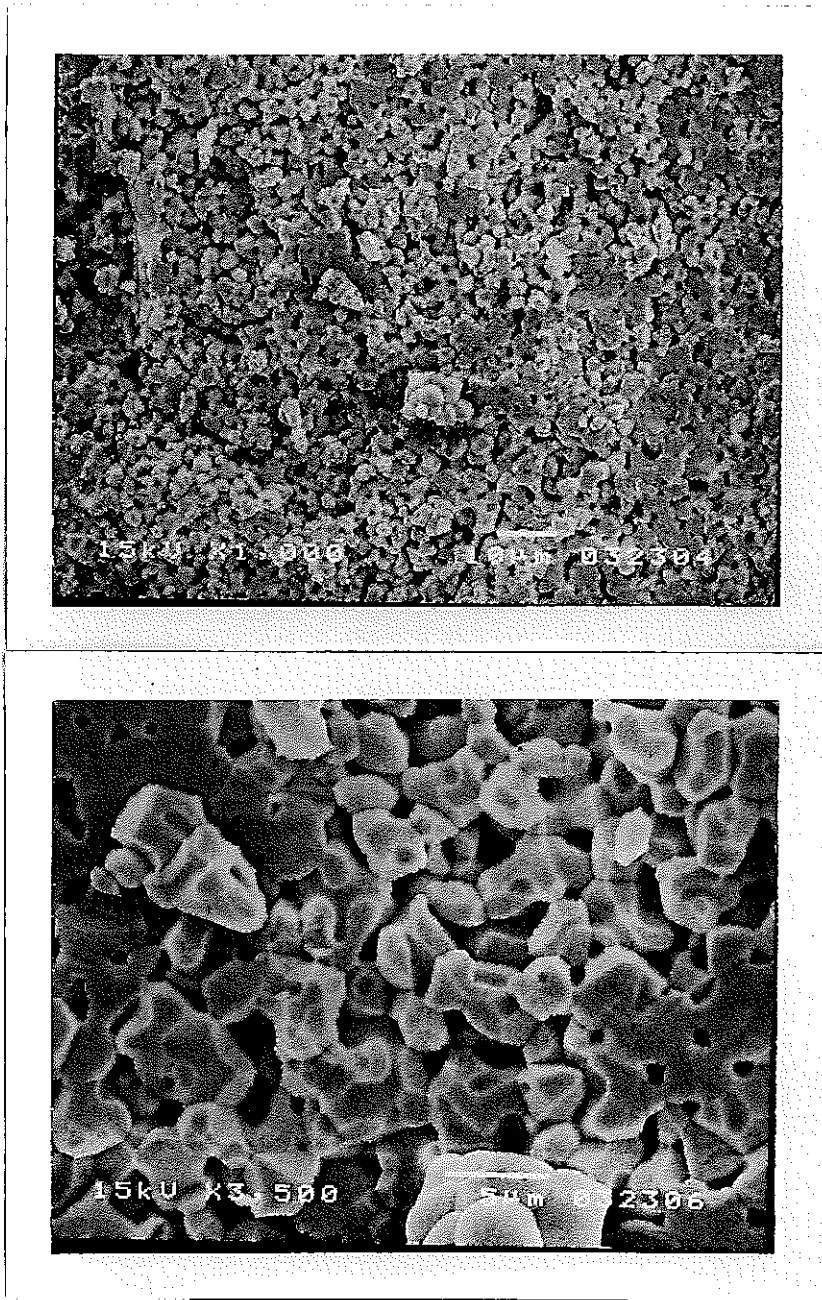


图3. 6. 18 高压成形-烧成H8-4 1600°C 1時間烧成

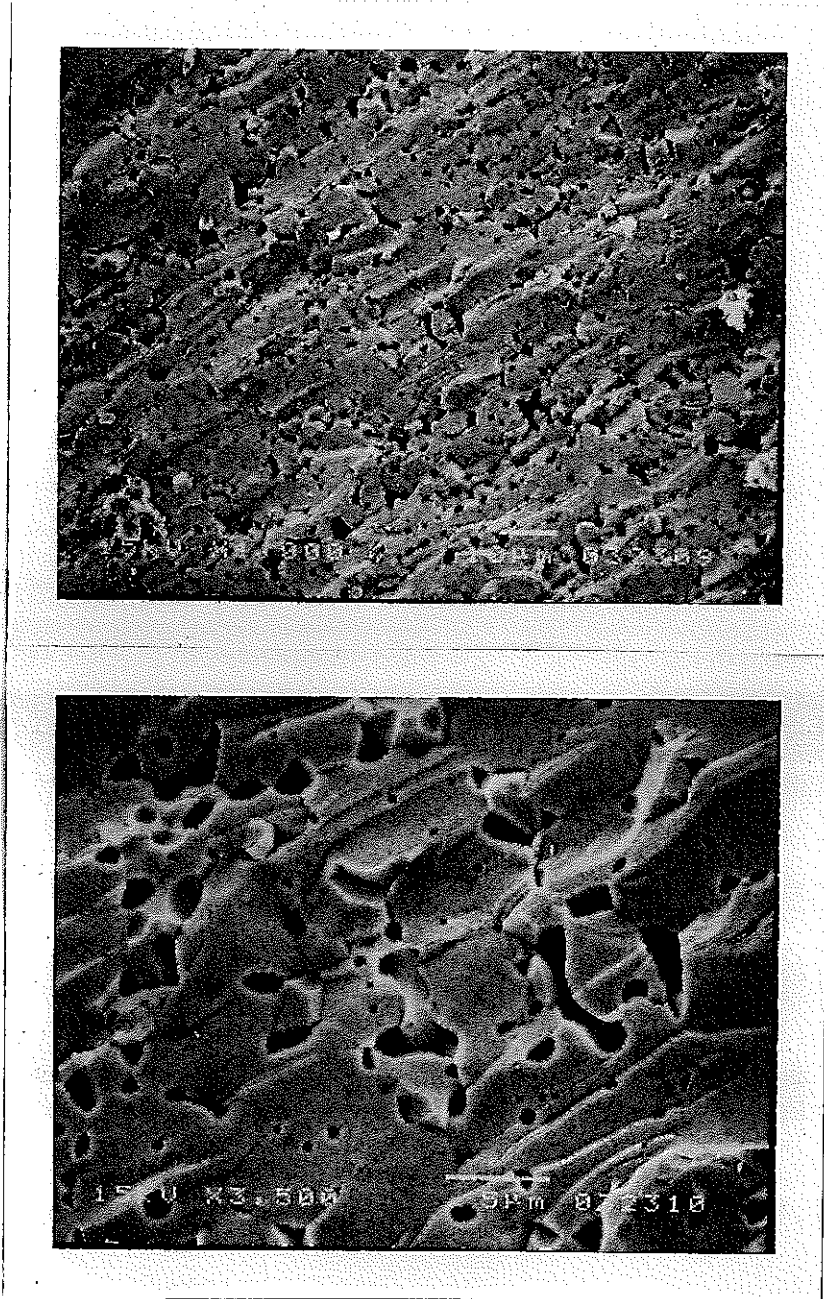


图 3.6.19 高压成形-烧成 H8-5 1600°C 1 时间烧成

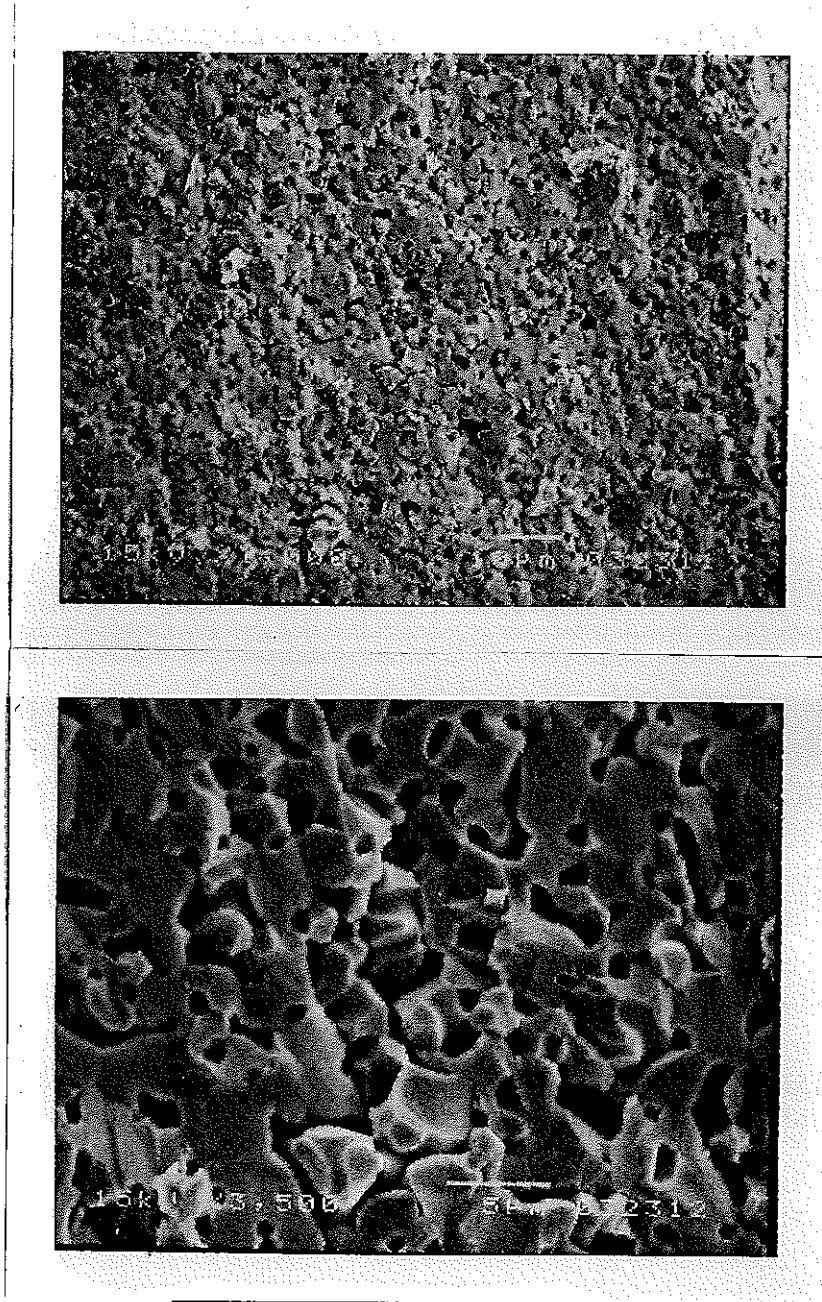


图3. 6. 20 高压成形-烧成H8-6 1600°C 1時間烧成

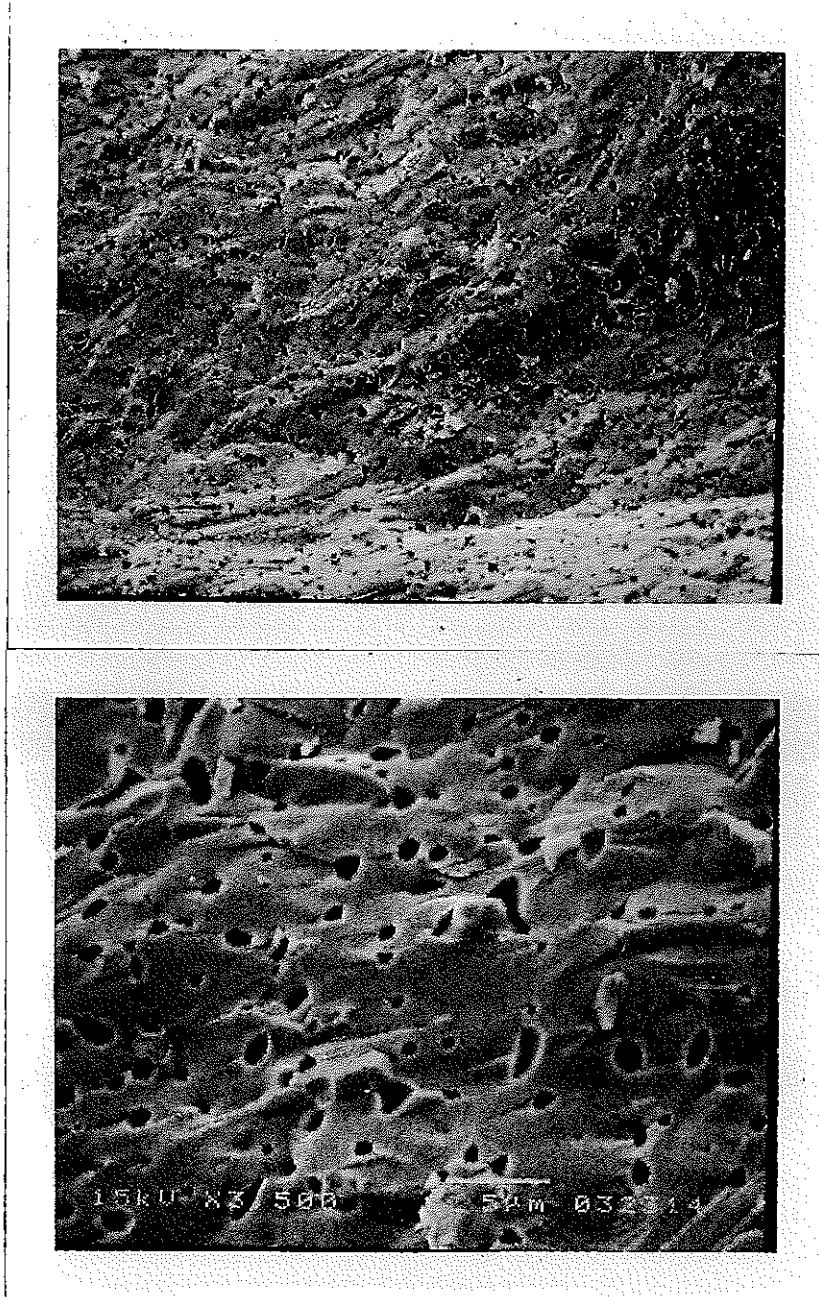


图3. 6. 21 高压成形-烧成H8-7 1600°C 1時間烧成