

区 分 变 更  
12年8月/日

社内資料

## 粉末特性評価試験 - その1

1992年3月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

## 粉末特性評価試験－その1

筆者氏名 大代 操\*，高橋 邦明\*  
宇野 弘樹\*\*，河野 秀作\*  
上村勝一郎\*，長井修一朗\*\*\*

### 要旨

燃料製造R & Dの課題の1つである、原料粉末特性と燃料ペレット特性との関係を得るために粒子密度、比表面積、粒径・粒度分布測定装置を新しく設置した。試験装置の測定精度、データの信頼性・再現性等の確認や測定条件の最適化を図るため、標準物質を用い上記の装置のコールド試験を実施した。

その結果、粒子密度測定において表面に凹凸が見られない試料の場合、公称値（液浸法による）との誤差は約4%以下であり、表面形状が複雑な場合は約16%であった。測定条件については、ガス圧力を $0.35\text{kg/cm}^2$ 以下にし、試料の脱ガス処理を十分に行うことが必要である。比表面積測定では、測定値が粒子表面形状に大きく依存し、BET多点法のプロット図で直線の場合は公称値との誤差が5%，曲線の場合は11%であった。測定条件についてはガス分子を試料に吸着させることにより値を求めておりので測定前の脱ガス処理を完全に行うことが必要である。また、レーザ回析理論に基づく解析評価式が粒子を球形と仮定しているため、粉末が球状の場合には公称値との誤差が5%以内であったが、球状以外でも10%以内であった。また、測定条件として、粒子が溶媒中で均一に分散していなければならないので測定試料に敵した溶媒液を使用しなければならない。なお、原料粉の様に比重が大きいものについては、蒸留水が適していると言われている。

以下の結果から、各測定装置の測定精度と最適測定条件を確認することができた。

\* 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室

\*\* 檢査開発株式会社

\*\*\* 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室（現燃料材料開発部）

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 試験方法 .....	1
2-1 試験項目 .....	1
2-2 標準試料 .....	1
2-3 使用装置 .....	2
2-4 試験方法 .....	2
3. 試験結果および考察 .....	8
3-1 SEM写真像観察結果 .....	8
3-2 密度測定結果 .....	8
3-3 比表面積測定結果 .....	13
3-4 粒度分布測定結果 .....	22
4. 結 論 .....	36

## 1. 緒 言

一般に、粉体を原材料にして製品化している広い工業分野（セメント、顔料、セラミックス等）では、目的とする機能に適合する微粒子の組成や性質、大きさや形状の設計が基本となっている。それは、製品製造過程において、原材料となる粉体特性により、製品の機能（特性）が異なってくるためである。

核燃料製造においても、燃料の粒子（粉体）特性は、特に成形・焼結に影響を及ぼす重要な因子であり、燃料ペレット特性にも大きく影響を及ぼすと言われている。

すなわち、燃料ペレットの特性を所要の仕様に収めるためには、原料の粉末特性と燃料ペレット特性との関係を定量的に把握し、粉末をコントロールすることが必要である。

このため、事業団においても、これまでに燃料ペレットを製造する際の原料粉の品質管理のために粉末特性データの蓄積が図られてきた。しかし、粉末特性と燃料ペレット特性との関係は定量的に、まだ十分把握されていない。

そこで、プルトニウム燃料開発室では、原料粉末の特性と燃料ペレット特性との関係を定量的に把握し、かつそのメカニズムを解明する研究の一環として原料粉末特性の測定技術開発を行っている。本報告書では、新しく購入した試験装置に関し、まず初めに標準物質を用いて原料粉末特性となる密度・比表面積・粒径（粒度分布）測定のコード試験を実施したので、その結果について報告する。

## 2. 試験方法

### 2-1 試験項目

本粉末特性評価試験で実施した試験項目は、SEM写真像観察、粒子密度測定、比表面積測定および粒度分布測定である。

### 2-2 標準試料

本試験に使用した標準試料は、粒径・比重・比表面積等の公称値が明確になっており、試験装置の測定範囲内にある基準粉体を使用した。密度および粒径・粒度分布測定には、日本粉体工業技術協会の基準粉体であるガラスビーズ、石松子、白色溶融アルミナNo.1、白色溶融アルミナNo.5、軽質炭酸カルシウムを使用した。

また、比表面積測定には、Community Bureau of Referenceの基準粉体であるCR

M171 ALUMINA (以下 酸化アルミニウム), CRM173 TITANIUM DIOXIDE (以下 二酸化チタン) を用いた。

なお,  $\text{PuO}_2$  及び  $\text{UO}_2$  格子定数と (それぞれ  $5,390\text{\AA}$ ,  $5,470\text{\AA}$ ) 近似しており酸素との二元状態図および結晶構造も同じホタル石型構造を有している  $\text{CeO}_2$  (セリア) については、プルトニウム-ウラン酸化物の高温挙動を調査する際、しばしばプルトニウムの代用として使用されている。しかし、本試験では新しく設置した装置の測定精度等の確認を目的として実施しているため、セリアについてはあえて使用しなかった。

### 2-3 使用装置

各試験に使用した装置を以下に示す。

#### 2-3-1 SEM写真像観察装置

明石製作所製, DS130 (倍率; ~300,000倍)

#### 2-3-2 密度測定装置

島津製作所製, 気体容積法, オートピクノメータ 1320

#### 2-3-3 比表面積測定装置

島津製作所製, 流動法, フローソーブ 2300

#### 2-3-4 粒度分布測定装置

島津製作所製, レーザ回折法, SALD-1000

### 2-4 試験方法

各試験項目の試験方法を以下に示す。

#### 2-4-1 SEM写真像観察

- ① 試料を分散溶液 (蒸留水 + 0.2WT%ヘキサメタリン酸ナトリウム) に入れ攪拌する。
- ② 試料が分散している溶液からスポットを用いて約 1ml 取り試料台にのせ, 室温で乾燥させる。
- ③ 導電性を持たせるため, 蒸着装置により  $200\text{\AA}$  ぐらいの金蒸着を行い, SEM

M装置により観察した。

## 2-4-2 密度測定

### 2-4-2-1 測定原理

装置の概略図を図1に示す。

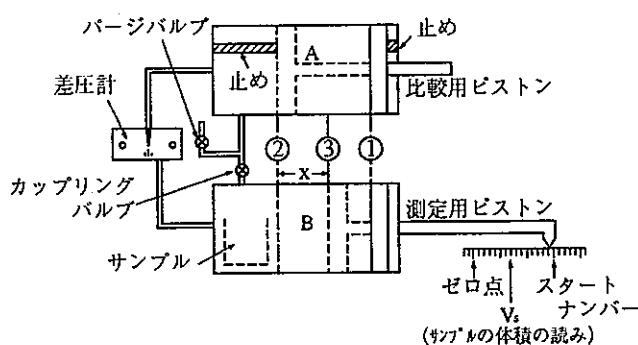


図1 密度測定装置の概略図

はじめB室に試料を入れない状態で、ページバルブとカップリングバルブを開じておいて、Aのピストンを①の位置から②の位置まで動かすと、A室の圧力が上がる。Bのピストンも②まで移動させれば、両室の圧力は等しくなる。次に、B室に試料を入れて同様の操作を行うとBのピストンは③の位置で圧力が等しくなり、②と③の間の体積はちょうど試料の体積に等しい。その体積の値を直接デジタル計数器により読み取り、試料の体積を自動計測するものである。<sup>1) 2)</sup>

この時得られる体積には、①粒子の正味の体積、②粒子内の閉細孔の体積、③粒子表面の凹凸部の空間体積が含まれ、この体積を用いて得られる密度は、粒子密度である。

### 2-4-2-2 測定方法

- ① 試料の乾燥後、秤量する。（試料の量は15～16cc）
- ② ブランク補正（空の状態の試料室の体積を測定）を行う。
- ③ 試料の入ったサンプルカップを試料室へ設置する。
- ④ 試料重量値、試料排気時間（5分間）を設定し、密度測定を行う。なお、密度測定は自動測定にて行われ測定後、測定値（密度）が表示される。

- ⑤ 再び、密度測定を行う。表示された密度を記録する。
- ⑥ 試料を秤量する。

### 2 - 4 - 3 比表面積

本試験では、BET 1 点法および BET 多点法の 2 種類の方法を使用し、各試料の比表面積測定を行った。

#### 2 - 4 - 3 - 1 測定原理

BET 1 点法および BET 多点法の測定原理をそれぞれ示す。<sup>2) 3)</sup>

##### 1) BET 1 点法

固体表面に物理吸着するガスの量から表面積を求めるとき、次式の BET(Brunauer-Emmett-Teller) 式が多く採用される。

$$(P/P_s)/[V[1-(P/P_s)]]=1/V_m C + [(C-1)/V_m C] \cdot P/P_s \quad \dots \dots (1)$$

V ; 吸着量

$V_m$  ; 単分子層吸着量

P ; 吸着平衡圧

$P_s$  ; 吸着ガスの飽和蒸気圧

C ; 吸着エネルギーに関係した定数

(1)において、定数 C は通常 1 に較べて大きな値をとることが多い。

(窒素ガス使用の場合、窒素沸点での窒素吸着の場合は 50 以上である。)

したがって、(1)式において C の項を無視して近似式が得られる。

$$(P/P_s)/[V[1-(P/P_s)]]=(1/V_m)(P/P_s) \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (2)$$

$$V_m=V[1-(P/P_s)] \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (3)$$

したがって、(3)式よりただ 1 つの条件 (P, V) を測定すれば、吸着量が求まる。

$$S=V_m \cdot A \cdot N/M \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (4)$$

S ; 試料表面積

A ; アボガドロ数

N ; 吸着ガス分子の占有断面積

M ; 標準状態でのガス 1mol の占める体積

(3)式で求めた  $V_m$  を (4) 式に代入すれば、試料の表面積が求まる。

## 2) BET多点法

(1)式において、数組の( $P$ ,  $V$ )を測定によって求め、X軸に $P/P_s$ , Y軸に $(P/P_s)/[V[1-(P/P_s)]]$ をプロットし、傾きと切片より $V_m$ とCを求める。

また、この時 $P/P_s$ の値が0.05~0.35の範囲で、(1)式が実験値とよく一致することが経験的に知られている。したがって、この範囲で直線となる部分を見つけ出し、 $V_m$ を算出する。

### 2-4-3-2 測定方法

BET 1 点法の測定方法を以下に示す。

- ① 試料を試料セルの容積1/3程度（約1cc）になるまで入れる。
- ② 試料の入った試料セルを乾燥・秤量する。
- ③ 30%窒素と70%ヘリウムの混合ガスを用いて、測定を開始する。
- ④ 測定後、表示されている値を記録し、それを試料重量で割った値がその試料の比表面積値である。

次に、BET多点法の測定方法を以下に示す。

- ① 試料を試料セルの容積1/3程度（約1cc）になるまで入れる。
- ② 試料の入った試料セルを乾燥・秤量する。
- ③ 5%窒素と 95%ヘリウムの混合ガスを用いて、測定を行い、表示された値を記録する。
- ④ 12%窒素と88%ヘリウムの混合ガスを用いて、測定を行い、表示された値を記録する。
- ⑤ 18%窒素と82%ヘリウムの混合ガスを用いて、測定を行い、表示された値を記録する。
- ⑥ 24%窒素と76%ヘリウムの混合ガスを用いて、測定を行い、表示された値を記録する。
- ⑦ 窒素混合比率を変化させた時に得られた測定値を用いて BETプロット図を求めX軸の値が0.05~0.35（本試験では0.1~0.2）の範囲での直線の傾きと切片から試料の比表面積値を算出する。

## 2-4-4 粒度分布測定

## 2-4-4-1 測定原理

粉体粒子にレーザー光のような位相のそろった光を照射すると、回折・散乱といった現象が起こる。このうち光の回折現象（フラウンホーファ回折）と微粒子領域に用いられるミーの光散乱理論を利用して、光強度分布より粒度分布を測定する方法である。

1) フラウンホーファ回折・・・粒径  $> 1 \sim 2 \mu\text{m}$ 

レーザー光をその波長より大きな球形粒子に照射した場合、後方に明るい部分と暗い部分が交互に並んだ回折像が現れる。ここにおいて、回折強度は粒子量に比例するという関係がある。粒径が等しい粉体であれば、レーザー光の回折パターンを測定すれば、回折角から粒径が回折光強度から粒子量がわかる。このことを利用する理論である。

また、回折強度は次式で表される。

$$I = K_1 D^4 \left\{ \frac{2 J_1 (\pi D \sin \phi / \lambda)}{\pi D \sin \phi / \lambda} \right\}^2$$

I ; 回折光強度

$K_1$  ; 粒子に入射したエネルギーに関する定数

D ; 粒子径

$J_1$  ; 1次のベッセル関数

$\phi$  ; 回折角

$\lambda$  ; 波長

2) ミー散乱・・・粒径  $< 1 \sim 2 \mu\text{m}$ 

光を電磁波と考え、球形の粒子に光を照射したときに、散乱光の角度に対する強度分布がどのようになるかを、マックスウェルの方程式の厳密解として求めたものである。

ここでミー散乱理論はフラウンホーファ回折理論とは異なり、粒子と周囲媒質間の相対屈折率を必要とする。しかし、散乱光強度はフラウンホーファ回折と同様に粒子量に比例するため、光強度から粒子量を求めることができる。

以下にミー散乱解析式を示す。

$$I = (I_{\perp} + I_{\parallel}) / 2 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで  $I$  : 散乱光強度,  $I_{\perp}$  : 入射光の振動方向が直角な直線偏光成分,

$I_{\parallel}$  : 同平行成分

$$\left. \begin{aligned} I_{\perp} &= \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_n \frac{P_{n-1}(\cos \gamma)}{\sin \gamma} + B_n \frac{d P_{n-1}(\cos \gamma)}{d \gamma} \right\} \right)^2 \\ I_{\parallel} &= \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_n \frac{d P_{n-1}(\cos \gamma)}{d \gamma} + B_n \frac{P_{n-1}(\cos \gamma)}{\sin \gamma} \right\} \right)^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \quad (3)$$

ここで(3)において  $\gamma$  : 入射光方向と観測方向との角度

$P_{n-1}$  : ルジャンドル陪関数

$$\left. \begin{aligned} A_n &= (-1)^n i \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{N_n}{N_n + (-1)^n i D_n} \\ B_n &= (-1)^{n+1} i \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{N_n'}{N_n' + (-1)^n i D_n'} \end{aligned} \right\} \dots \dots \quad (4)$$

ここで(4)において

$i$  : 虚数単位 ( $\sqrt{-1}$ )

$$\left. \begin{aligned} N_n &= m S' n (\alpha) S n (\beta) - S n (\alpha) S' n (\beta) \\ D_n &= m S' n (\alpha) S n (\beta) - S n (\alpha) S' n (\beta) \\ N_n' &= S n (\alpha) S n (\beta) - m S n (\alpha) S' n (\beta) \\ D_n' &= m S' n (\alpha) S n (\beta) - m S n (\alpha) S' n (\beta) \end{aligned} \right\} \dots \dots \quad (5)$$

ここで(5)において

$\alpha$  : 粒径パラメータ,  $\alpha = 2\pi r / \lambda$        $r$  : 粒子半径       $\lambda$  : 入射光波長

$\beta$  : 無次元パラメータ,  $\beta = m \alpha$        $m$  : 相対屈折率

$$\left. \begin{aligned} S \pm n (\alpha) &\sqrt{\frac{\pi r}{2}} J \pm (n+1/2) (\alpha) \\ S' \pm n (\alpha) &= \pm S \pm (n+1) (\alpha) - \dots S \pm n (\alpha) \end{aligned} \right\} \dots \dots \quad (6)$$

ここで(6)において

$J \pm (n+1/2)$  : 半ベッセル関数

電磁気学の基本方程式は次式で表される。

$$\text{rot } \mathbf{E} + \partial \mathbf{B} / \partial t = 0, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0$$

$$\text{rot } \mathbf{H} + \partial \mathbf{D} / \partial t = \mathbf{i}, \quad \text{div } \mathbf{D} = \rho$$

$\mathbf{E}$  ; 電場の強さ

$\mathbf{D}$  ; 電束密度

$\mathbf{H}$  ; 磁場の強さ

$\mathbf{B}$  ; 磁束密度

$\rho$  ; 真電荷密度

$\mathbf{i}$  ; 伝導電流密度

#### 2 - 4 - 4 - 2 測定方法

- ① 試料を分散溶液（蒸留水+0.2WT%ヘキサメタリン酸ナトリウム）に入れスチーラで攪拌しながら、測定可能濃度になるまで溶液に入れていく。
- ② 測定可能濃度で測定が自動的に開始される。
- ③ 測定データはコンピューターシステムに導入され、解析を行う。

### 3. 試験結果

各試験項目で得られた結果を次に示す。

#### 3 - 1 SEM写真像観察結果

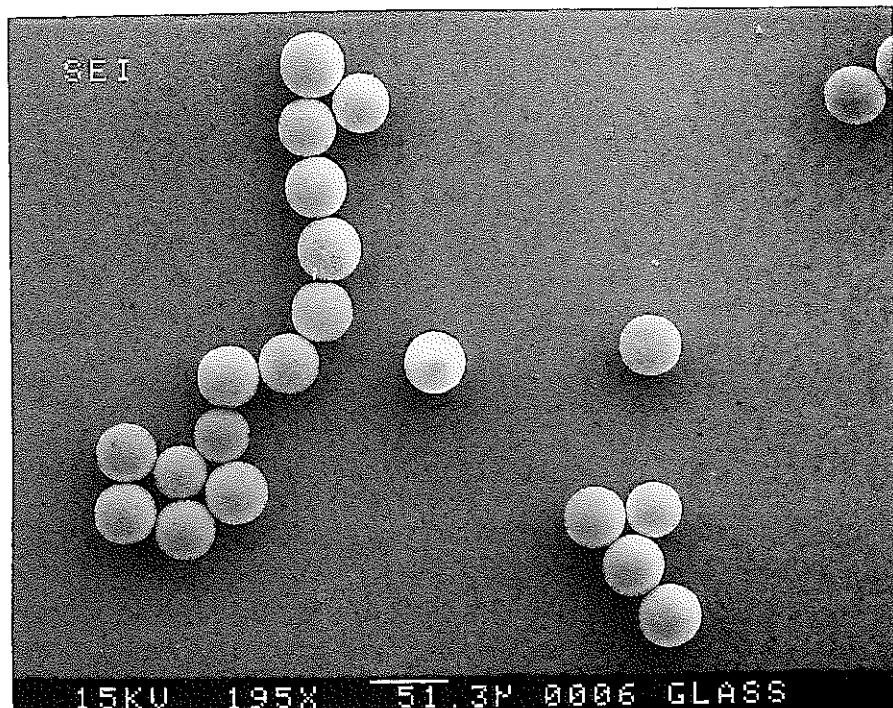
各試料のSEM写真像を図2に示す。

SEM写真像より、ガラスピーブズは約43  $\mu\text{m}$ の粒径が整った表面がなめらかな真球に近い物質であり、花粉の一種である石松子は約30~40  $\mu\text{m}$ の多孔質な球状物質であること、また、白色溶融アルミナNO.1は幅広い粒径をもつ不規則な形をとっており、白色溶融アルミナNO.5は約50  $\mu\text{m}$ の粒径で岩石を碎いたよ様な形状、軽質炭酸カルシウムは約15  $\mu\text{m}$ の粒径で結晶のような形状、二酸化チタンは約0.1~0.2  $\mu\text{m}$ の粒径でやや球状に近い形状をもつ物質であることがそれぞれ観測された。

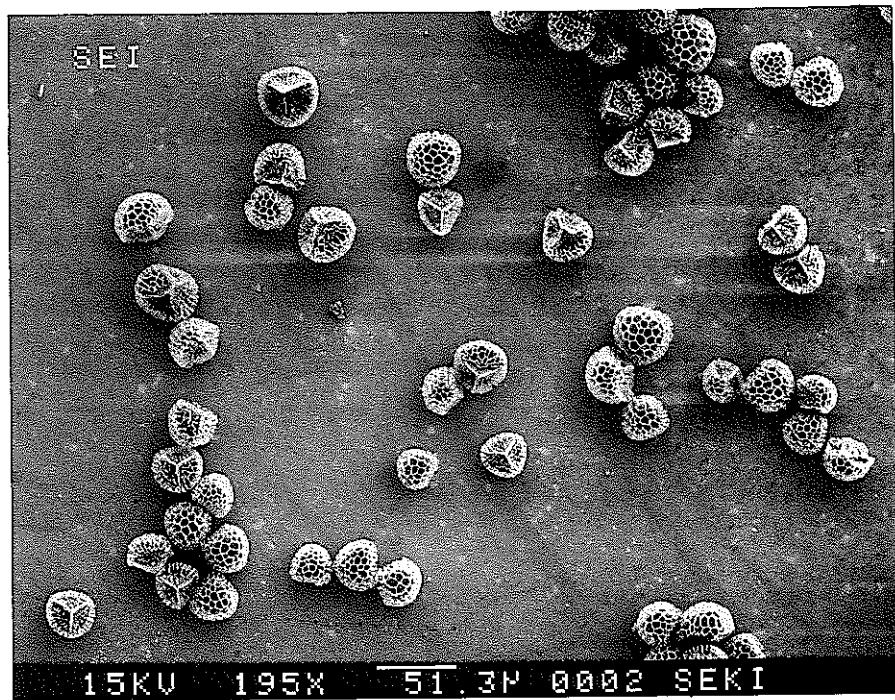
#### 3 - 2 密度測定結果

##### 3 - 2 - 1 測定結果

試験結果を表1に示す。

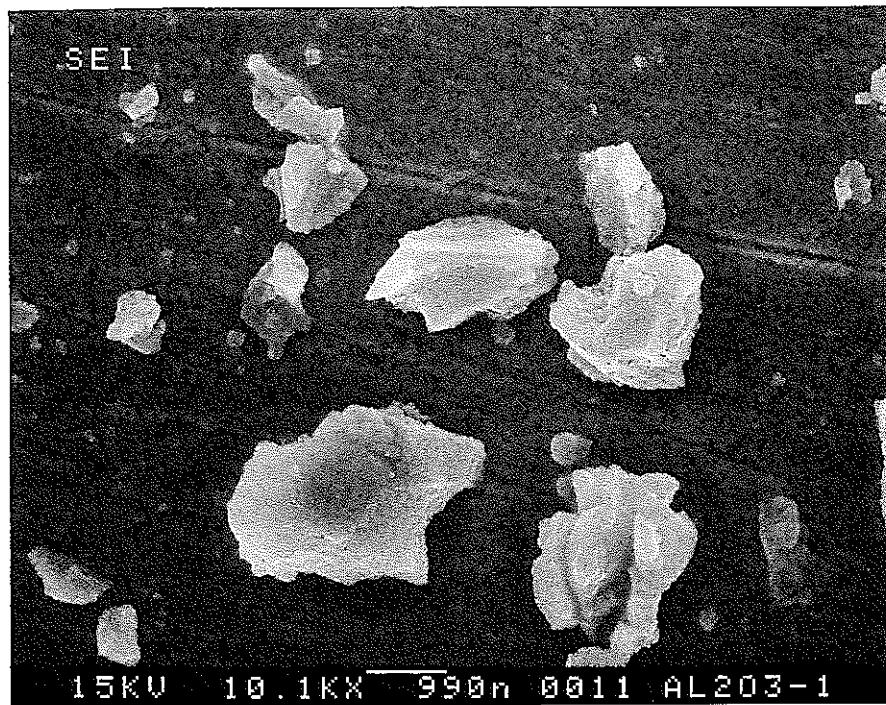


ガラスビーズ

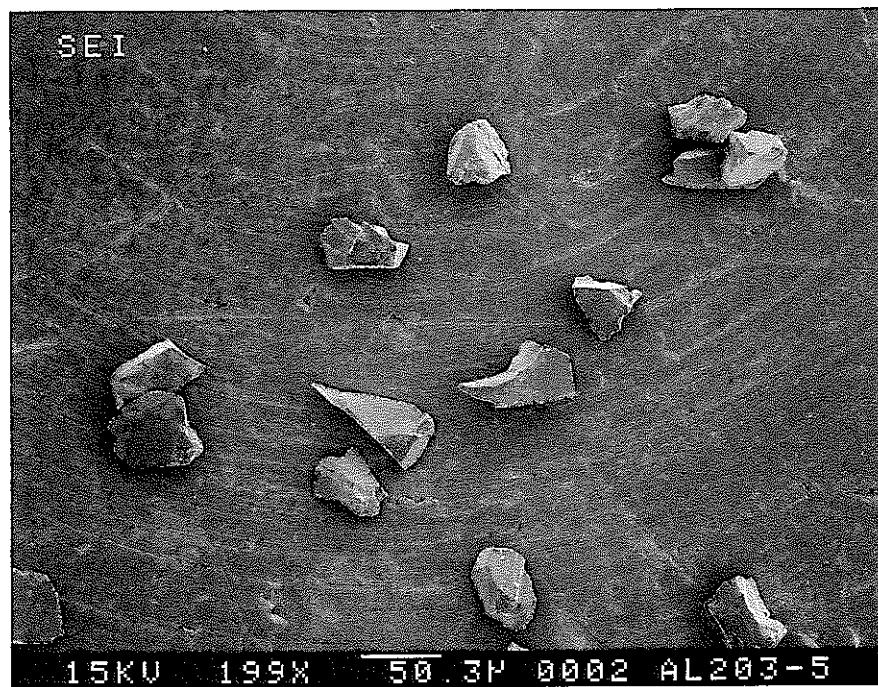


石松子

図2-1 標準物質のSEM写真像

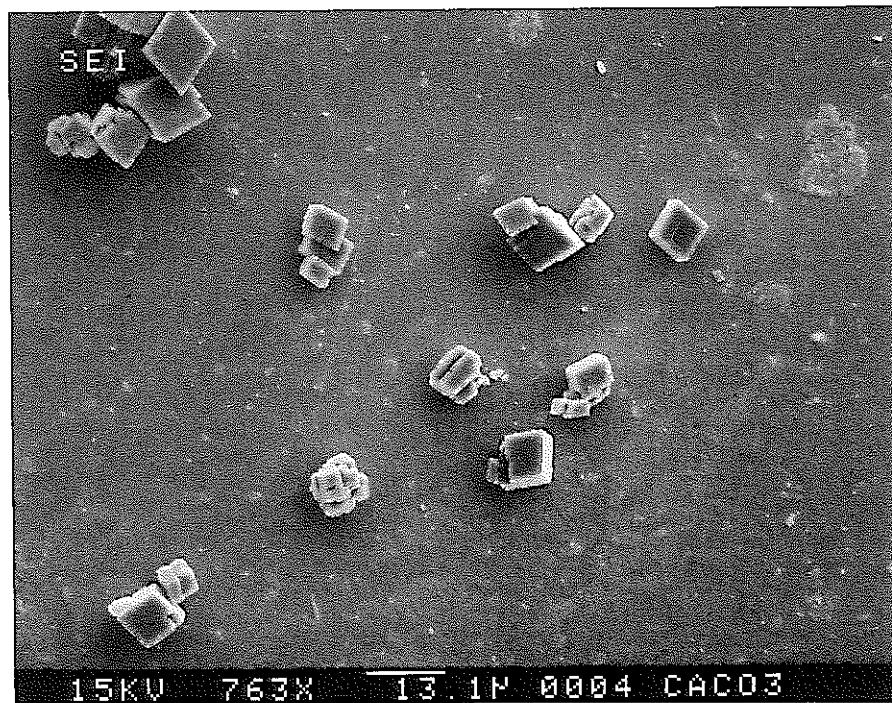


酸化アルミニウム No.1

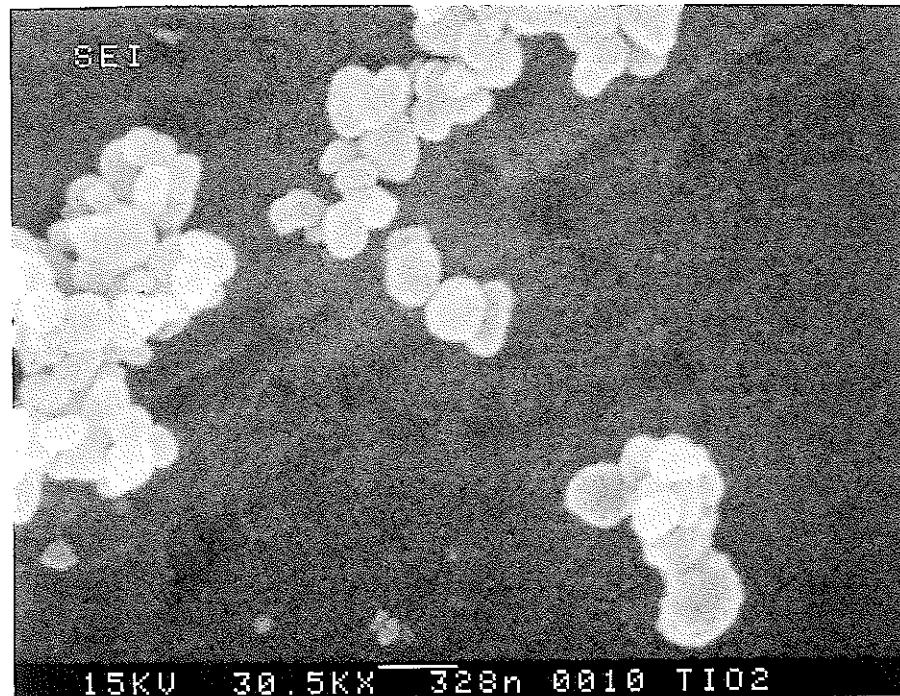


酸化アルミニウム No.5

図2-2 標準物質のSEM写真像



炭酸カルシウム



酸化チタン

図2-3 標準物質のSEM写真像

表1 密度試験結果

試料名	公称値	測定平均値±σ	*1 / *2
石松子	1. 05	1. 22 ± 0. 09 (n=9)	16. 19 14. 75
ガラスビーズ	4. 2	4. 23 ± 0. 01 (n=7)	0. 71 0. 47
白色溶融アルミナNO.1	3. 98	4. 12 ± 0. 19 (n=8)	3. 52 9. 22
白色溶融アルミナNO.5	3. 98	4. 05 ± 0. 12 (n=10)	1. 76 5. 93
二酸化チタン	—	4. 76 ± 0. 21 (n=4)	— 8. 82
軽質炭酸カルシウム	2. 21	2. 76 ± 0. 00 (n=4)	22. 17 0

単位: g/cm<sup>3</sup> n; 測定回数

\*1)  $\frac{(\text{測定平均値}) - (\text{公称値})}{\text{公称値}} \times 100 \text{ (%)}$  (公称値に対する測定値の誤差)

\*2)  $\frac{2\sigma}{\text{測定平均値}} \times 100 \text{ (%)}$  (測定値平均値に対する測定値の  
ずれの大きさ)

公称値は、液浸法を用いて次式により試料の真密度を求めている。

$$\rho_p = \frac{\rho (M_d - M_f)}{M + (M_d - M_f) - M_w}$$

$\rho_p$ ; 試料の真密度

$\rho$ ; 温度θ°Cにおける水の密度

M; 蒸留水を入れた比重瓶の質量

$M_d$ ; 試料を入れた比重瓶の質量

$M_f$ ; 比重瓶の質量

$M_w$ ; 蒸留水および試料を入れた比重瓶の質量

表1の試験結果から、いずれの試料の場合もかたより(公称値との差)

が正となる傾向を示した。これは、ガス置換法を用いる本装置の方が、液体を利用する液浸法よりもガス分子が試料細孔内に入り易いので、そのため体積が小さくなり、粒子密度が大きくなつたと考えられる。

各試料の公称値と比較すると、ガラスビーズの様に凹凸がなく、真球に近いものは公称値との誤差および測定値のばらつきが小さく、石松子の様に多孔質なものについては誤差およびばらつきは、他の試料に比べて大きかった。

また、密度（公称値）が同じで粒径が異なる白色溶融アルミナに関しては、粒径が小さいものが粒子密度が大きくなる傾向にあった。これは、小さい粒径をもつ粉末の方が、充填性がよく体積が小さくなるため、密度が大きくなるからであると推定される。

軽質炭酸カルシウムについては、公称値との誤差が他の試料と比べて大きくなつた。これは、液体では入りにくい微細孔が多く存在していたためだろうと推察される。

### 3-3 比表面積測定結果

#### 3-3-1 測定結果

表2に公称値が得られている、二酸化チタンと酸化アルミニウムの BET 1点法、BET多点法の測定結果を示す。

また、図3および図4にそれぞれ二酸化チタンと酸化アルミニウムの多点法によって得られたプロット図を示す。

表2 比表面積測定結果

試料名	公称値	測定平均値±σ	*1/*2
二酸化チタン	8.23±0.21	6.31±0.20 (n=10)	-----
		7.29±0.16	-11.42 4.39
酸化アルミニウム	2.95±0.13	2.77±0.01 (n=10)	-----
		3.09±0.04	4.75 2.59

単位 ;  $m^2/g$

n ; 測定回数

上段 ; BET 1点法  
下段 ; BET多点法

$$* 1) \frac{(\text{測定平均値}) - (\text{公称値})}{\text{公称値}} \times 100 \text{ (%) } \quad (\text{公称値に対する測定値の誤差})$$

$$* 2) \frac{2\sigma}{\text{測定平均値}} \times 100 \text{ (%) } \quad (\text{測定値平均値に対する測定値の} \\ \text{ずれの大きさ})$$

公称値は、容積法（4つの研究室）と重量法（ガス圧範囲0.05～0.30）にて得られた測定値の平均値である。

#### \* 公称値の出典元

- A. National Physical Laboratory(イギリス)
- B. Istituto Guido Donegani(イタリア)
- C. Institut fur Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
(西ドイツ)
- D. School of Chemistry(イギリス)
- E. Centre de Thermodynamique et de Microcalorimetrie du  
CNRS(フランス)

容積法・・・A, B, C, D

重量法・・・E

BET 1 点法とBET多点法から得られた値を比較すると理論通り多点法の値の方が大きくなった。また、公称値を真の値と考えるならばBET多点法で得られた値が公称値に近いこともあり、ここでは、BET多点法を採用することにした。

BET多点法のプロット図からわかるように、二酸化チタンでは2次曲線、酸化アルミニウムでは直線が得られた。表2から直線が得られた酸化アルミニウムの結果は、公称値の標準誤差範囲に入っているが、2次曲線が得られた二酸化チタンについては、公称値の間に差が生じた。この原因については以下の二つが考えられる。

①粒子のもつ細孔の種類（特に図5に示す矢印の細孔部）によるものだと思われる。矢印のような細孔は入口が小さいためガスの脱着の際に、吸着した時よりも少ないガスしか放出しないと考えられ、このために公称値よりも測定値が小さくなかったと推定される。

②多点法で得られるプロット図が曲線の場合、X軸の0.05～0.30の範囲（今回、島津製作所で用いられている0.1～0.2の範囲を採用）で直線を求

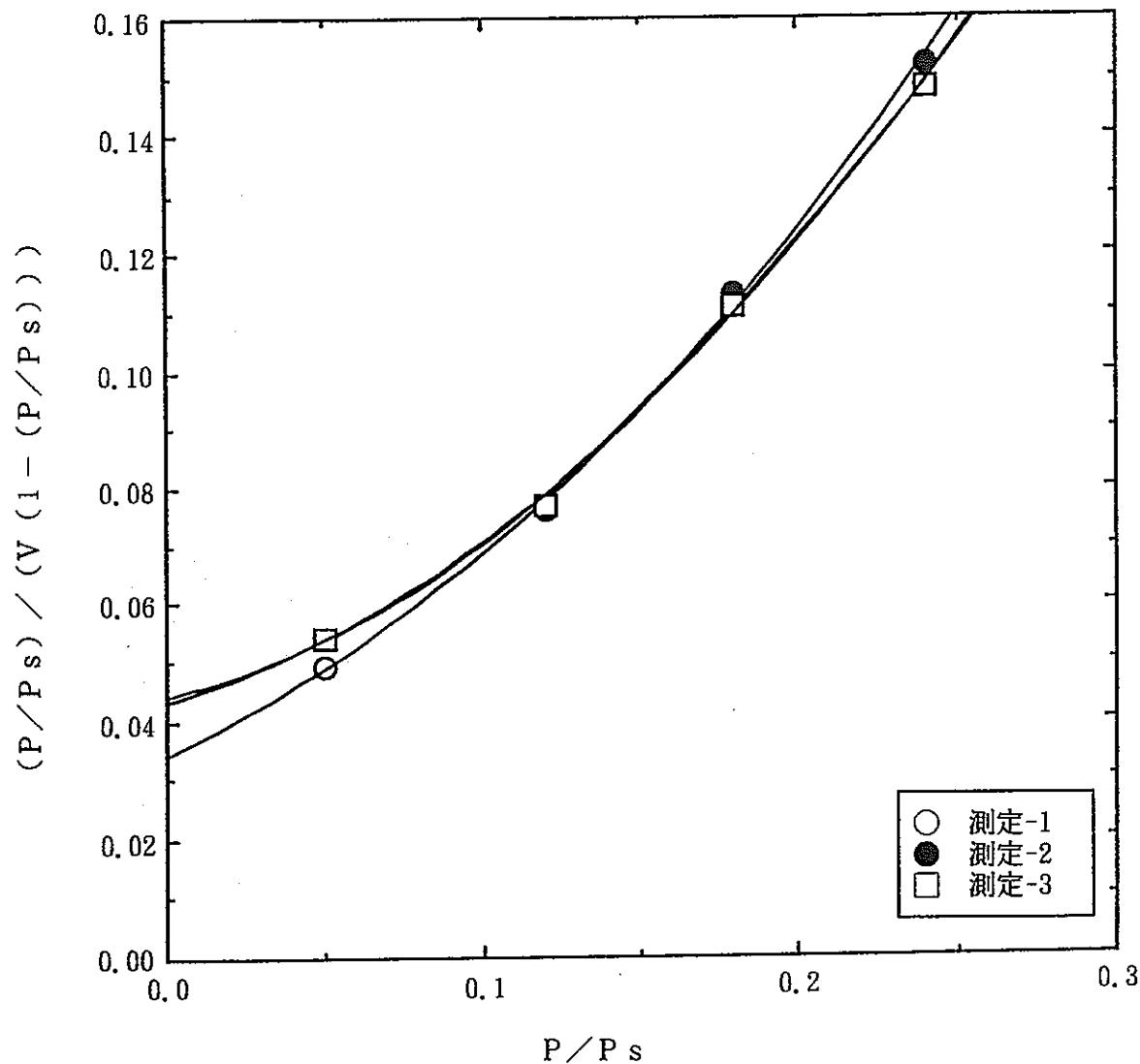


図3 酸化チタンのBET多点法プロット図

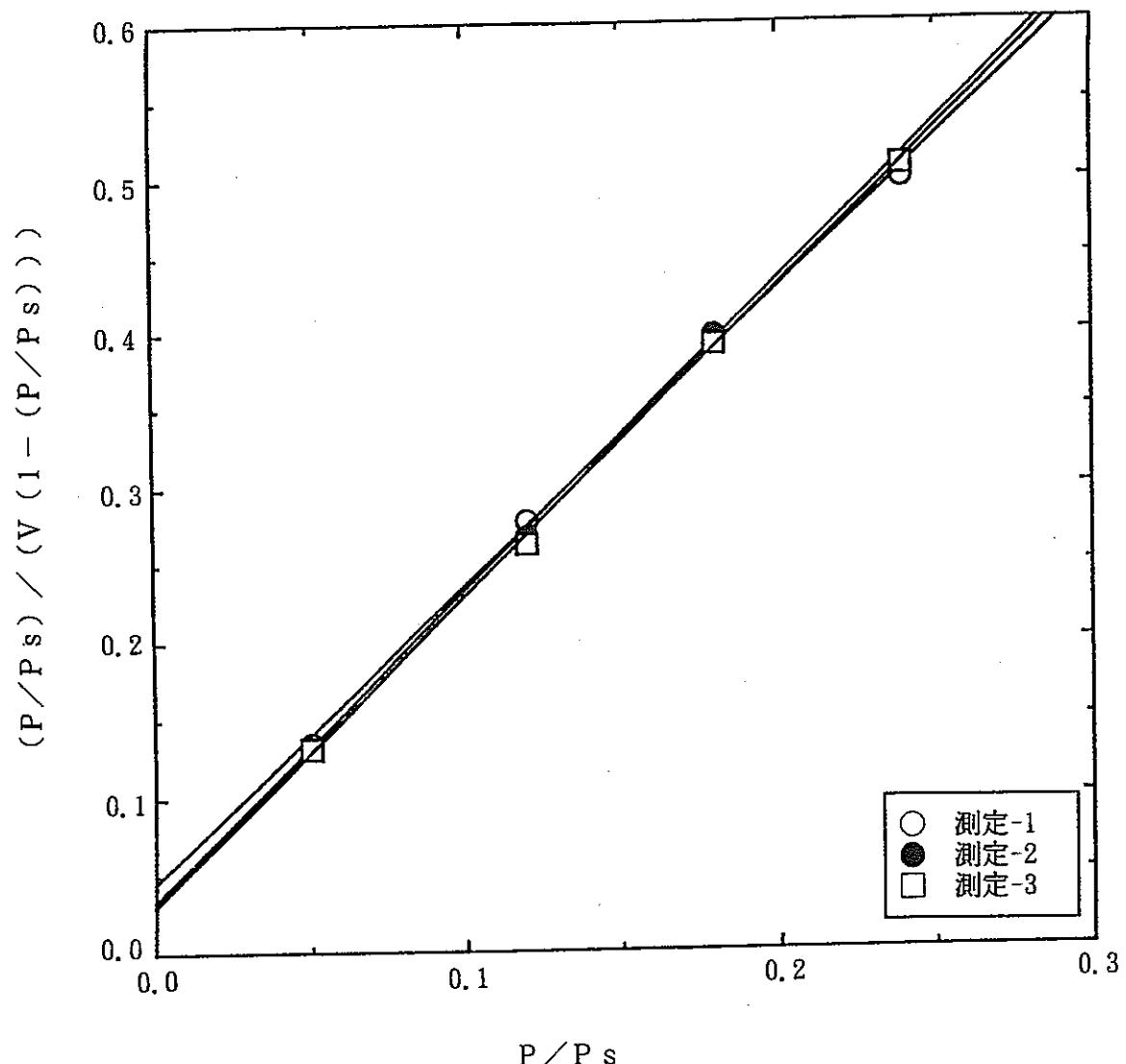


図4 酸化アルミニウムのBET多点法プロット図

める際の誤差によるものと推定される。

次に、公称値が得られていない他の標準物質の測定結果を表3に示す。

また、各試料のBET多点法のプロット図を図6から図8に示す。

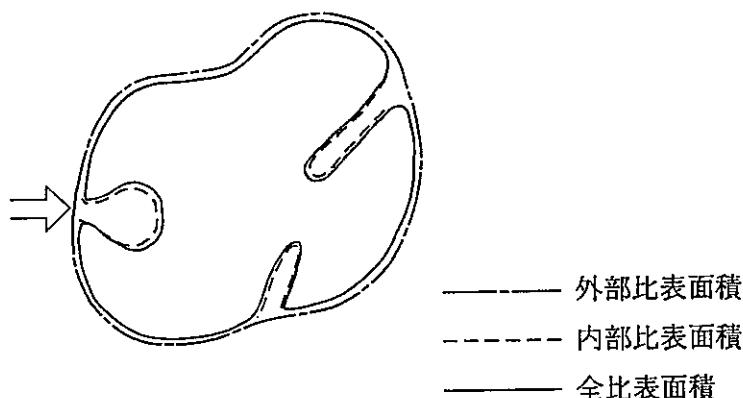


図5 粒子の比表面積

表3 比表面積測定結果

試料名	測定平均値
石松子	—
ガラスビーズ	0.10
白色溶融アルミナNo.5	0.19
軽質炭酸カルシウム	0.48

単位:  $\text{m}^2/\text{g}$

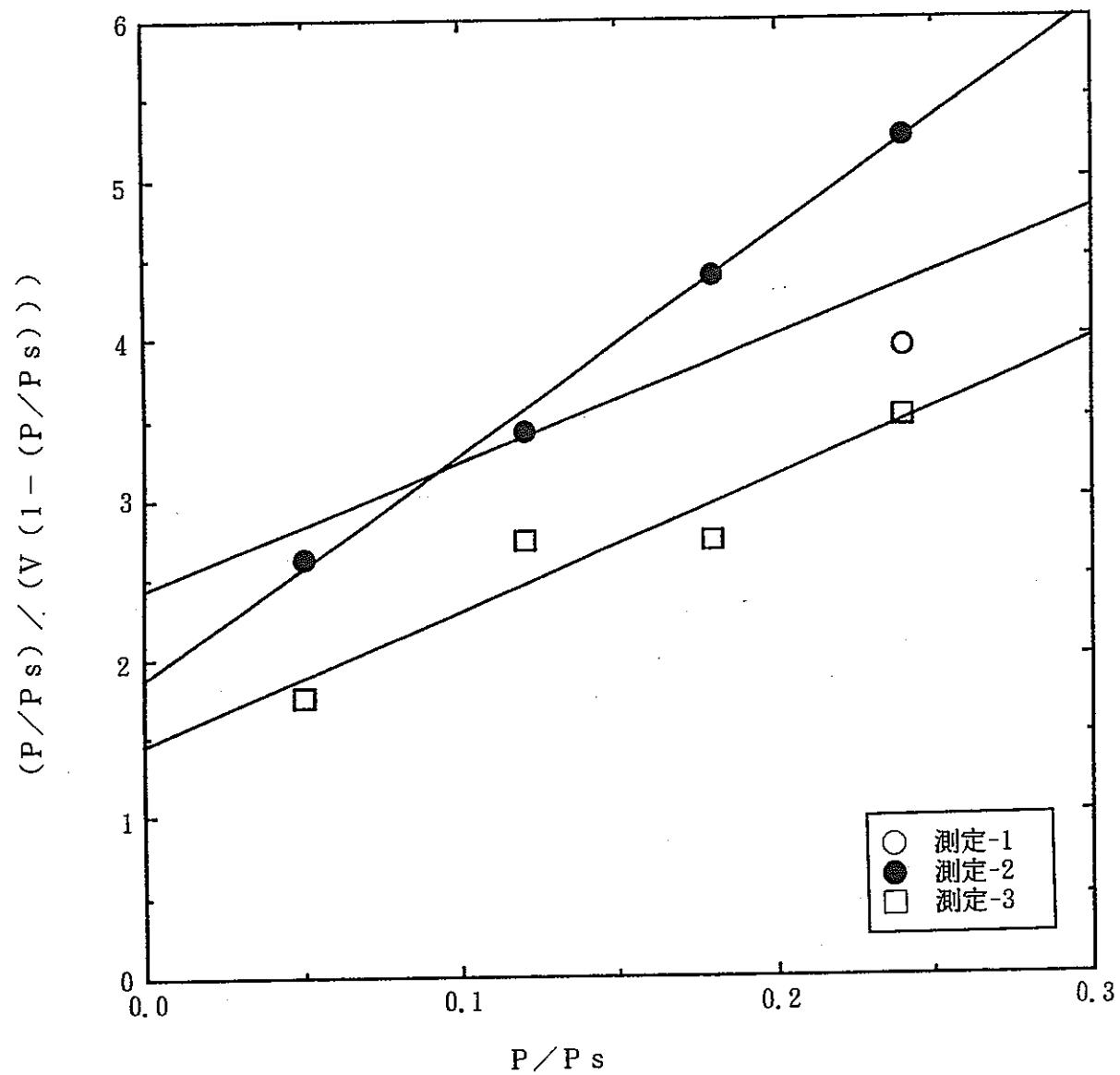


図6 ガラスビーズのBET多点法プロット図

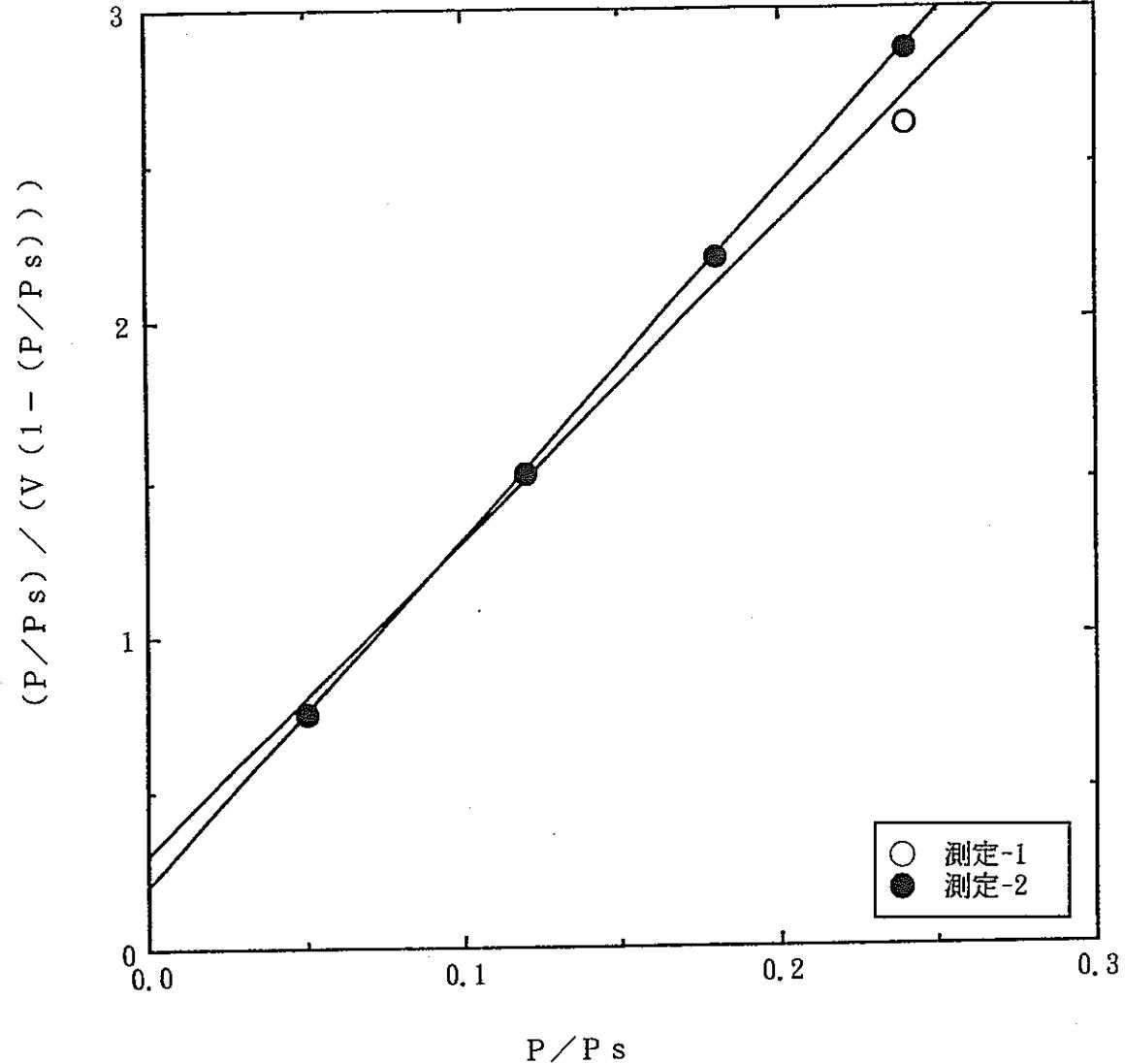


図7 炭酸カルシウムのBET多点法プロット図

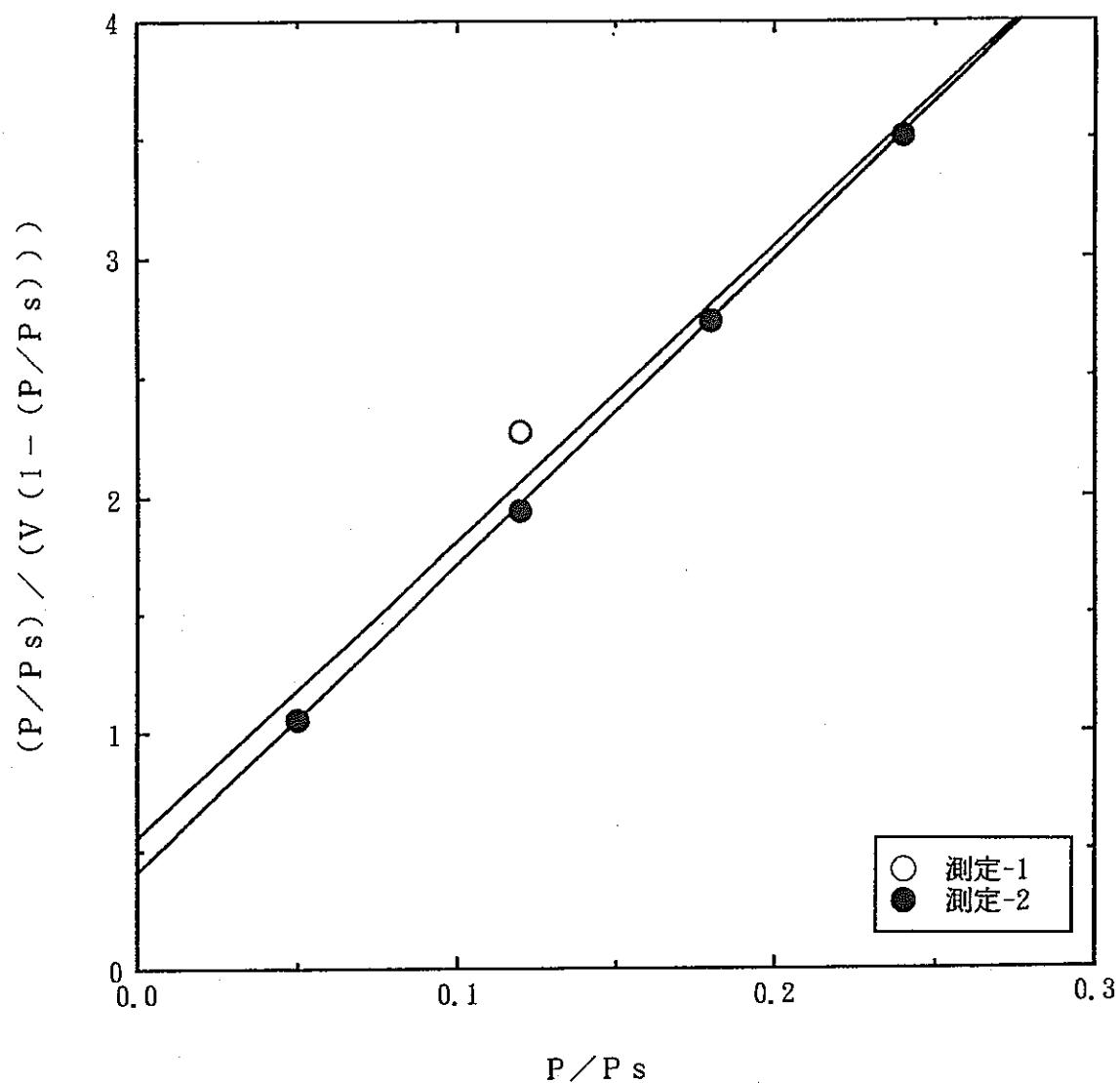


図 8 白色溶融アルミナNo.5のB E T多点法プロット図

石松子についてはガスの吸脱着の際、完全に平衡に達しないために、測定不可能であった。これについては、SEM写真像からわかるように大きな孔を持つ多孔質であり、またその孔が貫通しておりガスが吸脱着しなかったためと考えられる。

ガラスピーブズに関しては、プロット図の図8からわかるように測定値にばらつきが生じた。これは、表面に凹凸がなく、ガスの吸着がおこりにくく、わずかなガス圧の変化に吸脱着量が左右されてしまうためと考えられる。

## 3-4 粒度分布測定結果

## 3-4-1 測定結果

各試料の測定結果を表4に示す。

表4 粒度分布測定結果

試料名	公称値	測定平均値± $\sigma$	*1/*2
ガラスビーズ	40.3 <sup>(1)</sup>	39.71±0.56	-1.46
		42.27±1.16	2.82 4.89 5.49
石松子	30~40	30.70±0.34	-12.29 2.21
		34.70±0.73	-0.86 4.21
白色溶融アルミナNo.1	2.07 <sup>(2)</sup>	1.93±0.02	-6.76 2.07
		1.89±0.11	-8.70 11.64
白色溶融アルミナNo.5	42.38 <sup>(2)</sup>	36.72±0.18	-13.36 0.98
		41.32±0.18	-2.50 0.87
軽質炭酸カルシウム*	16.5 <sup>(3)</sup>	21.37±0.29	29.52 2.71
		25.72±0.43	55.88 3.34
二酸化チタン	—	0.23±0.00	— 0
		0.22±0.00	— 0

単位:  $\mu\text{m}$ 

\*の分散溶液; 蒸留水

上段；メディアン径（積算分布曲線の中央値）  
 下段；モード径（粒度分布曲線の頂点）  
 測定回数は各試料とも 6 回とした。

$$* 1) \frac{(\text{測定平均値}) - (\text{公称値})}{\text{公称値}} \times 100 \text{ (%) } \quad (\text{公称値に対する測定値の誤差})$$

$$* 2) \frac{2\sigma}{\text{測定平均値}} \times 100 \text{ (%) } \quad (\text{測定値平均値に対する測定値の} \\ \text{ずれの大きさ})$$

公称値の測定方法を下記に示す。

(1) 顕微鏡法・・・光学または電子顕微鏡を用いて、粒子の大きさを直接測定するか顕微鏡写真から測定する方法

(2) マイクロトラック法・・・レーザ回折法の一種

(3) 沈降天秤法・・・粉体を媒体中で沈降させ、天秤の秤皿を沈降管中に入れて秤皿に沈降した重量を求め、沈降量の時間的変化を測定する方法

得られる測定値の再現性を検討するために、白色溶融アルミナNo.5の粒度分布曲線を図9-2に示す。

また、今回使用したレーザ回折法の精度を確認するため遠心沈降透過法についても、粒度分布測定を実施した。なお、遠心沈降透過法の測定範囲のため粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の標準物質で測定を行った。その結果を表5に示す。

表5 粒度分布測定結果

試料名	レーザ回折法	遠心沈降透過法	公称値
白色溶融アルミナNo.1	1. 93	2. 20	2. 05
二酸化チタン	0. 23	0. 36	—

単位： $\mu\text{m}$   
 測定平均値；メディアン径（遠心沈降透過法のため）

平均粒径は、使用する方法によって得られる値が異なってくることが知られている。しかし、今回の結果より得られた値は、軽質炭酸カルシウムの場合を除いて公称値とよく一致した。

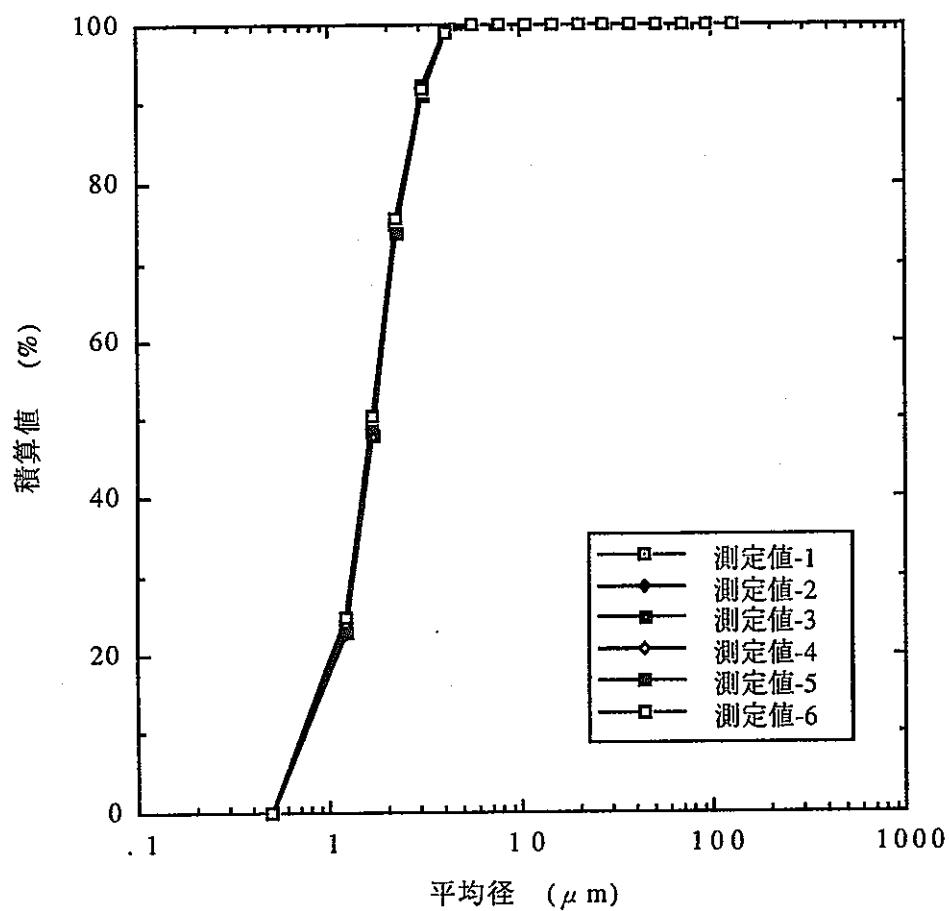


図9-1(a) 白色溶融アルミナNo.1の粒度分布曲線

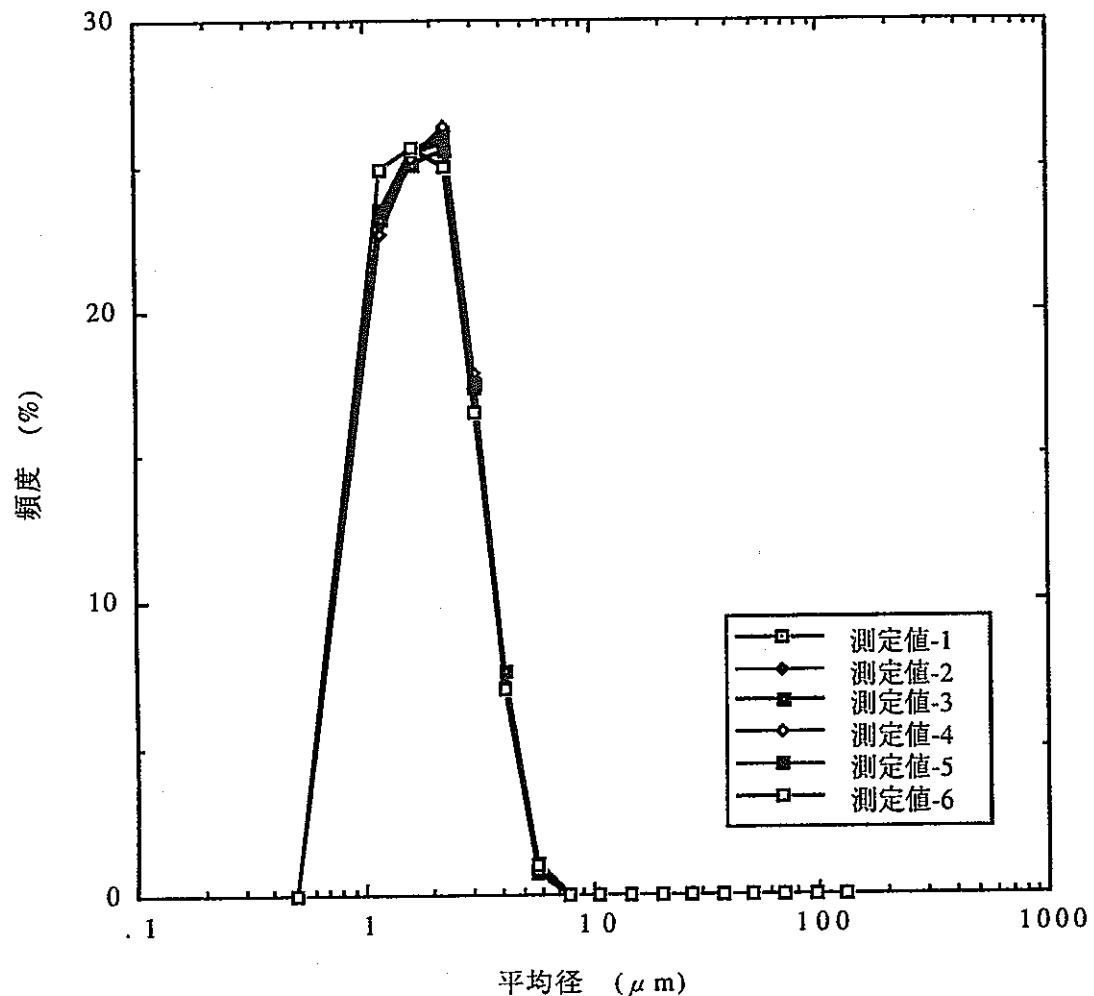


図9-1(b) 白色溶融アルミナNo.1の粒度分布曲線

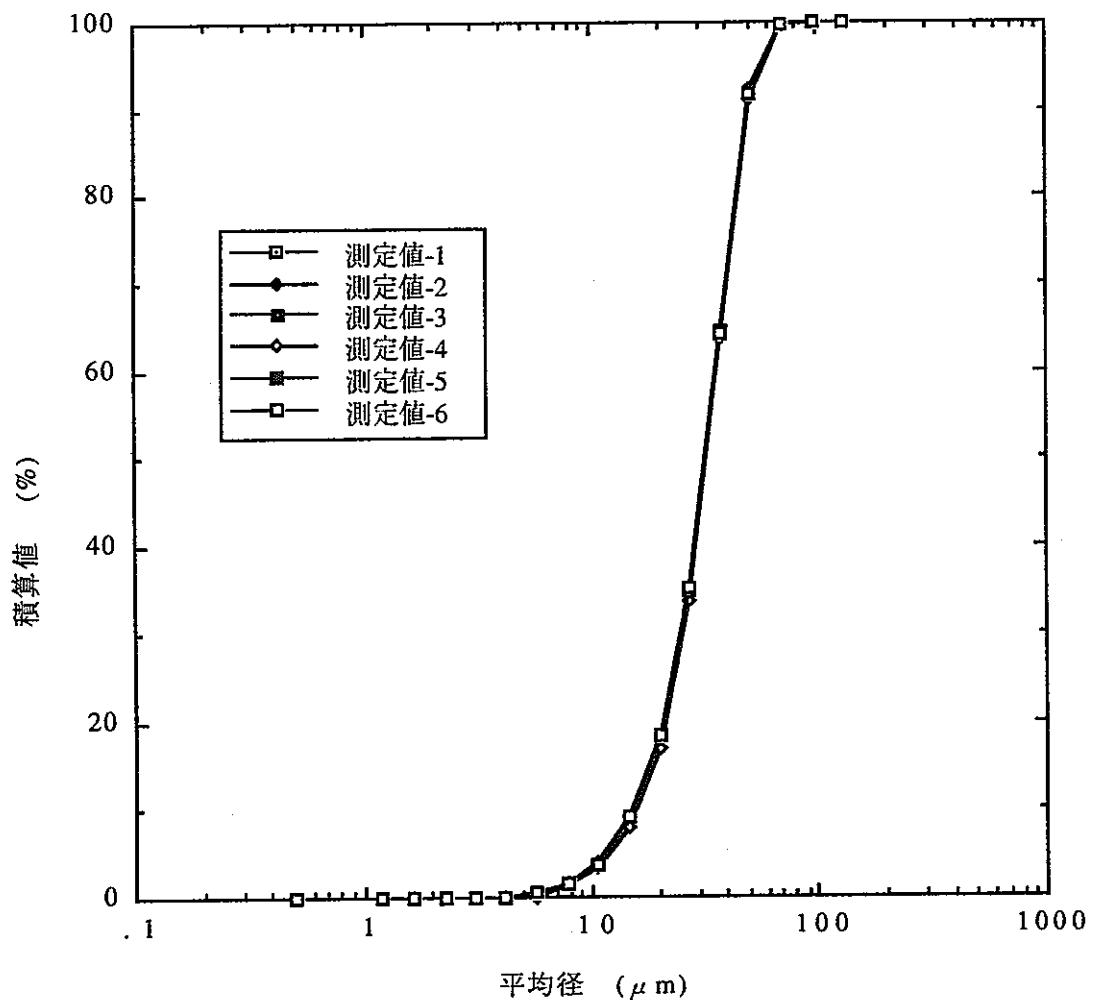


図9-2(a) 白色溶融アルミナNo.5の粒度分布曲線

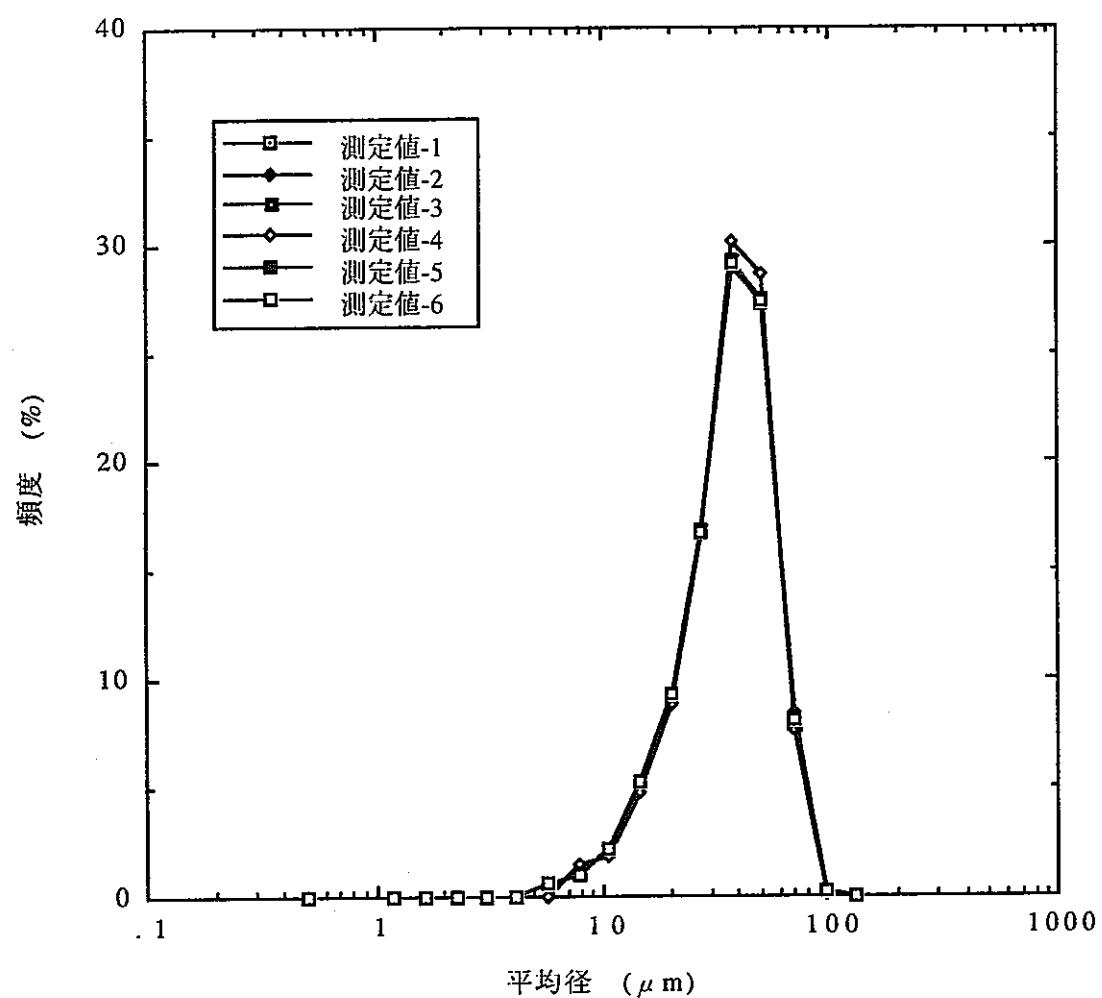


図9-2(b) 白色溶融アルミナNo.5の粒度分布曲線

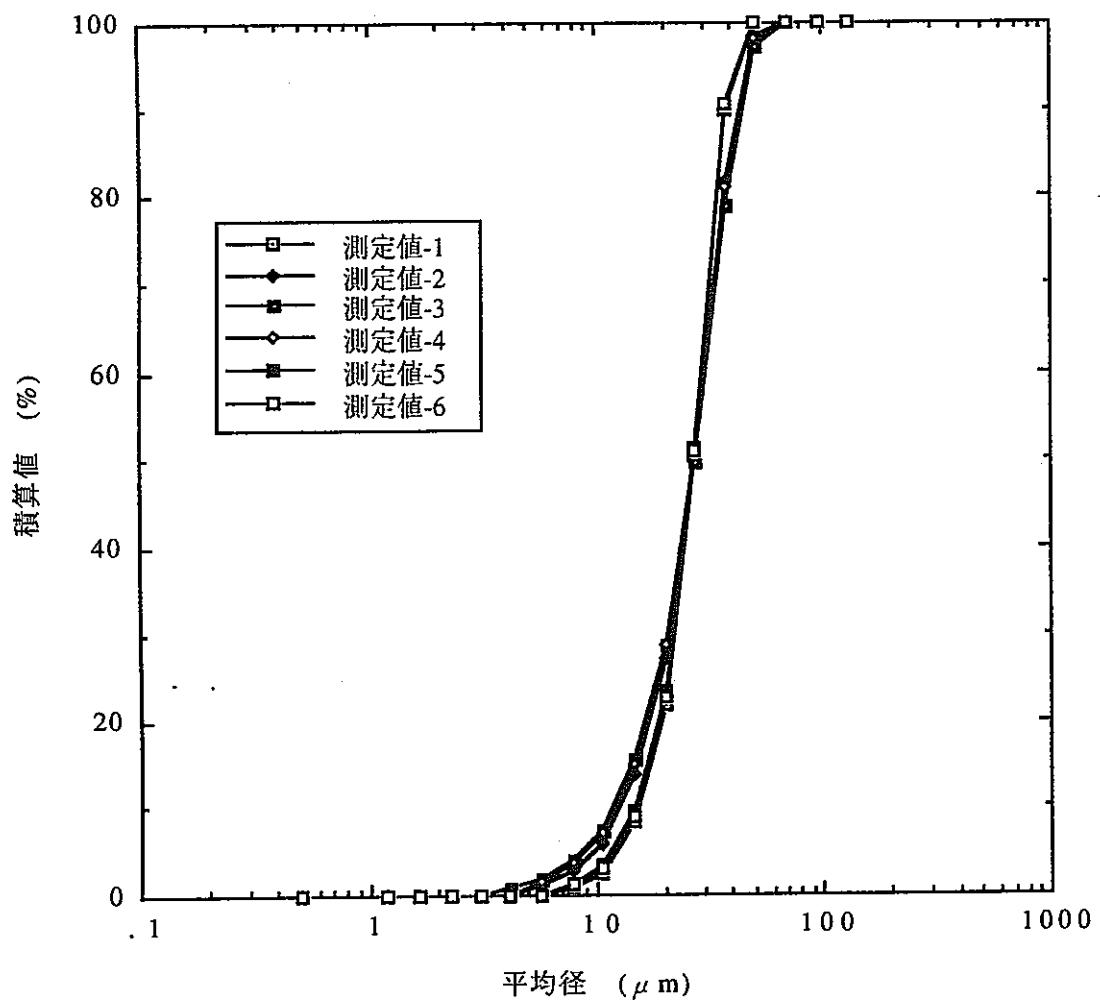


図9-3(a) 石松子の粒度分布曲線

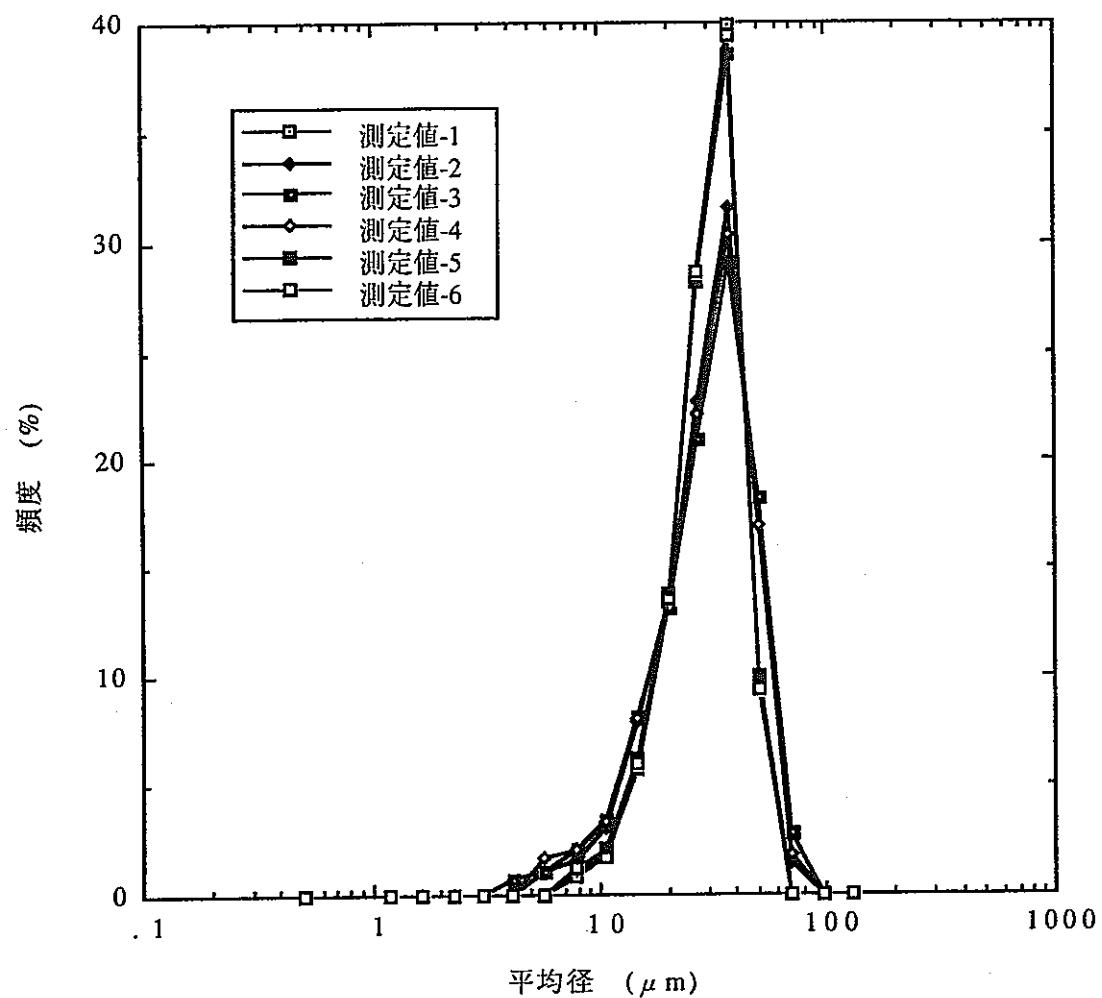


図9-3(b) 石松子の粒度分布曲線

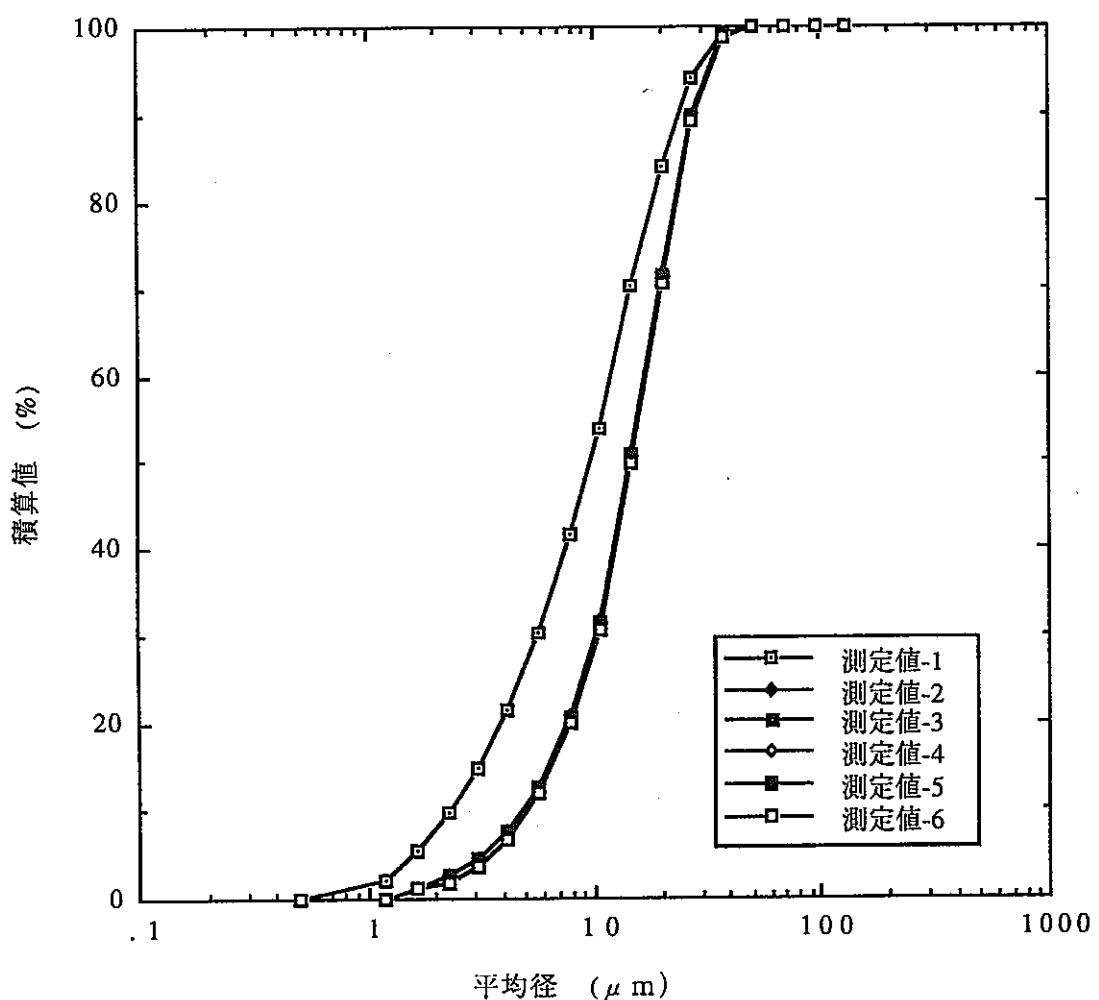


図9-4(a) 炭酸カルシウムの粒度分布曲線

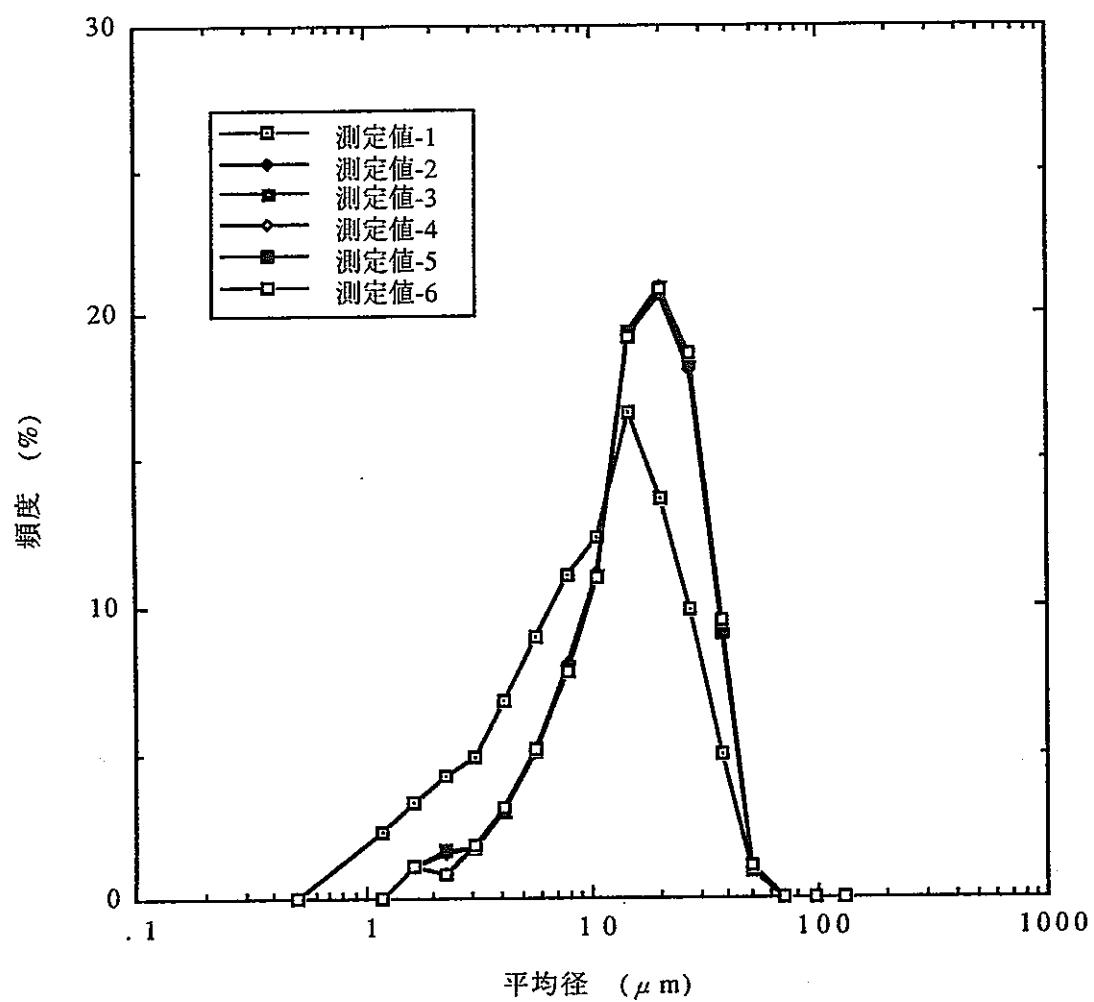


図9-4(b) 炭酸カルシウムの粒度分布曲線

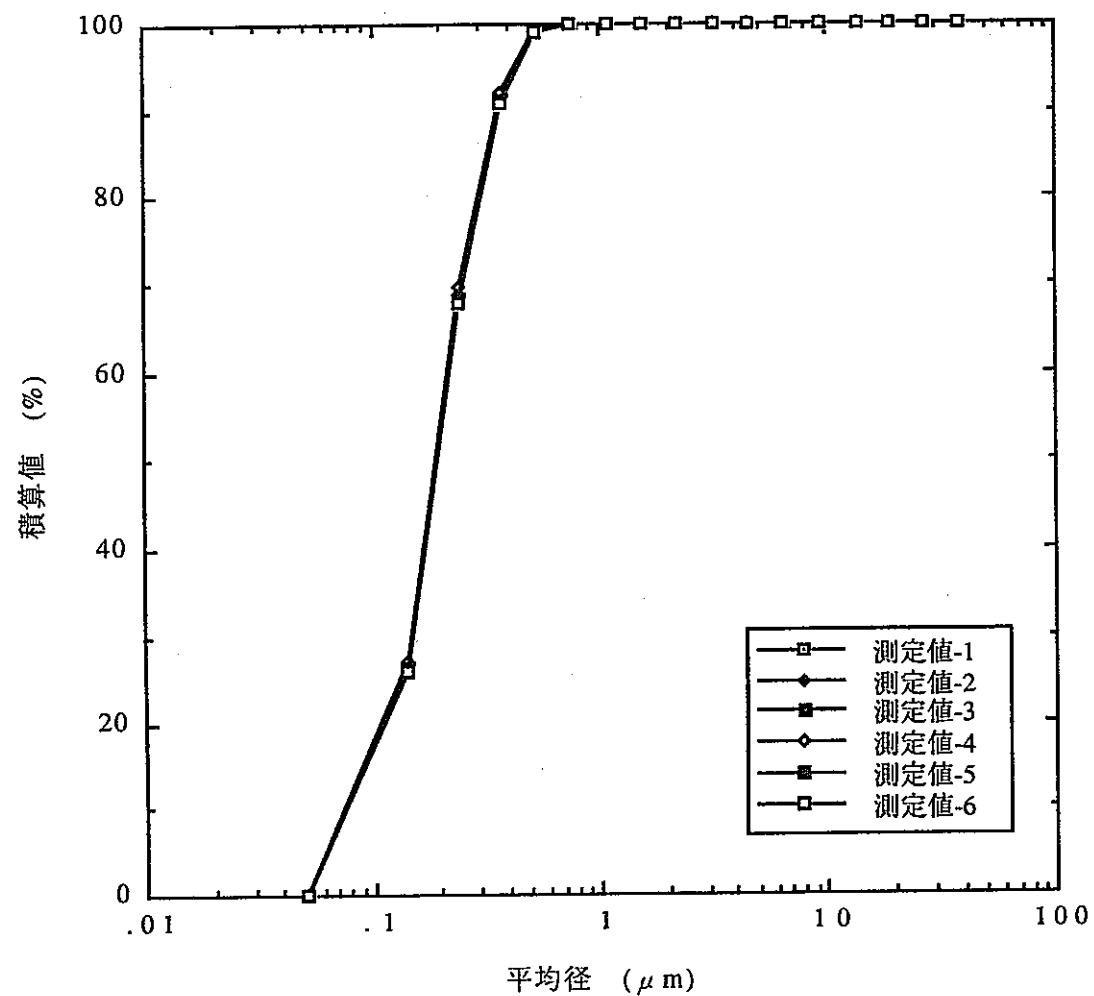


図9-5(a) 酸化チタンの粒度分布曲線

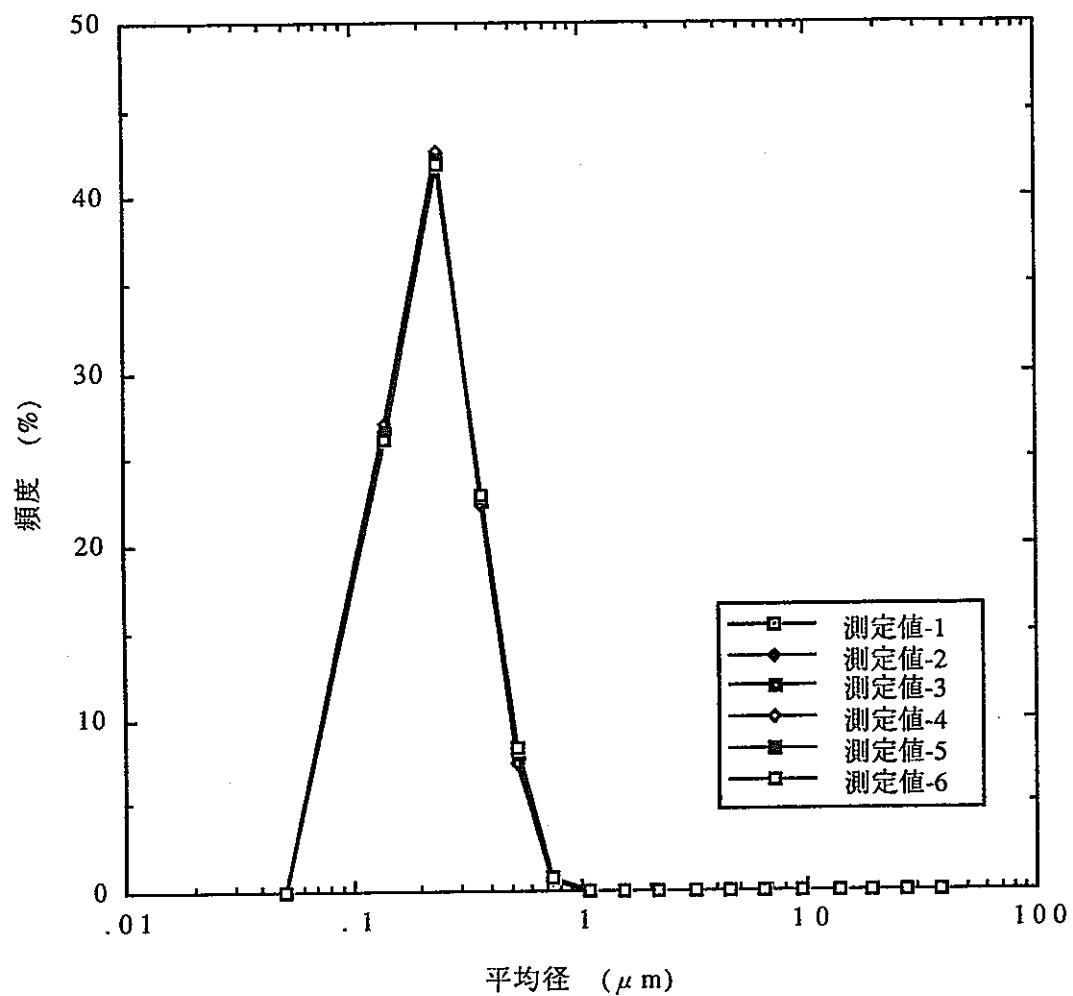


図9-5(b) 酸化チタンの粒度分布曲線

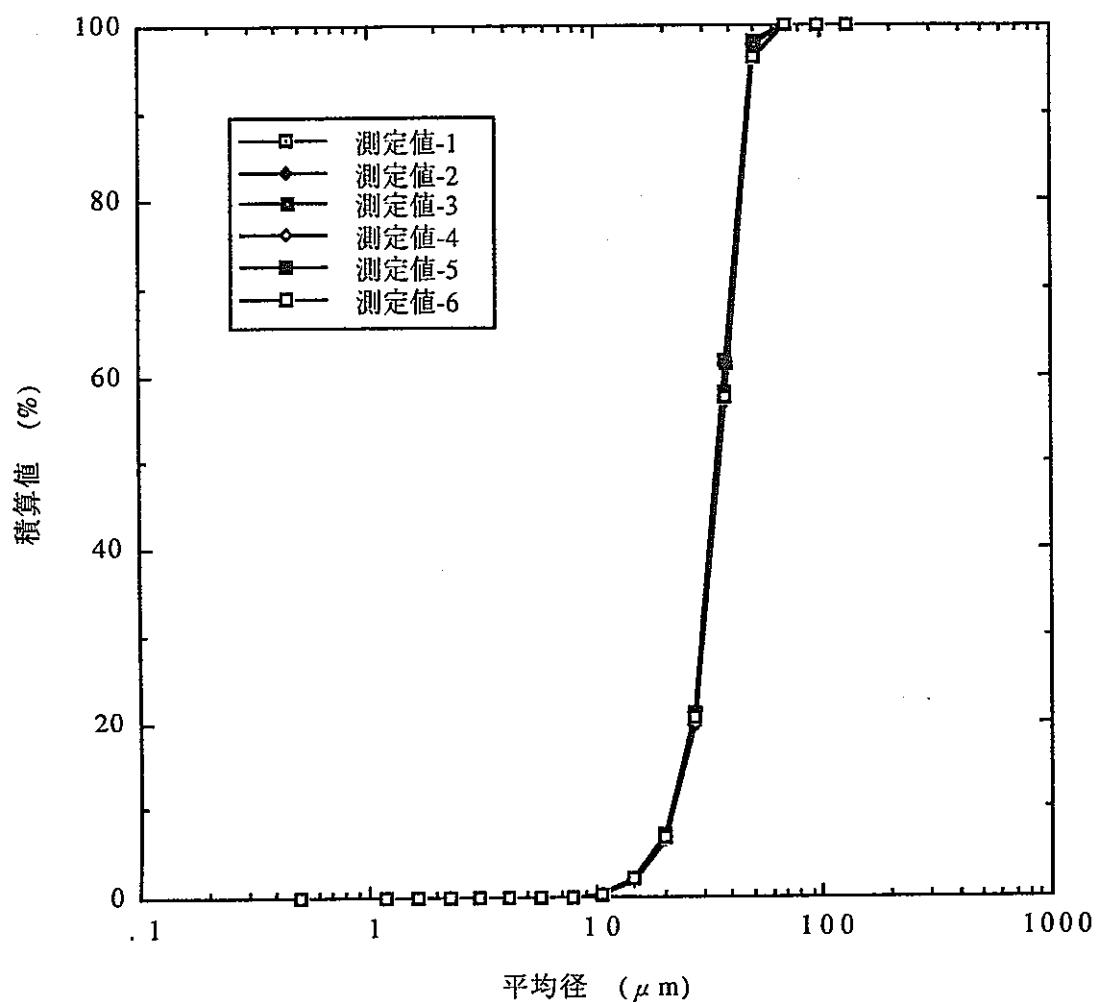


図9-6(a) ガラスビーズの粒度分布曲線

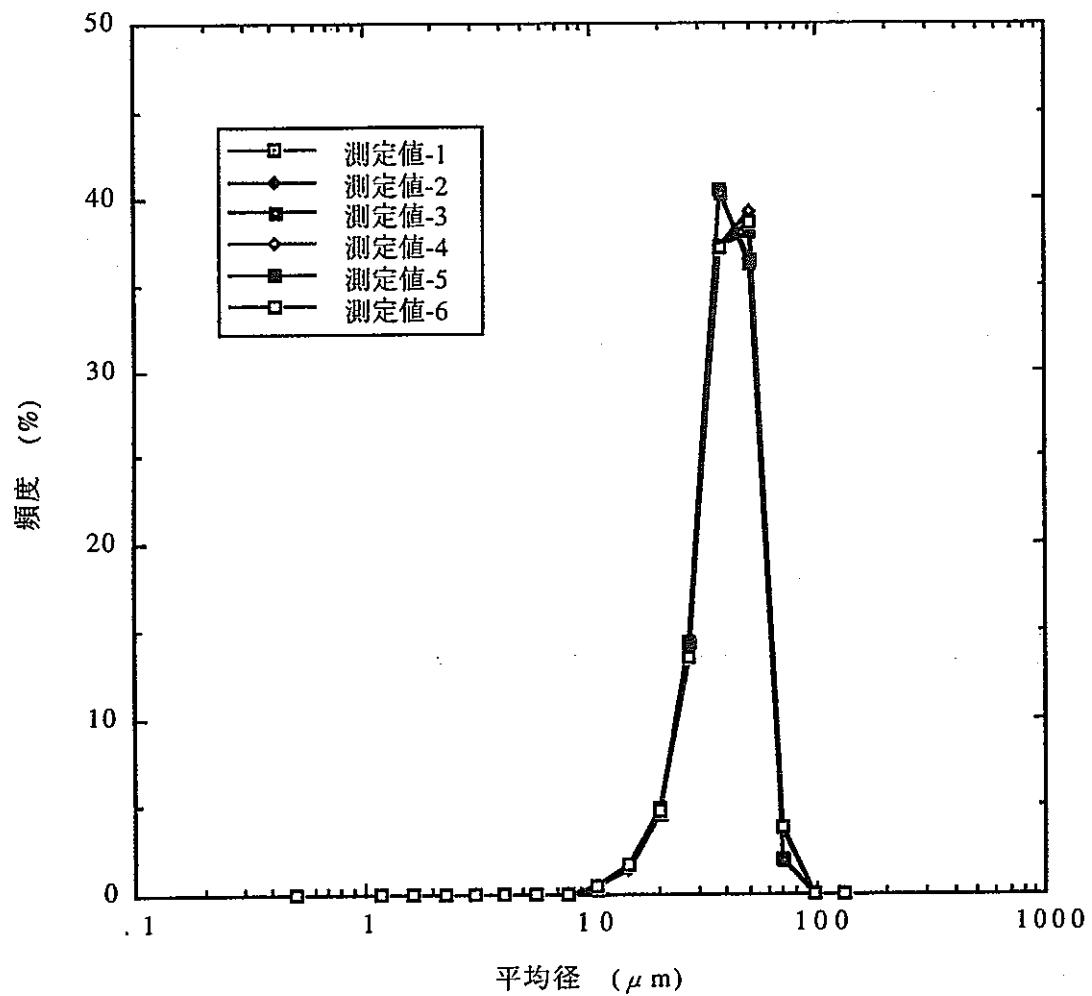


図9-6(b) ガラスビーズの粒度分布曲線

また、遠心沈降透過法との比較試験からも、両方の値には大きな差が生じておらず、公称値を真値とするならば、むしろレーザ回折法の方がよく一致している。これは、遠心沈降透過法では多孔質粒子の場合、孔に含んだ空気等のため得られる値がずれてくるのに対し、レーザ回折法では粒子の大きさをその幾何面積に比例した量で求めるためと考えられる。

#### 4. 結論

今回、新しく設置した試験装置の測定精度および最適測定条件について以下にまとめ る。

##### 1) 密度測定装置

本装置の測定範囲は、0~19.99g/cm<sup>3</sup>である。

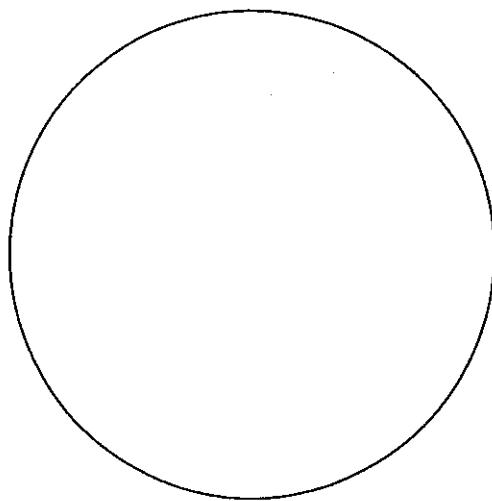
本試験で得られた測定値は、いずれの場合も公称値よりも大きな値となつた。これは本試験装置のようなガス置換法では、液体よりガス分子の方が試料細孔内に入り易いので、体積が小さくなり、公称値(液浸法より測定)より密度が大きくなつたと推定される。

また、表面に凹凸がない(表面積が小さい、(図10(A))ものに関しては公称値との誤差および測定値のばらつきが小さく、多孔質表面積が大きい、(図10(B))なものについてはそれが大きくなつた。

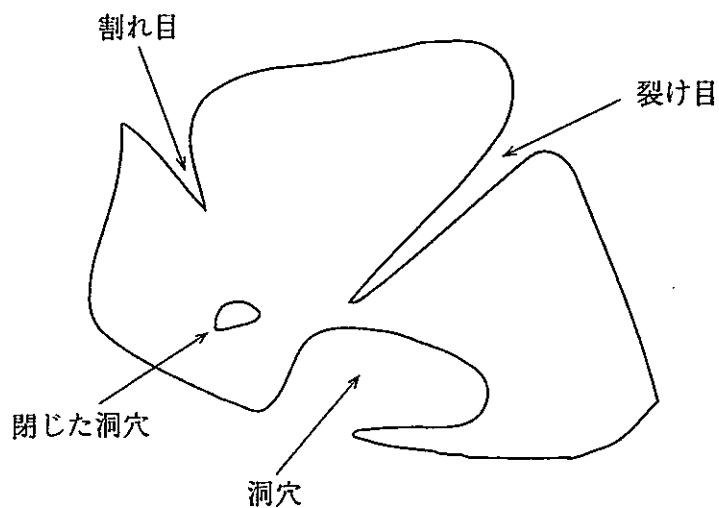
本装置の公称値に対する測定値の誤差は3.5%であり、測定値のばらつきは9%である。しかし、多孔質なものに関しては、装置の特異点である。

表面積の小さな粒子の場合では、液体やガス分子が裂け目等に入り込む割合が小さいため、また、表面積の大きな粒子については裂け目等の状態によって液体が入り込まないが、ガス分子が入り込む場合が存在したためと考えられる。

測定条件については、測定試料に水分等が吸着していると、その体積をも測定してしまうので、測定開始前の脱ガスを完全に行わなければならない。



(A) 表面積が小さい粒子



(B) 表面積が大きい粒子

図10 各粒子の断面図

## 2) 比表面積測定装置

本装置の測定最小限度は約 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ である。

本試験では BET 1 点法より測定値が大きくなる BET 多点法 (BET 多点法の理論より明確) を採用した。今回の試験でも、BET 多点法の方が公称値に近づくという結果が得られた。

しかし、BET 多点法では数組の吸着平衡圧と吸着量を測定し、BET プロット図を作成し、その関係式の接線の傾き、切片より比表面積を算出するため、その関係式が一次式か二次式によって値が異なる。本試験の結果においても、直線式が得られた酸化アルミニウムでは公称値とのずれが小さく、測定値のばらつきは小さかったが、曲線が得られた二酸化チタンの場合ではそれらが酸化アルミニウムの場合よりも大きくなかった。しかし、この 2 試料とも、測定値のばらつきは公称値のそれと比べて小さかった。

また、ガラスビーズ、石松子の結果より、ガス吸着法による比表面積測定では大きさが既知である。ガス分子を試料表面に吸着させ、その吸着量より比表面積を算出するため、測定試料の表面形状に大きく影響されることが言える。

本装置の公称値に対する測定値の誤差は 5%、測定値のばらつきは 3% である。しかし、プロット図にて曲線が得られるものについては、それらは 11%、4% である。

測定条件については、本測定の場合も密度測定の場合と同様にガス分子を吸着させるので、測定開始前において脱ガスを完全に行わなければならない。また、測定試料量については、試料セルの 1/3 が最適である。

## 3) 粒径・粒度分布測定装置

本装置の測定範囲は  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$  である。

一般に粒度分布は、測定方法により粒径値が異なってくることが知られているが、今回使用したレーザ回折法においては真球に近いガラスビーズの場合に測定値と公称値 (顕微鏡法) のずれが小さかった。しかし、軽質炭酸カルシウムについては公称値 (沈降天秤法) とのず

れが大きかった。

各標準物質の測定値のばらつきについては、数%程度であった。

測定条件に関しては、レーザ回折法は媒体中にけん渦した粒子群にレーザを照射し、回折した光をレンズで集光し、その光強度から粒子の大きさを算出するものであるから、粒子が媒液中で個々の粒子に分かれていなければいけない。したがって、測定試料に適した分散剤を選定しなければならない。今回の標準試料については、ヘキサメタリニ酸ナトリウム+蒸留水を用いたが燃料粉末は比重が約10g/ccと重いので、分散液には蒸留水のみを使用した方が良いと思われる。

今後の課題として、原料粉の粉末特性と焼結挙動の関係を明確にすることがあげられる。

第一段階として、プル工場とプル開室との粉末物性測定値の精度比較の検討および現状の原料粉について、各粉末物性値のロット内およびロット間のばらつきを評価する。

次に、粉末物性値とばらつきの評価結果から、原料粉の粉末物性値と焼結密度との関係把握のための試験パラメータの水準として適用できるか検討し、粉末物性と焼結挙動の関係を評価する。

参考文献)

- 1) 三輪茂雄, 粉粒体工学, 朝倉書店
- 2) 粉体工学研究会; 日本粉体工業協会編, 粉体物性図説, 産業技術センター刊
- 3) 川北公夫, 小石真純, 種谷伸一, 粉体工学(基礎編), 槻書店