

凍結乾燥法による微粒過塩素酸アンモニウムの製造— 超音波式噴霧器を用いた場合

萩原 豊*

12wt%の過塩素酸アンモニウム(過安)水溶液を超音波噴霧器で液体窒素に噴霧する。凍結物を直ちに凍結乾燥器に移し、解かすことなく乾燥させた。凍結乾燥で得られた過安を、走査型電子顕微鏡(SEM)、BET吸着法(比表面積測定)、落つい感度試験と粉末X線回折で調べた。これらの測定の結果、凍結乾燥で得られた過安の性質が次のように明らかになった。(1)得られた過安はほぼ球状で、その平均粒径は約 $1\mu\text{m}$ である。(2)落つい感度は4級である。このことは得られた過安が微細化されていることを示唆する。(3)得られた過安の結晶性は市販のそれとほぼ同程度である。このことは凍結乾燥の操作が過安の結晶性にほとんど影響をあたえないことを示す。

1. まえがき

過塩素酸アンモニウム(以下過安と略す)系コンポジット・プロペラントの燃速は用いた過安の粒径が減少すると増加する。特に、数ミクロ以下となると急激に増加するといわれる¹⁾。そのため、UFAP(Ultra Fine Ammonium Perchlorate)が注目を集めている。一般に、過安をボールミル(あるいは振動ミル)を用いて粉碎したのでは、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を得ることは極めて困難である²⁾。そのため、新しい方法によるUFAPの開発の試みがいろいろとおこなわれている。著者も、数種の方法を試みている。本実験はその1連の実験の1つで、凍結乾燥法によるUFAPの製造を試みたものである。前報³⁾においては、過安水溶液を家庭用のスプレーで噴霧状にして液体窒素に吹き付け、噴霧液滴をただちに凍結させ、それを凍結乾燥して、過安粒子を作った。そこで得られた過安粒子はFig. 1に示すように 0.5 から $10\mu\text{m}$ の微粒粒子が数十個から数百個直結した1種の多孔質状の集合体粒子で、UFAPとは言えない粒子であった。また、これら集合体粒子の粒度分布は、用いたスプレーの噴霧液滴の粒度分布とほぼ一致することがわかった。このことは、用いたスプレーの噴霧液滴径が凍結乾燥で得られる過安粒子径を支配することを示す。すなわち、噴霧液滴が $1\sim 2\mu\text{m}$ のスプレーを用いれば、 $1\sim 2\mu\text{m}$ のUFAPを製

造できる可能性を示唆するものである。そこで、本実験は、噴霧液滴が $1\sim 2\mu\text{m}$ である超音波式噴霧器を用いておこなわれた。本実験によって得られた過安粒子の形態等について報告する。

2. 実験方法

2.1 凍結乾燥法による過安粒子の調整法

約12wt%の過安水溶液を調整する。なお、用いられた過安は試薬1級(関東化学製)である。本実験は濃度を約12wt%と一定して行われた。前報³⁾で過安の濃度を $4\sim 16\text{wt}\%$ に変化させた水溶液を用いて実験をおこなったが、生成した過安粒子にたいして、この濃度範囲においては濃度の影響はほとんど認められなかった。本実験においても、濃度の影響は小さいものと考え、過安約12wt%の濃度についてのみ実験はおこなわれた。この水溶液を超音波式噴霧器で液体窒素バス($200\times 300\times 50$)に噴霧し、噴霧液滴を急速に凍結させる。なお、用いた超音波式噴霧器はシャープ製の超音波式加湿器HV-50TVである。凍結物を乾燥容器に移した後、Fig. 2に示すように減圧(0.1Torr)下で凍結乾燥をおこなった。これらの操作は素早く行われ、凍結物が溶融しないように、注意深くおこなわれた。昇華した水分は凍結トラップ($-98\sim -110^\circ\text{C}$)で捕集される。本実験では、乾燥容器は加熱されていない。そのために、長時間(約24~34時間)の操作が必要であった。乾燥終了時としては、容器内の圧力が 0.1Torr で変化しなくなった時点をとった。

2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

用いた装置は日本電子製JSM-25S II型である。観察は加速電圧範囲 $2.5\sim 12.5\text{kV}$ でおこなわれた。な

昭和63年10月12日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

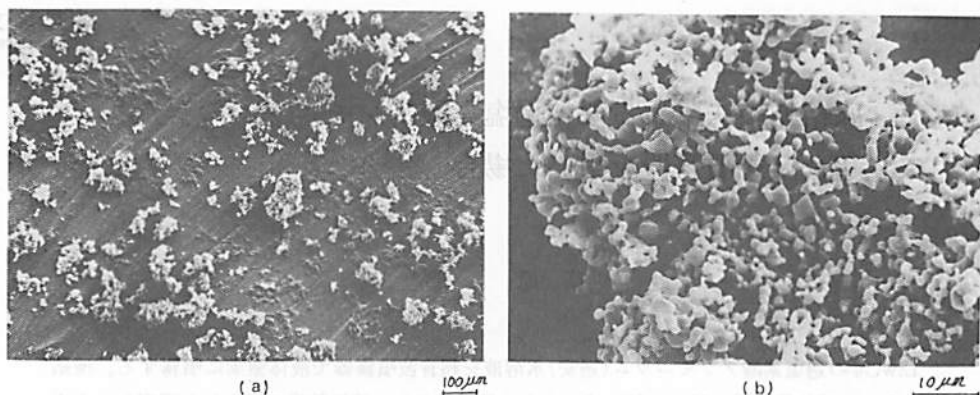


Fig. 1 Scanning electron micrographs of freeze-dried AP prepared in previous paper⁴⁾.

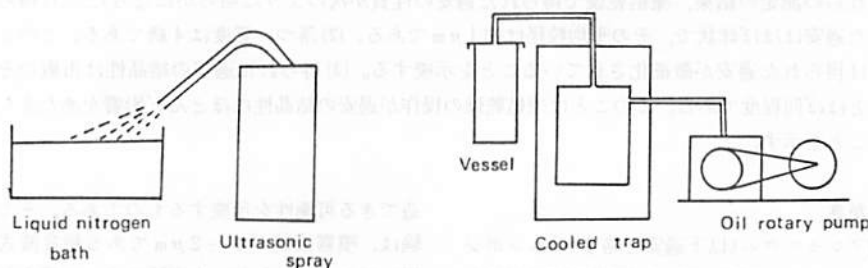


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

お、試料はサンヨー電子製Quick Coater SC-701型で金コーティングされた。

2.3 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電機製ガイガーフレックスRad III A型である。使用したX線はCuk α 線($\lambda=1.5418$ Å)で、 $2\theta=36\sim14^\circ$ の範囲で回折強度を自動機録した。測定条件は、管電圧25kv、管電流10mA、時定数4、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、記録速度1cm/minであった。

2.4 BET吸着法による比表面積測定

用いた装置は日機装製のベータソープ自動表面積計MODEL4200である。なお、本装置はガスクロマトグラフィー方式のものである。正確に秤量された試料(約1g程度)を容器に入れて、 150°C 、30分間窒素とヘリウムの混合ガス(He=30.7vol%)を通しながら、脱ガスをする。測定は混合ガスを3cc/minで流しながら、おこなわれた。

2.5 落つい感度試験

測定はJISK 4810及び工業火薬協会規格ES-21(1)に従って行なわれた。

3. 実験結果と考察

3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

本実験で得られた過安(以下FD過安と記す)をSEMで観察した。最初、低倍率($\times 450\sim\times 3000$)で観

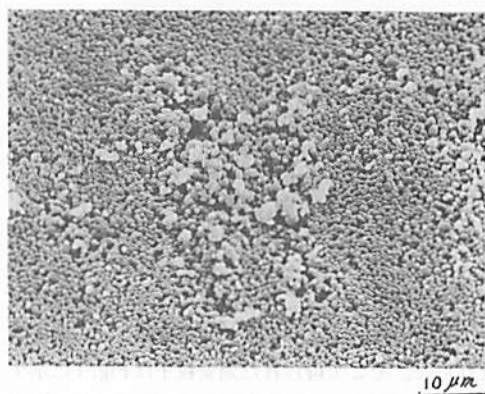


Fig. 3 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP prepared in this work.

察した。その1例をFig. 3に示す。同図に示されるように、微粒子の中に、微粒子同志が結合してきた集合体粒子が点在していることがわかる。この集合体粒子を拡大して、観察したのがFig. 4である。同図によれば、約 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ の粒子が5~10個結合してできた集合体粒子であることがわかる。この集合体粒子は前報⁴⁾で得られた集合体粒子(Fig. 1)とは異なり、数個の微粒子が重なり合うように結合しているだけで、前報⁴⁾のように多孔質化された集合体粒子ではなかった。

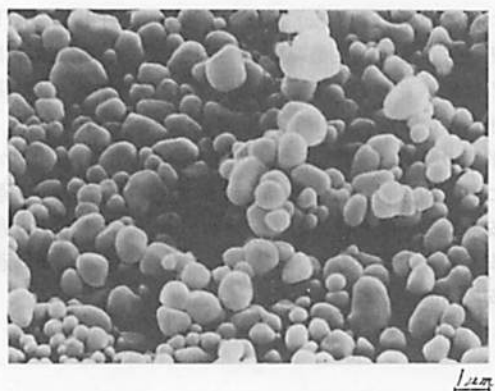


Fig. 4 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP prepared in this work.

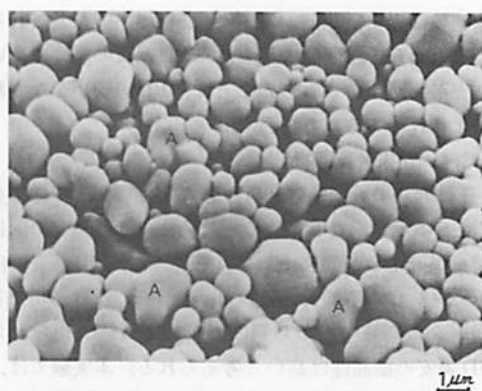


Fig. 6 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP prepared in this work.

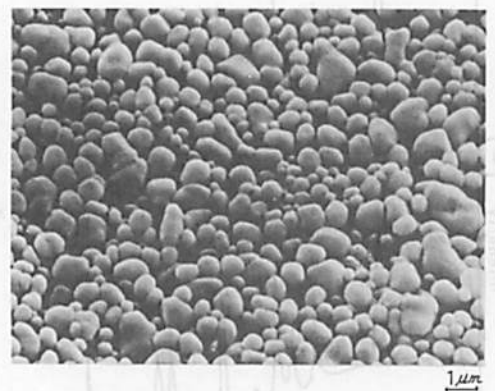


Fig. 5 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP prepared in this work.

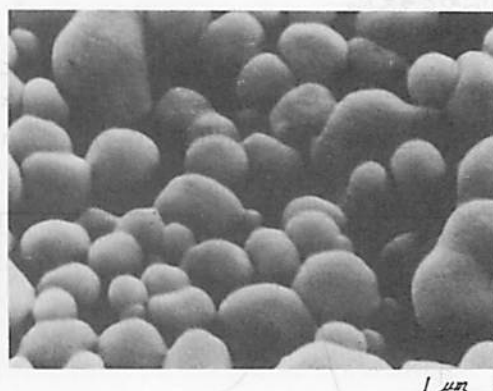


Fig. 7 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP prepared in this work.

次に、倍率を大きくして観察した。その1例をFig. 5, 6, 7に示す。同図によれば、本法で得られたFD過安はかなり球状に近いものであることがわかる。これら粒子の一部にはFig. 6のAに示すような、 $1\mu\text{m}$ 程度の粒子が2~3個ゆ着してできたと考えられる粒子が見受けられる。

SEM写真を基に、FD過安のフェレ径を測定した。なお、測定された粒子は約2500個であった。その結果をFig. 8に示す。同図によれば、FD過安はほぼ $3\mu\text{m}$ 以下の粒子で、平均粒径が約 $1\mu\text{m}$ 程度のUFAPであることがわかる。

3.2 BET吸着法による比表面積の測定

FD過安の比表面積をBET吸着法で測定した。その結果、FD過安の比表面積は $2.5\sim 2.9(\text{m}^2/\text{g})$ であった。この値から、球相当径として平均径を試みに算出すると、 $1.1\sim 1.2\mu\text{m}$ であった。なお、計算は次式でおこなわれた。

$$D_s = 6/\rho_p \cdot S_w$$

ここで、 D_s は球相当径、 ρ_p は過安の密度、 S_w は表面積である。この計算結果はSEMから求めた粒度分布(Fig. 8)とほぼ一致する。これは、用いた装置がガスクロマトグラフィー方式のものであるため、細孔や表面での僅かなひびわれ等の表面積が測定されないこと、生成した粒子がほぼ球状であったためと考えられる。SEMとBET法で求めたFD過安の粒径から考えて、Fig. 4に示した集合体粒子の生成の割合はわずかと考えられる。

3.3 落つい感度試験

FD過安の落つい感度を調べた。測定結果をTable 1に示す。同表に示すように、FD過安の感度は4級であった。比較のために、次の試料についても測定した。市販の過安(関東化学、1級)をボールミルで粉碎後、フルイ分けされた $149\mu\text{m}$ フルイ通過、 $125\mu\text{m}$ フルイ止まりの粒子($149/125\mu\text{m}$)の感度は7級、 $44\mu\text{m}$ フルイ通過した粒子($44\mu\text{m}$ pass)の感度は5級であった。前報⁴⁾で得られた試料(家庭用スプレーを用いた

凍結乾燥過安, Fig. 1)の感度は5級であった。これらのことから, 本実験で得られたFD過安の感度は高いことがわかる。これらのことは, FD過安がかなり微細化されていることを示す。

3.4 粉末X線回折

FD過安の粉末X線回折をおこなった。その結果をFig. 9に示す。なお, 比較のために市販の過安の回折図を併せ示す。同図に示されるように, FD過安の回折パターンは市販のそれとはほぼ一致する。FD過安の各ピークの高さや形から判断して, 本実験で得られたFD過安の結晶性は高いと考えられる。本実験では, 噴霧液滴(過安水溶液)を液体窒素で瞬間に凍結させる。すなわち, 瞬間に過安を晶出させているにもかかわらず, 結晶性が良いことは, 過安の結晶成長速度が大きいためと考えた。

4. 総括

約12wt%の過安水溶液を超音波噴霧器で噴霧状にして液体窒素に吹き付け, 噴霧液滴をただちに凍結させ, それを凍結乾燥して, 過安粒子を作った。得られ

た過安粒子(FD過安)をSEM, 粉末X線回折, BET吸着法と落つい感度試験で調べた。その結果は次のように総括される。1)FD過安はほぼ球状で, 平均粒子径は約 $1\mu\text{m}$ のUFAPである。なお, 粒子中には, 数個の粒子が結合してできた集合体粒子も見られるが, これら粒子の生成割合はわずかであった。2)FD過安の落つい感度は4級で, 感度が高い。これはFD過安がかなり微細化されていることを示す。3)FD過安の結晶性は高いと判断した。

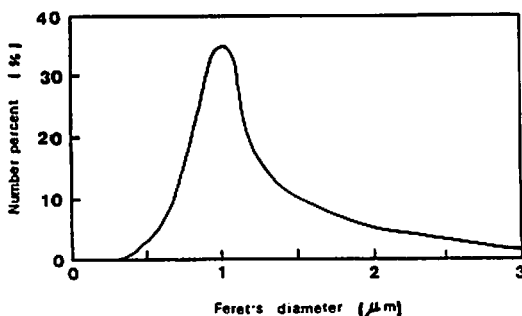


Fig. 8 The size distribution of freeze-dried AP prepared in this work.

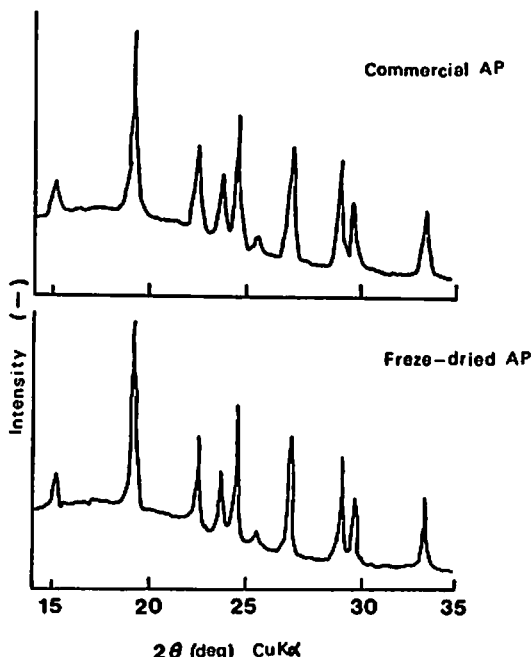


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of freeze-dried AP prepared in this work and commercial AP.

Table 1 Sensitivity class of drop hammer test.

Sample	Drop height (cm)	Experimental results	Drop hammer sensitivity class
Ground AP (149/125 μm)	40	× × × × × ×	7
	50	× ○ × × ○ ×	
Ground AP (44 μm pass)	25	× × × × × ×	5
	30	○ × × ○ × ×	
Freeze-dried prepared in previous paper ⁽¹⁾	20	× × × × × ×	5
	25	× × × × ○ ×	
Freeze-dried prepared in this work	10	× × × × × ×	4
	15	○ ○ × ○ × ○	

本実験は火薬工業技術奨励会の援助によりおこなわれた。同会に対し深く感謝の意を表す。

文 献

1) D.A.Flanigan, W.D.Stephens, S.L.Vance, AFR-PL-TR-73-67, Sep., 1973

2) 萩原 豊, 伊東 威, 工火誌, 28, 330 (1967)

3) 萩原 豊, 伊東 威, 工火誌, 43, 70 (1982)

4) Y.Hagihara, Memoirs of National Defence Academy, 28, 133 (1989)

Preparation of Ultra Fine Ammonium Perchlorate by Freeze-Dry
Method using Liquid Nitrogen

By Yutaka HAGIHARA*

Solution Containing 12wt% ammonium perchlorate (AP) was sprayed into liquid nitrogen by a ultrasonic humidifier. The frozen product was subsequently transferred to freeze-drier, and was dried without melting. Freeze-dried AP was investigated by means of scanning electron micrograph, BET adsorption method (specific surface area), drop hammer test and X-ray diffraction. Characters of freeze-dried AP are revealed through these investigations as follows. (1) The shape of freeze-dried AP is almost spherical, and it's mean particle diameter is about $1\mu\text{m}$. (2) Drop hammer sensitivity of freeze-dried AP was investigated, and it's sensitivity is class 4. This result suggests that freeze-dried AP is fine particle. (3) The crystallinity of freeze-dried AP prove to be identical with commercial AP. These facts suggest that there is no effect of frozen treatment on crystallinity of AP.

(*Department of Chemistry , The National Defense Academy, Hashirimizu
1-10-20, Yokosuka, 239 JAPAN)