

## 多成分系化による過塩素酸アンモニウムの最疎充填における空隙率の低下

甲賀 誠\*, 萩原 豊\*

過塩素酸アンモニウム(AP)含有率の大きなAP系推進薬を製造するためには、最疎充填における空隙率、 $\epsilon_{\max}$ (-)の小さなAPを調整する必要がある。本実験では、単一系、2成分系および3成分系におけるAPの充填性を調べ、APの $\epsilon_{\max}$ について、次のような知見が得られた。1) 単一系の $\epsilon_{\max}$ は、粒子径が約300 $\mu\text{m}$ を境にそれ以上ではほぼ一定で最小値( $\epsilon_{\max}=0.391$ )となり、それ以下では粒子径の減少にしたがって大きくなった。2) 粒子径が90 $\mu\text{m}$ 以上のAPを用いて、粗粒子の粒子径と細粒子のその比が1.9以上となるように組合わせた場合、2成分系の $\epsilon_{\max}$ は粗粒子の質量割合が0.7~0.8において粗粒子単一系のそれより小さな値になった。粒子径が40 $\mu\text{m}$ 以下のAPを細粒子として用いた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、粗粒子単一系のそれより大きかった。これは、粒子径が40 $\mu\text{m}$ 以下のAPは、見かけの凝集力が大きく、見かけの凝集力が強い細粒子同士が凝集したためと考えられる。3) 粒子径が90 $\mu\text{m}$ 以上のAPを用いて、粗粒子と中粒子ならびに中粒子と細粒子の粒子径の比が共に1.9以上で組合わせた3成分系において、粗粒子、中粒子と細粒子の質量割合がそれぞれ0.65~0.82, 0.07~0.24と0.06~0.22の範囲内で、 $\epsilon_{\max}$ は最小値(0.336)となった。4) 2成分系と3成分系において、 $\epsilon_{\max}$ を最も小さくする質量割合は理論的に算出できることがわかった。

### 1. 緒 言

推進薬の性能を表す重要な特性値の一つに比推力がある。比推力は9.8Nの推力を何秒間維持できるかを表す物理量である。比推力の大きな推進薬を用いれば、ロケットモータの小型・軽量化が可能となる。そのため、比推力の大きな推進薬が要求されている。

現在、酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)、バインダに末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いたAP/HTPB系推進薬が最も広く使われている。AP/HTPB系推進薬の比推力は、AP含有率の増加にしたがい大きくなる。比推力の大きなAP/HTPB系推進薬を製造するために、AP含有率の大きな推進薬が要求されている。

AP/HTPB系推進薬は、大量のAPと少量のHTPBを混合し、その混合物をロケットモータに注入して製造される。そのため、AP/HTPB混合物は、ロケットモータに注入可能な流動性を持たなければならない。一方、推進薬中に2.0vol.%以上の空隙が存在する場

合、その推進薬の燃焼は、空隙の影響を受け、異常に速く燃焼する<sup>1)</sup>。燃焼速度が推進薬中の空隙の影響を受けないために、推進薬中の空隙の割合は2.0vol.%以下でなければならない。これら二つのAP/HTPB系推進薬製造上の条件があるために、推進薬中に混入可能なAP含有率の上限、 $\phi_{\max}$ (wt.%)が存在する<sup>2),3)</sup>。したがって、AP/HTPB系推進薬の比推力には上限が存在する。前報<sup>2),3)</sup>によれば、最疎充填における空隙率、 $\epsilon_{\max}$ (-)が小さなAPを用いれば、 $\phi_{\max}$ を大きくできることがわかった。なお、最疎充填とは、最も空隙が多い状態における粒子の充填を示す。 $\epsilon_{\max}$ の小さなAPを用いれば、 $\phi_{\max}$ を増加させ、比推力が大きいAP/HTPB系推進薬を製造できると考えられる。 $\epsilon_{\max}$ の小さなAPを調整することは、重要な課題である。

ホワイトアランダムや炭酸カルシウム等の最疎充填における充填性を調べた報告<sup>4)-7)</sup>によれば、ふるい分けされた粒度分布の狭い単一系の場合、 $\epsilon_{\max}$ はある粒子径(臨界粒子径)以上ではほぼ一定であるが、臨界粒子径より小さくなると増加する。一方、粗粒子と細粒子からなる2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、粗粒子の空隙に細粒子が入り込めば、粗粒子単一系の $\epsilon_{\max}$ より小さくなる。萩原<sup>8),9)</sup>は、APの最密充填における充填性を調

2000年2月22日受理  
\*防衛大学校 応用化学科  
〒239-8989 横須賀市走水1-10-20  
TEL 0468-41-3810 ext. 3585  
FAX 0468-44-5901  
e-mail kohga@nda.ac.jp

Table 1 Mean volume-surface diameter ( $d_{vs}$ ) of ammonium perchlorate used in this study

Symbol	Opening of sieve ( $\mu\text{m}$ )	$d_{vs}$ ( $\mu\text{m}$ )
a	—	4
b	20 - 44	40
c	63 - 74	90
d	125 - 149	170
e	177 - 210	280
f	250 - 297	330
g	297 - 350	380
h	420 - 590	450

a: Sample prepared by the freeze-drying method<sup>10)</sup>

べ、最密充填における空隙率、 $\epsilon_{\min}$ (-)について報告している。しかしながら、APの $\epsilon_{\max}$ についての報告は見あたらない。本実験では、APの $\epsilon_{\max}$ について調べて、APの最疎充填における充填性の基礎的知見を得るとともに、得られた知見に基づき、 $\epsilon_{\max}$ の減少を試みた。

## 2. 実験方法

本実験で用いたAP試料をTable 1に示す。以下、AP試料は同表の記号で示す。AP試料aは、凍結乾燥法で調製されたAPである<sup>10)</sup>。試料b~fの試料は、振動ミルで粉碎したAPを内径0.2m標準ふるいでふるい分けした粒度分布の狭いAPである。試料gとfは、日本カーリット製の粒子径が大きいAPをふるい分けしたものである。各試料を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。それぞれのSEM写真に基づき求められた個数基準の体面積平均径、 $d_{vs}$ ( $\mu\text{m}$ )をTable 1に示す。 $d_{vs}$ は4~450 $\mu\text{m}$ の範囲にあった。AP/HTPB系推進薬は、APとHTPBの混合物をロケットモータに注入し硬化させて製造される。当研究室の経験によれば、 $d_{vs}$ が450 $\mu\text{m}$ 以上のAPを用いた場合、ロケットモータに注入し硬化するまでの間に、APは沈降するために、均一な推進薬を製造するのは困難である。そこで、本実験で用いたAPの $d_{vs}$ の最大値は450 $\mu\text{m}$ とした。

APの充填は、前報<sup>8),9)</sup>と同じ装置を用いて行なった。粉体充填層の空隙率は、操作条件、特に湿度に大きく影響される。この湿度の影響を取り除くために、前報<sup>8),9)</sup>に従い、相対湿度が58%以下に保たれた室で約50時間保置された試料を用いて、本実験は行なわれた。本実験における $\epsilon_{\max}$ の値には、5回実験をおこない、その平均値が用いられた。なお、 $\epsilon_{\min}$ は次の

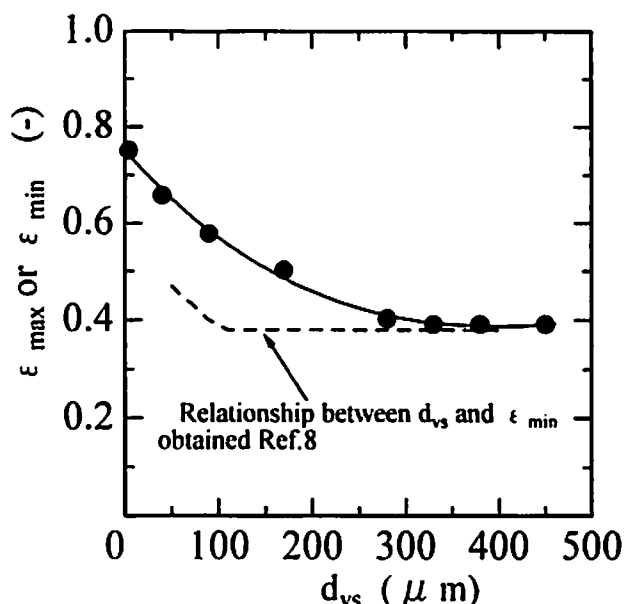


Fig. 1 Relationship between  $d_{vs}$  and  $\epsilon_{\max}$  ( $d_{vs}$ : Mean volume-surface diameter,  $\epsilon_{\max}$ : Void fraction at loosest packing,  $\epsilon_{\min}$ : Void fraction at closest packing)

ように求められた。

$$\epsilon_{\max} = \frac{V_a - V}{V_a} \quad (1)$$

ここで、 $V_a$ は粒子のかさ容積(空隙を含めた粉体層の容積)、 $V$ は粒子の真容積である。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 単一系の場合

本項では、単一系における $d_{vs}$ と $\epsilon_{\max}$ の関係について述べる。粒度分布が狭い粉体を単一系で用いた場合、空隙率は $d_{vs}$ の増加にしたがい小さくなり、臨界粒子径を境にそれ以上ではほぼ一定で最小値になると報告されている<sup>4)-7)</sup>。粒子間に作用する凝集力に比して粒子が十分重たければ、一番安定な位置に転落して落ち着くために、密な充填状態となる。一方、粒子径が小さくなると粒子の重さは減少するために、粒子間の見かけの凝集力は増加し、粒子は凝集力によって支持されかさ高い構造をとる<sup>8)</sup>。臨界粒子径以下の粒子は、 $d_{vs}$ の減少にしたがって見かけの凝集力が増加するために、空隙率は大きくなると考えられる。

Table 1に示した各試料単一系における $\epsilon_{\max}$ を測定し、 $d_{vs}$ と $\epsilon_{\max}$ の関係を求めた。その結果をFig. 1に示す。同図によれば、 $\epsilon_{\max}$ は、 $d_{vs}$ が約300 $\mu\text{m}$ を境にそれ以上ではほぼ一定で最小値( $\epsilon_{\max}=0.391$ )となったが、それ以下では $d_{vs}$ の減少にしたがって大きく

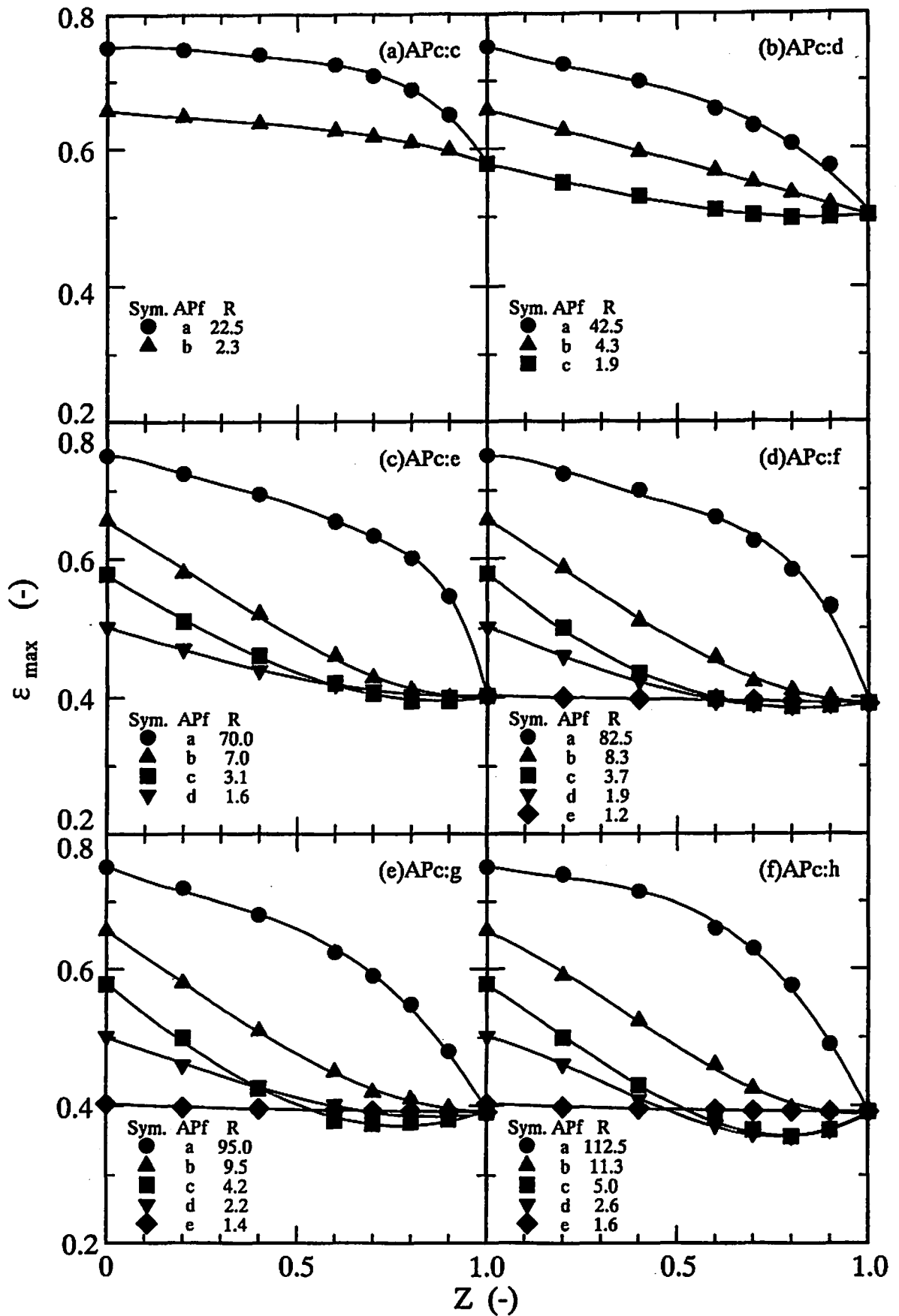


Fig. 2 Relationships between  $\epsilon_{max}$  and  $Z$   
 ( $Z$ : Mass ratio of coarse particle, APC: Coarse particle, APf: Fine particle, R: Ratio of particle diameter of coarse particle and fine particle)

なっている。 $\epsilon_{\max}$ の臨界粒子径は約 $300\mu\text{m}$ であることがわかった。荒川の考察<sup>6)</sup>に基づけば、 $d_{v50}\leq 300\mu\text{m}$ において、 $d_{v50}$ の減少にしたがい $\epsilon_{\max}$ が大きくなった原因は、 $d_{v50}$ の減少によってAPの見かけの凝集力が増加したためと考えられる。

萩原<sup>8)</sup>は、単一系における $d_{v50}$ と $\epsilon_{\min}$ の関係を報告している。Fig. 1中に萩原の実験結果<sup>8)</sup>を破線で示す。同図によれば、 $\epsilon_{\max}$ の最小値と $\epsilon_{\min}$ のそれはほぼ同じであることがわかった。単一系における $\epsilon_{\min}$ の臨界粒子径は約 $100\mu\text{m}$ である。 $\epsilon_{\max}$ の臨界粒子径は $\epsilon_{\min}$ のその約3倍大きかった。 $\epsilon_{\max}$ の臨界粒子径が $\epsilon_{\min}$ のそれより大きいことは、見かけの凝集力の影響は最密充填より最疎充填の方が現れやすいことを示している。

### 3. 2 2成分系の場合

粗粒子と細粒子からなる2成分系を充填した場合、粗粒子の空隙に細粒子が入り込むことができれば、2成分系の $\epsilon_{\max}$ は粗粒子単一系のそれより小さくなる。本項では、Table 1に示すAP試料を組合わせて2成分系を調整し、粗粒子の質量割合、 $Z(-)$ と $\epsilon_{\max}$ の関係を調べた。以下、粗粒子として用いたAP試料をAPc、細粒子として用いたAP試料をAPfと記す。

Fig. 2 (a)は、APcとして試料cを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係である。図中に、APcの $d_{v50}$ とAPfのその比、 $R(-)$ を示す。なお、APcとして試料cを用いた場合、APfとして用いられる試料は試料aとbのみである。いずれの組合わせでも、2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、APcの $\epsilon_{\max}$ とAPfのその質量割合に応じた荷重算術平均値より大きくなり、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凸曲線となった。このことは、APfとして用いた試料aとbは、APcとして用いた試料cの充填層中にある空隙に入り込めないことを示している。

Fig. 2 (b)は、APcとして試料dを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係である。APfとして試料aを用いた場合の $\epsilon_{\max}$ は、APcの $\epsilon_{\max}$ とAPfのその質量割合に応じた荷重算術平均値より大きくなり、その $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凸曲線になった。試料bを用いた場合の $\epsilon_{\max}$ は、APcとAPfの $\epsilon_{\max}$ の荷重算術平均値とほぼ一致し、その $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係はほぼ直線になった。試料cを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凹曲線となり、 $Z=0.8$ において試料b単一系の $\epsilon_{\max}$ より $0.004$ 小さくなった。このことは、試料cはAPcである試料dの充填層中にある空隙に入り込んでいることを示している。

Fig. 2 (c)は、APcとして試料eを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係である。APfとして試料aを用いた場合、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凸曲線になった。試料b~dを用いた

場合、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凹曲線となった。特に試料cを用いた場合、 $Z=0.8$ において試料e単一系の $\epsilon_{\max}$ より $0.008$ 小さくなった。Fig. 2 (d), (e)と(f)は、それぞれAPcとして試料f, gとhを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係である。いずれのAPcにおいても、それらの $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は、APfとして試料aを用いた場合は凸曲線に、試料b~dを用いた場合は凹曲線になった。試料cとdを用いた場合、 $Z=0.7\sim 0.8$ においてAPc単一系の $\epsilon_{\max}$ より小さくなった。特に、APcとして試料h, APfとして試料cとdを用いた場合、 $Z=0.8$ においてAPc単一系の $\epsilon_{\max}$ より $0.036$ 小さくなった。試料eを用いた場合の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係はほぼ直線になった。

以上の実験結果から、次の三つのことがわかった。一つは、試料aをAPfとして用いた場合、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凸曲線になった。次は、試料bをAPfとして用いた場合、 $R=4.3$ となる試料dと組合わせた2成分系の $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係はほぼ直線になった。 $R$ がそれ以下となる組合わせでは、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凸曲線になり、それ以上では凹曲線となった。しかし、試料bがAPcの空隙に入り込める量は少なく、APc単一系の $\epsilon_{\max}$ より小さな値を得ることはできなかった。最後は、 $d_{v50}\geq 90\mu\text{m}$ のAPを互いに組合わせた場合、 $Z$ と $\epsilon_{\max}$ の関係は凹曲線となった。 $R\geq 1.9$ となるように組合わせた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、 $Z=0.7\sim 0.8$ においてAPc単一系のそれより小さな値となった。なお、APcとして試料hを、APfとして試料cを用いた場合、 $\epsilon_{\max}$ は $Z=0.8$ において本項の実験の中で最小値( $0.355$ )となった。一方、 $R\leq 1.6$ となるように組合わせた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、APc単一系のそれより小さな値にならなかった。

上述したように、APfとして試料aまたはb( $d_{v50}\leq 40\mu\text{m}$ のAP試料)を用いた場合の $\epsilon_{\max}$ は、 $R\geq 1.9$ となる組合わせであっても、APc単一系の $\epsilon_{\max}$ より小さな値を得ることができなかった。特に試料aを用いた場合の2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、いずれの $Z$ においても、試料aの $\epsilon_{\max}$ とAPcのその質量割合に応じた荷重算術平均値より大きくなった。3.1項で述べたように、 $d_{v50}\leq 300\mu\text{m}$ のAP試料は、 $d_{v50}$ の減少にしたがって見かけの凝集力は大きくなる。一方、 $d_{v50}\geq 300\mu\text{m}$ のAP試料は、粒子間に作用する凝集力に比べて、粒子の自重が大きいために、粒子は一番安定な位置に転落できる。見かけの凝集力が大きな粒子は、それぞれが凝集して数珠状になる<sup>6)</sup>。 $d_{v50}\leq 40\mu\text{m}$ のAPをAPf、 $d_{v50}\geq 300\mu\text{m}$ のAPをAPcとして組合わせた場合でも、見かけの凝集力が大きなAPfは、APf同士が凝集し数珠状に連なるために、APfはAPc堆積層中にある空隙に入り込めなくなるとともに、数珠状に連なったAPfは、APc

Table 2 Packing condition of ammonium perchlorate powder at minimum void fraction at the loosest packing

APc	APf	$R$ (-)	$Z$ (-)	$\epsilon_{\max}$ (-)	$V_{af}$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_{a'f}$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_{a'f}/V_{af}$ (-)
d	c	1.9	0.8	0.498	2.42	0.45	0.19
e	c	3.1	0.8	0.395	2.43	0.83	0.34
f	c	3.7	0.8	0.386	2.43	0.81	0.34
f	d	1.9	0.8	0.386	2.06	0.44	0.22
g	c	4.2	0.7	0.374	3.64	1.35	0.37
g	d	2.2	0.8	0.383	2.06	0.48	0.24
h	c	5.0	0.8	0.355	2.43	1.22	0.50
h	d	2.6	0.8	0.355	2.06	0.84	0.41

APc: Coarse particle APf: Fine particle

$R$ : Ratio of particle diameter of coarse particle and fine particle

$Z$ : Mass ratio of coarse particle

$\epsilon_{\max}$ : Void fraction at the loosest packing

$V_{af}$ : Bulk volume of APf

$V_{a'f}$ : Bulk volume of APf occupies void in APc packing layer

を一番安定な位置に転落させないと考えられる。すなわち、 $d_w \leq 40 \mu\text{m}$ のAPは、見かけの凝集力が特に大きいため、APfとして $d_w \leq 40 \mu\text{m}$ のAP試料を用いた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、いずれの $Z$ においても、APc単一系のそれより小さくならなかったと考えられる。

一方、 $d_w \geq 90 \mu\text{m}$ のAPを用いた場合でも、 $R \leq 1.6$ となるような組合わせの2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、APc単一系のそれより小さな値を得ることができなかった。これは、APcとAPfの $d_w$ の差が小さく、APfはAPc充填層中にある空隙にほとんど入り込めないためと考えられる。

2成分系の最疎充填における粉体層のかさ容積は、APcのかさ容積とAPc充填層中にある空隙に入り込めなかったAPfのかさ容積の和と考えられる。APc充填層中にある空隙にAPfがちょうどすべて入り込んだ場合、 $\epsilon_{\max}$ は最も小さくなる。しかし、実際にAPc充填層中にある空隙に、APfがすべて入り込むことは困難である。APc単一系の $\epsilon_{\max}$ より小さい値を得ることができた2成分系において、 $\epsilon_{\max}$ が最小値となる $Z$ で、どの程度のAPfがAPcの空隙に入り込むことができたか調べるために、次のような考察をおこなった。2成分系AP粒子の堆積層10gについて、その組成における全APfの $V_a$ 、 $V_{af}(\text{cm}^3)$ とAPc充填層中にある空隙に入り込んだAPfの $V_{a'f}(\text{cm}^3)$ を算出した。式(1)によれば、 $V_a$ は次式のように表される。

$$V_a = \frac{V}{1 - \epsilon_{\max}} \quad (2)$$

$V_{af}$ は式(2)に基づき算出される。なお、 $V$ はAPfの質量をAPの真密度( $1.952\text{g}/\text{cm}^3$ )で除せば求められ、 $\epsilon_{\max}$ にはAPf単一系における値を代入する。 $V_{a'f}$ は、 $V_{af}$ と全APcの $V_a$ の和から2成分系APの $V_a$ を引いた値である。算出された $V_{af}$ と $V_{a'f}$ をTable 2に示す。同表によれば、 $V_{a'f}/V_{af}$ は、APcの $d_w$ が大きいほど、または $R$ が大きいほど大きい。これは、APcの $d_w$ が大きいほど、または $R$ が大きいほど、APfはAPc充填層中にある空隙に多く入り込めるためと考えられる。なお、本項で $\epsilon_{\max}$ を最も小さくできた試料hとcの組合わせにおける $V_{a'f}/V_{af}$ は0.50であった。この $V_{a'f}/V_{af}$ の値は、本項の実験の中で最も大きかった。

APcの空隙にAPfがちょうどすべて入り込んだ場合、すなわち、APcの空隙容積がAPfの $V_a$ と等しい時に、 $\epsilon_{\max}$ は最も小さく考えられる。そこで、2成分系において、APcの空隙容積とAPfの $V_a$ が等しくなる時の $Z$ を、田中ら<sup>11)</sup>と同様な方法で算出したところ、その $Z$ は約0.78であった。この $Z$ の値は、実測値とほぼ一致した。上述したように、実際にAPc充填層中にある空隙にAPfがすべて入り込むことはできないが、 $\epsilon_{\max}$ を最も小さくさせる $Z$ は、APc充填層中にある空隙容積とAPfの $V_a$ とが等しい場合として計算すれば、ほぼ正確に算出できることがわかった。

### 3.3 3成分系の場合

APc、中粒子(以下APmと記す)とAPfからなる3成分系APを充填した場合、APc充填層中にある空隙に

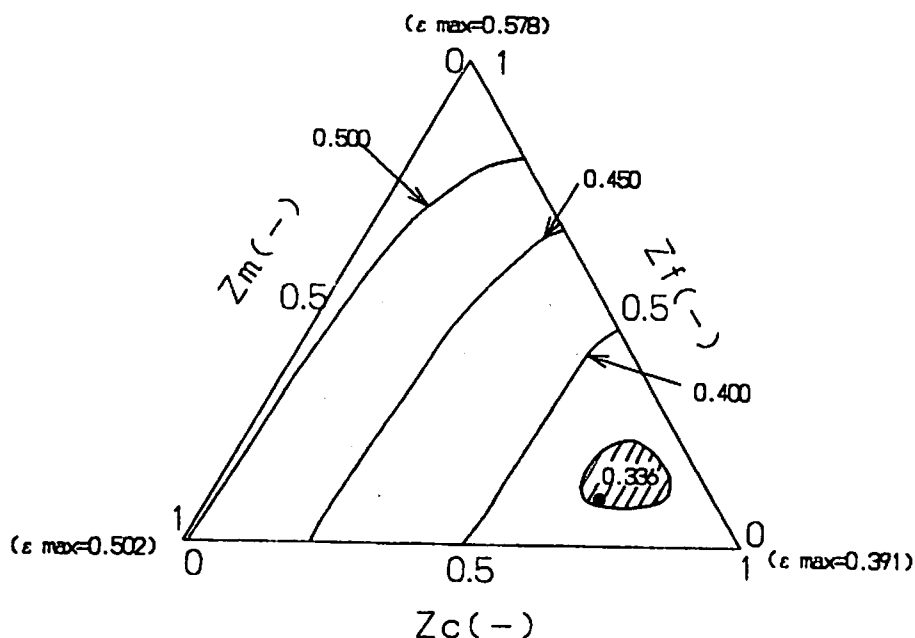


Fig. 3 Relationship between  $Z$  and  $\epsilon_{\max}$   
 $Z_c$ : mass ratio of coarse particles (sample h)  
 $Z_m$ : mass ratio of medium particles (sample d)  
 $Z_f$ : mass ratio of fine particles (sample c)

APmが入り込み、APm充填層中にある空隙にAPfが入り込めば、2成分系の場合より更に $\epsilon_{\max}$ を小さくできる。本項では、前項で得られた知見に基づき、2成分系の場合より小さな $\epsilon_{\max}$ となる3成分系の組合せを調べた。

前項の結果によれば、 $d_{90} \geq 90 \mu\text{m}$ のAPを用いて、 $R \geq 1.9$ となるように組合せた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、APc単一系のそれより小さくなる。また、APcの $d_{90}$ が大きいほど、APfはAPc充填層中にある空隙に多く入り込める。本項の実験では、本実験で調製された試料の中で $d_{90}$ が最も大きい試料hをAPcとして用いることとした。APc、APmとAPfの $d_{90}$ をそれぞれ $d_c(\mu\text{m})$ 、 $d_m(\mu\text{m})$ と $d_f(\mu\text{m})$ と記す。 $d_{90} \geq 90 \mu\text{m}$ のAP試料を用いて、 $d_c/d_m$ と $d_m/d_f$ がいずれも1.9以上となるような試料をAPmとAPfとして選定した。本実験では、これらの条件を満足する組合せは、APcとして試料h、APmとして試料d、APfとして試料cだけであった。なお、この組合せにおける $d_c/d_m$ は2.6で、 $d_m/d_f$ は1.9である。試料c、dとhで組合せた3成分系において、各粒子の質量割合を変化させて $\epsilon_{\max}$ を測定した。その結果をFig. 3に示す。同図の実線は、 $\epsilon_{\max}$ の値が等しくなる組成を結んだものである。なお、 $Z_c(-)$ 、 $Z_m(-)$ と $Z_f(-)$ は、それぞれAPc、APmとAPfの質量割合を示す。3成分系の $\epsilon_{\max}$ の最小値は0.336であり、この値は2成分系のそれより0.019小さい。AP試料を3成分系にすることによって、2成分

系の場合より充填性が良くなり、 $\epsilon_{\max}$ を小さくできた。また、 $\epsilon_{\max}$ の値が最も小さくなる組成範囲は、斜線で示した範囲( $Z_c=0.65 \sim 0.82$ 、 $Z_m=0.07 \sim 0.24$ 、 $Z_f=0.06 \sim 0.22$ )にあり、かなり広範囲で最小値が得られることがわかった。

3成分系においても、2成分系の場合と同様に、APc充填層中にある空隙がAPmによって満たされ、APm充填層中にある空隙がAPfによって満たされている状態の時に、最も $\epsilon_{\max}$ は小さく考え、 $\epsilon_{\max}$ を最も小さくさせる各粒子の質量割合を萩原と同様な方法<sup>9)</sup>で算出した。その結果、 $Z_c=0.69$ 、 $Z_m=0.22$ 、 $Z_f=0.09$ の時、 $\epsilon_{\max}$ を最も小さくできることがわかった。理論的に算出された $\epsilon_{\max}$ が最も小さくなる質量割合をFig. 3中に●で示す。●は、斜線で示した範囲内にある。3成分系においても、 $\epsilon_{\max}$ が最も小さくなる質量割合は理論的に算出できることがわかった。

試料c、dとhの3成分系10gについて、 $\epsilon_{\max}$ が最小となる質量割合での充填の状態を2成分系の結果に基づいて、次のように考察した。3成分系の充填層の容積は、2成分系の場合と同様に、APcのかさ容積とAPc充填層中にある空隙に入り込めなかったAPmのかさ容積およびAPm充填層中にある空隙に入り込めなかったAPfのかさ容積の和になると考えられる。そこで、3成分系の $\epsilon_{\max}$ が最小となった質量割合( $Z_c=0.69$ 、 $Z_m=0.22$ 、 $Z_f=0.09$ )におけるかさ容積を次

のように算出した。Table 2によれば、2成分系において、APcとして試料h、APfとして試料dを用いた場合、試料dは試料h充填層中にある空隙に約41%入り込むことができた。また、APcとして試料d、APfとして試料cを用いた場合、試料cは試料d充填層中にある空隙に約19%入り込むことができた。3成分系の $\epsilon_{\max}$ が最も小さい質量割合において、粉体層10gのかさ容積は、APc6.9gのかさ容積5.80cm<sup>3</sup>とAPm2.2gの中でAPcの空隙に入り込めなかったAPmのかさ容積1.34cm<sup>3</sup>(=2.26cm<sup>3</sup>×0.59)ならびにAPc0.9gの中でAPmの空隙に入り込めなかったAPfのかさ容積0.88cm<sup>3</sup>(=1.09cm<sup>3</sup>×0.81)の和である8.02cm<sup>3</sup>となり、実測値7.72cm<sup>3</sup>とほぼ一致する。このことから、3成分系の最疎充填における充填の様子は、2成分系のそれとほぼ同じと考えられる。

#### 4. 結 論

過塩素酸アンモニウム(AP)系推進薬について、用いたAPの最疎充填における空隙率、 $\epsilon_{\max}(-)$ が小さいほど推進薬中に混入できるAP含有率は増加する。AP含有率が大きいほど比推力の大きな推進薬が製造できる。本実験では、粒子径範囲が約4~450 $\mu$ mのAPを用いて、単一系、2成分系および3成分系におけるAPの $\epsilon_{\max}$ を調べた。その結果、次のような知見が得られた。

- (1) 単一系の $\epsilon_{\max}$ は、APの体面積平均径、 $d_{vs}$ が約300 $\mu$ mを境にそれ以上ではほぼ一定で最小値( $\epsilon_{\max}=0.391$ )となり、それ以下では $d_{vs}$ の減少にしたがって大きくなった。
- (2)  $d_{vs} \geq 90 \mu\text{m}$ のAPを用いて、粗粒子の $d_{vs}$ と細粒子のその比が1.9以上となるように組合わせた場合、2成分系の $\epsilon_{\max}$ は粗粒子の質量割合が0.7~0.8において粗粒子単一系のそれより小さな値になった。 $d_{vs} \leq 40 \mu\text{m}$ のAPを細粒子として用いた2成分系の $\epsilon_{\max}$ は、粗粒子単一系のそれより大きかった。これは、 $d_{vs} \leq 40 \mu\text{m}$ のAPは、見かけの

凝集力が大きく、見かけの凝集力が強い細粒子同士が凝集したためと考えられる。

- (3)  $d_{vs} \geq 90 \mu\text{m}$ のAPを用いて、粗粒子と中粒子ならびに中粒子と細粒子の $d_{vs}$ の比が共に1.9以上で組合わせた3成分系において、粗粒子、中粒子と細粒子の質量割合がそれぞれ0.65~0.82, 0.07~0.24と0.06~0.22の範囲内で、 $\epsilon_{\max}$ は最小値(0.336)となった。
- (4) 2成分系と3成分系において、 $\epsilon_{\max}$ を最も小さくできる質量割合は理論的に算出できることがわかった。

本実験の結果によれば、単一系から2成分系、2成分系から3成分系にすることによって、 $\epsilon_{\max}$ を減少させることができた。このことは、用いるAPを単一系より2成分系または3成分系にすれば、比推力の大きな推進薬を製造可能であることを示している。

#### 文 献

- 1) 山谷寿夫, 岩間彬, 得猪治輔, 工業火薬, 43, 381(1982)
- 2) M. Kohga, Y. Hagihara, Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci., 41, 74(1998)
- 3) 甲賀誠, 萩原豊, 粉体工学会誌, 35, 482(1998)
- 4) P. S. Roller, Ind. Eng. Chem., 22, 1206(1930)
- 5) 荒川正文, 岡田隆夫, 水渡英二, 材料, 14, 764(1965)
- 6) 荒川正文, 粉体および粉末冶金, 15, 55(1968)
- 7) 金庭延慶, 江田志保子, 粉体工学研究会誌, 7, 168(1970)
- 8) 萩原豊, 工業火薬, 44, 347(1983)
- 9) 萩原豊, 工業火薬, 46, 150(1985)
- 10) 甲賀誠, 萩原豊, 化学工学論文集, 23, 163(1997)
- 11) 田中善之助, 志摩英二, 高橋照男, 粉体工学会誌, 19, 457(1982)

# Decrease in void fraction at loosest packing of ammonium perchlorate by means of multimodal system

Makoto KOHGA\*, and Yutaka HAGIHARA\*

It is required to prepare AP based propellant containing large ammonium perchlorate (AP) content. Therefore, it is necessary that the void fraction at loosest packing,  $\epsilon_{\max}$  (-) of AP is smaller. In this study, packing characteristics of unimodal, bimodal and trimodal AP particle systems were investigated and informations of  $\epsilon_{\max}$  were obtained. These are summarized as follows: 1) In the case of unimodal system,  $\epsilon_{\max}$  increases with decreasing particle diameter less than  $300 \mu\text{m}$ , and above that  $\epsilon_{\max}$  is constant and minimum ( $\epsilon_{\max}=0.391$ ). 2)  $\epsilon_{\max}$  of bimodal system mixed AP particles is smaller than that of unimodal coarse particle system under the three conditions described below. First, the particle diameter of AP used is above  $90 \mu\text{m}$ . Second, the ratio of particle diameter of coarse particle and fine particle is above 1.9. Third, mass ratio of coarse particle is 0.7-0.8.  $\epsilon_{\max}$  of bimodal system contained AP particle, of which particle diameter is less than  $40 \mu\text{m}$ , is larger than that of unimodal coarse particle system. This was because that small AP, of which particle diameter is less than  $40 \mu\text{m}$ , had a large apparent cohesive forces. 3)  $\epsilon_{\max}$  of trimodal system is minimum ( $\epsilon_{\max}=0.336$ ) under the three conditions described below. First, the particle diameter of AP used is above  $90 \mu\text{m}$ . Second, both ratios of particle diameter of medium particle and fine particle and of coarse particle and medium particle are above 1.9. Third, mass ratio of each particle is in a certain range (coarse particle: 0.65-0.82, medium particle: 0.07-0.24 and fine particle: 0.06-0.22). 4) The mass ratios at minimum  $\epsilon_{\max}$  of bimodal and trimodal systems can be calculated theoretically.

(\*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi, Kanagawa, 239-8686 JAPAN)