

## 過塩素酸アンモニウム粒子のタッピング充填 (第2報)

## —三成分系について—

萩原 豊\*

粒子径範囲49~390 $\mu$ の3成分系過安粒子のタッピング充填の実験をおこなった。その結果、当該3成分系過安粒子のタッピング充填における最密充填について、次のような知見が得られた。1) 最密充填は粗粒子と中粒子ならびに中粒子と細粒子の粒径比が共に2.8以上で、粗粒子50~70wt%, 中粒子10~27wt%, 細粒子9~27wt%の質量割合範囲で得られる。2) 最密充填状態にある粉体層の充填の様子は二成分系のそれとほぼ同じと考えられる。

## 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>で指摘したように、過塩素酸アンモニウム(以下過安と略す)/ポリブタジエン混合系の未硬化プロペラントの流動性は、タッピング充填において最密充填を示す過安粒子を用いるとき、最大となった。そのことから、コンポジット・プロペラントの設計において、タッピング充填で最密充填を示す過安粒子の組合せを見出すことが重要であることがわかった。そこで、二成分系過安粒子の最密充填については、前報<sup>2)</sup>で報告した。一般的に、三成分系は二成分系よりも充填性がよいと言われている。本研究は、三成分系過安粒子のタッピング充填における最密充填について調べたものである。Furnas<sup>3)</sup>はコンクリート用骨材に関連して、三成分系粒子の最密充填について、数学的に考察している。それによれば、最小粒子径と最大粒子径の比が約0.001以下の場合に最密充填が得られるとしている。コンポジット・プロペラントに用いられる過安粒子の最大粒子径は、数100 $\mu$ 程度であり、一方、本研究で現在得ることのできる最小粒子径(ほぼ粒子径の揃った粒子)は約49 $\mu$ である。粉粒体を取り扱う場合、取り扱う粉粒体の種類によって、その充填性は異なり、ある粒子で得られた知見が、他の粒子に適用できるとはかぎらないといわれている。Furnasの考察した粒子径範囲と比較して、本研究の粒子径範囲は約49~390 $\mu$ と狭いが、三成分系過安粒子の充填についての報告も見あたらないことから、コンポジット・プロペラントの設計における基礎的な資料が得られ

るものと考えて、本実験をおこなった。最近、サブミクロンの過安粒子の報告<sup>4)</sup>があり、それらの粒子の製造法の確立が急務と考えられる。広い粒子径範囲の実験は、サブミクロン粒子が入手可能になったときにおこなうこととして、本研究は粒子径範囲約49~390 $\mu$ の三成分系過安のタッピング充填における最密充填について調べたものである。以上の実験と考察の結果について述べる。

## 2. 実験方法

過安粒子(関東化学製試薬1級)を振動ミルで粉碎して200 $\phi$ mm標準フルイでフルイ分けし、ほぼ粒子径が揃った粒子を試料とした。試料粒子はその平均粒子径( $d$ )で表示する。なお、平均粒子径としては、フルイ分け操作において粒子が残留したフルイとその1段上段の網目開きの算術平均値が用いられた。

タッピング充填の方法は前報<sup>2)</sup>と同じである。前報<sup>2)</sup>で述べたように、タッピング充填に対して温度の影響は大きい。この温度の影響を取り除くために、前報<sup>2)</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、本実験はおこなわれた。前報<sup>1)</sup>で報告したように、タッピング回数( $N$ )に対して、充填高さは最初急激に低くなり、その後はゆっくりと減少する。 $N > 200$ でほぼ一定値に達した。そのことから、本実験においては $N = 250$ における空隙率( $\epsilon$ )の値を $\epsilon_\infty$ ( $N = \infty$ における $\epsilon$ の値)と見なした。本実験における $\epsilon_\infty$ 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、 $\epsilon$ は次のように求められた。

$$\epsilon = (V_a - V) / V_a \quad (1)$$

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)、 $V$ は粒子の真の容積である。

昭和59年11月27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

Table 1 Effects of ratio of particle diameter on  $\epsilon_m$

$d_c (\mu)$	$d_m (\mu)$	$d_f (\mu)$	$d_c / d_m$	$d_m / d_f$	$\epsilon_m$
385.0	115.0	48.5	3.4	2.4	0.24
385.0	115.0	68.0	3.4	1.7	0.27
385.0	115.0	81.0	3.4	1.4	0.27
385.0	137.0	48.5	2.8	2.8	0.23
385.0	193.0	48.5	2.0	4.0	0.28
385.0	230.0	48.5	1.7	4.7	0.29
230.0	115.0	48.5	2.0	2.0	0.29

$d_c$  : diameter of coarse particle  
 $d_m$  : diameter of medium particle  
 $d_f$  : diameter of fine particle

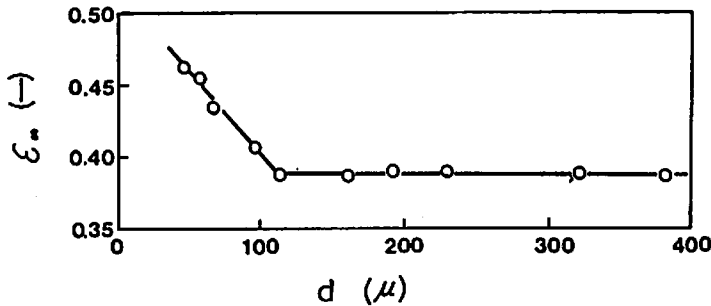


Fig. 1 Relation between  $\epsilon_m$  and particle diameter.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 三成分系の $\epsilon_m$ におよぼす粒子径の影響

二成分系のタッピング充填における最密充填について調べた前報<sup>2)</sup>の結果によれば、最密充填を示すときの粗粒子と細粒子の質量割合が理論最密充填、すなわち、粗粒子の空隙容積と細粒子のかさ容積が等しいときのそれと一致することがわかった。三成分系について

$$Z_c = \frac{W_c}{W_c + W_m + W_f} = \frac{(1 - \epsilon_c) \rho}{(1 - \epsilon_c) \rho + \epsilon_c (1 - \epsilon_m) \rho + \epsilon_c \cdot \epsilon_m (1 - \epsilon_f) \rho}$$

$$= \frac{1 - \epsilon_c}{1 - \epsilon_c \cdot \epsilon_m \cdot \epsilon_f} \quad (2)$$

ここで、 $W$ は粒子の質量、 $\epsilon$ は各粒子の $\epsilon_m$ 、添字  $c$ は粗粒子、 $m$ は中粒子、 $f$ は細粒子を示す。

前報<sup>2)</sup>で得た単一粒子の  $d$  と  $\epsilon_m$  の関係 (Fig. 1) と Eq (2) を用いて求めたところ、 $Z_c = 0.69$ 、 $Z_m = 0.23$ 、 $Z_f = 0.08$  を得た。この質量割合において、粒子径を変えて、三成分系の  $\epsilon_m$  を求めた。この結果の一部を Table 1 に示す。同表によれば、 $d_c/d_m$  ならびに  $d_m/d_f$  の値がいずれも約 2.8 以上の場合に  $\epsilon_m$  の値は最

でも、理論最密充填—粗粒子 ( $d_c$ ) の空隙が中粒子 ( $d_m$ ) によって満たされ、中粒子の空隙が細粒子 ( $d_f$ ) によって満たされている状態—にあるとして求めた各粒子の質量割合のときに、ほぼ最密充填になるものと考えて、この質量割合において、各粒子の粒径のみを変化させて、三成分系の  $\epsilon_m$  を求めた。なお、理論最密充填で粗粒子の質量割合 ( $Z_c$ ) は次のように求められる<sup>3)</sup>。

小となることがわかる。前報<sup>2)</sup>で報告した二成分系における  $\epsilon_m$  の最小値は 0.28 であった。本実験で得た三成分系での  $\epsilon_m$  の最小値は 0.23 であった。このことから、本実験のように狭い粒子径範囲の三成分系の場合においても、二成分系の場合と比較して、充填性がかなりよくなるのがわかる。

#### 3.2 三成分系における充填の様子

前項で求めた  $Z_c = 0.69$ 、 $Z_m = 0.23$ 、 $Z_f = 0.08$  の組

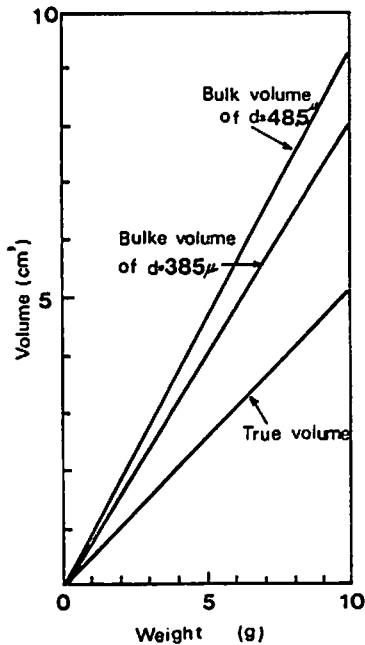


Fig. 2 Relation between volume and weight of particles.

成を持つ  $d_c = 385\mu$ ,  $d_m = 137\mu$ ,  $d_f = 48.5\mu$  から成る三成分系過安の粉体層 10g の充填の様子について考察する。Fig. 1 にもとづき、 $385\mu$ ,  $137\mu$  と  $48.5\mu$  の各過安粒子の質量とかさ容積ならびに過安の真の容積の関係を求めた。この結果を Fig. 2 に示す。同図をもとに、次の値を求める。

粗粒子 6.9g のかさ容積 =  $5.6\text{cm}^3$

粗粒子 6.9g の空隙容積 =  $2.1\text{cm}^3$

中粒子 2.3g のかさ容積 =  $2.1\text{cm}^3$

中粒子 2.3g の空隙容積 =  $0.8\text{cm}^3$

細粒子 0.8g のかさ容積 =  $0.8\text{cm}^3$

前報<sup>3)</sup>によれば、二成分系の最密充填は粗粒子の空隙容積と細粒子のかさ容積が等しいときに得られ、このときの粉体層の容積は細粒子のかさ容積の約60%が粗粒子の空隙に入りこむために、残りの細粒子のかさ容積 (= 細粒子のかさ密度の約40%) と粗粒子のかさ容積の和になることがわかった。この二成分系の知見が三成分系についても適用できるとして、上記の値から、三成分系のかさ容積を算出する。すなわち、三成分系の最密充填における粉体層 10g の容積は粗粒子のかさ容積  $5.6\text{cm}^3$  と粗粒子の空隙に入りこめなかった

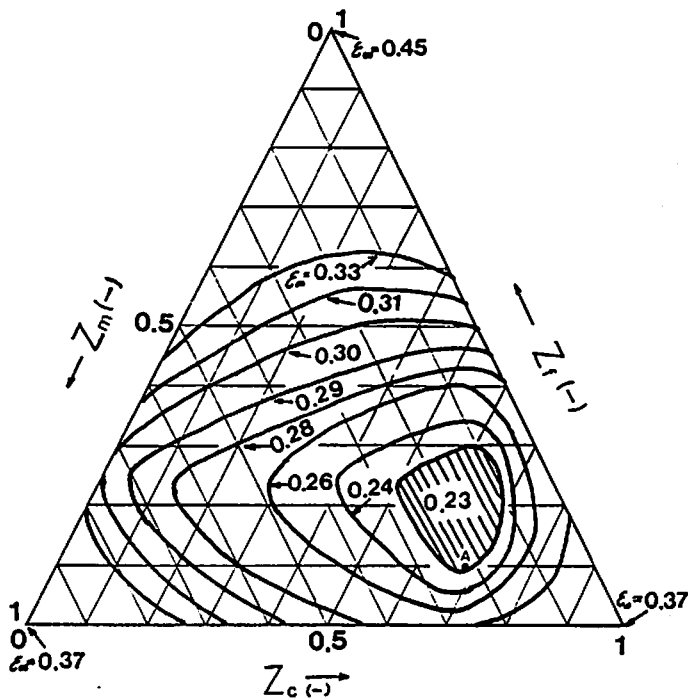


Fig. 3 Relation between  $Z$  and  $\epsilon_{\infty}$

$Z_c$  : mas ratio of coarse particles ( $d = 385\mu$ )

$Z_m$  : mas ratio of medium particles ( $d = 137\mu$ )

$Z_f$  : mas ratio of fine particles ( $d = 48.5\mu$ )

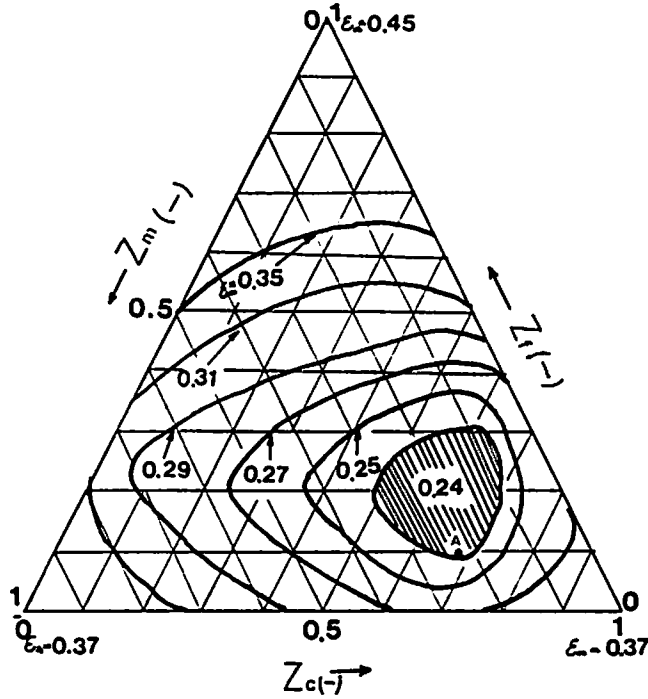


Fig. 4 Relation between  $Z$  and  $\epsilon_{\infty}$ .

$Z_c$ : mass ratio of coarse particles ( $d=385\mu$ )

$Z_m$ : mass ratio of medium particles ( $d=115\mu$ )

$Z_f$ : mass ratio of fine particles ( $d=48.5\mu$ )

中粒子のかさ容積  $0.8\text{cm}^3 (=2.1\text{cm}^3 \times 0.4)$  ならびに中粒子の空隙に入りこめなかった細粒子のかさ容積  $0.3\text{cm}^3 (=0.8\text{cm}^3 \times 0.4)$  の和である  $6.7\text{cm}^3$  となり、実測値  $6.6\text{cm}^3$  とほぼ一致する。このことから、三成分系過安粒子の充填の様子は二成分系のそれとほぼ同じと考えることができる。

### 3.3 三成分系の $\epsilon_{\infty}$ におよぼす組成の影響

$d_c/d_m$  ならびに  $d_m/d_f$  の値のもとに 2.8 以上となる場合として、 $d_c=385\mu$ 、 $d_m=137\mu$ 、 $d_f=48.5\mu$  から成る三成分系について、各粒子の質量割合を変化させて  $\epsilon_{\infty}$  を求めた。この結果を Fig. 3 に示す。同図の実線は  $\epsilon_{\infty}$  の値が等しくなる組成を結んだものである。同図によれば、最密充填が得られる組成範囲は 3—1 項で求めた理論最密充填での組成 (同図の A 点) を含めて、同図中の斜線で示した範囲 ( $d_c: 50\sim 70\text{wt}\%$ 、 $d_m: 10\sim 27\text{wt}\%$ 、 $d_f: 9\sim 27\text{wt}\%$ ) にあり、かなり広範囲で最小値が得られることがわかる。次に、 $d_c/d_m=3.4$ 、 $d_m/d_f=2.4$  の場合として、 $d_c=385\mu$ 、 $d_m=115\mu$ 、 $d_f=48.5\mu$  からなる三成分系について、同様の実験をおこなった。この結果を Fig. 4 に示す。同図によれば、Fig. 3 の場合とほぼ同様の結果を示すが、 $d_m/d_f=2.4$  と小さいために、 $\epsilon_{\infty}$  の最小値は 0.24

と Fig. 3 の 0.23 よりやや大きいことがわかる。本実験における粒子径範囲が約  $390\sim 49\mu$  と狭いことから、最小の  $\epsilon_{\infty}$  を得るために  $d_m/d_f$  および  $d_c/d_m$  がともに 2.8 以上となる粒子の組合せは、Fig. 3 に示した場合の 1 組だけとなる。Furnas の考察によれば、 $d_f/d_c$  が 0.001 以下の場合に最密充填が得られると言っていることから、より小さい  $\epsilon_{\infty}$  を得るために、加えて、多くの粒子の組合せを可能にするためにも、サブミクロンの過安粒子が切望される。

### 4. 結論

粒子径範囲が約  $390\sim 49\mu$  の三成分系過安粒子のタッピング充填の実験をおこなった。その結果タッピング充填における最密充填について、次のような知見が得られた。

- 1) 最密充填は粗粒子と中粒子ならびに中粒子と細粒子の粒径比が共に 2.8 以上で、粗粒子  $50\sim 70\text{wt}\%$ 、中粒子  $10\sim 27\text{wt}\%$ 、細粒子  $9\sim 27\text{wt}\%$  の範囲で得られる。
- 2) 最密充填状態にある粉体層の充填の様子は二成分系のそれとほぼ同じと考えられる。

終りに、この研究の遂行に当たり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜った防衛大学校伊東威教授に心から感謝します。

文 献

- 1) 伊東, 萩原, 池本 : 工業火薬協会誌, 28, 391 (1967)
- 2) 萩原 : 工業火薬協会誌, 44, 347 (1983)
- 3) C. C. Furnas : Ind. Eng. Chem., 23, 1052 (1931)
- 4) D. A., Flanigan et al. : "Development of Ultra-fine Ammonium Perchlorate Technology", AFRPL-TR-73-67, sep. 1973
- 5) 三輪 : "粉粒体工学", p41 (朝倉書店)

---

Packing of Ammonium Perchlorate Particles by Tapping (II)  
Trimodal System Having a Particle Size Range from  $49\mu$  to  $390\mu$

by Yutaka HAGIHARA\*

Packing property of trimodal ammonium perchlorate (AP) particles having a particle size range from  $49\mu$  to  $390\mu$  by tapping were investigated. Informations of the closest packing of trimodal AP particle systems were obtained and these are summarized as follows: 1) When the values of both  $d_c/d_m$  and  $d_m/d_f$  were above 2.8 and the mass ratio ( $Z$ ) of each particle was in a certain range ( $Z_c : 0.50\sim 0.70$ ,  $Z_m : 0.10\sim 0.27$ ,  $Z_f : 0.09\sim 0.27$ ), the closest packing was obtained. Here  $d$  is a particle diameter, and subscript  $c$ ,  $m$  and  $f$  denote coarse, medium and fine particle respectively. 2) At the closest packing, the state of a trimodal AP particle bed packed by tapping is same as that of bimodal AP particles.

(\*Department of Chemistry, The National Defence Academy,  
Hashirimizu, Yokosuka, 239, Japan)