

these three components in their books of alchemist. Zhengsiyan says when the operator mixed three components, it exploded and burned off the corrage and operator himself burned his hands. This was the invention of black powder by alchemist, but in fact the black powder seems to have been invented from 1st to 5th century, or probably from 2nd to 1st century B. C. by this process of metallurgy.

5. After the invention of black powder, it developed into fire works in Sui and Tang Empire from 6th to 9th century. After 940 fireballs, firearms and powder ammunition were made in Song Empire. In 1045, the composition of black powder and the construction of fire arms were written minutely in Son Government's book of arms and the art of war.

6. From 1126 to 1279, at the battles between Song, Jim and Mongol Empires, various fire arrows, fireballs and other fire arms which were made from black powder were developed.

7. Mongolian troop used these fire arms in 1219 at the battle of Amu River in Uzbek, in 1241 Wahlstadt in Poland and Olmutz in Moravia, in 1258 Bagdad in Irak, and in 1274 Hakozaki in Japan.

8. From 1218 to 1258, technics of black powder and fireworks of South China were introduced to Arab countries through the foreign trade between Song and Arab. Ibn al Baythar noted in his book of medicine salt petre as Chinese snow, and in 1249 Roger Bacon wrote about the process of refining KNO_3 and composition of black powder in "Operikus Artis et Magial."

9. Thus the author concludes that the black powder was invented by Chinese alchemists from 2nd to 3rd century, and from 10th to 13th century it developed into fire arms in Song, Jim and Mongol Empire. Their technics were introduced through Arab to European countries in later period of 13th century.

(Nippon Kayaku Co., Ltd.)

研究論文

ボールミルによる過塩素酸アムモニウムの粉碎

萩原 豊*・伊東 威*

1. 緒言

一般にコンポジットプロペラントの酸化剤として使用される過塩素酸アムモニウム（以下APと略す）の粒度分布については何等基準が無いようである。例えば研究論文や解説によれば、狭範囲の微粒子群（2~20 μ ）の一山分布（unimodal distribution）の場合、あるいは一山分布でも粗粒域が100 μ をこえ、平均粒

径として可成り大きい値をとる場合、あるいは二山分布（bimodal）さらには多山分布（multimodal）の場合等がみられる¹⁾。いづれにしてもプロペラントの製造作業に際しては、まづ各種粒度分布の酸化剤粒子群の調合が必要である。またこの調合の基準はプロペラントの燃焼性、物理的強度および製作操業性の三点から決定されるといえよう²⁾。筆者らはプロペラント用の調合過安の主体は均等粒径の微粒子群であると考え、このような粒子群の製造に研究の目標をおいた。

昭和42年6月17日受理

* 防衛大学校化学教室 横須賀市走水1~10

一般にボールミルの粉碎機構は複雑で相似関係が成り立たないといわれる。一方、この粉碎に関しては多数の経験的事実も知られている³⁾。しかしながら AP の粉碎に関する報文はほとんど見あたらず、このものに従来の経験則の適用も試みられていないのが現状である。

本報告では AP のボールミル粉碎において、経験的な Rosin-Rammler (以下 R-R と略す) 分布則⁴⁾を適用した結果と、同式から得られる実験定数を用いて粒子の微細化と粒径の均等化を吟味した結果について述べる。

2. 実験方法

原料 AP としては試薬特級品 (関東化学) を用いた。このものは大体 JIS 標準篩 350 μ 全通, 125 μ 通過 5% のような粒度をもつ。使用ボールミルの諸元を次に示す。

磁製ミル	内径 180mm, 深さ 200mm (呼称) (直径 mm) (重量 g)
磁製ボール	L 28 32.5
	M 18 10.5
	S 13 3.0

ボールは上記のように L, M, S の順に小さくなるが、大部分の実験には L と M を使用した。実験にあたり、次のような操作条件をいつも一定においた。また、とくにことわりぬかぎりに乾式操作によつた。

ミル回転数	75r/min (臨界回転数の78%)
ボール充填量	2,015 g
AP 充填量	696 g
湿式粉碎の含水率	45%

ミル回転数についてはここでは多少の予備実験にもとづいて上記数値を定めた。またボールおよび AP の充填量については文献³⁾に使用された充填率範囲から任意に、すなわち前者では約35%、後者では約105%に相当する量を選んだ。また粉碎試料の採取時期を粉碎時間 10, 20, 40, 80 および 160 分の各時刻とし、次のような試料採取法をとつた。すなわち、ミルの蓋を開き、内部の附着粉子をすべてかきおとして後、無作為にミル内の十数ヶ所の部分から少量宛の試料を抽出し、全量として 15g をうる方法をとつた。それぞれの試料の粒径分布は沈降式の自動粒度測定器 (島津 SA-II) にて測定された。その媒液にはチオコール LP-3 と可塑剤 TP-95 (チプトキシエトキシエチルアヂペート) の 1:4 混合液を用いたが、粒子分散と AP の溶解 (不溶とみられるが定量的に確認されていない) を考慮して次のような措置を講じた。すなわちこの媒液を 5l ビーカーに調合し、これに分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダ少量 (約 0.2 重量%) をエタ

ノールおよびキシロール混液にとかして加える。さらに大きい AP 結晶を数 g 投入して静置する。この上澄液を取り出して測定に使用した。この媒液の粒子分散効果については、分散剤を入れないものと粒子沈降容積の比較を行ない、約10%の容積減少からその効果を認めたが、完全分散については確認されていない。この測定用媒液の粘度は例えば 17°C において 0.45 ポイズ程度であり、粘度測定は粘度測定と並列に行なわれた。またこれらの測定は常に一測定者により行なわれた。

普通ボールミル粉碎によつて得られる粒径分布は、次のような R-R 式で近似的に表現されるといわれるが、後述のように、本実験の結果でも同様のことが成り立つた。

$$R=100xp(-d/d_0)^n \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで R は残留率(%), n は均等数と呼ばれ大きい程粒径が一樣に揃っていることを示し、また d_0 は一種の平均粒径とみられるものである。上式にもとづき n および d_0 を実験的に定め、これらの数値によつて粉碎効果の吟味を行なつた。

3. 実験結果

(1) 混合ボール N の効果

使用ボール N を L または M ボール単独、あるいは L と M ボールを重量比 82:18 または 64:36 の混合として、粉碎を行なつた。上記各条件の下における粉碎時間ごとの測定粒径分布を R-R 線図⁴⁾にプロットすると、それらの点の直線性に関しては、大体 Fig. 1 のような三つの例に分けられる。すなわち、非常によく直線にのる例 (I)、大部分直線にのるが一端側の二、三点が偏差する例 (II)、および可成り偏差する点のある例 (III) である。しかし本実験の場合には、さらに直線設定の基準を次のようにおくことができる。すなわち、分布の両端の点は粒径軸に対し、本来信頼性の乏しいものであるから、とくに重視しない。また、沈降法による場合、同じ媒液粘度の下で測定し得る粒径範囲はそれ程広いものでなく、本実験の沈降時間の測定曲線からみると、せいぜい 50 μ 以上 150 μ までの AP 粒子に対して信頼値が与えられる。以上のような事柄を考慮すると第二例の偏差部分は大体 150 μ 以上であるから無視され、直線性が認められる。第三例のみは大体 50 μ から 150 μ までについて粗い近似直線を引くことができるが、このような例はごく少数であつた。

このようにしてすべての測定結果に対し R-R 式の適合が認められたので同式の d_0 および n を算出した。なおこれらの数値の誤差範囲については次のように推定される。n は直線の引き方により大きく変動し、

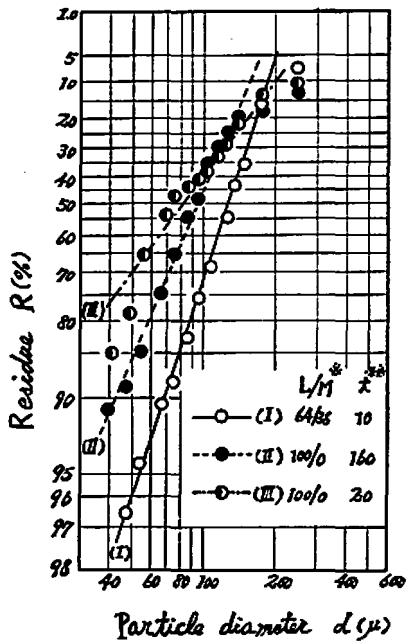


Fig. 1 Three examples of the Rosin-Rammler plot ($\log \log(R/100) \sim \log d$) for ammonium perchlorates ground by ball mill.

* weight ratio of L-balls/M-balls.
** grinding time (min).

最大で $\pm 10\%$ の誤差が認められる。一方上述のように直線の引き方が変動しても、それらの設定直線は大体 R が 30% から 40% の附近を軸にして回転しているようであり、従つて $R = 36.8\%$ の点から求められる d_0 の誤差は小さく、 $\pm 5\%$ 以下と考えられる。

各粉碎条件について d_0 および n を粉碎時間 (t) の対数に対してプロットすると Fig. 2 のごとくなる。L ボール単独の d_0 をみると、粉碎開始後かなり早い速度で d_0 が小さくなり、40分を最小点としてふたたび増加する。すなわち40分以後、平均粒径が大きくなるという異常な事柄をあらわしている。これは実験中の観察によれば次のように説明される。すなわち、40分以後にはミル内壁に粒子が附着し、数mmの層をなしていたから、ボールはその層上を衝撃していた。このために一旦粉碎された微粒子がたがいに凝集され、あたかも大きい粒径のように測定されたものと思われる。これと同じ現象がMボール単独の場合にもみられる。すなわち d_0 は80分で最小となり、その後、増加している。上記の40分と80分との時間差はLボールとMボールとの重量差によるものであろう。一方、混合ボールの場合には、いづれも順調に粉碎が進み d_0 はほぼ一定の傾向で小さくなる。また均等数 n につい

ても、混合ボールの場合には時間と共に徐々に増加する傾向を示し、粉碎時間をかける程、均等粒径の粒子群の生成されることがわかる。なお、Lボール単独の80分と160分およびMボール単独の160分の n 値に

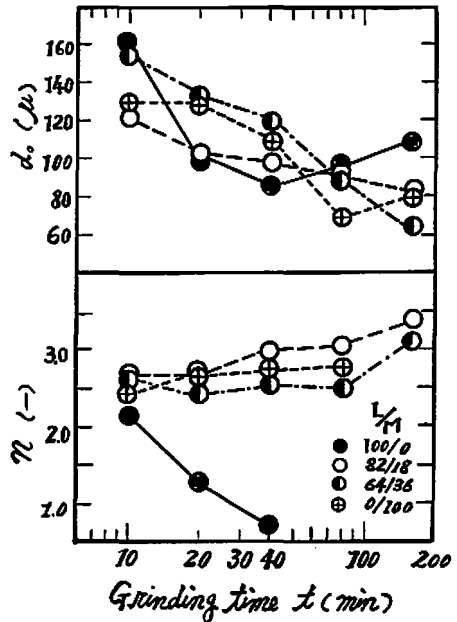


Fig. 2 Relation of d_0 and n to grinding time.

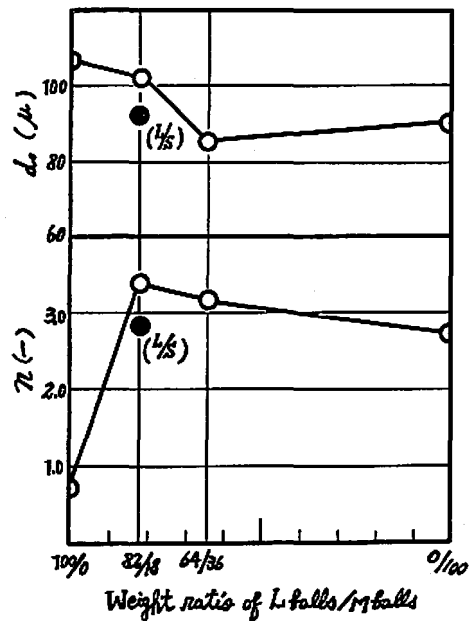


Fig. 3 Relation of d_0 and n to the weight ratio of L-balls/M-balls. Each of the plots is represented by the value at terminal point of available grinding.

は前述のような凝集と思われる未確認の因子が含まれるのでプロットしていない。ただLボール単独の場合40分までについていえば、 n は時間と共に急激に減少し粒径の均等性が悪化する。一方、Mボール単独の場合では、 n はほとんど増減せず、均等性に変動が無い。

LまたはMボール単独の場合には、粒子が内壁に附着しはじめる時期(Lでは40分、Mでは80分)が粉碎操作の終点であるが、混合ボールの場合には160分を仮に終点とみなし、それぞれの終点時の d_0 および n をボール混合比に対してプロットするとFig. 3のように示される。同図にて d_0 が小さく n が大きい条件でボール比を選ぶならば、64:36の場合が最適と考えられる。また同図にはMボールより小径のSボールをLボールと82:18の混合比とした実験のデータを附記した(・印)。その点はLM混合ボールと同傾向を示すように思われる。以上からAP粒子の微細化と均等化のためには、大きいボールを単独で使わず、それより小径のボールを少しでも混合すべきことがわかる。

(2) 湿式粉碎

前述のように乾式法によるLボール単独の粉碎方式は内壁への粒子附着という欠点をもつが、一方、40分までの粉碎速度は他の場合にくらべ著しく大きい特長をもつ。この附着を防止するには普通湿式法がとられる。しかしAPに水湿式法を適用すれば、APが水にとけるため粉碎後の乾燥時に、結晶生長あるいは結合などが起ると予想される。

このように湿式法の採用には制限もあるが、筆者らは、試みにAPに晶癖変化をあたえる界面活性剤⁹⁾の中から、微結晶を作るラウリルアミン(LA)をとりあげ、これを水分中に0.1%添加し、湿式法適用の可能性を吟味した。Fig. 4にLボール単独で水のみ湿式法(W)と、同じく水に0.1% LA添加の湿式法(WLA)の結果を示すが、なお、比較のために乾式法の結果(D)も附記した。同図によれば水湿式法の d_0 は同じ粉碎時間の乾式法のそれよりも常に大きく、上述の予想のような結果が示されている。これに対し、LA添加水の結果をみると、 d_0 は上記いずれの場合よりも小さく、結晶の生長または結合が抑制されたことを示す。またこの d_0 の数値はIII-(1)の実験で得た

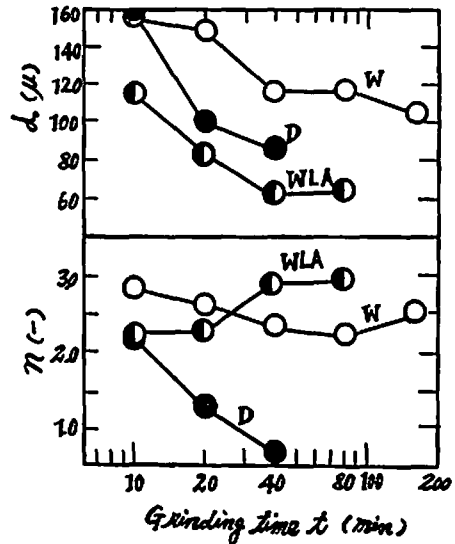


Fig. 4 Effect of adding laurylamine to water in wet process.

W: wet process without laurylamine.
WLA: wet process with 0.1% laurylamine
D: dry process

すべての d_0 値よりも小さく、しかも粉碎時間40分にてその数値となることは注目される事柄である。また、その際、 n も時間と共に増加し、均等性に対しても好結果を示す。

4. 論 議

一般に鉱石、岩石あるいは陶磁器の粉碎に対し、 n の値は0.8~1.3の範囲にあるが⁷⁾、本実験の結果では大部分が2.5~3.0にあり大きい。田中⁸⁾は、粉碎が均一粉碎と確率粉碎との相異なる二機構*の複合によつてなされることを提案し、粉碎機の力の作用条件あるいは物質の構造などによつて、上記二機構の支配割合が変わることを明らかにした。一例として、セメント焼塊の粉碎では n が大きく均一粉碎の機構が強調されることをあげている。APは純物質の結晶体であり、また n も大きく、上記の説にしたがえば、均一粉碎の機構に支配されるといえる。したがって均等粒径の粒子を得易い物質であるともいえる。

R-R式の二定数は粉碎時間の関数であるといわれる⁹⁾。本実験の場合もFig. 2に示すとおり、 d_0 および n は粉碎時間(t)の関数である。粉碎条件に応じた各曲線について上記関係の実験式を定めるにはバラツキが大きすぎるが、同図にてごく粗くみて、 d_0 は $\log t$ に対し直線的減少を、 n は直線的増加を示す関係にあるといえる。

* 均一粉碎とは同じ大きさの一定数の固体が全く均一に破壊し同じ大きさの二次粒子を生成する粉碎型式をいい、確率粉碎とは同じ状態から出発しても生成粒子が一定の粒度分布をもつ粉碎型式をいう。前者による計算分布曲線は n の大きい場合の粒度分布曲線に類似し、後者によるそれは n の小さい場合に類似する。

さきに III-(1) で L ボール単独の 80 分および 160 分の d_0 値が突然大きく変化することに対し、粒子が凝集した結果であると推定した。この点に関して次のような試みを行なった。すなわち、流体中で上記 160 分の試料に、烈しい攪拌操作を加え、攪拌後の粒径分布を求めた。攪拌には小型ミキサー（三菱製作所製 5 D MV 型、容量 5 l、鐘型羽根がそれぞれ毎分 283 および 134 回転の速度で自転と公転をする）を用い、これにチオコール LP-3 を 1.5 kg、試料 0.3 kg を入れ、常温で 20 分間攪拌操作した。操作後の試料の粒径分布を R-R 線図にとつて d_0 を算出すると d_0 が操作前の 110 から操作後 65 に低下する結果が得られた。このことは操作前の粒子が微粉子の凝集塊であることを意味し、従つて先の推定の裏付けの一部となると考えられた。

5. 総括

ボールミルによる AP 粉碎の実験結果から、次のような知見が得られた。

- (1) 粉碎後の粒径分布曲線には R-R 式が適合される。
- (2) R-R 式の n 値は常に大きい故、均等粒径を目的とする粉碎に対して AP は困難な物質ではない。
- (3) 同一径のボールだけを用いるより、異径のボールを混合して用いる方が均等粒径の粒子を得やすい。
- (4) 同じ材質のボールならより大きい径のボールを用いる方が大きい粉碎速度を得やすい。
- (5) 0.1% 濃度のラウリルアミン水溶液を用いて

AP の湿式微粉碎を行なうことができる。終りに、本実験に協力された水野光哉君に厚く感謝する。

文 献

- 1) L. Green, Jr., *Jet Propulsion*, 28, 159~164 (1985)
- J. C. Schumacher, "Perchlorates", p. 150, Reinhold, New York (1960)
- M. Summerfield, *et al.*, "Solid Propellant Pocket Research", ed. by M. Summerfield, pp. 141~182. Academic Press, New York (1960)
- D. W. Blair, *et al.*, *ibid*, pp. 183~206.
- G. P. Sutton, "Rocket Propulsion Elements", p. 351, 3rd., Wiley, New York (1963)
- S. F. Sarner, "Propellant Chem.", pp. 349~351, Reinhold, New York (1966)
- 2) R. E. Weich, Jr. & R. F. Strauss, "Fundamentals of Rocket Propulsion" pp. 84~85 Reinhold, New York (1960)
- 3) 例えば、田中遼夫, "化学工学 II", 藤田, 東畑福, pp. 81~84, 化学同人 (1963)
- 4) 例えば、井伊谷綱一, "詳論化学工学" (単位操作 I), 森, 吉田福, p. 29, 朝倉, (1962)
- 5) 森, 神保, 化学工学, 23, 138 (1959)
- 6) 伊藤, 足田, 工業火薬, 26, 124~130 (1965)
- 7) 中川有三, 化学工学, 21, 503 (1957)
- 8) 田中遼夫, 化学工学, 19, 152 (1955)
- 9) 神保元二, "詳論化学工学" (前出) p. 89

Grinding of Ammonium Perchlorate by Ball Mill

Yutaka Hagihara and Takeshi Ito

Pulverizing of ammonium perchlorate (medium-sized crystals) is conducted in the ball mill which contains porcelain balls as grinding media. Size-distributions of powder which was ground with large or small balls or combinations of these are measured for various grinding times. If the Rosin-Rammler plots of the distribution produce a straight line, the parameters, d_0 and n of the equation 1, can be assumed to furnish a fair representation of change in distribution. Particularly d_0 refers to mean particle-size and n to uniformity of particle-size.

The results are as follows: (1) The Rosin-Rammler equation is appropriate for the distributions of ground perchlorate. (2) Combinations of the large balls with the small ones are effective to get fine and uniform powder. (3) Fine grinding of the perchlorate can be also accomplished by the wet operation using aqueous solution of 0.1% laurylamine.

(Defense Academy, Yokosuka)