



Table 1 Surface active agent used in this work.

Surface active agent	Symbol
Laurylamine	FD-AP(A)
Laurylamine Acetate	FD-AP(B)
Sodium Laurylsulfate	FD-AP(C)
Sodium Dodecylbenzenesulfanate	FD-AP(D)
Non-additive	FD-AP(0)

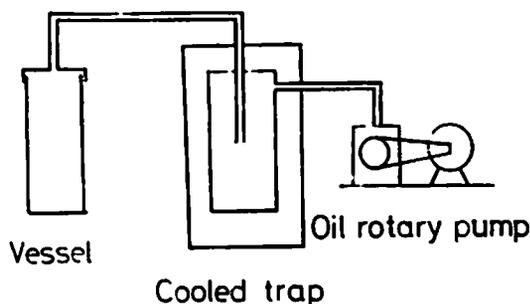


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

料はサンヨー電子製 Quick Coaster SC-701型で金コーティングした。

### 2.3 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方式のものである。正確に秤量された試料を容器に入れて、150℃、30分間窒素とヘリウムの混合ガス(He=30.7vol%)を通しながら、脱ガスする。測定は混合ガスを3 cc/minで流しながら行った。

### 2.4 落つい感度試験

測定はJISK4810及び工業火薬協会規格ES-21(I)に従って行った。

### 2.5 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電気製ガイガーフレックスRad III型である。使用したX線はCuka線( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )で $2\theta=36^\circ\sim 14^\circ$ の範囲で回折強度を自動記録した。測定条件は、管電圧25kV、管電流10mA、時定数6、走査速度10/min、記録速度1 cm/minであった。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 過安粒子の調製過程における観察

2.1項において述べた方法で、過安を調製した。その調製の過程において観察した事項を述べる。容器中に入っている過安水溶液は圧力が低くなると、発砲が生じ、激しい時は沸騰している液体のようになるが、短時間(約3分~5分間)でおさまる。さらに、圧力が低くなるに従って、ときどき突沸が生じるが、それも

おさまり(操作開始から約10分)液表面はまったく静かになり、容器中の圧力も0.1 Torr以下に保たれるようになる。液表面が静かになると、ただちに(操作開始から約30分間、過安水溶液の量、室温でその時間はわずかに変化する)過安水溶液の表面に薄い氷の層が形成され、操作開始から約90分で氷の層は、容器の底まで成長する。過安水溶液がすべて氷となった後、約36時間で水分はすべて昇華し、過安のみが残留する。以上の観察から、本実験による過安の調製法は凍結乾燥法の一つと考えられる。次に、本実験において調製された過安(以下、FD過安と記す)の形態等を調べる。

### 3.2 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡(SEM)で調製したFD過安を観察した。最初に、低倍率( $\times 45\sim \times 700$ )で観察した。その一例としてFD-AP(A)及び比較のための粉碎過安のSEM写真をFig. 2に示す。同図からわかるように、粉碎過安はおおむね球状であるのに対し、FD過安は液表面に対して、垂直の方向に結晶が成長した針状の結晶であることがわかる。本実験において調製されたすべてのFD過安について、詳細に観察するために倍率を大きくして観察したのがFig. 3である。同図によれば、FD過安の形状は長さには長短はあるがすべて直径2~5  $\mu\text{m}$ の針状であることがわかる。また、それらの表面はすべてなめらかであることがわかる。

### 3.3 BET吸着法による比表面積の測定

FD過安及び粉碎過安の比表面積をBET吸着法で測定した。その結果をTable 2に示す。同表によれば、FD過安の比表面積は1.9~2.9  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、粉碎過安のそれが約0.17  $\text{m}^2/\text{g}$ であるのと比較して、著しく大きいことがわかる。また、それらの値から球相当径として平均粒径を試みに算出した。その結果をTable 2に併せ示す。同表によれば、FD過安は粉碎過安と比較してかなり細かいことがわかる。なお、計算は次式で行われた。

$$D_s = \frac{6}{\rho_p \cdot S_w}$$

ここで、 $D_s(\mu\text{m})$ は球相当径、 $\rho_p(\text{g}/\text{cm}^3)$ は過安の密度、 $S_w(\text{m}^2/\text{g})$ は比表面積である。



1000  $\mu\text{m}$

Fig. 2-a Scanning electron micrograph of ground AP.



10  $\mu\text{m}$

Fig. 3-a Scanning electron micrograph of FD-AP (O).



(a) 1000  $\mu\text{m}$



10  $\mu\text{m}$

Fig. 3-b Scanning electron micrograph of FD-AP (A).



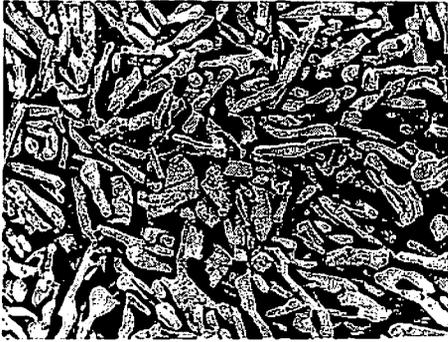
(b) 10  $\mu\text{m}$

Fig. 2-b Scanning electron micrograph of FD-AP (A).



10  $\mu\text{m}$

Fig. 3-c Scanning electron micrograph of FD-AP (B).



10 μm

Fig. 3-d Scanning electron micrograph of FD-AP (C).



10 μm

Fig. 3-e Scanning electron micrograph of FD-AP (D).

Table 2 Particle characters of FD-AP prepared in this work and ground AP.

Symbol	$S_w$ measured by BET method ( $m^2/g$ )	$D_p$ of FD-AP calculated from $S_w$ ( $\mu m$ )
ground AP	0.170	18.14
FD-AP(0)	2.437	1.26
FD-AP(A)	3.284	0.94
FD-AP(B)	1.868	1.65
FD-AP(C)	2.852	1.08
FD-AP(D)	2.861	1.07

$S_w$ : specific surface area

$D_p$ : particle diameter

Table 3 Sensitivity of drop hammer test

Sample	Drop height (cm)	Experimental results	Drop hammer sensitivity class
ground AP	50	×××○○×	7
	45	××××××	
FD-AP(0)	15	○○○×○×	3
	10	××○×××	
FD-AP(A)	15	××○○○×	3
	10	××××○×	
FD-AP(B)	20	○○○○××	4
	15	×××××○	
FD-AP(C)	15	××○○×○	3
	10	×××××○	
FD-AP(D)	20	○××○×○	4
	15	××××××	

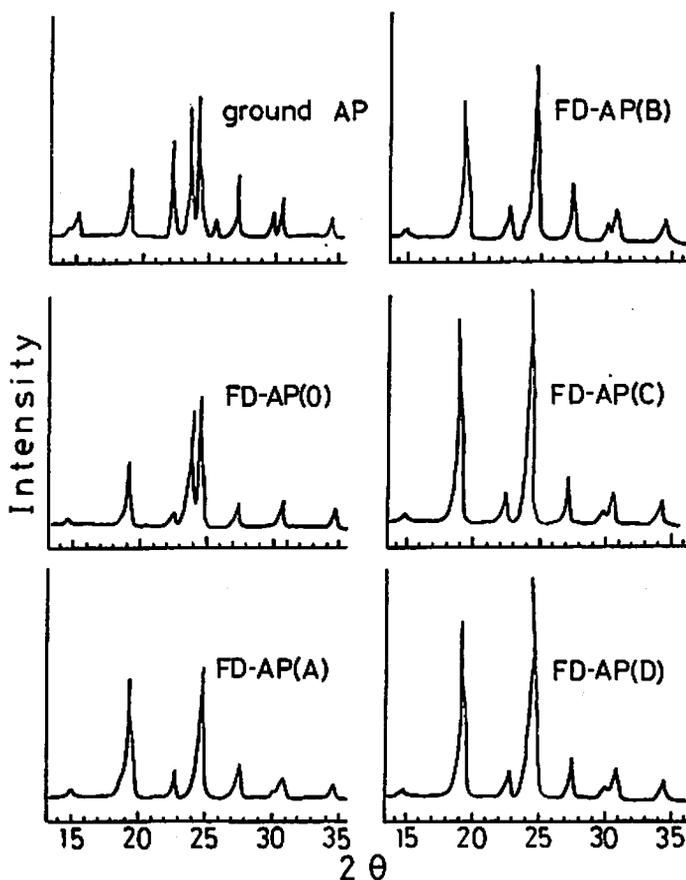


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of FD-AP prepared in this work and ground AP.

### 3.4 落つい感度試験

上述したように、FD過安は微粒子であることがわかった。そのため、粉碎過安と比較してFD過安の衝撃に対する感度がかなり鋭感になっていることが危惧される。そこで、FD過安の落つい感度について調べた。測定結果をTable 3に示す。同表に示すように、FD-AP(O)、FD-AP(A)及びFD-AP(C)は3級、FD-AP(B)及びFD-AP(D)は4級、粉碎過安は7級であった。これらのことから、本実験で得られたFD過安の落つい感度は粉碎過安のそれと比較して鋭感になっているが、RDXやHMXのそれとほぼ同程度で、推進薬の酸化剤として、注意深く取り扱えば十分に使用できると考えられる。一方、FD過安の感度の増大は、それら粒子が微粒であることを示すと考えられる。

### 3.5 粉末X線回折

FD過安の粉末X線回折を行った。その結果をFig. 4に示す。同図に示されるように、粉碎過安と比較して、FD-AP(O)の回折曲線はほぼ一致するが、界面活性剤を添加したFD-AP(A)~FD-AP(D)は、 $2\theta =$

$23.9^\circ$ 及び $25.8^\circ$ の成長が低いことがわかる。これは、界面活性剤の影響と考えられる。しかし、すべてのFD過安について、それらのピークの広がりから、結晶性が高いと考えられる。このことは、本実験の操作が過安の結晶性にほとんど影響を与えないと考えられる。

### 4. まとめ

ガラス容器に室温(15~25℃)での過塩素酸アンモニウム(過安)飽和水溶液を入れ、容器中を0.1 Torrで約36時間保った。容器中の過安水溶液は減圧されると、ただちに凍結した。約36時間で水分は昇華して、過安が調製された。本実験における過安の調製法は、凍結乾燥法の一つと考えた。本実験で調製した過安粒子を、SEM、BET吸着法、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、調製された過安(FD過安)は次のような性質を持っていることが明らかになった。

- (1) FD過安は、直径2~5  $\mu\text{m}$ の針状で、その比表面積は約 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。
- (2) 過安飽和水溶液に対して約0.2wt%の界面活性

剤を添加し同様に調製した場合も、FD過安の粒子形状及び比表面積は、ほぼ同程度であった。

- (3) FD過安の落つい感度は、3~4級であった。
- (4) FD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、本実験の操作が過安の結晶性にほとんど影響を与えないことを示す。

上述したように、本実験における過安の調製法は簡単であり、調製された過安はボールミル等の粉碎操作では得ることのできない比表面積の大きな針状の粒子であった。この過安を酸化剤として用いることで、高燃焼速度の推進薬の開発を期待できる。次報において、

これらの過安の熱分解特性並びにそれらを用いた推進薬の燃焼特性について報告する。

文 献

- 1) D. A. Flanigan, W. D. Stephens, S. L. Vance AFRPL-TR-7 3-67, Sep., 1973
- 2) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 28, 330 (1967)
- 3) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 43, 70(1982)
- 4) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 47, 4(1986)
- 5) 萩原 豊, 工業火薬, 50, 5 (1989)
- 6) 伊東功一, 疋田 強, 工業火薬, 26, 3(1965)

---

### Ultra fine Ammonium Perchlorate prepared by Freeze-Dry Method

by Makoto KOHGA\*, Masao SUZUKI\*, Yutaka HAGIHARA\*

Saturated solution of ammonium perchlorate (AP) at room temperature ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) was poured into glass vessel, and the vessel was kept under the reduced pressure (less than 0.1 Torr) for 36 hours. When pressure in the vessel was decreased less than 0.1 Torr, the saturated solution was frozen. And most of water in the frozen saturated solution has been sublimated for 36 hours. Based on this phenomenon it is thought that this method is a kind of Freeze-Dry Method. 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) Freeze-dried AP was almost needle-like shape of diameter about  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  and specific surface area about  $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ . (2) When two percent by weight of each surface active agent was added to the saturated solution of AP and by use of this solution Freeze-dried AP was prepared, the shapes and the values of specific surface area are almost same as those of Freeze-dried AP prepared by use of solution without surface active agent. (3) Drop hammer sensitivity is class 3~4. This result suggests that Freeze-dried AP is fine particle. (4) The crystallinity of Freeze-dried AP prove to be identical with that of ground 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)