

過安/ポリブタジエン混合系の流動に およぼす過安粒子の効果

伊東 威・萩原 豊・池本宏一*

I. 緒 言

コンポジットプロペラントを設計する場合、比推力および機械的強度の二点が重視され、製作時のねつれと注型操作の能力が軽視されがちである。本報告は、過安粒子を主体として、製作時の問題点を実験的に吟味したものである。

ねつれおよび注型の操作の難易を決定するものは、もちろんその流動性であるが、流動性に影響をあたえる因子としては、バインダーの粘度および酸化剤の混合割合、平均粒径、あるいは粒径分布などがあげられる。しかしこれらの因子について詳細に示された論文をみない。本実験では、ゴムやプラスチック類の流動特性の測定に使用されているフローテスタを用い、過安/ポリブタジエン混合系（以下過安を AP、ポリブタジエンを PB と記す）について、見かけ粘度におよぼす AP の混合量、平均粒径、あるいは温度などの影響をしらべた。これらの実験結果から、上記混合系の流動化に関する基礎資料をうることができた。また混合系の流動におよぼす粒子の粒径効果に関しては、固体粒子のみのタッピング充填における粒径効果と類似の現象を観測したので、それらの間の関係をも吟味した。

プロペラントの流動性を扱った論文が無いことは先にも述べたが、一方、この混合系に似たペースト状物質¹⁾、あるいは濃厚粒子懸濁液²⁾などの流動性を扱った論文はかなり多い。本報告においては、森、乙竹らの濃厚粒子懸濁液の粘度式³⁾をとりあげ、この適用を

吟味した結果についても述べる。

II. 実 験

1) 試 料

ボールミルで粉碎した AP を 65 メッシュ篩より 400 メッシュ篩の範囲で 10 のグループに分類する。400 メッシュ篩以下の微粉については風篩法でさらに 2 ケのグループを作る。これらの各グループ毎の粒子は、ほぼ粒径の揃った粒子であつて、以後本文では単一試料とよぶ。また二種類の単一試料を混合したものを複合試料とよぶ。単一試料の平均粒径は次のようにして測定された。すなわち、各試料について、顕微鏡により約 1,500 ケから 2,000 ケの粒子の定方向径を測定し、それぞれの個数粒径分布を定め、体面積平均径 (Vol. me-Surface mean diameter, d_{vs}) を算出する。なお、顕微鏡による平均径の測定に対しては測定個数に問題があるが⁴⁾、本文では粒子の分類を主目的としておりその数値は相対的な大きさの概念を示すものとしておく。また、体面積平均径を選んだ理由は、種々の平均径の中で、これが粒子の充塲性に対して最も相関性をもつ径であるといわれるためである⁵⁾。第 1 表にこれを示す。

ポリブタジエンとしては (Butarez CTL (Poillips Petroleum Co.)) を用いた。基礎的性質については同社の報告⁶⁾に記載されているが、比重および粘度を実測した結果は、それぞれ 25°C で 0.903 および 430 Poise である。

Table 1. Volume-surface mean diameter for sized particles of ammonium perchlorate

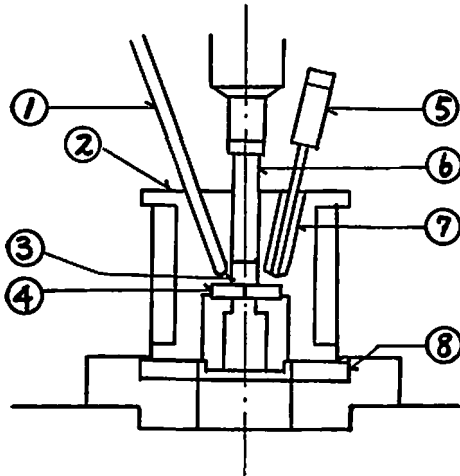
Range of mesh size (mesh)	from to	65	80	100	115	150	170	200	250	270	325	400	air elutriating
Volume-surface mean diameter, d_{vs} (μ)		306	235	194	150	121	93	40	26	22	20	11	5

2) 実験装置ならびに方法

流動性の測定には高化式フローテスタ 301 形 (島津製作所) を用いた。この装置の主要部を Fig. 1 に示

す。同図にて、加熱炉体②の中央シリンダー部の中に混合系試料③を装填し、プランジャー④により試料に圧力を加えると、試料は底部のダイ④の中央のノズルから押し出される。この場合、炉体の温度を定速で昇温すること、あるいは定温に保つことなどができる。

昭和42年11月10日受理
*防衛大学校化学教室 松崎賀市建水1~10



- 1) Hg thermometer
- 2) heating cylinder
- 3) test specimen
- 4) die
- 5) thermo-detector
- 6) plunger
- 7) wood's metal
- 8) thermal insulator

Fig. 1 Cross sectional view of the main part of Flow Tester.

流動特性値の測定原理については荒井⁷⁾が詳述しているが、ノズル壁面における見かけ粘度(η_a)は次のようにして求められる。すなわち、一定温度において試料に一定圧力(P)を加え、ノズルから押し出される試料の流出率(Q)を実測する。 η_a は習慣的にはノズル壁面におけるせん断応力(τ'_w)と、その点における見かけのせん断速度(D'_w)との比として与えられ、これらは次式によって算出される⁸⁾。

$$\eta_a = \frac{\tau'_w}{D'_w} = \frac{PR/2L}{4Q/\pi R^3} \quad (1)$$

ここで L および R はそれぞれノズルの長さおよび半径を示す。(1)式からわかるようにノズル径の寸法のバラツキが η_a の精度に最も大きく影響する。本実験には $R=0.5\text{mm}$ 、 $L=10.0\text{mm}$ のノズルを使用した。直径の誤差は $\pm 1.0\%$ 以下であることが確かめられている。また、 L に関する管長補正については、 L/R の異なつたノズルの種類が少なく、Bagleyの方法による⁹⁾補正係数が求められないため、本実験では未補正の L を用いた。本実験で扱かうような流動試料では固液の混合比によって、当然、流動特性が変動する。たとえば、上記のノズルを用い、押し出し圧力を変えて $\tau'_w \sim D'_w$ 関係を求めると、AP混合量(重量割合)をパラメーターとしてFig. 2のような流動線図が得られる。同図によればいづれの線も原点を通るが、48%および65%の線は直線を示すこと、また70%および73%の線は D'_w の増加に従うが、直線からゆるい曲線に変わることなどがわかる。すなわち、前者はニュートン流体で

あり、後者は、僅かながら上向きの曲がりから擬塑性流体と推定される。なお擬塑性流体流性に対しこれ以上のせん断速度を加えることは現状では困難であつたため、極限粘度のような値は得られない。本実験ではか様な流体に対しては、低 D'_w ($5 \sim 120\text{sec}^{-1}$)の範囲で見かけ粘度が測定された。この D'_w の範囲をFig. 2の70%および73%線を示すと、ほぼ原点から直線とみなされる範囲に相当し、測定粘度は流動初期粘度といふべきものである。

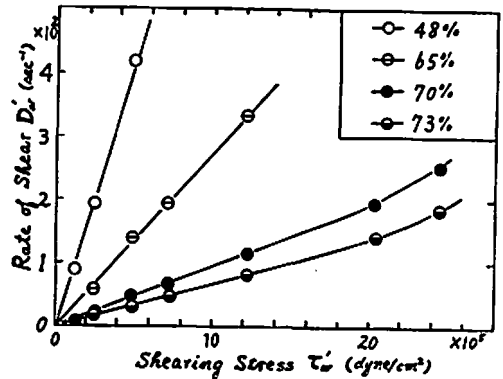


Fig. 2 Rate of shear versus shearing stress for ammonium perchlorate/Butarez mixtures at different concentrations of the perchlorate by weight.

Temperature: 30°C , Nozzle: $R=0.5\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, d_{vs} of the perchlorate: 20μ .

粒子のみの充填性は次のようなタッピング操作によって調べられた。すなわち、径 13.2mm 、長さ 200mm のガラス管の末端をセルロイドで封じ、これに試料 10g を入れる。このガラス管を高さ 25mm から垂直に木面上に毎秒1回の割合で落下衝撃する。この時タッピング回数に対し、試料充填高は最初急激に低くなり、その後はゆつくりと遂に一定値に達する。一定値となる回数は粗粒程少なく、例えば d_{vs} が 194μ と 20μ とで比べると、それぞれ約20回と60回の違いがある。このような事から本実験ではタッピング回数に80回をとつた。また充填性の尺度としては、次のように定義される空隙率(ϵ)の値をとつた。

$$\epsilon = (V_a - V) / V_a \quad (2)$$

ここで V_a は粒子の見かけの全体積、 V は粒子の真体積である。 ϵ は定義のように空間容積対見かけの全容積の比であつて、小さい程、密充填であることを示す。

III. 実験結果

A. 混合系の見かけ粘度に影響をおよぼす諸因子 (1) AP混合量の影響

$d_{0.5}$ 20 μ および 93 μ の二種類の単一試料をそれぞれ使用し、AP/PB混合系中のAP混合量(重量割合)を45%から75%まで変化し、それに伴う η_a を測定した。この結果をFig. 3に示す。同図によれば、AP混合量が増加するに従い η_a が急激に増加すること、二つの曲線はいつでも類似の増加傾向を示すこと、また同じAP混合量の点では20 μ の η_a が93 μ のそれより常に大きいことなどがわかる。

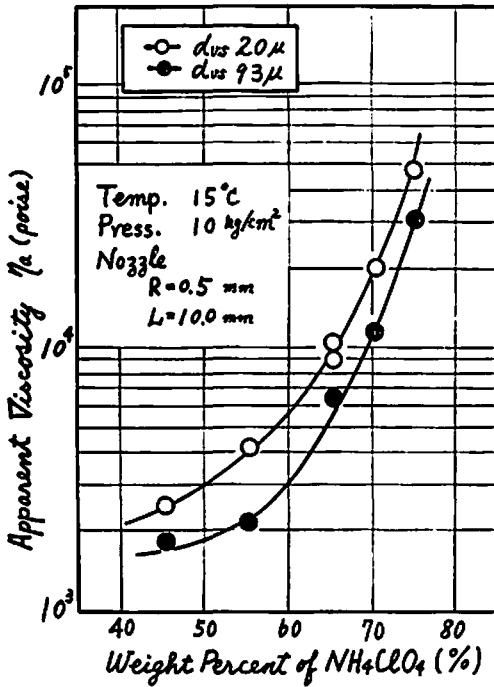


Fig. 3. Effect of ammonium perchlorate concentration on apparent viscosity of ammonium perchlorate/Butarez mixture.

(2) AP粒徑の影響

粒徑の影響をしらべるために、第1表の全試料を用い、AP混合量を65%とした混合系について η_a を測定した。この結果を温度をパラメータとした $d_{0.5} \sim \eta_a$ 関係としてFig. 4に示す。同図の15°Cの曲線によれば、一般に微粒子の場合ほど η_a は大きく、とくに40 μ 以下の範囲では粒徑の減少に伴ない η_a が急激な増加を示すこと、また40 μ 以上の範囲では η_a の変動は小さいが、93 μ に極小値があり194 μ に極大値があることなどがわかる。また各温度の曲線を比べると、いずれの粒徑についても温度増加と共に急激に粘度が低下すること、極小点と極大点の差が次第に無くなることなどがわかる。

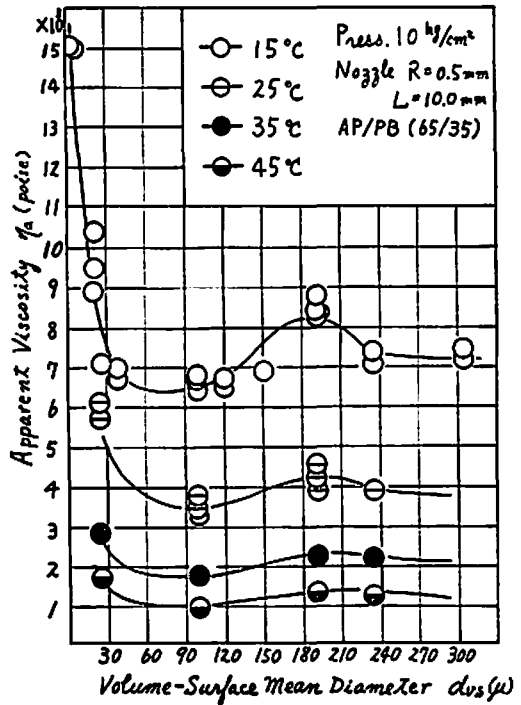


Fig. 4 Effect of mean particle-diameter of ammonium perchlorate on apparent viscosity of the perchlorate/Butarez (65/35) mixture at different temperatures.

(3) 二種の異径粒子の組合せの影響

20 μ の試料に、それよりも粒徑の大きい40 μ 、93 μ 、194 μ および306 μ の各試料一つずつを種々の重量割合で組合せた複合試料を作り、AP混合量を65%とした混合系について η_a を測定した。この結果をFig. 5に示す。同図にて左縦軸上の点が20 μ の、また右縦軸上の点がそれぞれ40 μ 、93 μ 、194 μ および306 μ の各単一試料を使用した場合の η_a を示す。各曲線には粒徑比を示したが、これは粗粒の径を20 μ で割った値である。同図によれば、各粒徑比の曲線には η_a の最小値があること、その最小値の位置は粗粒の重量割合で約60%の点にあたること、またその点では粒徑比が大きい程 η_a が小さいことなどがわかる。

B. 固体粒子のタッピング充填における空隙率に影響をおよぼす諸因子

Aの実験は固体割合の多い固液混合物について行なわれたもので、既述のような固体粒子の効果が示された。この結果と、固体粒子だけのいわゆる粉体充填の流動における現象との間には、おそらく何らかの相関性があると予測される。粒子流動の尺度として既述のような ϵ をとりあげ次の実験結果を得た。

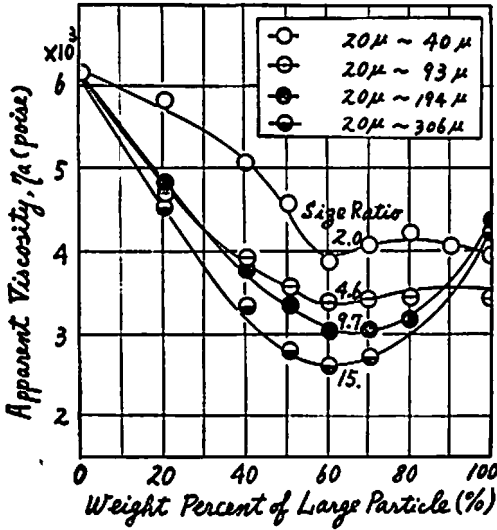


Fig. 5 Effect of bimodal composition of ammonium perchlorate particles on apparent viscosity of the perchlorate/Butarez (65/35) mixture. Pressure applied: 10kg/cm², Temperature: 25°C, Nozzle: R=0.5mm L=10mm.

(1) 粒径の影響

第1表の各試料についてタッピング充填を行なった結果、 $\epsilon \sim d_{vs}$ 関係としてFig. 6を得た。同図によれば、90 μ 以下の範囲では粒径の減少に伴ない ϵ は直線的に増加すること、また90 μ 以上350 μ までの範囲では ϵ はほぼ一定であることがわかる。一般の粉体でもこれと類似の傾向をとるが、ただその場合、20 μ 以下の微粒範囲で ϵ が粒径の n 乗に逆比例するといわれる¹⁰⁾。

この $\epsilon \sim d_{vs}$ 関係にて d_{vs} の小さい範囲で ϵ が増加することと $\eta_a \sim d_{vs}$ 関係(Fig. 4)にて同じような範囲で η_a が急増することは現象的にかなり類似している。

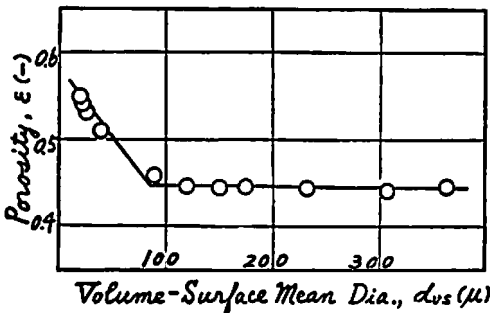


Fig. 6 Relation between porosity in tapping compaction and mean particle-diameter for sized particles of ammonium perchlorate.

(2) 二種の異径粒子の組合せの影響

A (3)の家験と全く同様な複合試料について、もちろんPBを加えず固体粒子だけのタッピング充填を行なった。この結果をFig. 7に示す。同図の横軸および二つの縦軸の表示方法はFig. 5にならっている。同図によれば、 ϵ_a の場合と同じように各粒径比の曲線には ϵ の最小値があり、その値はいづれの曲線についても粗粒の重量割合で約80%の点にあたること、また粒径比が大きいほど ϵ が小さいことなどがわかる。これらの結果は定性的にはFig. 5においてえられた結果とほとんど一致する。

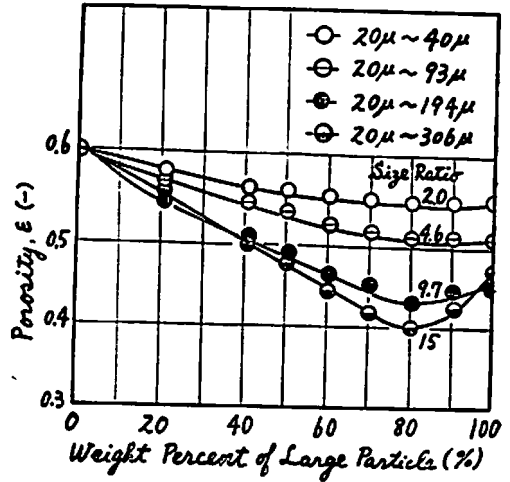


Fig. 7 Relation between porosity in tapping compaction and bimodal composition of ammonium perchlorate particles.

以上、AおよびBの家験結果から粒子に関し次のような事柄が要約される。すなわち、 ϵ と η_a それぞれにおよぼす粒子の効果は、単一試料あるいは複合試料についてのたがいに類似している(Fig. 4および6)。また複合試料はそれを構成する各単一試料のいづれよりも著しい粒子の効果をもつ(Fig. 5および7)。

VI. 考 察

実際のプロペラントとしては、バインダー量を少くしてAP量を多くし、しかも流動性を失わないことが望ましい。例えば流動性に対しては、事実上注型可能の η_a は4,000poise以下であると判断された。そのような η_a の混合系では、粒径にもよるが、大体AP量は55~65%である。この量は比推力として低過ぎる。これに対し粒子を複合試料とするか、あるいは混合系の操作温度をわずかに上げれば、AP量を若干増加することもわかっている(Fig. 4およびFig. 5)。しかし本節ではもつと基本的な関係をうるために、単一試料

について混合量と見かけ粘度の実験式の設定を考察する。

森, 乙竹らは濃厚粒子懸濁液において, 簡単な仮定を用いて粒径と濃度を考慮し, 次の粘度式を導いた²⁾。

$$\eta_r = \frac{\eta_a}{\eta_0} = 1 + \frac{k}{(1/v) - (1/v_c)} \quad (3)$$

ここで η_r : 比粘度, η_0 : 媒液粘度, k : 粒子表面積に関する定数, v : 固体容積分率, v_c : 仮想限界容積分率における固体容積分率である。我々は(3)式が高濃度範囲に適合すること, 粒径と粒形の概念を含むことなどに注目してとりあげたが, 次のような二つの理由から同式の k および v_c の仮定内容を無視して, 式の適合性のみを吟味した。

第一に, (3)式は固体粒子間隙をすべて液体が満たしている状態, つまり空隙容積より液体容積が大きい場合を扱っているが, 本実験では上記の両容積がほぼ等しい点から, 液体容積が少ない範囲を扱っている。例えば, d_{vs} 20 μ のタッピング充填の実験(Fig. 6)から空隙率の値をとり, この空隙をPBで満たした場合のAP/PB混合系のAP重量割合を計算すると64%となる。つまり森, 乙竹らの式は64%以下の混合系に対して本来適用される性質の式である。

第二に, 同式の k は理論的には $k = Sd_{vs}/2$ (但し S は体積基準の比表面積)であるから, 我々は空気透過法によって S を測定し k の算出を試みた。得られた $k \sim d_{vs}$ の関係をFig. 8に示す。同図のごとく k は各単一試料について一定値ではなく, 微粒ほど k 値の小さい傾向が示される。したがって d_{vs} が0に近づくとき粒形は球形に近づき $d_{vs} = 0$ で $k = 3$ と考えられ, $k \sim d_{vs}$ 関係は図のような直線で近似される。この関係から各 d_{vs} に相当する k は定まるが, k をこの方法により予め

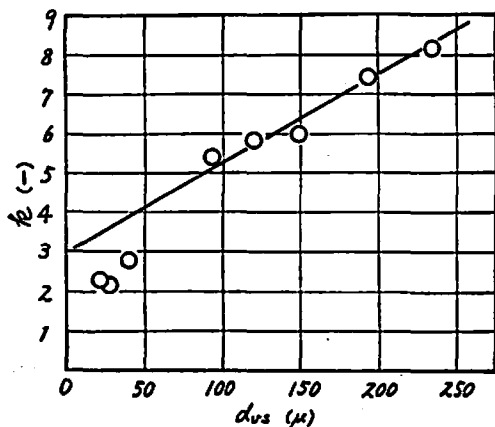


Fig. 8 k versus d_{vs} . k is determined from the surface area measured by permeability method.

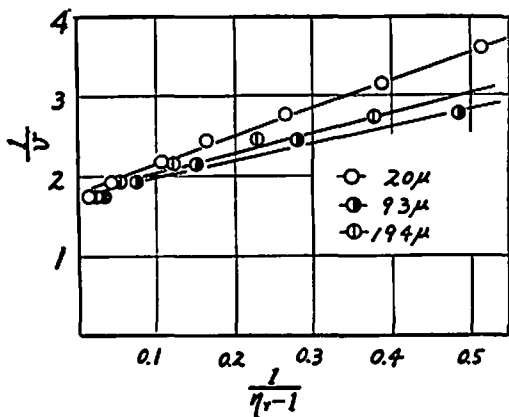


Fig. 9 $1/v$ versus $1/(\eta_r - 1)$.

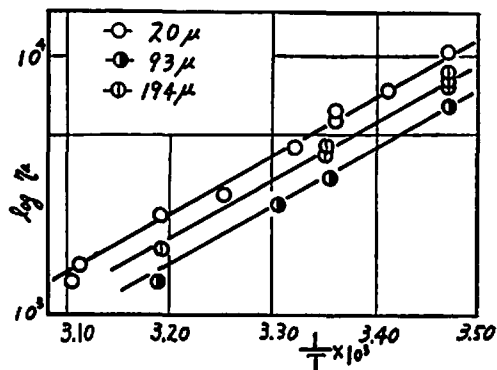


Fig. 10 $\log \eta_a$ versus $1/T$.

定めると, 実測値に合うような v_c の値は求まらない。

以上のような二つの理由から, k および v_c を単に二個のパラメータとみなし, 同時に両者の数値を定めるよう試みた。すなわち $1/(\eta_r - 1)$ と $1/v$ を両軸として実験値をプロットすると Fig. 9 のように直線関係が示され, (3)式の適合性が認められた。また, その直線の傾斜と $1/v$ 軸の交点から, それぞれ k と $1/v_c$ の値がえられた。三種類の d_{vs} についてこのようにしてえられた k と v_c の数値を次に示す。

d_{vs}	k	v_c
20 μ	3.0	0.56
93 μ	1.6	0.56
194 μ	2.0	0.56

これらの結果では, v_c は粒径にかかわらず一定値を示したが, k と d_{vs} の間には特定の関係を見出せない。

次にFig. 4にもつぎ η_a の温度依存性をみる。すなわち $\log \eta_a$ と $1/T$ の関係ではFig. 10のように各粒径についてほとんど同じ傾斜の直線がえられた。この図から Andradeの粘度式¹¹⁾に従って見かけの流動の活性化エネルギーが算出される。試みにこの値を求めると, 約

11.4 kcal/mol である。しかしながらこの活性化エネルギーの値も押し出し圧力については変わらず、ノズル寸法について変る結果がえられており、この混合系は熟レオロジー的に複雑な物質¹²⁾と考えられる。これについては別の機会に報告する。

すでにB(2)において ϵ と η_a におよぼす粒子の効果が複合試料の場合著しいことをのべた。このことを仮りに複合試料の効果と名づけておく。いま、Fig. 5とFig. 7の左右の縦軸において相当する単一試料の二点を直線でむすぶ時、この直線と、これより下にある実測凹状曲線とのひらきは複合試料の効果をあらわす尺度とみなされる。したがって粒径比(r)についてはこの直線と曲線とにかこまれた面積がその効果の尺度となる。試みにFig. 5およびFig. 7において上述のような面積相当量をそれぞれ A_1 および A_2 とし、こ

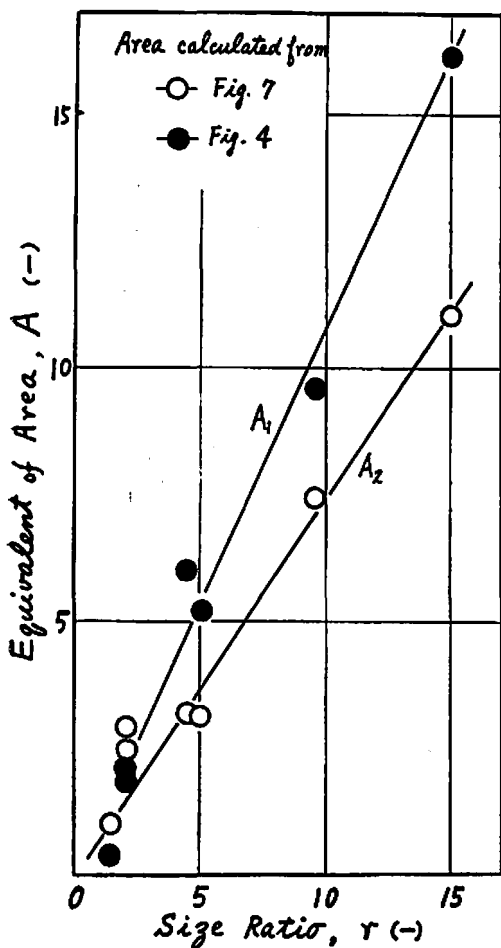


Fig. 11 Results of analysis for correlation between apparent viscosity of Fig. 5 and tapping compaction of Fig. 7. Equivalent of area is a representation of interdependence in particles.

れらを r に対してプロットすると、Fig. 11のようになる。同図によれば r と A_1 および A_2 の関係には、いづれも直線性が認められる。本来、複合試料の効果は粒子間の反撥、けん引、其他組織的な力に基因する相互作用の結果示される現象であつて、我々はこの複雑な現象を機構的に明らかにすることはできない。ただ全実験を通じて粒子充填と混合系流動との間に、我々はかなり類似した諸現象を見出してきたが、Fig. 11の直線関係によれば、両者は機構的にも類似したものによつて支配されるように解される。

V. 総括

ほぼ粒径の揃つたAP粒子とPBとしてButarez CTLを用いた単純な混合系プロベラントについて、その見かけ粘度におよぼすAPの混合量、平均粒径および温度の影響をしらべ、次の知見をえた。(1) 見かけ粘度と混合量の関係は、森・乙竹式の k および v_c を粒径に関し実験的に定めることにより、同式にて近似的に表現される。(2) 40 μ 以下の粒径では著しく見かけ粘度が増加する。(3) 二種類の異なつた粒径粒子群の組み合わせによつて見かけ粘度は低下し、その低下割合は粗粒対細粒比の大きさと一致する。(4) 見かけ粘度の温度依存は Andrade 式に従がい、粒径と無関係である。

また粒子のタッピング充填と上記混合系の流動との間に現象上の諸類似点を見出したが、機構的にも類似することを示唆した。

文 献

- 岡田：工化誌，63，2071~2084 (1960)
- 奥田：化学工学，25，334 (1961)
- 森，乙竹：化学工学 20，488 (1956)
- 森，菅沼：化学工学32年会講演要旨集 2，p. 255 (1967)
- 井伊谷：“化学工学”II(東畑，藤田編) p. 17 東京化学同人 (1963)
- J. T. Gruver：Phillips Petroleum Co. -Research Division Report 2700-60R, Unit No. 77, Feature No. 4076, Aug. 1960
- T. Arai：“A Guide to the Testing of Rheological Properties with Koka Flow Tester”，Maruzen (1958)
- 荒井：“レオロジー測定法”(高分子学会編)，p. 94 共立出版 (1965)
- E. B. Bagley：J. Appl. Phys.，28，624 (1957)
- 井伊谷：“詳論化学工学”(森，吉田編)，p. 7，朝倉書店 (1962)
- E. N. da C. Andrade：Phil. Mag.，17，497 (1934)
- 荒井，青山，鈴木：工化誌 63，422 (1960)

Effects of Particle-Size on the Flow Behavior of Ammonium Perchlorate/Polybutadiene Mixture

by T. Ito, Y. Hagihara and K. Ikemoto

The flow property of mixtures of sized ammonium perchlorate particles and a viscous liquid-polymer (Butarez CTL) has been investigated with Koka Flow Tester. The results are as follows:

- 1) The variation of apparent viscosity with the concentration and the particle-size can be expressed by a form of an Eq. (3) which was proposed by Mori and Ototake, though the constant, k , for the equation may not agree with the value predicted by volume-base specific surface.
- 2) The apparent viscosity increases remarkably with a decrease in particle-size below 40μ .
- 3) The apparent viscosity of mixtures using a bimodal system of the sized particles decreases as size ratio of larger particles to small ones is increased.
- 4) Temperature dependence of the apparent viscosity can be represented by Andrade's equation and is independent of particle-size.
- 5) It was suggested that there may be some correlation between tapping compaction of the particles and flow behavior of the mixture.

(Defense Academy, Yakosuka, Japan)

ニュース

爆発手段による鋼管鉄塔の組立工法

化学を始め、各産業の進捗につれて、大容量発電所の建設がすすめられ、用地購買の事情ともあいまって、当然高圧送電の必要がでてくる。

それに伴い、送電鉄塔も、巨大化がすすみ、風圧荷重軽減のため、山形鋼鉄塔にかわり、鋼管線鉄塔が登場することになる。

ところが「鋼管構造の歴史は、継手の歴史である」といわれて、その接合法については、いろいろと考案がつけられたが、画期きな方法は実現しなかつた。今日でもなお「溶接による接合法」や「フランジ式接合法」がとられている。ところが、フランジ継手は溶接費がかさみ、溶接による歪みや、残留応力の弊害が大きかつた。また高所でのボルト締付け作業が困難なため、材料力学的や性能的にはよいと分つていても、鋼管鉄塔が採用されなかつた。「爆発手段による鋼管鉄塔の組立工法」の開発は、これらの鋼管鉄塔のもつ加工、施工上の多くの欠点を一挙にとりのぞくのに成功したもので、この方法は基本的には、旭化成が開発した「金属管やロッド類を爆発手段によつて接合する方法」の一つのモディフィケーションである。鉄塔の組立てについては、日本鉄塔の両社と共同開発しており、両社では、種々の

基礎テストや施工テストについて、基本的な検討をおえ、1965年3月5日、世界で始めて本工法を応用し、旭化成五カ瀬送電線228号鉄塔(宮崎県日影町)の建設に成功した。

ついで同年3月25、26日には旭化成、レーヨン幹線AP型(42.2m)と、BP型(18.7m)各2基を、本工法で建設した。

これにより、実用化についての基礎がためが完了した。鋼管鉄塔の利点としては、

- (1)材料力学的に理想的断面なこと。(2)抵抗係数が減少、鉄塔風圧値が山形鋼に比較して大幅に減少、(3)部材応力が減少する。(4)りょう面性能が山形鋼よりよく薄肉のため鋼材の節減ができる。(5)結構が単純。(6)断面が円形だから、美観にすぐれるなどがあり、高圧送電により、全体的な用地事情を緩和でき、鉄塔一基あたりの基礎用地費も、鉄塔重量の軽減につれ、かなり安価となる。しかし、反面(1)薄肉の上、溶接加工部が多くコスト高(2)施工は山型鋼鉄塔に比し、高い精度が要求される(3)工事期間が若干のびる(4)円形のため、スベリやすく塔上作業に工夫を要するなどの不利な点もある。

(逓問化学, 昭42. 10. 9秋田一雄)