

過塩素酸アモニウム粒子のタッピング充填 (第1報)

二成分系について

萩原 豊*

粗粒子と細粒子から成る二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細粒子の粒径比が2.8以上で、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る。このときの、粗粒子の質量割合 (Z_m) は次式で求められる。 $Z_m = (1 - \epsilon_c) / (1 - \epsilon_c \cdot \epsilon_f)$ ここで、 ϵ_c は粗粒子の、 ϵ_f は細粒子のタッピング回数が増大における空隙率である。2) 最密充填状態にある粉体層の容積は、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 (細粒子のかさ容積の約40%) と粗粒子のかさ容積の和となる。

1. 緒言

前報¹⁾で、過塩素酸アモニウム (以下過安と略す) 粒子/ポリブタジエン混合系の未硬化プロペラントの流動性と過安粒子のみのタッピング充填との間に相関関係があることを指摘した。すなわち、未硬化の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、プロペラントの製造にあつて、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必要であることがわかった。一方、粒子の充填については、古くから研究されており、二成分系 (粗粒子と細粒子から成る) の充填についても Furnas^{2) 3)}、Westmon⁴⁾、McGeary⁵⁾、田中ら⁶⁾の報告がある。しかし、過安粒子の充填についての報告は見あたらない。そこで、本報告においては、粗粒子と細粒子から成る二成分系過安粒子のタッピング充填の実験をおこない、二成分系過安粒子の充填状態について考察をおこなった。その結果、二成分系過安粒子の最密充填についての知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

振動ミルで粉碎した過安粒子 (関東化学製試薬1級) を200 ϕ mm標準フルイでフルイ分けし、ほぼ粒径が揃った粒子を試料とした。試料粒子はその平均粒径(d)で表示する。なお、平均粒径としては、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としては、内径12.0mm、長さ200.0mmの末端を封じたガラス管に試料粉末を10g入れて、高さ10mmから垂直にかんな仕上げされたラワン材 (100mm \times 100mm \times 10mm) の木面上に毎秒1回の割合で落下させておこなった。粉体を取り扱う場合は温度の影響を考える必要があるため、その影響を調べた。相対湿度がそれぞれ46 ($\pm 2\%$)、58% ($\pm 2\%$) と78% ($\pm 3\%$) に保たれた室 (4m \times 3m \times 3m) 内に、約50時間保置した $d=58\mu$ と $d=230\mu$ の過安粒子を用いて、タッピング充填の実験をおこなった。なお、保置時間が24時間以下の場合、実験結果は再現性に欠けたが、48時間以上の場合、再現性のある結果が得られたので、本実験においては保置時間を約50時間とした。実験結果を Fig. 1 に示す。同図によれば、 $d=230\mu$ の粒子については、いずれの湿度についても、ほぼ同じ実験結果が得られた。このことから、 $d=230\mu$ の粒子については、湿度の影響はないものと考えられる。 $d=58\mu$ の粒子については、相対湿度が約46%と約58% の場合はほぼ同じ実験結果を示すが、約78% の場合は前者の結果と異なることがわかる。このことから、 $d=58\mu$ の粒子については、相対湿度が約78% の場合は湿度の影響をうけたものと考えられる。湿度の影響を取り除くために、本実験は相対湿度が58%以下に保たれた室で、約50時間保置した試料を用いておこなわれた。一方、Fig. 1によれば、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

昭和58年2月5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 内 2421

つくりと減少する。 $N > 200$ でほぼ一定値に達することがわかる。以下の実験においては、 $N = 250$ における空隙率 (ϵ) の値を ϵ_{∞} (ϵ_{∞} における ϵ の値) と見なした。なお、 ϵ は次のように求められる。

$$\epsilon = (V_0 - V) / V_0 \quad (1)$$

ここで、 V_0 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。

3. 実験結果

3.1 均一粒径粒子の ϵ_{∞}

均一粒径粒子の過安を用いたタッピングにおける d と ϵ_{∞} の関係は前報¹⁾で報告している。本実験では、前報¹⁾の結果を用いることとし、この結果を Fig. 2 に示す。

3.2 二成分系の ϵ_{∞}

粗粒子と細粒子から成る二成分系過安粒子について、タッピングをおこない、粗粒子の質量割合 (Z) と ϵ_{∞} の関係を調べた。Fig. 3-a は細粒子の粒径 (d_f) を 48.5

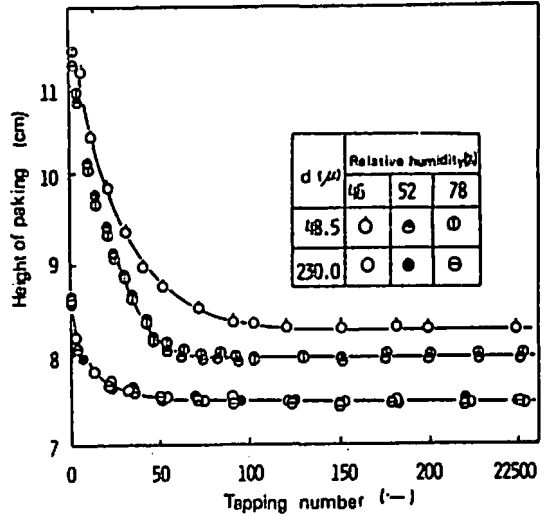


Fig. 1 Effect of relative humidity on packing

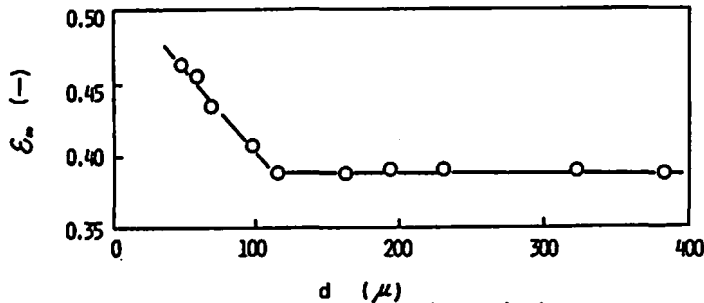


Fig. 2 Relation between ϵ_{∞} and particle diameter.

μ , Fig. 3-b は $d_f = 81.0 \mu$, Fig. 3-c は粗粒子の粒径 (d_c) を 193.5 μ とそれぞれ一定にして d_f または d_c を変化させてタッピングをおこなった結果を示したものである。同図によれば、いずれの場合も、 $Z = 1.0$ から Z を減少させていくと、 D 点までは AC (C 点は $Z = 0$, $\epsilon_{\infty} = 0$ の点) の直線にそって ϵ_{∞} は減少する。 D 点で ϵ_{∞} は最少値となり、同点より Z が減少すると、 ϵ_{∞} は直線 BD にそって増加する。 D 点での ϵ_{∞} は、粗粒子と細粒子の粒径比 ($R = d_c / d_f$) が大きくなるほど、小さくなり、 $R \geq 2.8$ において、 ϵ_{∞} はほぼ同じ値をとり、最小となることわかる。

以上のことから、二成分系においては、 ϵ_{∞} の最小値を得るには $R \geq 2.8$ としなければならないことがわかる。また、この最小値は D 点で得られる。

4. 考察

ここで、 $R \geq 2.8$ の場合として、 $d_c = 310 \mu$ と $d_f = 48.5 \mu$ から成る二成分系過安粒子の粉体層 1g について考

* ϵ_{∞} の値は一つの試料について 5 回実験をおこない、その平均値を用いた。

える。Fig. 3-a の ϵ_{∞} と d の関係図をもとに、粉体層の容積と Z の関係を求めた。この結果を Fig. 4 に示す。同図の A 点は粗粒子 1g の、 B 点は細粒子 1g のかさ容積を示す。 C 点と D 点は過安 1g の真の容積を示す。線分 AC は粗粒子 1g のかさ容積内の空隙の容積を示す。 $Z = L$ における充填の様子について観察する。このときの二成分系の実測かさ容積は G 点である。粗粒子のかさ容積は線分 HL で、その空隙容積は線分 HI である。粗粒子のかさ容積は線分 JL である。最初に、線分 HI (粗粒子系の空隙容積) \geq 線分 JL (細粒子のかさ容積) の範囲、すなわち、Fig. 4 によれば $L = 1.0 \sim 0.75$ の範囲について考察する。同範囲で、粗粒子の空隙にすべての細粒子が入りこむと考えれば、二成分系のかさ容積は H 点でなければならない。二成分系の実測かさ容積が G 点であることから、上述の粗粒子の空隙にすべての細粒子が入りこむと考えた場合より線分 GH で表わされる容積が増加したことがわかる。この増加した容積 (線分 GH) は、粗粒子の空隙に入りこめなかった細粒子のかさ容積と考えられる。

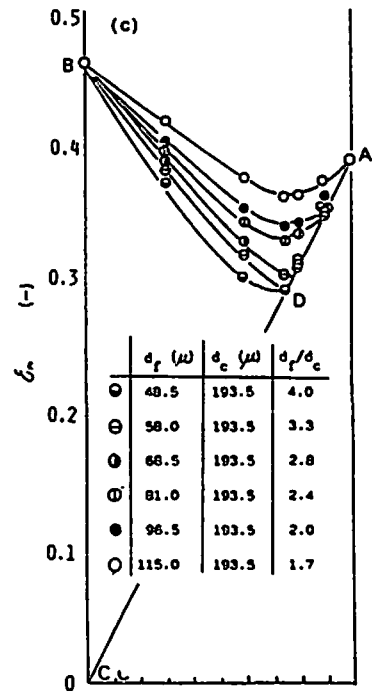
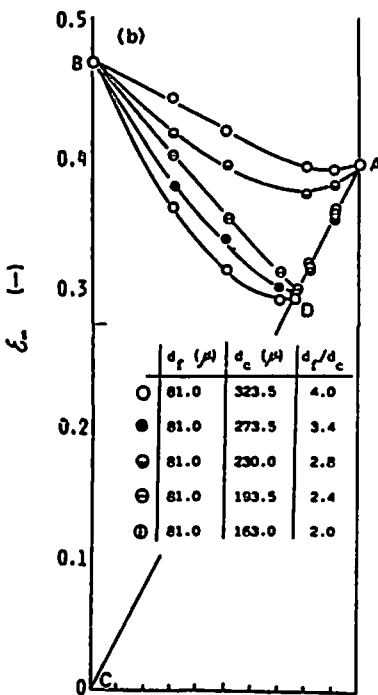
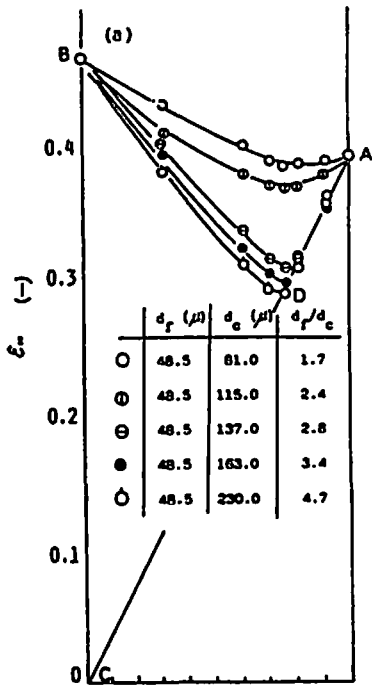


Fig. 3 Relation between Z and ϵ_{∞}

Fig. 4 をもとに、粗粒子の空隙に入りこんだ細粒子のかさ容積 (線分 FG, V_f') とそのときの全細粒子のかさ容積 (線分 FH=線分 JL, V_f) の比 (V_f'/V_f) を求めた。この結果を Table 1 に示す。同表によれば、この比の値はいずれもほぼ一定であることがわかる。換言すれば、たとえ、粗粒子の d_c が細粒子の d_f より十分に大きく ($R \geq 2.8$), 細粒子のかさ容積が粗粒子の空隙容積より小さい場合でも、粗粒子の空隙に入りこむことのできる細粒子はその一定割合であることを示す。このことから、 $L=1.0 \sim 0.75$ の範囲においては、二成分系過安粒子のかさ容積 (線分 GL) は、粗粒子の空隙に入りこむことのできなかつた細粒子のかさ容積 (線分 GH=線分 FH $\times 0.4$) と粗粒子のかさ容積 (線分 HL) の和になることがわかる。次に、線分 JL (細粒子のかさ容積) > 線分 HI (粗粒子の空隙容積) の範囲、すなわち、 $L=0.75 \sim 0$ の範囲について考察する。今、Fig. 4 の $L=0.4$ の場合について観察する。このときの粗粒子のかさ容積 (線分 HL) は約 0.33cc, その空隙容積 (線分 HI) は約 0.24cc, 細粒子のかさ容積 (線分 JL) は約 0.57cc である。粗粒子

の空隙に入りこんだ細粒子の容積 (線分 FG) は約 0.14 cc で、この値は粗粒子の空隙容積の約 60% で、Table 1 に示した値とほぼ一致する。この関係は $L=0.75 \sim$

0 の範囲においては、ほぼ同じ結果が得られた。このことは、同範囲においては、粗粒子の空隙容積の約 60% に相当する細粒子が粗粒子の空隙に入りこむことが

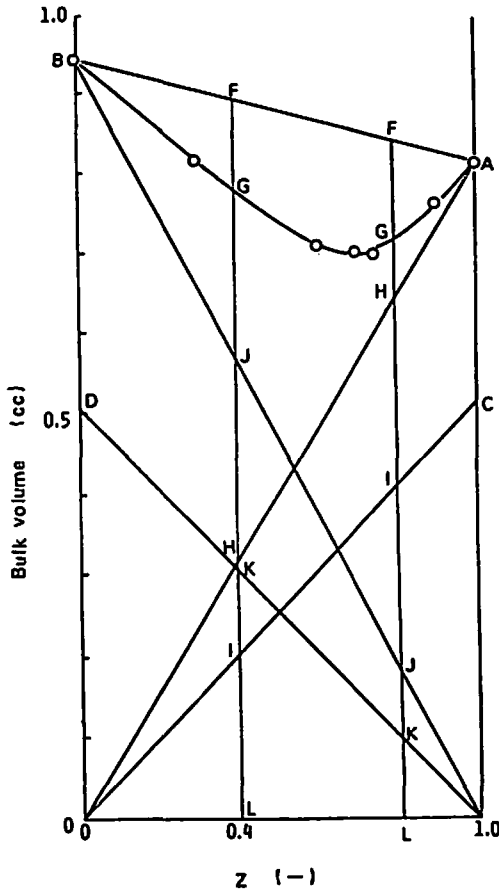


Fig. 4 Relation between bulk volume and Z at $d = 48.5\mu$ and $d = 310\mu$.

できることを示す。以上のことから、同範囲における二成分系過安粒子のかさ容積は粗粒子の空隙に入りこんだ残りの細粒子のかさ容積〔 $(\text{細粒子のかさ容積}) - (\text{粗粒子の空隙容積}) \times 0.6$ 〕と粗粒子のかさ容積の和となることがわかる。次に、 $R \geq 2.8$ の場合の最密充填状態にある粉体層 1g について考察する。Fig. 4 の観察によれば、二成分系過安粒子の充填の様子は上述したようであるが、最密充填は粗粒子の空隙容積(線分 HD)と細粒子のかさ容積(線分 JL あるいは線分 FH)が等しいときに得られていることがわかる。実際の二成分系過安粒子の最密充填状態は理想的な充填状態(粗粒子の空隙が細粒子で満たされた状態)とは異なり、次のような充填状態にあると考えられる。最密充填状態においては、粗粒子の空隙容積と細粒子のかさ容積は等しく、細粒子のかさ容積の約60%が粗粒子の空隙に入りこんでいる。二成分系の最密充填でのかさ容積は粗粒子のかさ容積と粗粒子の空隙容積の約40%の和となる。上述したように、 $Z = 1.0 \sim 0.75$ の範囲と

Table 1 Values bulk (V) of fine particle, bulk volume (V') of fine particle packed into void of coarse particle and V'/V calculated by Fig. 4 at range from 1.0 to 0.75.

Z (-)	V_f (cc)	V'_f (cc)	V'_f/V_f (-)
0.95	0.5	0.3	0.60
0.90	1.0	0.6	0.60
0.85	1.45	0.9	0.62
0.80	1.95	1.2	0.62
0.75	2.4	1.45	0.60

$Z = 0.75 \sim 0$ の範囲では若干充填の様子が異なるようである。これらの現象がどのような原因でおこるのかは、本報の実験結果のみでは説明することは困難ではあるが、上述のような二成分系過安粒子のタッピング充填についての知見を得ることができた。

上述したように、二成分系過安粒子の最密充填は $R \geq 2.8$ の場合で、粗粒子の空隙容積が細粒子のかさ容積と等しくなるときに得られるという事実にもとづき、この最密充填における粗粒子の質量割合 (Z_m) について考察する。最密充填状態にある粉体層 1cc 内の粗粒子の質量を W_c 、この粒子の ϵ_c を ϵ_c 、細粒子の質量を W_f 、この粒子の ϵ_c を ϵ_f とする。このときの細粒子のかさ容積は ϵ_c (=粗粒子の空隙容積) である。過安の密度を ρ_p とすれば、粗粒子の質量は $W_c = \rho_p(1 - \epsilon_c)$ 、細粒子の質量は $W_f = \rho_p \epsilon_c(1 - \epsilon_f)$ となる。 Z_m は次のように書ける⁹⁾。なお、細粒子のタッピングで得られた ϵ_c と粗粒子の中に分散した細粒子が構成する ϵ_c が同じになるとしている。

$$Z_m = \frac{W_c}{W_c + W_f} = \frac{(1 - \epsilon_c)\rho_p}{(1 - \epsilon_c)\rho_p + \epsilon_c(1 - \epsilon_f)\rho_p} = \frac{1 - \epsilon_c}{1 - \epsilon_f + \epsilon_f \epsilon_c} \quad (2)$$

Fig. 4 の ϵ_c と d の関係を用いて、Eq. (2) で Fig. 3 の各系の Z_m を求めた。 $R \geq 2.8$ の場合のいずれの系についても、 $Z_m \approx 0.75$ となり、実験値とほぼ一致することがわかった。以上のことから、Eq. (2) と Fig. 1 を用いることで、 $R \geq 2.8$ である場合の二成分系過安粒子の Z_m をほぼ正確に推算できることがわかった。

5. 結 言

粗粒子と細粒子から成る二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細粒子の粒径比が2.8以上で、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る。このときの、粗粒子の質量割合は E_q (2) で求められる。

2) 最密充填状態にある粉体層の容積は、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 (= 細粒子のかさ容積の約40%) と粗粒子のかさ容積の和となる。

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) C. C. Furnas: Ind Eng. Chem., 23, 1052 (1931)
- 3) C. C. Furnas: Bur. Mines, Rept. Investigations 2894, 7 (1928)
- 4) A. E. R. Westmon and H. R. Hugill: J. Am. Ceram. Soc., 13, 767 (1930)
- 5) R. K. McGeary: J. Am. Ceram. soc., 44, 513 (1961)
- 6) 田中ら: 粉体工学会誌, 19, 457 (1982)
- 7) 三輪: "粉粒体工学", p. 41 (朝倉書店)

Packing of Ammonium Perchlorate Particles by Tapping (I) Bimodal System

by Yutaka HAGIHARA*

Packing property of bimodal ammonium perchlorate (AP) particles by tapping were investigated. Informations of the closest packing of bimodal AP particle systems were obtained and these are summarized as follows: 1) When bulk volume of fine particle is equal to void volume of coarse particles and the ratio of particle diameter of fine particle and coarse particle is above 2.8, the closest packing was obtained. 2) At the closest packing, volume of bimodal AP particle system is the sum of bulk volume of coarse particle and 40% of bulk volume of fine particle, for 60% of bulk volume of fine particle entered into void of coarse particles. 3) At the closest packing, mass ratio (z_m) of coarse particle is estimated by a following equation; $z_m = (1 - \epsilon_c) / (1 - \epsilon_c - \epsilon_f)$ here, ϵ_c is porosity of coarse particle when tapping number is 250. ϵ_f is porosity of fine particle when tapping number is 250.

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