

多孔質過塩素酸アンモニウムに関する研究 (第1報)

—真空下, 315°C の加熱処理による調製—

萩原 豊*, 伊東 威*

原料過安粒子を減圧下で 315°C まで急速に加熱し, その後 315±2°C に保つと, この加熱によって, 低温分解は終了し, 昇華が持続される。本実験の目的は低温分解と昇華の相互作用によって大きな孔を持つ多孔質過安を作ることにある。このような加熱処理による過安の粒子形状と結晶的性質の変化を走査型電子顕微鏡と X 線回折で調べた。

本実験で得られた結果は次のようである。(1)原料過安を減圧下, 315°C で 60 分間加熱するとき, 目標の大きな孔を持った多孔質過安が得られた。この孔の内径は, 過安とバインダーの混合工程中に, バインダーがその中に入り込めるだけの十分な大きさであった。Klager らは常圧下, 240~280°C で 30 分間加熱して, 多孔質過安を得たことを報告している。Klager らの多孔質過安の孔の大きさは本実験のそれよりはるかに小さく, 粒子形状も大きく異なる。(2)多孔質過安の X 線回折における各ピークの高さは原料過安のそれより高い。しかし, 多孔質過安の回折図は加熱時間に関係なくほぼ同じであった。これらのことは, 多孔質過安の結晶性が原料過安より高いことを示す。(3)回折図に基づき, 加熱は過安の結晶格子にひずみをあたえることはないと考えられる。

1. まえがき

コンポジット・プロペラントの酸化剤としては過塩素酸アンモニウム (以下過安と略す) が最も広く使用されている。それは過安のすぐれた酸化力に加えて, 取り扱いやすさ, 価格の安さなど, すべての面ですぐれており, これに勝る他の酸化剤が見当たらないためである。一方, バインダーは HTPB (Hydroxyl-terminated poly butadiene) が開発されて, 推薬中の過安の含有率をほぼ 80 wt% にまで高めることができるようになった。しかし, 推薬の燃焼性と製造操作性とは用いられる過安によって支配されると言われながら, これまで, 過安の粒子形態についてはほとんど吟味されることがなかった。

一般に, 過安はポールミル (あるいは振動ミル) を用いて粉碎したのでは 10 μ 以下の粒子を得ることは極めて困難である¹⁾²⁾。従って, 入手しやすい 10 μ 以上の粒子を使用する限り現在の過安系コンポジット・プロペラントの性能 (燃焼速度領域など) を拡大させる可能性は非常に小さい³⁾。目下は過安の一部を HM

X などのニトラミン類で置き換えたり⁴⁾⁵⁾, 1 μ 以下の UFAP (Ultra Fine Ammonium Perchlorate) の開発⁶⁾などの試みがなされているにすぎない。

著者らも, 過安をいろいろと処理し, その処理過安を用いることによって推薬の燃速をどの程度まで変化させることが可能であるかを調べている。本実験はそれら一連の実験の一つである。本実験においては, 過安を真空下 (約 1 mm Hg), 約 315°C で加熱して, 多孔質過安を作り, この過安を用いた推薬の燃速が未処理過安のそれと比較してどのように変化するかを調べた。なお, 真空下において約 315°C で加熱したのは次のような理由による。過安を熱分解する場合, 低温分解が終わった後, 加熱温度を上昇させると, 常圧下では高温分解が起こるが, 真空下では高温分解は昇華に置き変わると言われている⁷⁾⁸⁾。本実験において, 真空下で加熱して, 低温分解が終わった後, 昇華をおこさせ, それによって大きな孔を有する多孔質過安を得ることを目的とした。Klager ら⁹⁾は, 常圧下, 250~280°C で加熱し, 低温分解の途中あるいは終了まで分解を起させて, 多孔質過安を得ている。詳しくは後述

昭和 61 年 3 月 25 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 内線 2421

*これは, コーティング剤が多孔質過安の細孔内に浸透し, 燃焼時にはこのコーティング剤と過安の反応によって高燃速が得られたものと推定される。

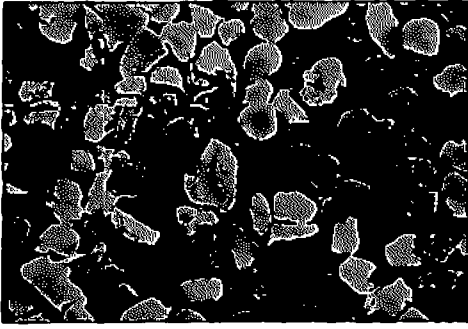


Fig. 1 Scanning electron micrograph of raw AP particles.

するが、彼らの得た多孔質過安の孔は小さい。彼らは溶剤で希釈した高分子で多孔質過安をコーティングし、このコーティング過安を用いることで高燃速の推薬が得られたと報告している*。

本実験の多孔質過安について、もしこの孔が推薬製造工程中にバインダーが入り込めるだけの大きさであれば、この過安を用いることによって推薬の高燃速化が期待される。すなわち、本実験の目的は製造工程中に孔の中にバインダーが入り込めるだけの大きい孔を持つ多孔質過安を作ることである。このような多孔質過安を作ったという報告は見当たらない。そこで、本報においては、真空中（約1 mmHg）、約315°Cで処理

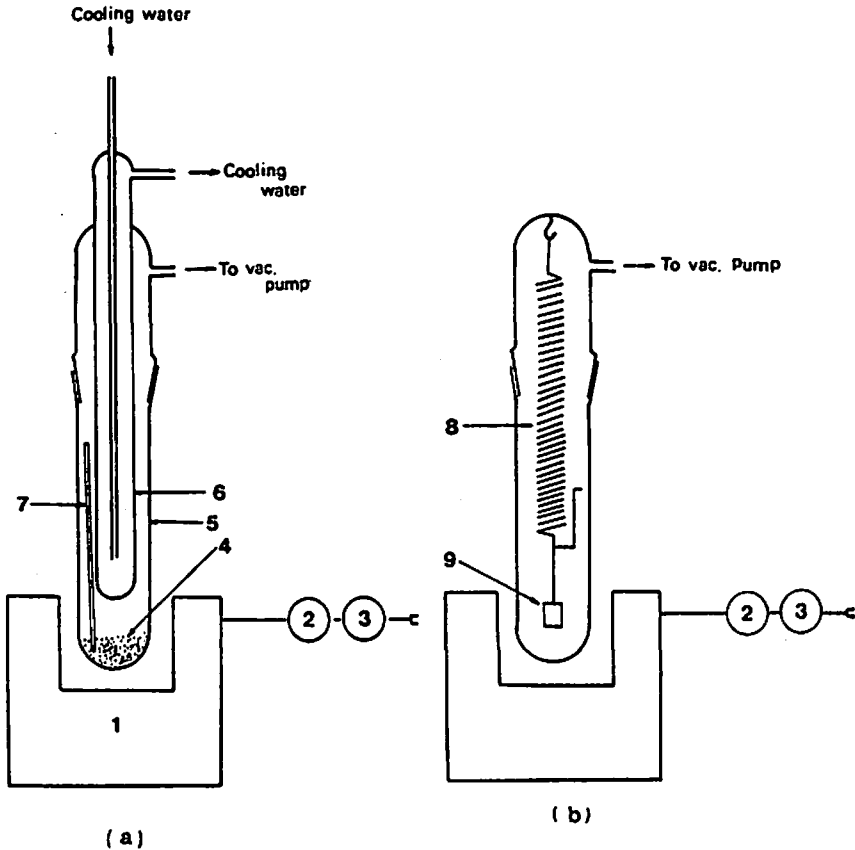


Fig. 2 Experimental apparatus :

(a) for the preparation of porous AP by treatment of heating under a reduced pressure

(b) for thermogravimetric analysis

- 1 : electronic furnace, 2 : potential transformer, 3 : voltage stabilizer,
 4 : sample, 5 : reactor, 6 : condenser, 7 : thermometer, 8 : spring,
 9 : sample tube

された多孔質過安の粒子形状が加熱時間によってどのように変化するかを、常圧下のそれと比較しながら観

察した結果を報告する。

2. 実験方法

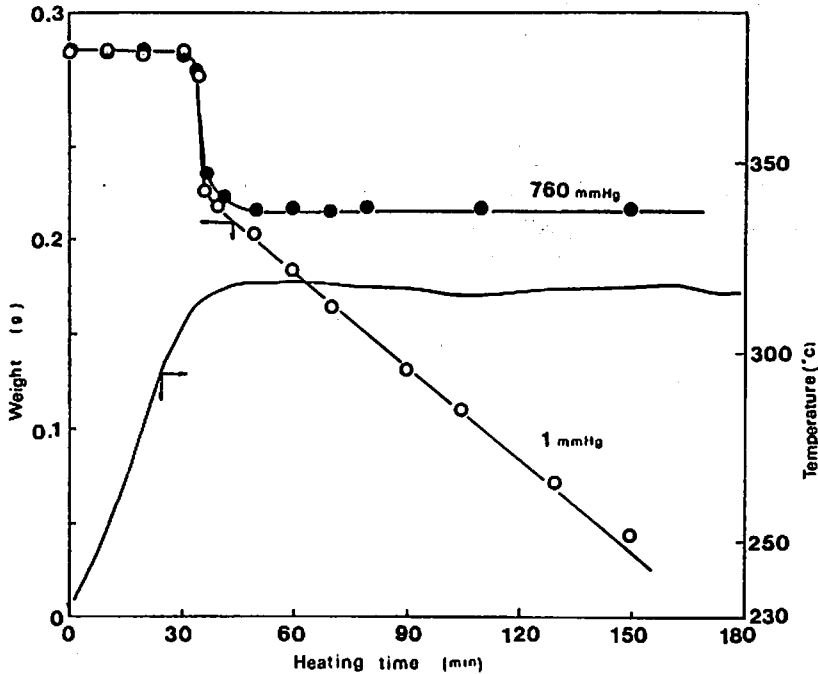


Fig. 3 TG curves of AP particles heated at 315°C under various atmospheres.

2.1 試料

用いた過安は試薬1級品(関東化学製)で、粉碎後フルイ分けされた177 μ フルイ通過125 μ フルイどまりの粒子である。Fig. 1に試料の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。試料粒子の粒子径は画像解析装置(オムニコンFAS II)を用いて調べた。それらの結果、試料の粒子径はほぼそろったものであることがわかった。

2.2 多孔質過安の調製法

用いた装置の概略をFig. 2(a)に示す。実験は次のようにおこなわれた。試料約10gを反応管⑥(石英製)の底部に入れ、油回転ポンプで約1mmHgまで減圧する。加熱には電気炉を用いた。同炉の温度はほぼ40分間で室温から約315 \pm 2°Cになるように急速に加熱し、315 \pm 2°Cに保持する。この温度で、240、120、60、30、15、0分間それぞれ保持した後、ほぼ3分間で200°C以下になるように急冷した。室温まで冷却後、引き続き、真空ポンプを駆動させ、試料を約2時間真空下に置いた。その後、試料はデシケータ中に保存された。

2.3 熱重量測定

用いた装置の概略をFig. 2(b)に示す。スプリング⑥にはベリリウム合金製で、伸びは0.01g/mmのものを用いた。スプリングの伸びはカセットメータで0.05mmの精度で測定された。約0.3gの試料を直径6mm長さ10mmのアルミ製セル内に装填し、これをス

プリングの末端に取り付ける。実験は常圧ならびに1mmHgでおこなわれた。加熱条件は前項と同じである。

2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

用いた装置は日本電子製JSM-25S II型である。観察は加速電圧範囲2.5~12.5KVでおこなわれた。なお、試料はサンヨー電子製Quick Coater SC-701型で金コーティングされている。

2.5 ポロシメータによる細孔分布の測定

用いた装置は島津製作所900型である。本実験は水銀加圧範囲0.1~2000psiaでおこなわれた。

2.6 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 A型である。使用したX線はCu K α 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、走査速度1 $^\circ$ /min、記録速度1cm/minである。

3. 実験結果と考察

3.1 熱重量測定

常圧ならびに1mmHgにおける加熱による過安の重量変化を測定した。その結果をFig. 3に示す。同図によれば、圧力に関係なく、約310°Cで重量の約30%が減少する。ほぼ315°Cの一定温度に保たれた後は常圧ではほとんど減量しないが、1mmHgではほぼ一定速度で減量していることがわかる。これは、圧力に

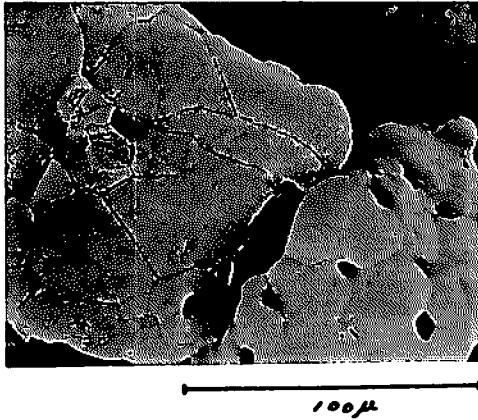


Fig. 4 Scanning electron micrograph of AP particles heated for 60 minutes at 315°C under a reduced pressure.

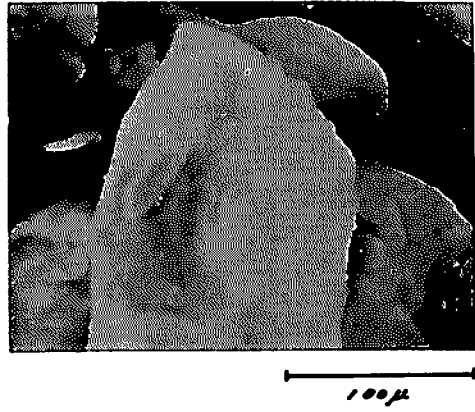


Fig. 5 Scanning electron micrograph of AP particles before treatment of heating.

よる昇華速度の相異によるものと考えた。

3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

Fig. 4 は真空下で60分間加熱 (加熱温度が約 315°C に達した後、この温度で60分間加熱した試料で、以下約 315°C で加熱されていた時間で試料を呼ぶこととする) した過安の表面の SEM 写真であり、Fig. 5 は未処理過安の表面の SEM 写真である。両写真の比較から、加熱処理によって過安の表面に多数のクラックが生じ、このクラックに沿って多数の孔が生じていることがわかる。Galwey¹⁰⁾ は、固体の熱分解反応において、反応点が固体内部に生じた場合、反応ガスが拡散しないために反応は進むことはないと言っている。過安は約 240°C に結晶転移点 (斜方晶系から立方晶系への転移) を有する。結晶転移点を通過すれば、結晶転移による体積変化のために、過安粒子内部に多数のクラックが生じると考えられる。Fig. 4 の写真のクラックは、上述の原因によって生じたものと考えた。固体内部に伸びたクラック面上に反応点が生じた場合、反応ガスの拡散が可能であるから、反応は進むことになる。このようにして、Fig. 4 の孔はクラックに沿って生じたのであろう。

Fig. 6 は真空下で、Fig. 7 は常圧下で加熱処理された過安粒子の SEM 写真である。0 分間加熱処理された過安は、圧力に関係なく、ほぼ同じような小さい孔が多数生成していることがわかる。常圧下においては、60 分間加熱処理しても、写真 (Fig. 7 (c)) で見える限りではほとんど形状の変化は認められなかった。一方、Fig. 6 によれば、真空下で加熱処理した場合、加熱時間が長くなるにしたがって、孔の径は大きくなることわかる。120 分間以上加熱処理したときは孔と孔が連結することで生じたと考えられる微細化された粒子が多数見られるようになる。60 分間までの加熱処理で

は、粒子径の変化はほとんど認められなかった。480 分間加熱処理した場合、一段と微細化が進む。微細化していない粒子でも、その粒子径は、原料過安と比較して、小さくなっている。次に、真空下で加熱処理された過安を用いて、推薬 (過安 80 wt%, HTPB 20 wt% の組成) を試作した。なお、推薬製作において、バインダーは 60°C に加温されている。この試作推薬の表面あるいはカッターで切った断面を SEM ならびに光学顕微鏡で観察した。その結果、加熱処理時間が 30 分間以下の過安を用いた場合、過安にできた孔の中にバインダーはほとんど入っていないかった。処理時間が 60 分間以上の場合、孔の中の深い所までバインダーが入っているのが観察された。その 1 例を Fig. 8 に示す。同図は 60 分間加熱処理された過安を用いて作った推薬の SEM 写真で、孔の中にバインダーが入っている様子を示している。Klager らが得たであろう多孔質過安 (Fig. 6 (a), 7 (a)) については、本実験の操作条件では、孔の中にバインダーを入れることは困難であった。

以上のことから、推薬製造工程中に、孔の中にバインダーが入り込めるだけの大きい孔を持つ多孔質過安は、真空 (約 1 mmHg) 下、約 315°C で約 60 分間加熱すれば得られることがわかった。

3.3 ポロシメータによる細孔分布の測定

常圧下で 0 分間と 30 分間ならびに真空下で 0 分間と 60 分間加熱処理された過安の細孔分布を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。同図によれば、加熱処理時間が 0 分間の過安の細孔分布は圧力に関係なく、ほぼ同じである。常圧下で 30 分間処理された過安のそれは、0 分間処理のそれと比較して、やや大きくなってはいるが、おおむね同じであることがわかる。一方、真空下で 60 分間加熱処理された過安のそれは 0 分間処理の

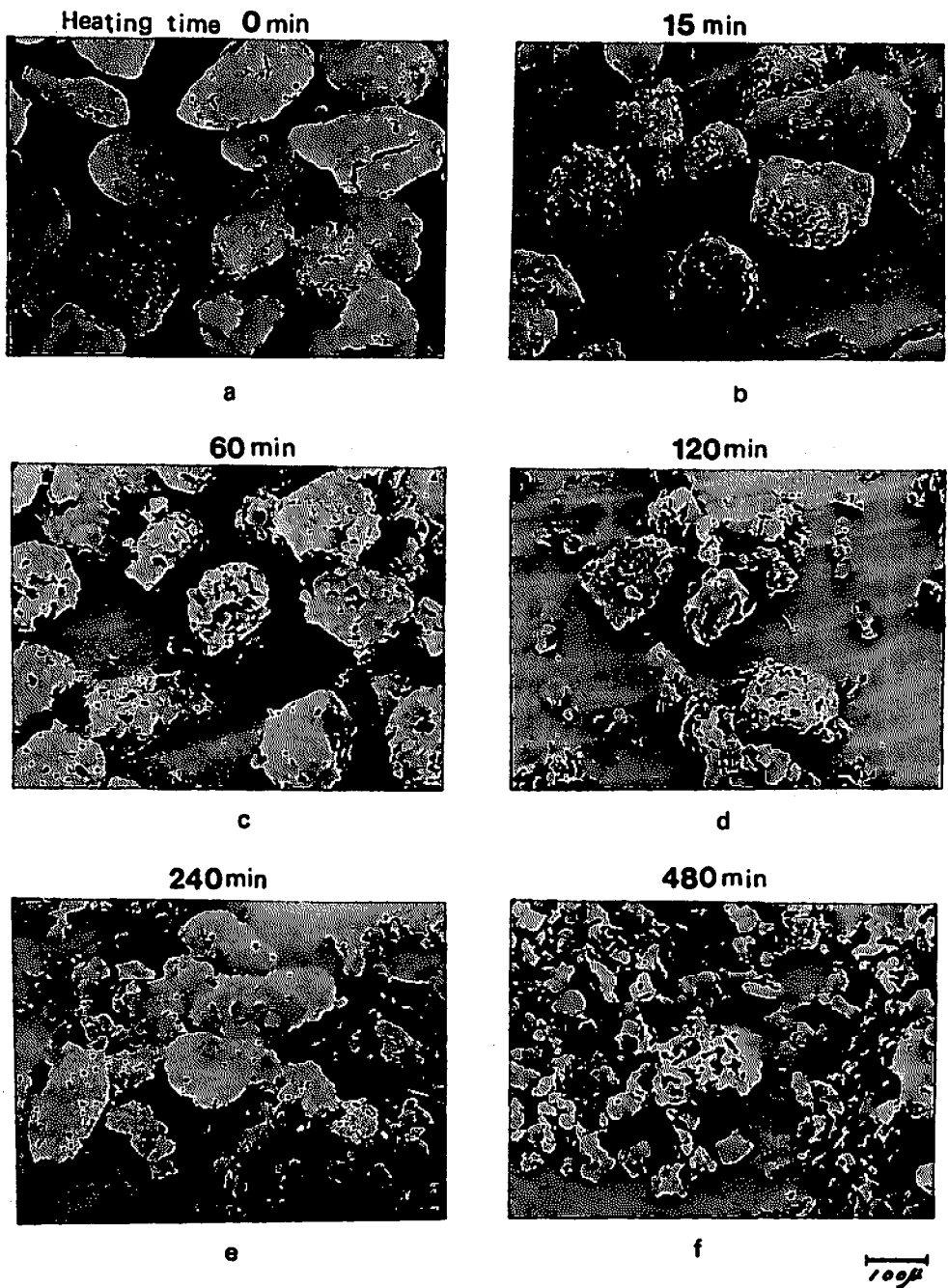


Fig. 6 Scanning electron micrographs of AP particles heated at 315°C under a reduced pressure.

それと比較して、孔の径はかなり大きくなっている。前項の結果から考えて、真空下で約60分間加熱処理されたときの孔の大きさであれば、製造工程中にバインダーがその中に入り込めることがわかる。

3.4 X線回折

加熱処理過安のX線回折をおこなった。Fig. 10は真空下で15、60、120と240分間処理された過安と未

処理過安のX線回折図である。同図によれば、 $2\theta = 19.2$ 、すなわち、(010)面のピークを除き、加熱処理過安の回折図は加熱時間に関係なくほぼ同じであるが、未処理過安のそれと比較すると、ピーク高さは高くなっていることがわかる。このことは、加熱処理過安は未処理過安と比較して、結晶性がよくなったと考えることができる。過安の低温分解は結晶不整部が分解す

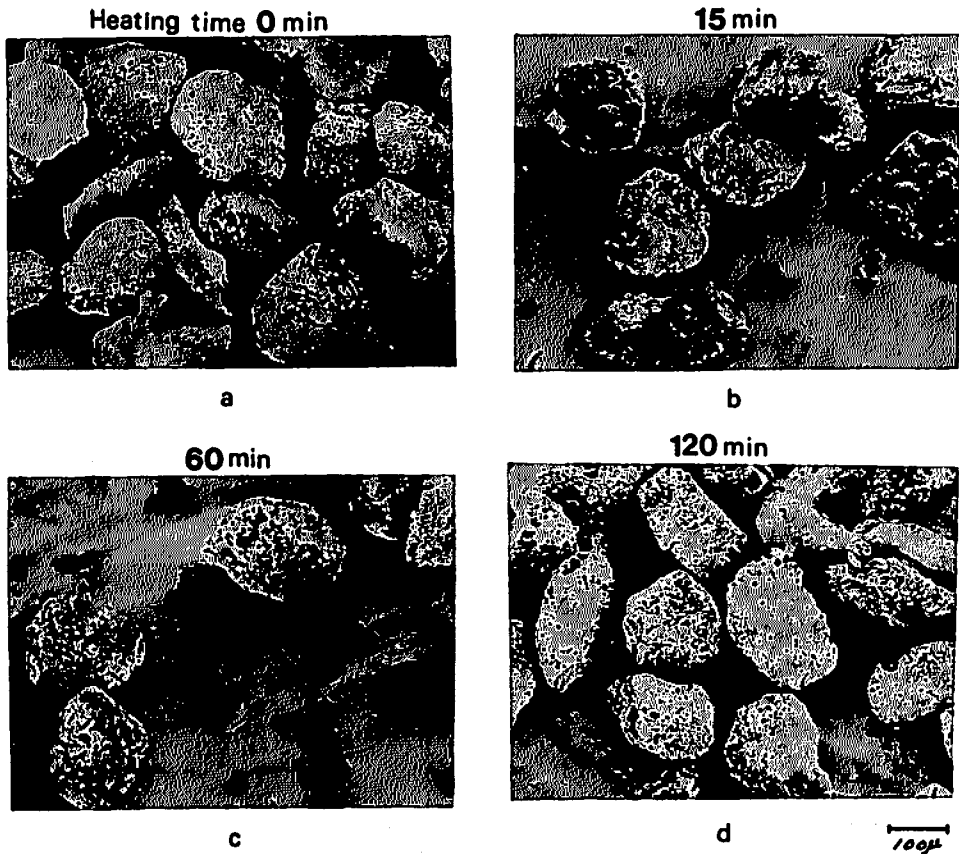


Fig. 7 Scanning electron micrographs of AP particles heated at 315°C under an atmospheric pressure.

る反応であるといわれており¹⁾, 約315°Cで加熱処理された過安は低温分解によってこの部分がなくなるために、未処理過安と比較して、結晶性がよくなったと考えられる。Fig. 11は常圧と真空下で60分間加熱処理した過安のX線回折図である。同図によれば、圧力に関係なく回折図はほぼ同じである。両者の相異は低温分解後昇華がおこったか否かである。両者の回折図がほぼ一致することから、昇華は過安結晶にはほとんど影響をあたえないことがわかる。Fig. 12はFig. 10の回折図について、Hallの式¹²⁾(Eq. 1)の関係を点綴したものである。

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1/L + \epsilon \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

ここで、 λ はX線源波長、 θ は回折角、 β は半値幅、 L は結晶子径、 ϵ は格子歪である。同図から、加熱処理が過安結晶の格子歪と結晶子におよぼす影響を調べた。同図によれば、加熱時間の増加と共に結晶子径(L)は小さくなる。この変化は加熱初期では大きい、加熱時間が長くなると変化は小さくなる。一方、Fig. 12の各線は横軸にほぼ平行であることから(ϵ

≈ 0)、格子歪(ϵ)はほとんど生じていないことがわかる。このことから、低温分解ならびに昇華は過安結晶内に歪を生じさせることはないと判断できる。

4. 結 論

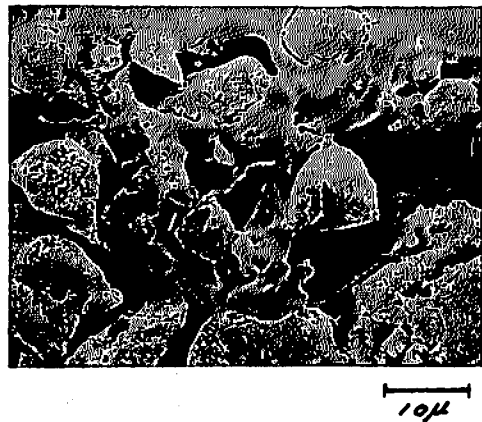


Fig. 8 Scanning electron micrograph of cross section of AP/HTPB propellant.

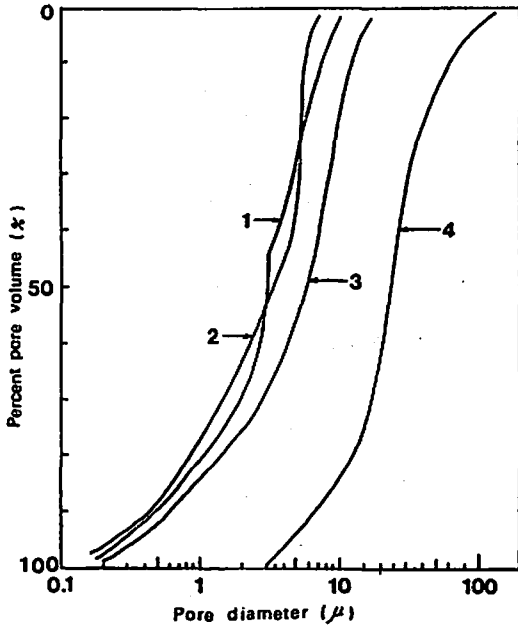


Fig. 9 Cumulative pore size distributions of AP particles heated at 315°C.
 1 : pressure=760 mmHg, heating time=0 minutes, 2 : 1 mmHg, 0 minutes,
 3 : 760 mmHg, 30 minutes, 4 : 1 mmHg, 60 minutes.

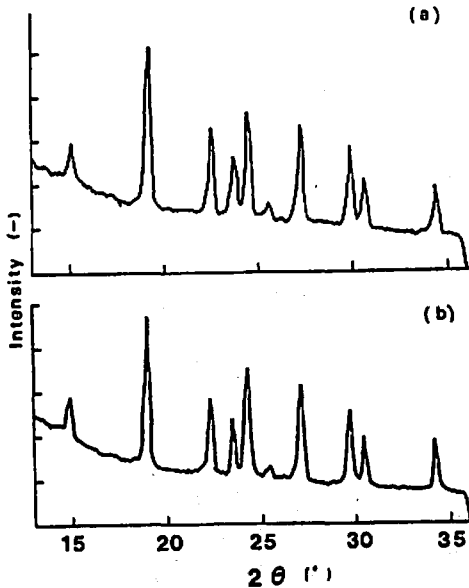


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of AP particles heated at 315°C for 60 minutes under various atmospheres.
 a : pressure=1 mmHg
 b : pressure=760 mmHg.

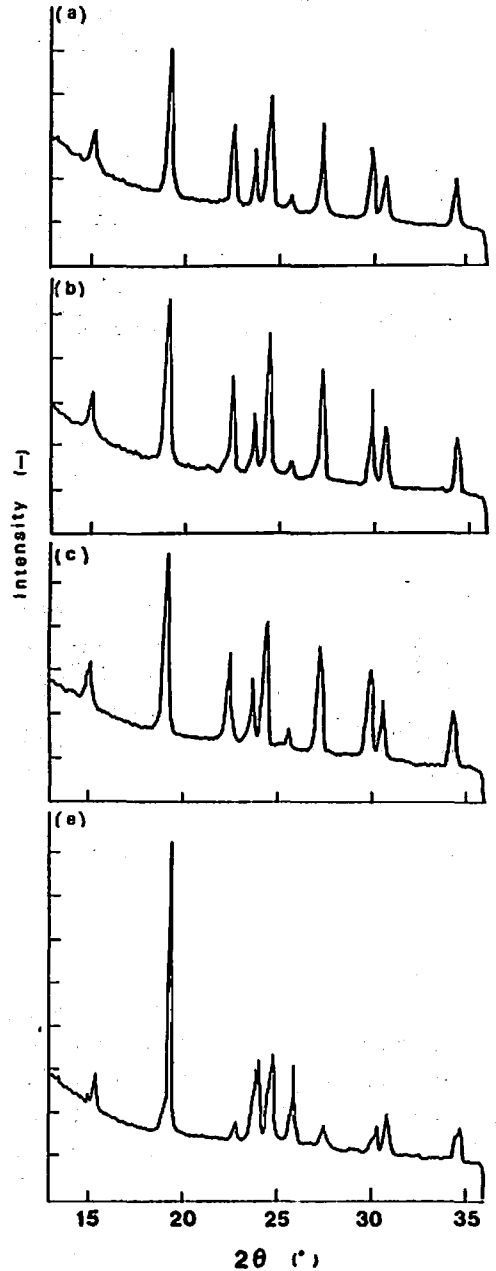


Fig. 10 Effects of heating time on x-ray diffraction patterns of AP particles.
 a : heating time=240 minutes,
 b : 60 minutes,
 c : 15 minutes
 d : before heat treatment.

本実験の目的は、過安を真空下(約1 mmHg)、約315°Cで加熱処理することによって、大きい孔を有する多孔質過安を作ることである。実験結果は次のよう

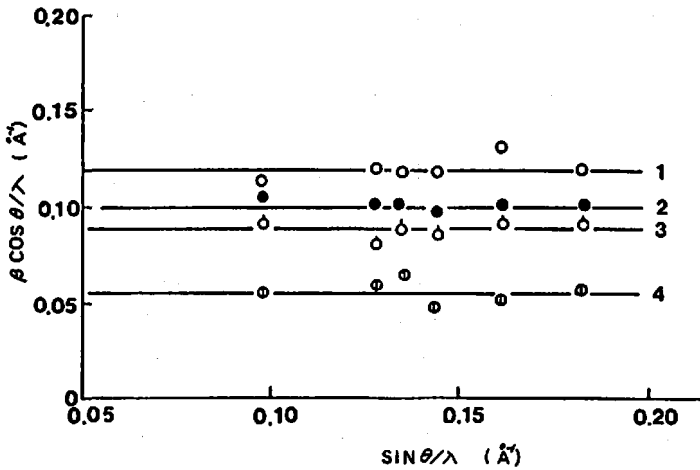


Fig. 12 Plots of $\beta \cos \theta / \lambda$ against $\sin \theta / \lambda$ for heated AP particles according to Hall's equation.

1 : heating time=240 minutes, 2 : 60 minutes,
3 : 30 minutes, 4 : 0 minutes

に総括される。

- 1) 加熱処理時間が60分間で、目的とする多孔質過安がえられる。この過安の孔の大きさは、推進製造工程中に、バインダーが入り込むことのできる大きさである。なお、Klagerらの作った多孔質過安は本実験の加熱時間0分間の試料とほぼ同じと考えられる。この試料については、推進製造工程中に孔の中にバインダーが入り込むことはほとんど不可能であった。
- 2) 本実験で得られた加熱処理過安は、未処理過安と比較して、結晶性がよくなっている。
- 3) 本実験における加熱処理では、過安結晶に歪を生じさせることはない。

文 献

- 1) 萩原豊, 伊東威, 工火誌, 28, 330 (1967)
- 2) 萩原豊: 工火誌, 43, 70 (1982)
- 3) 久保田浪之介, "ロケット工学概論", p87 (防衛術協会)
- 4) 岩尾幸博, 久保田浪之介, 工火誌, 43, 368 (1982)
- 5) 加藤一成, 清水治昭, 福田孝明, 米田罔昭, 浅羽哲郎, 工火誌, 43, 375 (1982)
- 6) D. A. Flanigan W. D. Stephens, S. L. Vance, A FRPL-TR-73-67, Sep., 1973
- 7) L. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Royal Soc. London, A227, 115 (1955)
- 8) L. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Royal Soc. London, A227, 228 (1955)
- 9) K. Klager, R. K. Manfred, E. L. Lista, Proc. of 10th Internal Symposium on Combustion and Detonation of Propellants, Karlsruhe, 283 (1979)
- 10) A. K. Galwey, "Chemistry of Solids" Chapman and Hall (1967), p163
- 11) 長田英世, 坂本栄治, 工火誌, 24, 236 (1963)
- 12) W. H. Hall, Proc. Phys. Soc., 62, 741 (1949)

Studies on Porous Ammonium Perchlorate (1)

Its Preparation by Treatment of Heating at 315°C under a Reduced Pressure

by Yutaka HAGIHARA*, and Takeshi ITO*

In this work the raw AP particles were rapidly heated up to 315°C and kept at $315 \pm 2^\circ\text{C}$ under a reduced pressure. On heating above $315 \pm 2^\circ\text{C}$ under a reduced pressure, the low temperature decomposition is followed by the sublimation instead of the high-temperature decomposition. It is the purpose of this work to prepare the porous AP particles having large holes by the cooperative actions of the low-temperature decomposition and the sublimation. The changes of AP particle shape and crystallographic property during heating were investigated by means of scanning electron micrograph and x-ray diffractometry.

From this investigation the following results were obtained. (1) When the raw AP particles were heated for 60 minutes at 315°C and under a reduced pressure, the porous AP particles having desirable large holes were obtained. The inner size of these holes are large enough for binder to enter into them in mixing process of AP particles with binder. These porous AP particles are fit for the purpose of this work. On the other hand, Klager and co-workers prepared the porous AP by heating for 30 minutes under an atmospheric pressure and at temperatures of $240 \sim 280^\circ\text{C}$. The hole size of the porous AP prepared by Klager is smaller than that obtained by this work. More over the particle shape of Klager's particles is different from that of ours. (2) The peak intensities of x-ray diffraction patterns of the porous AP obtained are much the same irrespective of heating time. The facts suggest that the porous AP, as compared with the raw AP, are higher in crystallinity. (3) Based on the diffraction patterns it can be considered that there is no effect of heating on lattice strain of AP crystals.

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy,
1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, 239)