

AP系コンポジット推進薬における粒子配列解析

上垣 那津世¹, 細見 直正¹, 大竹 可那¹, 岩崎 祥大²,

松本 幸太郎³, 羽生 宏人³, 山口 聡一郎¹(1.関西大学, 2. 総合研究大学院大学, 3.JAXA)

An analysis of particle arrangement in AP/HTPB composite propellants.

Natsuyo Uegaki¹, Naomasa Hosomi¹, Kana Otake¹, Akihiro Iwasaki²,

Kotaro Matsumoto³, Hiroto Habu³ and Soichiro Yamaguchi¹

(1.Kansai University, 2. The Graduate University for Advanced Studies, 3.JAXA)

AP系コンポジット推進薬においてAP粒子の3次元粒子分散をX線CTで直接解析する方法を検討している。捏和過程におけるAP粒子分散の最終理想形は、AP粒子が規則正しい粒子配列を形成し、任意の空間スケールにおいて粒子分散が均一となることである。剪断攪拌しない捏和過程を用いると、AP粒子が自発的に整列してユニットセル(単位格子)を部分的に形成する可能性が考えられる。そうした捏和過程においてAP粒子の自発的配列を有効に制御できるなら、既存の攪拌技術では難しいAP粒子分散の高度な均一化が実現される。

キーワード：推進薬, 計算機トモグラフィ, CT
(Propellant, Computed tomography, CT)

1. コンポジット推進薬における粒子分散

コンポジット推進薬の捏和過程において粒子分散の均一性を追求すると、推進薬粒子の規則配列に至る。AP/HTPB系コンポジット推進薬は、燃料兼粘結剤の末端尿酸基ポリブタジエン(HTPB)と金属燃料のアルミニウム微細粉末(Al)を混ぜた高粘性分散媒に、酸化剤である過塩素酸アンモニウム(AP)粒子を配合した粒子分散系である。数種類の異なる粒径のAP粒子を混合し、大径AP粒子の隙間に小径AP粒子を挟み込んで稠密なAP粒子系を作り、粘結剤でAP粒子間を結合する。最大比推力を持つ推進薬を作るには、APとHTPBの混合比率においてAP粒子の空間充填率77%の高い値を必要とするが、高い空間充填率が固体推進薬の機械的強度を大きく左右するため、実際の空間充填率は70%程度にやや低く抑えられている。コンポジット推進薬における粒子分散の均一化は、任意の空間スケールにおいて化学成分の割合が等しくなるということを意味する。その理想を追求するとAP粒子の規則配列が必須となり、最小空間スケールにおける極限的な粒子分散の均一化となる。混合機を用いてコンポジット推進薬を激しく攪拌するだけでは、ランダムな粒子配列となってしまう規則配列が得られない。粒子間結合力の特性に合わせて攪拌運動の形態や操作パラメータを最適化することにより、粒子が自発的に規則配列することが考えられる。AP系コンポジット推進薬の連続捏和プロセスにこのような攪拌の最適化を組み合わせることで、粒子分散の高度な均一化が実現可能になるかもしれない。また、X線CTで推進薬内部を可視化する研究^[1]が報告されている。本論ではAP粒子の代用品として球形ガラスビーズを使用して模擬推進薬における球形ガラスビーズの粒子分散の様子をX線CTで撮像し、捏和過程による粒子配列について報告する。

2. ポテンシャル最小化における粒子配列

粒子間に結合力が作用しない場合、粒子が規則配列することによって粒子系全体の重力ポテンシャルが減少する。内寸が縦33mm×横33mm×高さ61mmのアクリル容器に、粒径φ8mmの球形樹脂ビーズを53個入れて外部から振動を与える。振動が激しい場合、図1左のように球形ビーズは乱雑に配列する。粒子間には隙間が多く存在し、鉛直方向に球形ビーズが積み重なるため、系全体の重心位置が高く重力ポテンシャルも高い。一方、振動によって球形ビーズが数個先に移動できる程度に振動が穏やかな場合、図1右のように球形ビーズは自発的に規則配列して最も空間充填率が高い最密充填構造が得られる。粒子間に余分な隙間がないように各粒子が稠密に配列するため系全体の重心位置が最も低くなり、重力ポテンシャルも最小となる。このように穏やかな振動の攪拌によって粒子系全体の重力ポテンシャルが減少する方向へ粒子配列が自発的に進むことが確認される。

AP/HTPB系コンポジット推進薬ではHTPBによる粒子間結合力によって自発的な粒子配列が起きると予想される。図2左のようにHTPBで湿らせた球形ビーズに乾いた球形ビーズを接触させると、球形ビーズ同士が結合して片方を持ち上げることができる。これは球形ビーズに作用する重力よりも

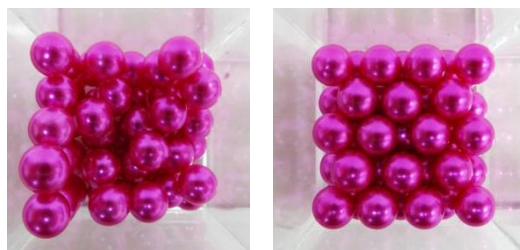


図1. 振動攪拌による球形ビーズの規則配列

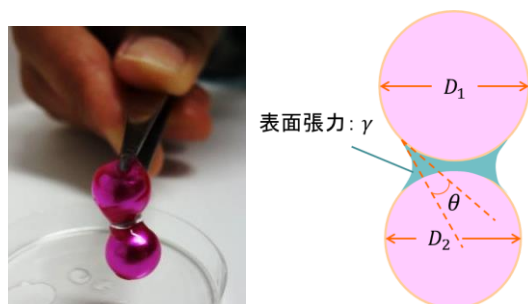


図 2. 液架橋付着力による球形粒子の結合

HTPB による粒子間結合力の方が支配的になることを意味する。この HTPB による粒子間結合力は、以下に示す液架橋付着力として説明できる。図 2 右に示すように異なる粒径 D_1 , D_2 の球形粒子間に働く液架橋付着力 F_c は、表面張力 γ 、液と粒子表面の接触角 θ 、換算粒子径 $D = D_1 D_2 / (D_1 + D_2)$ を用いて $F_c = -2\pi\gamma D \cos\theta$ と表される^{[2][3]}。各粒径に比例して液架橋付着力が増加して粒子間結合が強くなる。結合を切り離すには外部から力学的エネルギーを要するので、粒子間結合によるポテンシャルエネルギーの符号は負である。また、近傍粒子との接触数（配位数）が増えることで、系全体の結合ポテンシャルが下がる。穏やかな攪拌によって粒子同士が互いに数多く接触する状況を作れば、各粒子の配位数が増加して系全体の結合ポテンシャルが減少し、粒子が自発的に規則配列して粒子分散を極限まで均一化できる可能性がある。

異なる粒径の AP 粒子間でも規則配列してユニットセルを形成することが考えられる。AP/HTPB 系コンポジット推進薬の捏和過程では、大径 AP 粒子が入った容器に分散媒を投入して粒子表面を分散媒で薄くコーティングし、次に小径 AP 粒子を投入する。攪拌によって小径粒子は大径粒子に次々と接触して分散媒が付着し、互いに配位数を増加させる。捏和過程における気泡混入は、配位数の欠損とみなすことができる。このように異なる粒径の AP 粒子であっても配位数の増加によって結合ポテンシャルが減少する。小径粒子の配置の仕方は、①大径粒子が形成するユニットセル内の隙間「格子間位置」に小径粒子が侵入する侵入型固溶体、あるいは、②小径粒子が大径粒子と置換してユニットセルを形成する置換型固溶体の 2 通りが考えられる。このような粒子配列の候補を念頭において模擬推進薬の X 線 CT 画像を調べる。

3. 模擬推進薬における球形粒子の規則配列

単一粒径の球形ガラスビーズと分散媒を捏和して X 線 CT 撮像したところ、最も配位数が大きい最密充填構造が得られた。球形ビーズ（粒径 $\phi 200\mu\text{m}$ ）と分散媒の体積比率はそれぞれ 60%と 40%であり、捏和後に X 線 CT 撮像した。図 3 の CT 画像において球形ビーズは六角形の規則配列を示しており、最密充填構造（配位数 12、空間充填率 74%）を形成する。この体積比率であれば、粒子系は体心立方格子構造（配位数 8、空間充填率 68%）となることも可能であるが、この捏和では配位数と空間充填率が最も高い最密充填構造となった。

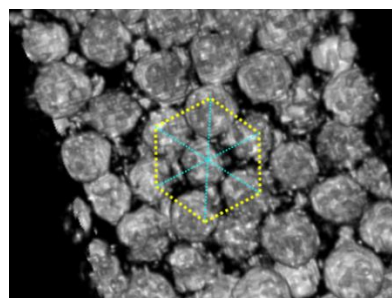


図 3. 捏和後における同径粒子の規則配列の X 線 CT 画像

2 種類の異なる粒径からなる球形ビーズを捏和したところ、格子間位置に小径粒子が挟まる侵入型固溶体が部分的に生じている。実際の推進薬に同じ条件となるように、粒径 $\phi 400\mu\text{m}$ と $\phi 200\mu\text{m}$ のガラスビーズの粒子数比率を一致させた。この粒径比率と粒子数比率から判断すると小径粒子数が過剰であり、全ての小径粒子を格子間位置へ収納できず、大径粒子のユニットセルを一部取り崩した置換型配置が起きる可能性がある。模擬推進薬の捏和後に複数のサンプルを取り出して金属顕微鏡で観察した。図 4 左では、正方形配列をなす大径粒子の格子間位置に小径粒子がうまく収まって侵入型に配置している。図 4 右では、六角形配列の大径粒子の格子間位置に一部の小径粒子が侵入しているが、小径粒子の直径が大きくて大径粒子の位置が少しずれてユニットセルが歪んでいる。また、右角にあるべき大径粒子が小径粒子に押し出されて置換型に配列している。このように粒径比率と粒子数比率に応じて異径粒子の配列が決まると考えられる。

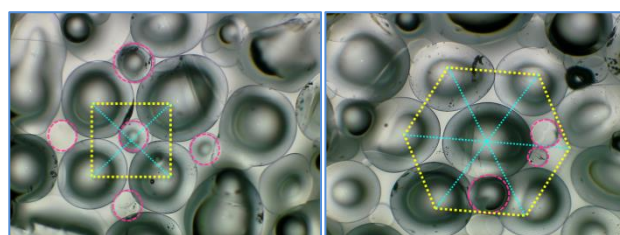


図 4. 2 種類の異径粒子による粒子配列

同径粒子によるランダム配列と規則配列の間の相変化は、熱力学的モデルの類推から理解できるかもしれない。推進薬捏和過程において常時一定の攪拌振動を加えると、AP 粒子にランダムな運動を与えて定常状態に達する。推進薬全体の体積はほとんど変化しないので、ヘルムホルツ自由エネルギーが減少する方向 $\Delta F < 0$ に向かって系全体が自発的に変化する。攪拌が激しい場合、AP 粒子の移動が激しいため粒子配列が乱雑化し、エントロピー増大 $\Delta S > 0$ が支配的になる。一方、攪拌が穏やかな場合、AP 粒子が近接粒子に捕捉されて規則配列化が進み、配位数の増加 ΔN による結合ポテンシャルの減少 $\varepsilon \Delta N < 0$ が支配的となり、系全体のエントロピーを減少させても自発的変化の条件 $\Delta F < 0$ を満たすと考えられる。

4.結言

AP/HTPB 系コンポジット推進薬の捏和過程において HTPB の液架橋付着力による結合ポテンシャルを減少するように各粒子が配位数を増やす方向に自発的に規則配列する傾向がある。粒径が異なる粒子系では粒径比率と粒子数比率に応じて、大径粒子の格子間位置に小径粒子が挟まる侵入型固溶体や、小径粒子が大径粒子と入れ替わる置換型固溶体が作られる。ランダム配列と規則配列の間における粒子系の相変化は、熱力学モデルの類推から理解できるかもしれない。

5.参考文献

- [1] 長谷川宏, 他, “固体推進薬内部の AP 粒子分布の可視化”, 平成 21 年度 宇宙輸送シンポジウム講演集録 (2010)
- [2] 粉体工学会「粉体工学叢書 第 3 巻 気相中の粒子分散・分級・分離操作」 p.16~p.17 日刊工業新聞社 (2006)
- [3] 粉体工学会「粉体工学ハンドブック」 p.65 朝倉書店 (2014)