

AP/HTPB 系コンポジット推進薬における粒子間隙に着目した レオロジー特性の評価

寺嶋 寛成^{*1}, 村田 駿介^{*2}, 岩崎 祥大^{*3}, 羽生 宏人^{*3}, 山口 聡一朗^{*2}

Evaluation of the rheology of AP/HTPB composite propellant with focus on the gap between particles

Kansei TERASHIMA ^{*1}, Syunsuke MURATA ^{*2}, Akihiro IWASAKI ^{*3},
Hiroto HABU ^{*3}, Soichiro YAMAGUCHI ^{*2}

ABSTRACT

We define the gap parameter γ , in order to understand the rheology of AP/HTPB composite propellant. A shape retainability of propellant slurry greatly changes with a slightly change in γ . The viscoelasticity of simulated propellants with different γ was measured using a rheometer at different temperatures. The loss modulus decreased stepwise from $\gamma = 0.5$. $\gamma = 0.5$ is equivalent to the value of γ of the particle arrangement that particles are in contact with each other in the simple cubic lattice. As the sample temperature rose, the step of loss modulus disappeared.

Keywords: AP/HTPB, composite propellant, rheology, slurry, viscoelasticity

概要

過塩素酸アンモニウム(AP)粒子と末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を主成分とするコンポジット推進薬において、そのレオロジー特性を捉えるために粒子間隙パラメータ γ を導入する。 γ の小さな変化に対して推進薬スラリーの形状保持性が大きく変化した。レオロジー特性評価装置を用いて単一粒径で作製した異なる γ の値を持つ模擬推進薬の粘弾性を温度別に測定した。特徴的な粒子配置が持つ γ の値に相当する $\gamma=0.5$ から損失弾性率がステップ状に減少した。また、試料温度の上昇に伴い損失弾性率のステップが緩やかになった。

1. 緒言

AP/HTPB 系コンポジット推進薬における酸化剤粒子の間隙に着目して、未硬化推進薬スラリーのレオロジー特性について研究している。推進薬の流動性は製造プロセスに直結するため、推進薬スラリーのレオロジー特性に関する研究は重要であり、これまでも研究されてきた^{1,2)}。 昨年の研究ではレオロジー特性の異なる推進薬内部を X 線 CT で観察し比較すると、推進薬中における AP の大径粒子同士の間隙が

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0007

^{*} 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 関西大学大学院 理工学研究科 システム理工学専攻
(Engineering Science Major, Graduate School of Science and Engineering, Kansai University)

^{*2} 関西大学 理工学部 物理・応用物理学科
(Department of Pure and Applied Physics, Faculty of Engineering Science, Kansai University)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

小径粒子の粒径よりも上回るかどうかでレオロジー特性が変化する結果が得られた³⁾。本稿では粒子間隙パラメータ γ を定義し、それと推進薬スラリーのレオロジー特性が持つ相関について報告する。

2. 粒子間隙パラメータ γ の定義

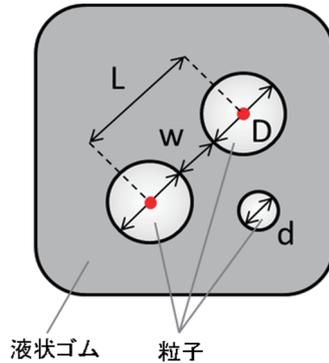


図 1. 固体推進薬内部の様子

図 1 は HTPB 中に異なる粒径 $D, d (D > d)$ の AP 粒子が分散している様子を示した推進薬の断面像である。大径粒子の粒子間隙を w ，平均粒子間距離を L とすると，小径粒子がこの粒子間隙を非接触で通過できる条件は(1)式のように表される。

$$w = L - D > d \quad (1)$$

次の(2)式のように平均粒子間距離 L を粒径 D, d で規格化した値を粒子間隙パラメータ γ として導入すると，小径粒子が非接触で通過できる条件は $\gamma > 1$ と表される。

$$\gamma \equiv \frac{L}{D + d} > 1 \quad (2)$$

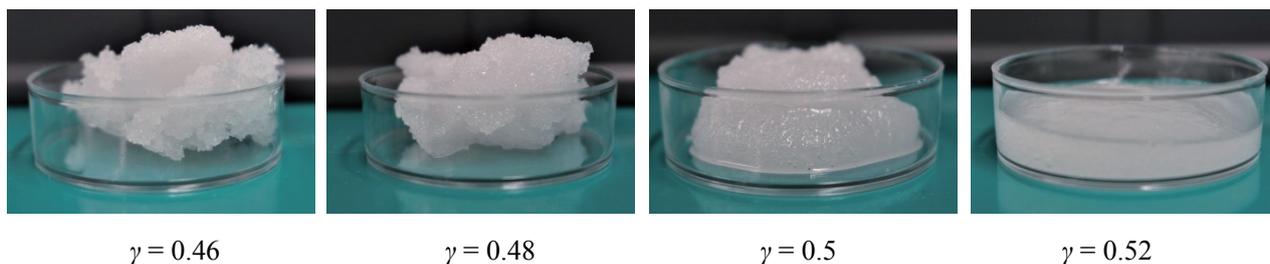
AP の粒径が単一である場合には $d = D$ とする。

大径粒子の平均粒子間距離 L は，(3)式のように推進薬の体積 V に含まれる大径粒子の全粒子数 N から求められる。 V/N は大径粒子の一個当たりが占める体積であり，その立方根が平均粒子間距離 L である。

$$L = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (3)$$

3. 異なる γ に対する推進薬の形状保持性

γ のわずかな差に対して推進薬の形状保持性が大きく異なった。測定実験上の安全性に配慮し，AP 粒子の代わりに塩化カリウム(KCl，林純薬工業製)粒子を使用した。KCl に変えても推進薬スラリーの粘弾性の特徴が似通っており，また両者の質量密度も近い(AP: 1.95 g/cm³, KCl: 1.987 g/cm³)。なるべく単一の粒度分布に近づけるように，異なる二つの篩を用いて KCl の粒径範囲 355 μm ~ 425 μm に粒度分布を持つように分粒した。このような KCl と HTPB (P-41, JSR 製，質量密度 : 0.90 g/cm³) を室温 20 $^{\circ}\text{C}$ で捏和して模擬推進薬を作製した。KCl と HTPB の重量割合を変えることで異なる粒子間隙パラメータ ($0.46 \leq \gamma \leq 0.52$) を持つ 4 つの模擬推進薬を作製し，10 分間静置したときの試料写真を図 2 に示す。 $\gamma = 0.46$ (KCl 82 wt% : HTPB 18 wt%) の試料は HTPB の割合が低く粒子表面が濡れる程度であり，試料は静置したときの形状が保持された。 $\gamma = 0.48$ (KCl 76 wt% : HTPB 24 wt%) の試料も同様に静置したときの形状

図 2. 異なる γ の値を持つ模擬推進薬

が保持された. $\gamma = 0.50$ (KCl 71 wt% : HTPB 29 wt%) になると試料が少しずつ流動し元の形を徐々に崩した. $\gamma = 0.52$ (KCl 66 wt% : HTPB 34 wt%) はさらに流動性が強く, 容器全体にスラリーが広がり, 内部の KCl 粒子が沈降し HTPB の上澄みを確認された. このように γ の値, すなわち, 粒子間隙がわずか 12% 広がると模擬推進薬の形状保持性が大きく変化した. 構成粒子が稠密に充填された高濃度スラリーにおいて粒子間隙のわずかな違いがスラリー全体のレオロジー特性を大きく左右することが示唆される.

4. 異なる γ に対する推進薬の損失弾性率

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS

III(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)を用いて, 模擬推進薬の異なる γ の値に対する損失弾性率 η を測定した. 損失弾性率とは試料に与えた正弦ひずみとせん断応力の波形との位相差から算出される値であり, 粘性要素を表す. 模擬推進薬は γ の値を 0.475 から 0.515 の範囲で変え, 試料温度を 20, 40, 60, 80 °C に調節した. それぞれの試料温度における粒子間隙パラメータ γ と損失弾性率の測定結果を図 3 に示す. 試料温度が 40 °C 以下のときは 図 3 のように γ を変えると $\gamma = 0.5$ を中心に損失弾性率がステップ状に変化する. 60 °C 以上のときは損失弾性率が γ に対して指数関数的に変化した. $\gamma = 0.50$ において 40 °C の損失弾性率は 60 °C に比べ約 6 倍高かった. 表 1 に示すように HTPB 単体の損失弾性率は 40 °C と 60 °C で約 2 倍しか変化しないので, 低温下における HTPB の高粘性だけでは十分説明できない.

稠密な粒子充填がスラリー全体の損失弾性率に大きく作用する可能性について現在検討している. $\gamma = 0.5$ という値は, 化学結晶における単純立方構造がもつ γ の値に等しい. 粒子が均一に分散している系においてスラリー中の粒子濃度を高めて粒子間隙 γ を狭くすると, $\gamma = 0.5$

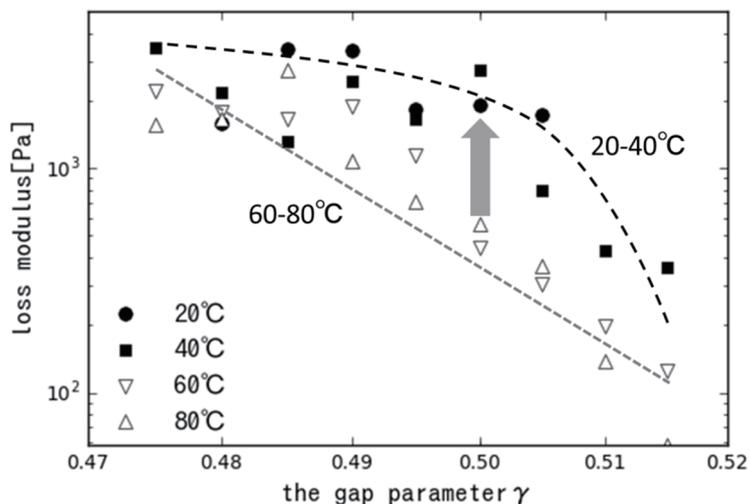
図 3. 粒子間隙パラメータ γ と損失弾性率

表 1. HTPB の温度別損失弾性率

温度[°C]	損失弾性率[Pa]
20	56
40	22
60	9
80	5

に達したときに粒子同士が初めて互いに接触するようになり，構成粒子が単純立方構造をとる．このような粒子充填が起因して， $\gamma=0.5$ を境に損失弾性率がステップ状になることが推察される．また，試料温度が低温になると HTPB の粘結性が強まって粒子充填によるスラリー粘性への影響が増し，図 3 のようなステップ状の温度依存性が顕在したのではないかと考えられる．

5. まとめ

推進薬スラリー中の粒子間隙を粒径で規格化した新しいパラメータ γ を導入する．異なる $\gamma=0.46\sim 0.52$ に対して模擬推進薬スラリーの形状保持性が大きく変化した．レオロジー特性評価装置を用いて模擬推進薬の損失弾性率を測定すると，20～40℃における試料の損失弾性率は $\gamma=0.5$ においてステップ状に変化し，60～80℃における試料は γ の増加に伴い指数関数的に変化した． $\gamma=0.5$ は特徴的な粒子配列がとる γ の値に相当しており，粒子充填構造が全体のレオロジー特性を左右されることが推察される．今後は複数の粒度分布が存在する場合のレオロジー特性について研究を進める予定である．

<謝辞>

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARSIII の使用でお世話になりました大阪産業技術研究所の館秀樹様に感謝申し上げます．

<参考文献>

- 1) Makoto Kohoga and Yutaka Hagihara: "Rheology of Concentrated AP/HTPB Suspensions Prepared at Upper Limit of AP Content", 2000, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol25, p199-p202
- 2) 甲賀誠: "可塑剤として Polytetrahydrofuran を用いた AP/HTPB 系推進薬の機械的特性と燃焼特性", 2010, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol71, p145-p150
- 3) 寺嶋寛成, 細見直正, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎: "X 線 CT を用いたコンポジット推進薬捏和における充填構造の可視化", 宇宙航空研究開発機構研究開発報告書高エネルギー物質研究会平成 29 年度研究成果報告, 2017, JAXA-RR-17-008, p61-p65
- 4) 土井正男: "ソフトマター物理学入門", 2010, 株式会社岩波書店, p230-p234