

X線CTを用いたAP/HTPB系コンポジット推進薬の混合度の測定

細見 直正^{*1}, 大竹可那^{*1}, 上垣那津世^{*2}, 岩崎祥大^{*3}, 松本幸太郎^{*4}, 羽生宏人^{*4}, 山口聡一郎^{*2}

Measurement of the degree of mixedness of AP/HTPB composite propellant by X-ray CT

Naomasa Hosomi^{*1}, Kana Otake^{*1}, Natsuyo Uegaki^{*2}, Akihiro Iwasaki^{*3},
Kotaro Matsumoto^{*4}, Hiroto Habu^{*4} and Soichiro Yamaguchi^{*2}

概要

AP/HTPB系コンポジット推進薬のX線CT撮像による輝度ヒストグラムを用いて、AP粒子の分散状態やボイドの含有が混合度として定量評価される。捏和中の推進薬スラリーからサンプルを抽出しCT撮像することで、その混合状態が分かる。

Abstract

Dispersion of the Ammonium Perchlorate (AP) particles and air voids is measured as degree of mixedness from a brightness histogram of X-ray computed tomography of AP/HTPB composite propellants. The mixture state of the propellant slurry is shown by drawing its sample and obtaining tomographic images.

Keywords

X-ray CT, composite propellant, slurry, particle dispersion, mixture state

1. 緒言

宇宙航空産業の成長発展と高度化に向けて固体燃料ロケットの低コスト化/信頼性向上が重要な課題となっている。固体燃料ロケットモータの製造プロセスを刷新し、固体ロケットの低コスト化/信頼性向上を目的とした蠕動運動型混合器によるAP/HTPB系コンポジット推進薬の連続製造に関する研究が行われている¹⁾。その研究の中で重要となっているのはプロセスを構成する各操作、特に推進薬の捏和操作におけるAP粒子/ボイドの分散状態を評価することや混合度(捏和の進行状態を巨視的に評価する指標)を測定することである。なぜならAP粒子/ボイドの分散状態が固体ロケットモータの燃焼制御や製造性に直結するからである。また、連続捏和プロセスにおいて推進薬の混合度が測定可能ならば品質基準を作ることができ、製造された推進薬の安全性や信頼性の向上にも繋がる。混合過程における推進薬のAP粒子/ボイドの分散状態

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0009

^{*} 平成28年11月24日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*1} 関西大学大学院 理工学研究科 システム理工専攻
(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} 総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻
(Department of Space and Astronautical Science, School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies)

^{*4} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

を把握し、混合度を測定するために推進薬内部の粒子状態を可視化する必要がある。このような要件を満たす診断手法として X 線 CT を用いた固体推進薬の内部撮像がある²⁾。先行研究として X 線 CT を用いて推進薬内部の AP 粒子の可視化³⁾が報告されるようになり、有効な画像診断法として認められつつある。

固体推進薬の X 線 CT を撮像して断層像(CT 画像)上において輝度と画素数(セル数)を集計すると、輝度ヒストグラムが得られる。推進薬の構成成分比に応じてヒストグラムは分布曲線を変化させる⁴⁾。本研究では、推進薬原料の配合比率から理想的な分布曲線を描画し、推進薬の各部分における分布曲線との相違から AP 粒子/ボイドの分散状態を分析する方法を提案する。また、輝度ヒストグラムにおける理想曲線と実測曲線の差を用いて混合度を求めれば、混合が進むほどゼロに近づく指標として混合度が定量評価される。このような X 線画像診断法と連続捏和システムを組み合わせることで、工業用製品としてのロケットモータの低コスト化と安全性/信頼性の向上が高い次元で両立される。

2. 輝度ヒストグラムを用いた混合度の算出手法

CT 画像の輝度は推進薬成分の構成情報を含んでおり、各セルにおける線吸収係数 μ (cm^{-1})を示す。図 1 のように入射強度 I_0 の X 線が、長さ Δx 、線吸収係数 μ のような X 線吸収物体の中を透過すると、透過強度 I は次式(1)で表される。

$$I = I_0 e^{-\mu \Delta x} \quad (1)$$

式(1)を変形すると次のように線吸収係数 μ が得られる。

$$\mu = \frac{-\ln(I/I_0)}{\Delta x} \quad (2)$$

Δx をセルの一辺長さに選ぶと、各セルの輝度が線吸収係数 μ となる。

セルに含まれる構成物質の体積分率と X 線吸収特性に応じて、そのセルが示す線吸収係数 μ すなわち X 線 CT 画像の輝度が決まる。そのため CT 画像に内部形状の輪郭が見えなくても、セルの輝度には構成物質の情報が含まれている。画像の平均輝度(平均線吸収係数) $\bar{\mu}$ 、各成分の輝度(線吸収係数) μ 、各成分の体積分率 ρ の関係は式(3)で表される。

$$\bar{\mu} = \rho_{AP}\mu_{AP} + \rho_{Al}\mu_{Al} + \rho_{HTPB}\mu_{HTPB} \quad (3)$$

推進薬の各成分の体積分率 ρ に応じた平均輝度 $\bar{\mu}$ が各セルに表される。これを部分体積効果⁵⁾という。ここで図 2 に示すように模式的に 2 つの AP 粒子を捉えた CT 画像について考える。セルサイズを小さく指定した場合(図 2 左)、部分体積効果によって AP 粒子の輪郭線が少しぼやけるものの、高い空間分解能を持つため AP 粒子の位置形状がおおよそ見える。一方、セルサイズを大きく指定した場合(図 2 右)、部分体積効果がさらに強く表れ粒子全体がぼやけて位置形状さえ判別できなくなる。しかし、各セルの輝度には上式(3)に従ってセル内の推進薬成分の構成情報が含まれている。

各輝度に対するセル数を集計したものを輝度ヒストグラムと呼ぶ。その分布形状は構成粒子やボイドの分散に応じて変化する⁴⁾。理想的な粒子分散に対する輝度ヒストグラムは、原材料の線吸収係数 μ と体積分率 ρ から算出される。先行研究より、AP 粒子の分布と分散媒成分の分布はガウス分布で良く近似できることが報告されている³⁾。AP/HTPB 系コンポジット推進薬の輝度ヒストグラムは、AP 粒子のガウス分布と分散媒のガウス分布の足し合わせとなり、推進薬の理想曲線 $f_{\text{calc}}(\mu)$ は次式(4)で表される。



図1 X線吸収とCT画像輝度との関係

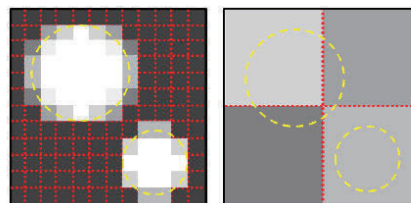


図2 セルサイズの指定が異なる場合のCT画像
(左:セルサイズ小, 右:セルサイズ大)

$$f_{calc}(\mu) = \frac{A_{AP}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{AP}} \exp\left(-\frac{(\mu - \mu_{AP})^2}{2\sigma_{AP}^2}\right) + \frac{A_{分散媒}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{分散媒}} \exp\left(-\frac{(\mu - \mu_{分散媒})^2}{2\sigma_{分散媒}^2}\right) \quad (4)$$

係数比 $A_{AP} : A_{分散媒}$ は、原料の体積分率比から求められる。各成分の線吸収係数 $\mu_{AP}, \mu_{分散媒}$ とその標準偏差 $\sigma_{AP}, \sigma_{分散媒}$ は各成分の単体試料を用いて X 線 CT 撮像実験により得られた実測値を使用する。また、輝度ヒストグラムの分布曲線の面積は各成分の体積分率 ρ に比例しているため、次式(5)に示す画素数の関係式から A_{AP} と $A_{分散媒}$ が決まる。

$$\sum_{k=1}^N f_{calc}(\mu_k) = \text{総画素数} \quad (5)$$

ただし、輝度の階調数 N とする。

輝度ヒストグラムにおいて、理想的な分布曲線と実推進薬における分布曲線との平均二乗誤差 δ は次式(6)より求められる。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (f_{exp}(\mu_k) - f_{calc}(\mu_k))^2} \quad (6)$$

平均二乗誤差 δ は理想的な構成成分の分散と実推進薬での構成成分の分散とのずれを表している。CT 画像内を小領域 (i, j) ($i, j=1, 2, \dots, n$) に区分し、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} を計算する。平均二乗誤差 δ_{ij} のバラつきを混合度とすると次式(7)で表される。

$$C_p = \sqrt{\frac{1}{n \times n} \sum_{i,j=1}^n (\delta_{ij} - \delta)^2} \quad (7)$$

ただし、 δ は各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} の平均値である。混合度 C_p は値が小さいほど良好な混合状態を示す。このように輝度ヒストグラムから推進薬の混合を測定することができる。

3. 特性 X 線 CT による固体推進薬の CT 撮像

特性 X 線を光源とする生体用 X 線 CT 装置を用いて固体推進薬の混合度を測定した。特性 X 線の場合、照射 X 線エネルギーが一定なので、異なる化学成分が持つ線吸収係数を特定しやすい点で有利である。測定実験には X 線顕微鏡 nano3DX (株式会社リガク) を使用した。測定条件は管電圧 40 kV、管電流 30 mA、画素数 3,300×2,500 pixel、画素サイズ 4.32 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、ダイナミックレンジ 16bit である。ターゲット電極が銅(Cu)であるため、X 線エネルギー 8 keV の特性 X 線が光源となる。推進薬試料は、過塩素酸アンモニウム(AP)粒子 (粒径 $\phi 400, 200, 50\mu\text{m}$)、アルミニウム(Al)微細粉末(粒径 $\phi 5\mu\text{m}$)、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の各成分をそれぞれ重量比率 AP 68%, Al 18%, HTPB 14% で配合して手で捏和し、硬化剤を入れて作製した⁶⁾。nano3DX は生体組織用 CT 装置であるため、照射 X 線エネルギーが非常に低く X 線透過が弱い。推進薬試料を薄く小さく加工し、ラミネートパックすることで、低エネルギー X 線源でも X 線 CT 撮像を可能にした。

図 3 に推進薬の X 線 CT 画像(左図)とその輝度ヒストグラム(右図)を示す。CT 画像内において明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒である。Al 微粉末の輪郭は明確に映っていないが、部分体積効果によって各セルの輝度に寄与している。輝度ヒストグラムにおいて AP 粒子と分散媒(HTPB と Al の混合)の二つの分布が重なる。CT 画像内を小領域(1400×1400 μm)に区分し(左図)、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} を計算してマッピングすると、粒子分散のバラつきが画像表示される(右図)。図 4(左)は推進薬の CT 画像とその平均二乗誤差 δ_{ij} をマッピングしたものの(右)である。 δ_{ij} は理想曲線との差が大きいくほど明るく表示される。図 4 左図の右上の小領域のように大きなボイド

を含む領域では分布図が明るく映る。このような画像分析法によって推進薬中の AP 粒子/ボイドの分散状態を数値評価できる。

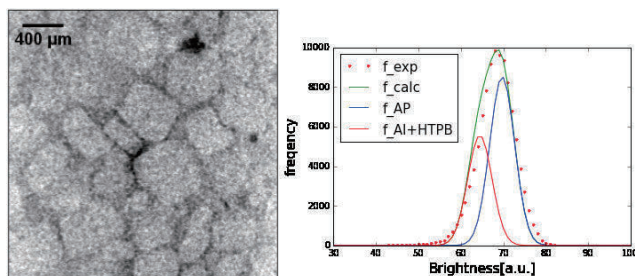


図3 推進薬の X 線 CT 画像(左)と輝度ヒストグラム(右)
(明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒(HTPB と Al の混合))

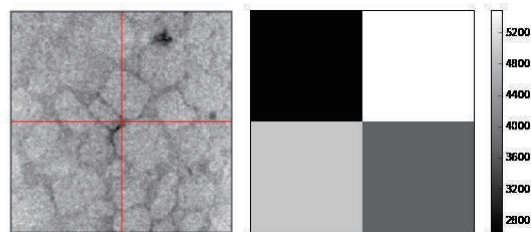


図4 理想的な分散状態からのずれを示す平均二乗誤差 δ_{ij} マッピング(左図:CT 画像, 右図: δ_{ij} 分布図)

4. 連続 X 線 CT による推進薬スラリの CT 撮像

次に、X 線エネルギーに連続スペクトルをもつ工業用 X 線 CT 装置を用いて、捏和途中における推進薬スラリの混合度を測定した。高い管電圧による高エネルギーの X 線源が使えるので、無機塩類や金属物体にする透過性に優れ、3 次元的な粒子分散を診るのに適している。測定実験には高分解能マイクロ CT TOACANER-32300phd(東芝 IT コントロールシステム株式会社)を使用して撮像した。測定条件は、管電圧 100 kV、管電流 200 μ A、画素数 1,024 \times 1,024 pixel、画素サイズ 35 μ m/pixel、ダイナミックレンジ 16 bit である。実験試料は、nano3DX で撮像した試料と同じ配合比で作製した。ただし、捏和は蠕動運動型混合器を用いて混合し、混合時間が 30 min、70 min、150 min のものを撮像した。各混合時間における CT 画像とその輝度ヒストグラムを図 5 に示す。今回の実験条件/試料サイズでは、ビームハードニング現象(CT の撮像領域において、撮像中心から外周に向かうにつれて CT 画像の輝度が低下する現象)の影響が無視できるほど小さかった。

CT 画像内において明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒、暗い領域がボイドである。ただし、分散媒成分には部分体積効果によって輪郭が映っていない粒径 50 μ m の AP 粒子が含まれている。また、混合時間 30 min の CT 画像内において、AP 粒子の集塊が可視化されている。集塊部分は AP 粒子同士が接触しているため、部分体積効果によって個々の AP 粒子の輪郭が映らず画像上では一つの大きな塊として明るく表示される。

CT 画像において、混合時間が長くなるにつれて AP 粒子の集塊やボイドが少なり、AP 粒子が分散していく過程が確認される。輝度ヒストグラムにおいて AP 粒子 (粒径 ϕ 400, 200 μ m) と分散媒(粒径 50 μ m の AP 粒子, HTPB と Al の混合)の二つの分布が重なる。混合時間が長くなるほど実測曲線は理想曲線に近づいていくことが確認される。CT 画像内を小領域(945 \times 945 μ m)に区分し、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} をマッピングしたものを図 6 に示す。

AP 粒子の集塊やボイドが多く存在する混合時間 30 min と 70 min の試料では、 δ_{ij} マッピングにおいて、明るく表示される部分が多く存在する。一方で混合時間 150 min の試料では明るさがほぼ一様の分布図が得られた。 δ_{ij} マッピングから各混合時間における混合度を計算したものを表 1 に示す。ただし、混合度の算出には、各混合時間における推進薬試料の CT 画像から 5 枚のスライス画像をサンプリングし、そのスライス画像から得られる混合度の平均値を、各混合時間における推進薬の混合度とした。

表 1 各混合時間における推進薬スラリの混合度測定結果

| 混合時間[min] | 30 | 70 | 150 |
|-----------|----------------|----------------|----------------|
| 混合度Cp | 5.2 \pm 1.35 | 3.7 \pm 0.52 | 2.4 \pm 0.48 |

混合時間が長くなるにつれて混合度が小さくなり理想的な AP 粒子の配合比率に近づくことを示している。このように推進薬スラリから抽出したサンプルを CT 撮像することで、スラリの混合状態が定量的に評価される。

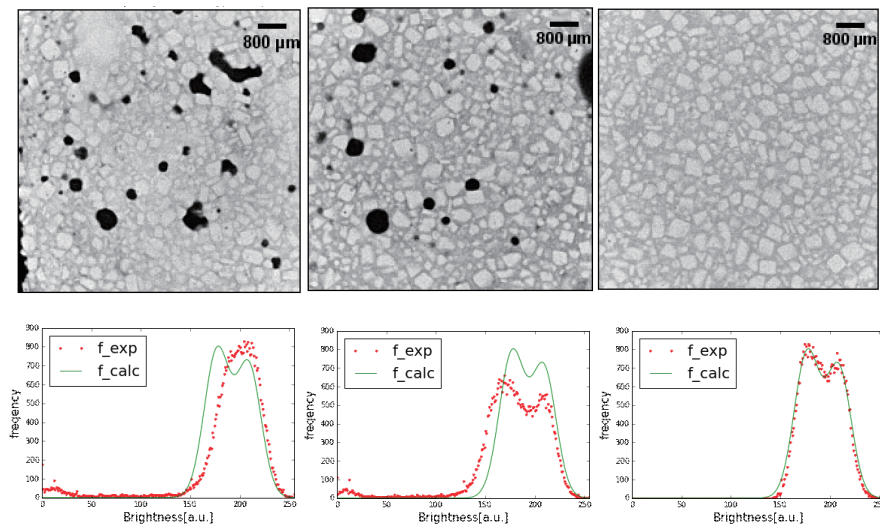


図 5 各混合時間における推進薬の X 線 CT 画像とその輝度ヒストグラム(左から混合時間 30 min, 70 min, 150 min)
(明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり, その周囲にあるやや暗い領域が分散媒(粒径 50 μm の AP 粒子, HTPB と Al の混合), 暗い領域がポイド)

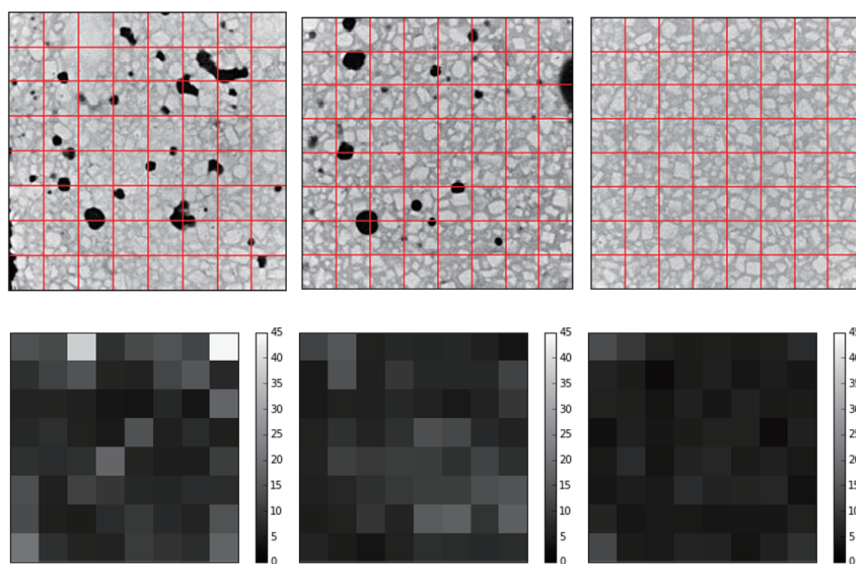


図 6 各混合時間における平均二乗誤差 δ_{ij} マッピング
(上図:CT 画像, 下図: δ_{ij} 分布図)

5. 結言

X 線 CT 装置を用いて推進薬を撮像し、その輝度ヒストグラムを解析することで混合度を測定することができた。特性 X 線 CT(分解能 $4.32 \mu\text{m}/\text{pixel}$)を用いて固体推進薬を撮像した場合、輝度ヒストグラムの分布は一つのピークを持つ。一方で、連続 X 線 CT(分解能 $35 \mu\text{m}/\text{pixel}$)を用いた場合、輝度ヒストグラムの分布は二つのピークを持つ。装置や実験条件により分布曲線が異なるが、それぞれの値から算出できる理想的な分布曲線との相違から AP 粒子/ボイドの分散状態を分析することができた。つまり、異なる空間分解能や光源(特性 X 線、連続 X 線)を用いた場合でも、輝度ヒストグラムを解析することで推進薬中の AP 粒子/ボイドの分散状態や混合状態を分析することができることが示された。蠕動運動混合器によって作製した推進薬試料は、混合時間が長くなるにつれて、CT 画像から AP 粒子が分散しボイドが減少することを確認することができた。また混合度が小さくなり良好な混合状態になることが確認できた。この手法により測定した混合度を評価することで、固体推進薬製造プロセスにおける捏和操作の評価基準を作ることができる。

〈謝辞〉

X 線顕微鏡 nano3DX の使用でお世話になりました関西大学 化学生命工学部 電気化学研究室の山縣雅紀准教授、および、山本博文研究員に感謝申し上げます。

また、高分解能マイクロ CT TOACANER-32300phd を使用した実験でご協力くださいました JAXA 航空技術部門構造/複合材技術研究ユニット杉本直様に感謝申し上げます。

参考文献

1. 岩崎祥大, 吉浜舜, 松本幸太郎, 中村太郎, 羽生宏人: “蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬連続捏和に関する研究”, 宇宙航空研究開発機構開発報告書高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告, 2016, JAXA-RR-15-004, pp. 41-48
2. S. Gallier, F. Hiernard: “Microstructure of Composite Propellants Using Simulated Packinigs and X-Ray Tomography”, Journal of Propulsion and Power, 24 (2008), 147-150
3. 長谷川宏, 加藤一成, 宮地英生, 小林敏彦, 福永美保子, 矢島雄三, 平岡克己, 坪井伸幸, 大門優, 嶋田徹: “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)
4. 岩崎祥大, 細見直正, 大竹可那, 松本幸太郎, 山口聡一郎, 羽生宏人: “X 線 CT を用いた固体推進薬中の AP 粒子 /ボイドの分散評価”, 宇宙航空研究開発機構開発報告書高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告, 2016, JAXA-RR-15-004, pp. 49-54
5. 山口功, 市川勝弘, 辻岡勝美, 宮下宗治: “放射線技術学シリーズ CT 撮影技術学 (改訂 2 版)”, オーム社 (2005), pp. 25
6. プロペラント専門部会: “プロペラント・ハンドブック”, 社団法人 火薬学会(2005), pp. 106-108