

AP/HTPB 系コンポジット推進薬スラリーにおける 動的粘弾性と粒子間隙パラメータの関係

竹下 雅人*¹, 寺嶋 寛成*², 岩崎 祥大*³, 羽生 宏人*³, 山口 聡一朗*¹

Relation between the dynamic viscoelasticity and gap parameter of AP/HTPB composite propellant slurry

TAKESHITA Masato*¹, TERASHIMA Kansei*², IWASAKI Akihiro*³, HABU Hiroto*³, YAMAGUCHI Soichiro*¹

ABSTRACT

We propose the gap parameter γ between AP particles for viscoelasticity analysis in AP/HTPB composite propellant slurry. When the particle-gap γ of the AP particles was narrowed by increasing the amount of oxidant, the dynamic viscoelasticity and the shape-retaining property changed deeply at around $\gamma = 0.5$. This result suggests the possibility that the dense particulate structure of the AP particles greatly contributes to the rheology of the entire slurry.

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

概要

AP/HTPB コンポジット推進薬スラリーの粘弾性評価のために粒子間隙パラメータ γ を導入する。酸化剤の配合比を増やして AP 粒子の粒子間隙 γ を狭くすると、 $\gamma = 0.5$ 前後においてスラリーの動的粘弾性や形状保持性が大きく変化した。この実験結果から AP 粒子の稠密な粒子構造体が推進薬全体のレオロジー特性に大きく影響を及ぼす可能性が示唆される。

1. 緒言

AP/HTPB コンポジット推進薬はその製造工程において推進薬スラリーの流動特性を適切な範囲内に収めなければならない。この固体推進薬は、主燃料である粘結剤の末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)に酸化剤粉末の過塩素酸アンモニウム(AP)粒子や助燃剤のアルミニウム粉末を高濃度配合して均一になるように混合攪拌(捏和)し、その生成物である高粘性流動体の推進薬スラリーを熱硬化して作られる。推進薬製造には硬化注型後の燃焼特性や機械的性能の他に、スラリー状態における粘性や濡れ性、粒子分散の均一性や混入気泡の脱気など、様々な条件を満たすことが求められる。特にモータケースへ注型可能な流動特性を確保しなければならず、その限界付近まで酸化剤充填率を高めているが、化学量論比から見ると現在の推進薬組成比は燃料過多に偏っており、ロケットモータ高性能化の伸びしろを残している。スラリーの流動特性は捏和に要する仕事量や捏和時間を左右し、推進薬の生産能力や製造コストに直結するが、過度の強力な剪断攪拌は粒度分布や粘弾性、製造上の安全性に影響を及ぼし得る。こうした様々

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0007

* 2019 年 12 月 2 日受付 (Received December 2, 2019)

*¹ 関西大学 システム理工学部 物理・応用物理学科
(Department of Pure and Applied Physics, Faculty of Engineering Science, Kansai University)

*² 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)

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

な条件を高い水準で満たしつつ、安全性や製造コストを十分考慮した高性能ロケットモータの製造工程が求められる。熟練した技術と経験を持つ優れた技術者によって推進薬の製造現場が支えられているが、宇宙産業における国際競争力に優れた固体ロケットモータを安価に大量生産するには、技術者個人の勘や経験に頼らない製造工程の標準化が1つの大きな課題であると考えられる。

捏和の際に推進薬スラリーが示す多様で特徴的な物性を定性的に理解したい。捏和途中の推進薬スラリー内では、部分的な粘度や濡れ性の変化、粒子配列や粒子配向、粒塊や空隙・気泡混入など、多様な状態が混在している。推進薬組成比や粒径・粒子形状・温度など様々な実験条件パラメータに対する測定結果や流動解析に基づく先行研究によって推進薬スラリーの物性データベースが構築されてきた。実際に捏和を行うと、推進薬材料の投入順序や攪拌方法によって推進薬スラリーの流動性や濡れ性の発現に顕著な差が生じ、その組合せ次第では手作業では捏和を完了できない等、初期条件だけではうまく説明が付かない状況がたびたび起こる。こうした特徴的な物性を詳しく分析するため、X線CT装置を用いて1 μm サイズの空間スケールで粒子分散や粒子間隙の研究を現在進めている。そうした中でスラリーから湿潤粉体までの異なる領域にわたって推進薬スラリーの物性を良く捉える定量的指標を新しく考案する必要性が生じてきた。

本研究では、酸化剤の粒子間隙に注目した物理パラメータ γ を新しく導入し、これを用いて推進薬スラリーの流動特性について系統的に分析を行っている。工業用 X 線 CT 装置を併用して推進薬内部における酸化剤の粒子間隙や充填構造を直接撮像し、捏和途中に現れる推進薬スラリーの特徴的な物性について粒子間隙と充填構造からその仕組みを明らかにしたい。本報告書では単一粒径からなる推進薬スラリーにおいて異なる粒子間隙パラメータ γ に対する損失弾性率と貯蔵弾性率、スラリーの形状保持性(粘結力と自重の均衡)の測定結果について報告する。

2. 酸化剤粒子の粒子間隙パラメータ γ の導入

推進薬スラリーが示す多様な流動特性を分析するにあたり、酸化剤粒子の粒子間隙と充填構造の様子をまとめて表すことを目的として、以下に述べる粒子間隙パラメータ γ を新しく導入する。図1は、複数粒径の酸化剤を含む推進薬スラリーの内部において、異なる粒径 D, d ($D \leq d$) の酸化剤粒子が浮遊している状態を表す。分かり易く理解するために、これらの酸化剤粒子は全て球形であり、その球中心は同一の平面上のみを移動できるものとする。大径粒子について平均粒子間距離を L 、粒子間隙を w とする。小径粒子がこの粒子間隙を目詰まりすることなく通過できる条件は

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

と表される。(1)式より、平均粒子間距離 L を2つの粒径の和 $D + d$ で規格化した無次元量を粒子間隙パラメータ γ として定義すると、小径粒子が目詰まりせずに通過できる条件は、(2)式のように表される。

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

推進薬スラリーが単一粒径の酸化剤でのみ構成される場合、 $D = d$ として扱う。複数の粒径が混在する場

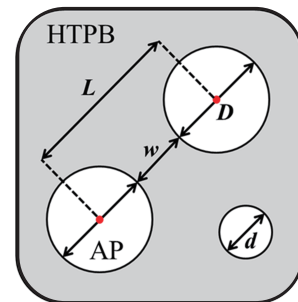


図1. 粒子間隙の2次元断面図

合、各組合せにおいて γ 値をそれぞれ計算する。大径粒子の平均粒子間距離 L は、体積 V の推進薬スラリーに含まれる大径粒子の総粒子数 N から求められる。 V/N は1個の大径粒子が占める空間の平均体積とみなせるので、その立方根を平均粒子間距離 L として換算する。

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

図1に示される粒子間隙の2次元的な描像では、 $\gamma = 1$ を閾値として分散媒中に浮遊粒子が点在する希薄スラリーから、粒子間の物理的干渉が生じる高濃度スラリーへ状態が移ると予想される。3次元的な描像で考えると、小径粒子が図1の平面から少し離れることで粒子間隙の最狭部を回避し迂回すれば、 γ が1より少し小さい値であっても小径粒子が粒子間隙に目詰まりすることなく通過できる。大径粒子の粒子数密度が大きくなって粒子間隙がさらに狭くなると、ちょうど $\gamma = 0.5$ において大径粒子による粒子構造体(単純立方格子に相当)が初めて形成されて、近傍にある大径粒子同士が次々と接するようになる。このとき小径粒子は粒子構造体のごく狭い隙間(格子間位置に相当)しか通過できず、小径粒子の粒径がこの隙間の幅よりも大きい場合、目詰まりを起こしてスラリー全体が流動性を急速に失い、 $\gamma = 0.5$ を閾値として高濃度スラリーから湿潤粉体へ状態が移ると予想される。このように無次元化された粒子間隙パラメータを指標として、希薄スラリーから湿潤粉体に至る幅広い領域にわたって推進薬スラリーの物性を的確に把握し、将来における酸化剤の高濃度充填化や宇宙輸送の各目的に応じて燃焼特性や機械的性能をコントロールする等、より高度な推進薬の設計開発にも活かしたいと考えている。

3. 異なる粒子間隙 γ に対する推進薬スラリーの形状保持性

3.1 粒径 $400\ \mu\text{m}$ のKClを用いた模擬推進薬の形状保持性

$\gamma = 0.5$ という閾値において模擬推進薬の形状保持性が急激に変化した。X線CT装置や実験上の安全性を考慮して、過塩素酸アンモニウム(AP)の代用として塩化カリウム(KCl)を用いた。KClはAPと同様に無機塩でありHTPBとの結合性が似通っている、質量密度がほぼ等しいことが特長である。(AP: $1.95\ \text{g/cm}^3$, KCl: $1.99\ \text{g/cm}^3$)。可能な限りKCl粒子の粒径を揃えるため、目開きが $425\ \mu\text{m}$ の篩と $355\ \mu\text{m}$ の篩を用いて粒径 $390 \pm 35\ \mu\text{m}$ の範囲にあるKCl粒子を抽出し、本報告書では呼び径 $400\ \mu\text{m}$ とする。室温 $20\ ^\circ\text{C}$ において、HTPBとKClの配合比を変化させ、 $\gamma = 0.48, 0.50, 0.52, 0.54$ の4種類の模擬推進薬を作製した。図2に模擬推新薬を作製した直後の写真と、作製して10分経過した後の模擬推進薬の写真を示す。 $\gamma = 0.48$ のサンプルは作製した直後の形状を保持したままであった。 $\gamma = 0.5$ のサンプルも同じく形状は変化しなかったが、表面に濡れ性や光沢が現れた。 $\gamma = 0.52$ のサンプルでは作製した直後は形を保っていたが、10分後には流れて容器に広がった。 $\gamma = 0.54$ のサンプルは作製した直後から流れ出し、10分後には同様に容器に広がった。図2のように $\gamma = 0.50$ という値を境に模擬推進薬の形状保持性や物理的性質は急激に変化した。 $\gamma = 0.02$ の変化は粒子間隙でいうとわずか $16\ \mu\text{m}$ の変化である。






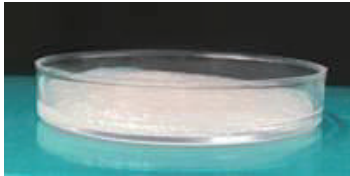
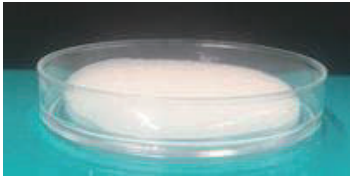
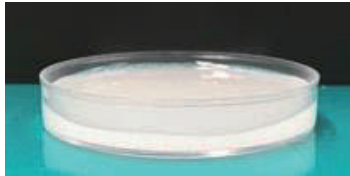
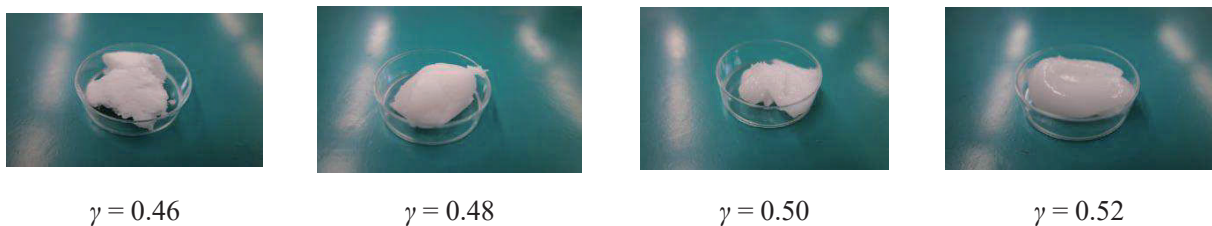
	作製した直後の模擬推進薬	10分経過した後の模擬推進薬
$\gamma=0.48$		
$\gamma=0.50$		
$\gamma=0.52$		
$\gamma=0.54$		

図 2. 異なる γ 値に対する模擬推進薬の写真

3.2 粒径 $100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬の形状保持性

$100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬においてもわずかな γ 値の変化に対して形状保持性は急激に変化した。 $100\ \mu\text{m}$ の KCl を集めるために、目開きが $90\ \mu\text{m}$ の篩と $106\ \mu\text{m}$ の篩を用いて粒径 $98\pm 8\ \mu\text{m}$ の範囲にある KCl 粒子を抽出して呼び径 $100\ \mu\text{m}$ とする。 図 3 に $\gamma = 0.46, 0.48, 0.50, 0.52$ の 4 種類の模擬推進薬の写真を示す。 $\gamma = 0.46$ 及び $\gamma = 0.48$ の模擬推進薬は表面に濡れ性や光沢が無く、触るとパサパサした感触であった。 $\gamma = 0.50$ 及び $\gamma = 0.52$ のサンプルは表面に光沢や濡れ性が現れ、 $400\ \mu\text{m}$ の模擬推進薬と同様に $\gamma = 0.50$ という値を境に物理特性が大きく変化した。 いずれのサンプルにおいても 10 分後の形状にほとんど変化はなかった。 $100\ \mu\text{m}$ のサンプルが流れなかった理由として、粒子の粒径が小さくなることで全体として表面積が大きくなる。 これにより粒子にまとわりつく HTPB が多くなり、自由に流動できる液が少なくなるためであると推察される。

図 3. $100\ \mu\text{m}$ の KCl を用いた模擬推進薬の形状保持性

4. 推進薬スラリーの粘弾性測定実験

4.1 レオメーターを用いた動的粘弾測定法

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粘弾性を測定した。スラリーの粘弾性は動的振動による複素弾性率から測定される。図4に動的粘弾性測定の実験イメージ図を示す。

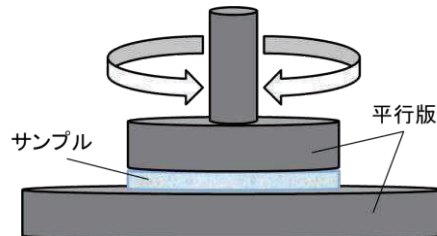


図4. 動的粘弾性測定法

まず、測定対象のサンプルを平行版で挟み込む。サンプルに正弦的な歪み ε を ω Hz の周波数でかけた時、正弦的な応答 σ が位相差 δ だけずれて現れる。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5)$$

もし測定対象物が粘弾性体の場合、位相差 δ は 0 から $\pi/2$ の値をとる。測定対象物が粘性体の場合、位相差 δ は $\pi/2$ に等しく、弾性体の場合は 0 となる。複素弾性率 G^* は次のように表される。

$$G^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (6)$$

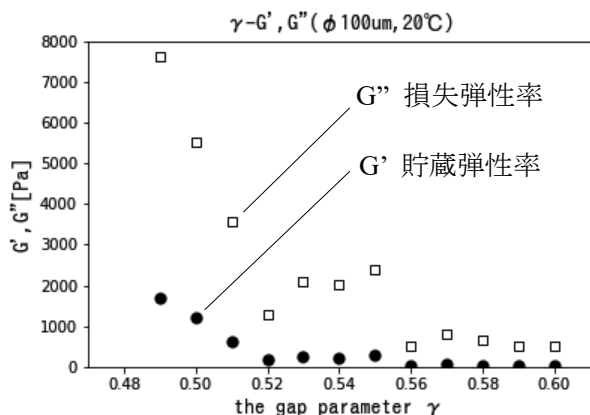
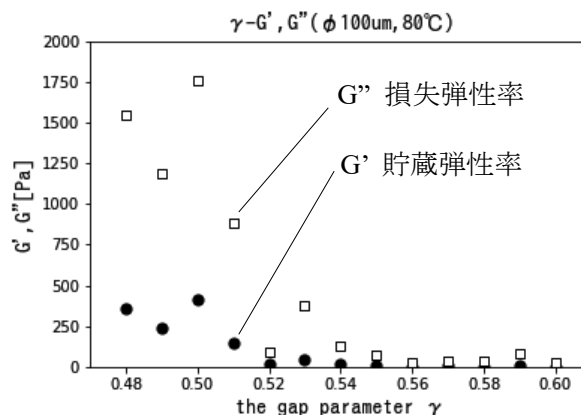
$$= \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (7)$$

$$= G' + iG'' \quad (8)$$

i は虚数単位である。 G' は弾性項を表す貯蔵弾性率であり、 G'' は粘性項を表す損失弾性率である。今回の実験では、周波数 1 Hz、平行板間のギャップは 1 mm で測定した。

4.2 粒径 100 μm の KCl を用いた模擬推進薬の粘弾性

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS III を用いて模擬推進薬の貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' を測定すると、 $\gamma = 0.5$ を境におよそ 5 倍増加した。図5に 20°C で測定した模擬推進薬の γ 値と G' 及び G'' の関係を示す。図5より $\gamma = 0.5$ で、 G' 及び G'' の値は急峻に変化していることが分かる。温度を 20 °C から 80 °C に変化させても、同様に $\gamma = 0.5$ を境に粘弾性は急峻に変化した。図6に 80 °C における模擬推進薬の粘弾性の測定結果を示す。20 °C の時と比べて、80 °C では G', G'' の値は減少したが、図5と同様に γ を小さくすると $\gamma = 0.5$ で G', G'' は急峻に変化した。 $\gamma = 0.5$ という値は、スラリー内部の粒子分散を 3 次元的に見た場合に酸化剤粒子が近傍にある複数の酸化剤粒子と直接接触し、単純立方構造を形成する閾値に等しい。以上の考察から、スラリー内部で形成される粒子構造体が推進薬全体のレオロジー特性に大きな影響を及ぼしている可能性が考えられる。

図 5. 温度 20 °C における γ と G', G'' の関係図 6. 温度 80 °C における γ と G', G'' の関係

5. まとめ

推進薬スラリー内部において酸化剤の粒子間隙を粒径で規格化したパラメータ γ を導入し、異なる γ 値に対する模擬推進薬スラリーの複素粘弾率を測定した。塩化カリウム KCl の粒径が 400 μm 、または、100 μm のいずれの場合においても $\gamma = 0.5$ を境に、粒子間隙がわずかに $\pm 5\%$ 変化するだけで損失弾性率と貯蔵弾性率がおおよそ 10 倍変化した。この γ の値は、酸化剤粒子による粒子構造体が形成される最も小さい閾値に等しく、粒子構造体の形成によって推進薬スラリー全体の複素弾性率が急峻に変化したと推察される。

6. 今後の展望

今回の研究では単一粒径の推進薬スラリーについて粘弾性を分析したが、球形の単一粒径による酸化剤充填では体積比率において最密充填構造の空間充填率 74% が理論的上限值となる。実際の高性能ロケットモータでは酸化剤の複数の粒度区分を組み合わせることによって高密度充填を実現している。今後は異なる 2 つの粒度区分による酸化剤充填において推進薬スラリー全体の複素弾性率がどのように変化し、粒子間隙や充填構造でみた定性的理解とどう対応するのかに着目して研究を進める予定である。その際、酸化剤粒子の空間充填率と表面積が増加して複素弾性率が大幅に増加するため、現行のレオメータ装置の測定範囲を超過する場合があります、測定方法の見直しを要する可能性があるものと思われる。

<謝辞>

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS III の使用で世話になりました大阪産業技術研究所の舘秀樹様に感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) Kansei Terashima : “Dynamic Viscoelasticity Analysis of AP/HTPB Composite Propellant Slurry with Focusing on Gap Parameter between AP Particle” (submitted to Transactions of JSASS)
- 2) Christopher W. Macosko : RHEOLOGY Principles, Measurements, and Applications, The United State of America, 1994, pp. 121-126