

# 二峰性 Al/HTPB の流動性に関する研究

松本 幸太郎<sup>\*1</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>

## Rheological Properties of Bimodal Al /HTPB Suspensions

MATSUMOTO Kotaro<sup>\*1</sup>, HABU Hiroto<sup>\*2</sup>

**Abstract:** The purpose of this study was the enhancement of propulsion performance of solid propellants by increment of that density. The increase in Aluminum (Al) content causes to increase the propulsion performance. However, the increments of solid content increase the viscosity and decrease rheological properties of propellant slurry. In this study, the improvements of rheology of solid propellant slurry were considered by using bimodal Al particles. The viscosities of Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) prepolymer and Al/HTPB suspensions were measured by viscometer and compared the relative viscosities of Al/HTPB suspensions. The experimental measurements showed that the optimum coarse fraction of Al 0.75 was found and the viscosity of Al/HTPB was decreased with increasing Al diameter ratio ( $\lambda$ ).

**Keywords:** Solid Propellant, Suspension, Aluminum, Bimodal particles, Viscosity

### 1. はじめに

現在、宇宙輸送用に使用されている固体推進薬には、酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)、バインダに末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)、金属燃料としてアルミニウム(Al)粒子を用いた AP 系コンポジット推進薬が用いられている。各成分の配合比は、通常、AP は 68 wt.%, Al は 18~20 wt.%, HTPB が 12~14 wt.% であり、理論推進性能(主に比推力)及び製造性を元に決定されている。例えば、第二段以降の上段モータの場合は、衛星輸送能力に対する比推力の影響が大きいため、より高密度かつ高性能である組成(HTPB 12 wt.%)が用いられている。固体推進薬の高性能化に関する研究として、酸化剤またはバインダを高エネルギー物質に置換する研究が行われている。酸化剤については、AP の代替としてアンモニウムジニトラミド(ADN)を用いた推進薬が国内外で報告されている<sup>1-2)</sup>。バインダに関する研究としては、不活性バインダである HTPB に NO<sub>2</sub> 基を付加した Nitro-HTPB、グリシジルアジ化ポリマー(GAP)等、様々なエネルギー物質を用いた固体推進薬に関する研究が行われている<sup>3-4)</sup>。しかしながら、エネルギー物質の適用による高性能化については、多大なコストの面から実用がなされていない。

本研究ではこれまでに、固体ロケットの推進性能向上の一手法として、AP 系コンポジット推進薬に含まれる Al 粒子混合量の増大による高密度化について検討を行ってきた。Al 粒子混合量増大による高性能化は上述のエネルギー物質適用と比較して低コストであるため、ロケットモータへの適用が容易である。一方で、Al 粒子混合量増大の課題として、高密度化による粒子成分の増加が固体推進薬の粘度を増大させる。すなわち、固体推進薬スラリの流動性が低下し、品質の担保が困難となる。このため、高密度化実現には推進薬スラリの粘度低減が必要不可欠である。固体推進薬スラリは液体である HTPB と粉体である AP 及び Al の混合物であり、通常は異なる粒子径の AP を混ぜることで粘度低下及び高い粉体充填率を達成している。さらなる粘度低減を行う手法として Al 粒度分布の多峰化が考えられる。AP を混合する前の Al/HTPB の粘度を低下させることで、推進薬スラリの粘度を低下させることが可能となる。

粒度分布の多峰化に関する研究として、Farris<sup>5)</sup>や Chang<sup>6)</sup>によって、異なる粒径の粒子を組合せることで、固液混相の懸濁液粘度が低下することが報告されている。一方で、固体推進薬のレオロジーに関する研究<sup>7-11)</sup>については、推進薬のみならず HTPB バインダや Al/HTPB の粘度に関する研究などからポットライフや流動性の評価が行われているが、Al 粒子を多峰化した研究報告はほとんどない。

以上より、本研究では、推進薬スラリの粘度低減を目的として、Al 粒子の二峰化による Al/HTPB の粘度低減効果について実験的に取得する。

\* 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

<sup>\*1</sup> 日本大学 生産工学部 機械工学科  
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

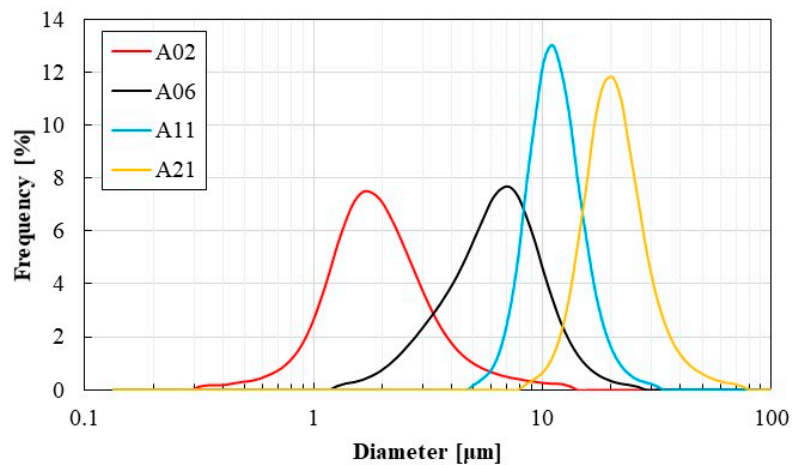
<sup>\*2</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系  
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

## 2. 実験方法

Al 粒子二峰化による粘度低減効果を求めるため、HTPB 単体及び Al 粒子を混合した Al/HTPB の粘度を実験的に求めた。Al 粒子には体積平均粒径が異なる 4 種の球形粒子を用いた(第 1 表)。また、第 1 図に各粒子の粒度分布を示す。第 1 図より、各粒子の粒度分布は対数正規分布に近似していることがわかる。Al/HTPB は大気中で混合し、真空下で磁カスターラー (SW-R300, 日伸理化)を用いて脱泡処理を行った。

第 1 表 Mean volume diameter of Al particles.

Aluminum sample	Mean volume diameter [ $\mu\text{m}$ ]
A02	2.14
A06	6.57
A11	11.3
A21	21.1



第 1 図 Aluminum particle diameter distribution.

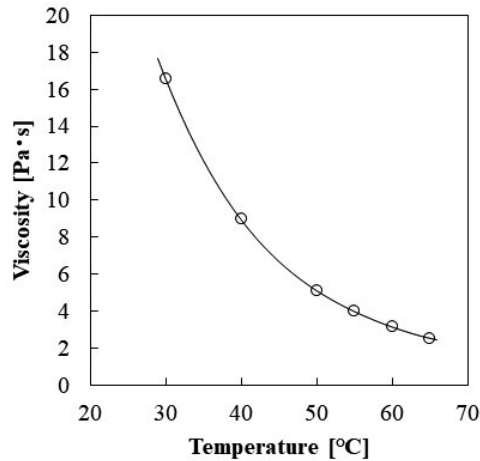
粘度測定には、コーンプレート(CP)型粘度計(TV-25, 東機産業)を用いた。試料温度は恒温循環水槽を用いて  $30^{\circ}\text{C}$ ~ $65^{\circ}\text{C}$  で一定になるように調節した。粘度測定では試料温度を安定させるため、約 20 分程度加温しながら行い、粘度値が安定した後に測定した。コーンプレートの回転数は 0.5 rpm とした(せん断速度  $1.92\text{ s}^{-1}$ )。なお、本実験で用いた HTPB 及び Al/HTPB がニュートン流体であることは同時に確認している。Al 混合量は現行の固体推進薬における体積分率  $\varphi=0.35$  (AP:HTPB:Al = 68:12:20)を基準として、 $\varphi=0.15\sim 0.40$  で測定を行った。粘度特性の評価には相対粘度  $\eta_r$  を用いた。相対粘度は以下の式で表させる。

$$\eta_r = \mu / \mu_{\text{HTPB}} \quad (1)$$

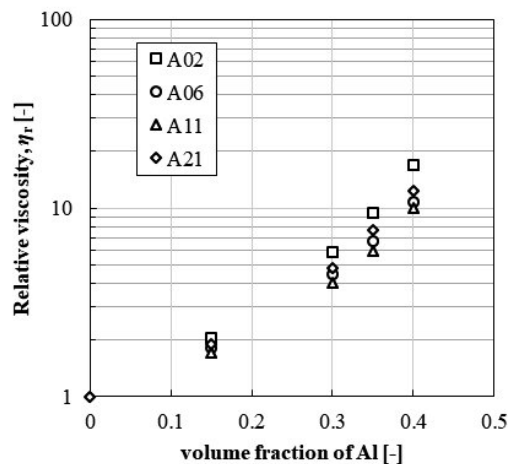
$\mu$  : Al/HTPB 粘度,  $\mu_{\text{HTPB}}$  : HTPB 粘度

## 3. 実験結果及び考察

CP 型粘度計を用いて取得した HTPB 単体の粘度を第 2 図に示す。第 2 図より、HTPB 単体の粘度は高温になるほど、低下していることがわかる。一般的に固体推進薬捏和時の温度は約  $60^{\circ}\text{C}$  であることから、Al/HTPB 粘度測定では温度を  $60^{\circ}\text{C}$  で実験を行った。 $60^{\circ}\text{C}$  における HTPB 粘度は  $3.14\text{ Pa}\cdot\text{s}$  であり、この値を(1)式の  $\mu_{\text{HTPB}}$  とする。第 3 図に Al/HTPB の相対粘度を示す。相対粘度は(1)式より算出した。第 3 図より、Al/HTPB 粘度は Al 粒子の体積分率  $\varphi$  の増加に従って増大していることがわかる。また、粘度の値はサンプルによって異なることが得られた。各サンプルで最も高粘度なサンプルが A02 であり、低粘度であるサンプルは A11 であった。



第2図 Viscosity of HTPB prepolymer versus temperature.



第3図 Relative viscosity of Al/HTPB suspensions versus volume fraction of Al particles.

液体へ粉体を混合する際には、最大体積分率(最密充填で約 0.64)が存在する。Arefinia らは AP/HTPB 及び Al/HTPB の相対粘度について、体積分率 0.50 未満において以下の式で精度よく求められることを報告している<sup>7)</sup>。

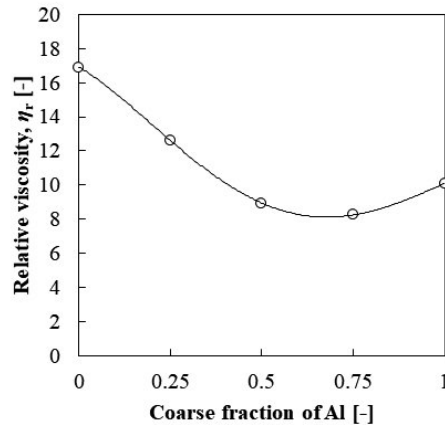
$$\eta_r = (1 - \Phi)^{0.3\Phi-2} \quad (2)$$

$$\Phi = \varphi / \varphi_{max} \quad (3)$$

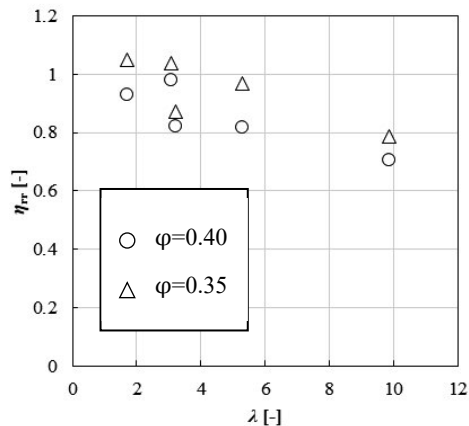
$\varphi_{max}$  は最大体積分率である。Arefinia らが提案した(2)式を用いて、各サンプルの  $\varphi_{max}$  を求めた結果、A02 は約 0.5, A06 は約 0.54, A11 は約 0.56, A21 は約 0.52 となった。この結果から、A11 を基準として二峰性 Al 粒子の大粒子と小粒子の配合比による影響を求めた(第4図)。このとき、粒度分布が二峰性になる粒子として小粒子サンプルに A02 を用いた。第4図より、Al/HTPB の粘度低減に対して大粒子サンプルの重量分率約 0.75 が効果的であることが得られた。二峰化した際の粘度低下を評価するため、以下の式を用いた。 $\eta_b$  は二峰性 Al/HTPB の相対粘度、 $\eta_{r,c}$  は大粒子のみの Al/HTPB の相対粘度である。

$$\eta_{rr} = \eta_b / \eta_{r,c} \quad (4)$$

大小粒子径の比  $\lambda$  に対する  $\eta_{rr}$  の関係を第5図に示す。Al/HTPB の体積分率  $\varphi$  は 0.35 及び 0.40 であり、大粒子の重量分率は 0.75 である。第5図より、Al/HTPB の粘度は大小粒子の粒子径比  $\lambda$  の増大に対して低下することが得られた。また、 $\lambda$  が約 3 において、粘度が低下している組成(A21/A06)と低下していない組成(A06/A02)が得られた。各組成の粒度分布を比較すると A21/A06 では粒度分布は異なる 2 つのピークを持つ二峰性であり、A06/A02 では粒度分布が単峰に近い形状であった。以上より、Al 粒子を組み合わせることで二峰化することにより Al/HTPB の粘度低減が可能であると考えられる。



第4図 Relative viscosity of Al/HTPB versus coarse fraction of Al.

第5図 Relative viscosity of Bimodal Al/HTPB ( $\eta_r$ ) versus Al diameter ratio ( $\lambda$ ).

(Coarse fraction of Al, 0.75)

#### 4. ま と め

本研究では、Al粒子の二峰化によるAl/HTPBの粘度低減効果を求めるため、複数のAl粒子サンプルを用いてCP型粘度計による粘度測定実験を行った。実験結果より、Al/HTPBの粘度はAl粒子の二峰化により低下することが得られた。また、大小粒子の粒子径比を大きくすることで粘度低減効果は増大することが得られた。今後は、二峰化させたAl/HTPBを用いて実際の推進薬スラリを製造し、推進薬における粘度低減効果を取得する予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 藤里公司ほか: ADN系固体推進薬に関する研究, 高エネルギー物質研究会研究成果報告書, JAXA-RM-10-015 (2011), pp. 9-20.
- 2) C. Tagliabue, et al.: Burning behavior of AN/ADN propellants, Proc. of the 47<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT on 'Energetic Materials -Synthesis, Characterization, Processing, **36** (2016), pp. 1-15.
- 3) T. Cheng: Review of novel energetic polymers and binders -high energy propellant ingredients for the new space race, Designed Monomers and Polymers, **22**, 1 (2019), pp.54-65.
- 4) H. Abusaidi, et al.: Development of composite solid propellant based on nitro functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene, Propellants, Explos. Pyrotech., **42** (2017), pp.671-675.
- 5) R. J. Farris: Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data, Transactions of the society of rheology, **12**, 2 (1968), pp.281-301.
- 6) C. Chang, et al.: Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions, Journal of Rheology, **38** (1994), pp.85-98.
- 7) R. Arefinia, et al.: On the viscosity of composite suspensions of aluminum and ammonium perchlorate particles dispersed in hydroxyl terminated polybutadiene-New empirical model, J. Colloid Interface Sci., **299** (2006), pp.962-971.
- 8) C. Erisken, et al.: Modeling and rheology of HTPB based composite solid propellants, Polymer Composites, **19**, 4 (1998), pp.463-472
- 9) B. M. Bandgar, et al.: Mathematical Modeling of rheological properties of hydroxyl-terminated polybutadiene binder and dioctyl adipate plasticizer, J. Appl. Polym. Sci. **85** (2002), pp. 1002-1007.
- 10) U. Teipel, et al.: Rheology of nano-scale aluminum suspensions, Propellants, Explos. Pyrotech., **26** (2001), pp. 268-272.
- 11) Rm. Muthiah, et al. Rheology of HTPB propellant: Development of generalized correlation and evaluation of pot life, Propellants, Explos. Pyrotech., **21** (1996), pp. 186-192.