

低コストガスジェネレータ推進薬の研究

羽生宏人¹, 加藤勝美², 藤里公司³, 永山清一郎²
田中邦翁⁴, 小駒益弘⁴, 徳留真一郎¹ 堀恵一¹

Low cost gas generator solid propellant

Hiroto HABU¹, Katsumi KATOH², Koji FUJISATO³, Seiichiro NAGAYAMA²
Kunihito TANAKA⁴, Masuhiro KOGOMA⁴ Shinichiro TOKUDOME¹ and Keiichi HORI¹

Abstract

The cost reduction is currently important for the development of space launch systems. The solid motor side jet system is loaded the low temperature gas generator propellant (GGP) which includes a special purpose material. The combustion gas temperature of GGP should be controlled up to 1400 K because of the system requirement.

The objective of this research is to find the substitution of the composition for GGP to reduce the cost. That is why ammonium nitrate (AN) is selected as an oxidizer for GGP. The composition and combustion characteristics of AN based GGP for the launch vehicle side jet system were investigated. The burning rate was measured by the strand burner.

Key Words: Ammonium Nitrate, Solid propellant, thin layer coating

1. はじめに

イプシロンロケットは、我が国がこれまで積み上げてきた固体ロケット技術をさらに洗練させ、低コスト化を志向した新しいコンセプトの機体である。本研究はサブシステムとして重要な位置づけにある補助推進系を対象としており、充填推進薬の低コスト化に関して検討を行っている。はじめにこれまでの補助推進系に関して概説する。

M-V ロケットには第1段および第2段に機体のロール制御等を司る端面燃焼型の補助推進系が採用されていた。当該補助推進系は、噴射方向制御に金属製のバルブ(Hot Gas Valve: HGV)を使用していたため、主推進系用推進薬よりも燃焼ガス温度の低いガスジェネレータ固体推進薬(Gas Generator Propellant: GGP)を採用していた。GGPには、燃焼ガス温度や燃焼速度を抑制させる燃焼温度抑制剤(Coolant Material: C/M)が使用されている。C/Mは炭化水素系の物質であり、化学的には吸熱的に熱分解する。表1に示すように、M-V用に実用されていたGGP-3Aと呼ばれる推進薬にはC/Mは16%含まれていた。C/Mは現在

のところ輸入に頼るしかない。この物質についてはコストコントロールが難しいだけでなく、ひとたび輸入困難となれば推進薬製造困難な状況になる可能性がある。固体ロケットシステムの低コスト化要求そしてリスク管理の観点から代替材料の検討が望まれる。

表1 M-V用GGP-3Aの組成

Chemicals	Mass Ratio, %
AP	60
HTPB	24
Coolant Material	16

以上の観点から、汎用性と入手性に優れた材料の検討が必要となってきた。

硝酸アンモニウム(Ammonium Nitrate: AN)は、安価な酸化剤として古くから知られており、産業爆薬あるいは化学肥料としても広く用いられている。たとえばANFO(硝安油剤爆薬)、含水爆薬など比較的安価な火薬の原料として適用範囲は広い。用途が広いために大量生産されており、国内で確実に調達可能である。ANは、分子に塩素原子を含まないため、

1 宇宙航空研究開発機構 (Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))

2 福岡大学 (Fukuoka University)

3 東京大学 (The University of Tokyo)

4 上智大学 (Sophia University)

近年の環境保全を考えると有用だが、固体ロケットへ適用については燃焼性能が AP に劣っており、また吸湿性を有するなどの物性面から適用に難がある。そのため宇宙用途には実用されていない。ところが近年では結晶状態を安定化させた相安定化 AN(PSAN)や、これらの球状化技術などが進歩しており、AN の用途については見直されているところである。

2. 研究目的

本研究は次世代 GGP の組成検討である。C/M の代わりに AN を適用することにより、GGP の低コスト化を狙い、AN の低燃焼速度特性や低燃焼温度特性を利用することが狙いの一つである。本研究では、HTPB/AN/AP の 3 成分系固体推進薬の燃焼特性の把握に基づき、固体ロケット補助推進系への適用可能性について検討を行った。本報告では、前回報告に追加する形で、対象組成の幅を広げ、燃焼速度に関する詳細解析の結果を報告する。

3. 実験

3.1 組成の検討

GGP の組成を決める上で断熱火炎温度は一つの評定となる。実験的な組成検討に先立ち、化学平衡計算によって候補組成を抽出する作業を行った。推進薬に占めるバインダの割合は実用を考慮して 23～25%の 3 水準とし、残る酸化剤の総量は AN/AP の配合比をパラメタにして組成の組み合わせを整理した。各組成を表 1 にまとめた。OxMR は Oxidizer Mass Ratio の略であり、AN/AP の混合比を表す。本研究では OxMR の範囲を 0.1 から 2.0 とした。組成については、化学平衡計算に基づいて断熱火炎温度が約 1400K 以下でサンプルの試作可能な組み合わせを抽出した。

3.2 推進薬の原料

使用した材料は以下の通りである。

バインダ：実用の末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) /JSR 製 P-41 を使用した。

AN：一般試薬を乳鉢ですりつぶし、真空型のステンレスメッシュにて篩分けを行った。メッシュサイズは #40 であり、メッシュに残った粒径 350 μm 以上の粒子を適用した。大きい粒子を採用した理由は、産業的な観点である。AN は吸湿性があるため、保存上は比表面積を小さくすることによって影響を小さくすることができるし、一般的にも細粒よりは取り扱いが容易だからである。

AP：日本カーリット（株）製の粒径 100 μm のものを適用した。

表 1 推進薬組成

	OxMR				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Binder 23%	TP2301	TP2302	TP2303	TP2304	TP2305
Binder 24%	TP2401	TP2402	TP2403	TP2404	TP2405
Binder 25%	TP2501	TP2502	TP2503	TP2504	TP2505
	OxMR				
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Binder 23%	TP2306	TP2307	TP2308	TP2309	TP2310
Binder 24%	TP2406	TP2407	TP2408	TP2409	TP2410
Binder 25%	TP2506	TP2507	TP2508	TP2509	TP2510
	OxMR				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Binder 23%	TP2311	TP2312	TP2313	TP2314	TP2315
Binder 24%	TP2411	TP2412	TP2413	TP2414	TP2415
Binder 25%	TP2511	TP2512	TP2513	TP2514	TP2515
	OxMR				
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
Binder 23%	TP2316	TP2317	TP2318	TP2319	TP2320
Binder 24%	TP2416	TP2417	TP2418	TP2419	TP2420
Binder 25%	TP2516	TP2517	TP2518	TP2519	TP2520

3.3 燃焼速度測定

燃焼速度の測定は、ストランドバーナを用いて加圧窒素雰囲気にて行った。ブレイクワイヤ法により燃焼速度の計測を行い、同時に燃焼の様子をビデオカメラにて記録した。

4. 結果および考察

4.1 推進薬組成の抽出

図 2 は表 1 の各組成について化学平衡計算から得られた断熱火炎温度の値である。結果から、火炎温度が 1400K 以下となる組成が存在することがわかつ

た。推進薬の試作に際しては、紛体成分（この場合は AN と AP）とバインダの体積割合によって製造できない組成もあることから、研究の初手としてバインダ 23%組成で Tf が 1400K 以下となる組成を基準に 24%、25%組成を取り扱うこととした。表 1 から TP2315、TP2415、TP2515 を抽出し、これらの比較によってバインダの質量割合と燃焼速度の関係を調べることを狙った。一方、バインダの割合を固定して AN と AP の割合と燃焼速度の相関を調べるために、TP2508 および TP2511 を抽出した。いずれも断熱火炎温度は 1400K 以下である。これらサンプル群については表 2 のように 2 つのグループに分けた。Group A は AN/AP の混合割合を一定として、バインダの質量比をパラメタにしている。一方、Group B はバインダの質量比を一定にし、酸化剤の混合比をパラメタにした。

表 2 比較用組成グループ

Group A	TP2315	TP2415	TP2515
(Flame Temp. K)	(1399K)	(1349K)	(1312K)
Group B	TP2508	TP2511	TP2515
(Flame Temp. K)	(1387K)	(1345K)	(1312K)

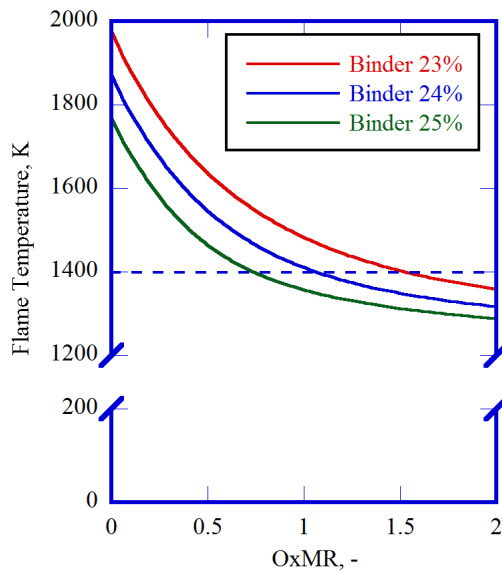


図 2 断熱火炎温度の計算結果

4.2 燃焼速度特性

燃焼速度の結果を図 3 および図 4 に示す。表 3 には 5MPa における燃焼速度をまとめた。

表 3 5MPa における燃焼速度

Gr. A	TP2315	TP2415	TP2515
	2.81	2.45	1.98
Gr. B	TP2508	TP2511	TP2515
	5.04	4.02	1.98

(mm/s)

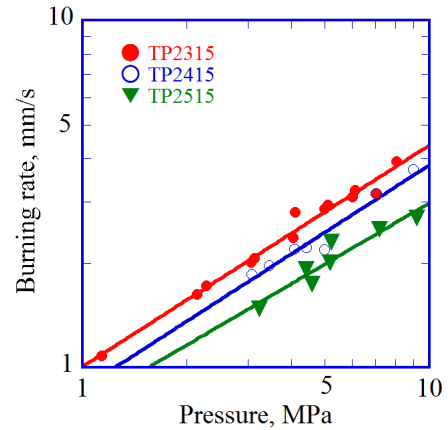


図 3 燃焼速度に及ぼすバインダ質量割合の影響

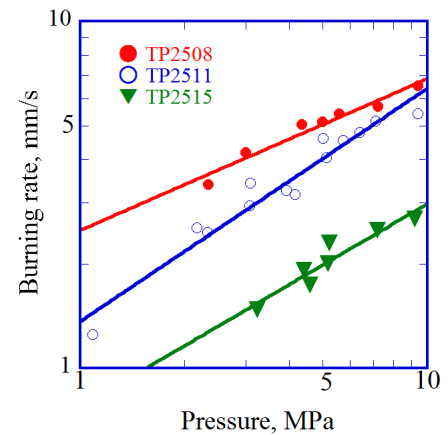


図 4 燃焼速度に及ぼす AN/AP 混合比の影響

図 3 に示される結果から、バインダの質量比が低下すると燃焼速度が増加する傾向にあることが示された。これは一般的にみられる傾向である。表 3 にまとめたように、5MPa における燃焼速度は、バインダの質量比が 23 mass% から 25 mass% の範囲で高々 40% 程度の差異である。圧力指数はおよそ 0.6 となっており、やや圧力感度が高い傾向である。一方、図 4 は酸化剤の混合比の差異が燃焼速度に及ぼす影響が強く表れた。表 3 から 5MPa の燃焼速度は 1.98 mm/s から 5.04 mm/s と変化の幅が広がっており、2.5 倍の開きがある。圧力指数は、AP の配合比が高くなるにつれて低下する傾向にあり、TP2515: 0.58 に対して、

TP2508 : 0.43 となった。

システム適用を考える上ではバインダの質量比は製造性を勘案した割合とし、AN/AP の混合比を主要パラメータとして燃焼速度の調整を行うことが適当と考える。

5. 共晶酸化剤粒子の試作（今後の検討）

HTPB/AP/AN 系推進薬の試作においては、それぞれの単体を用いてきた。しかし、特に AN については温度依存の相転移、強い吸湿性、潮解性といった推進薬には不利な特性は何ら対策ができていない。これらの課題を解決するための方策として、AN/AP 共晶化と表面のナノ被膜保護に関する技術検討を行っている。

図5は試作した AN/AP 粒子の顕微鏡写真である。これはスプレードライの手法を応用したもので、当該技術は一般に食品の調味料、医薬品の製造等で広く用いられている。次いでこの粒子に大気圧プラズマ法で極薄の表面処理を行うことで、上述したような AN 固有の特性を打ち消すことも可能と考えている。



図5 AP/AN 共晶粒子（顕微鏡写真）

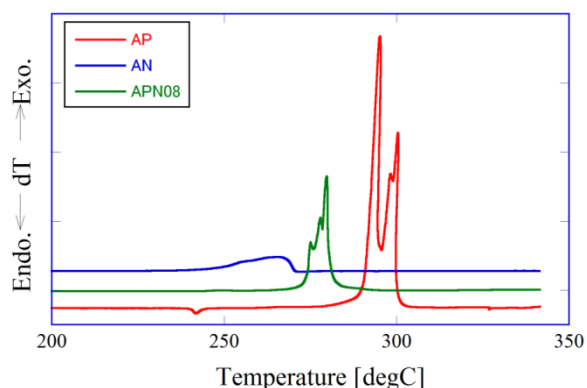


図6 AP/AN 共晶の熱分析結果

図6は AP/AN 共晶粒子と AP および AN 単体の DSC による熱分析結果である。スプレードライによ

る AP/AN 粒子は、単体それぞれの熱分解特性と異なる性質を有していることが結果から示された。結晶の一体化により示されるこのような熱分解特性は、当該粒子を酸化剤とする固体推進薬の燃焼特性に少なからず影響を及ぼすものと考えられるため、今後は共晶粒子の粒径制御の自在性獲得と合わせて燃焼速度特性を検討する計画である。

6. まとめ

将来固体ロケット向けに低コスト化 GGP の組成検討を実施した。主成分は HTPB/AP/AN である。現実的な配合比の範囲でシステム要求である 1400K 以下の断熱火炎温度を有する組成は事前の化学平衡計算で評価した。抽出したサンプル組成に対して燃焼速度測定を行った結果、バインダの質量比よりも酸化剤の混合比のほうが燃速に与える影響が大きいことが示された。AN については、今後 AP との共晶化と粒子形状の制御によって、より使いやすい酸化剤に改良していくことを検討している。

参考文献

- 1) P. Carvalheira, G.M.H.J.L. Gadiotb, W.P.C. de Klerkb, "Thermal decomposition of phase-stabilised ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) based propellants. The effect of iron(III) oxide burning-rate catalyst", *Thermochimica Acta*, Vol.269-270, No.20, P273-293, 1995
- 2) C. Oommen, S.R. Jain, "Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 67, Issue 3, P253-281, 1999
- 3) Makoto Kohga and Saeko Nishino, "Burning Characteristics of Ammonium Nitrate-based Composite Propellants Supplemented with Ammonium Dichromate", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 34, Issue 4, P340-346, 2009
- 4) T.B. Brill, P.J. Brush, D.G. Patil, "Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature", *Combustion and Flame*, Vol.92, Issues 1-2, P178-186, 1993