

# N<sub>2</sub>O 供給により燃焼制御が可能な 硝酸アンモニウム／過塩素酸アンモニウム系固体推進薬の調製

中迫 友康<sup>\*1</sup>, 東 英子<sup>\*2</sup>, 松永 浩貴<sup>\*2</sup>, 橘 武史<sup>\*3</sup>, 加藤 勝美<sup>\*2</sup>

## Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based solid propellant for combustion control by N<sub>2</sub>O supply

Tomoyasu NAKASAKO<sup>\*1</sup>, Eiko HIGASHI<sup>\*2</sup>, Hiroki MATSUNAGA<sup>\*2</sup>,  
Takeshi TACHIBANA<sup>\*3</sup>, Katsumi KATOH<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

In this study, in an attempt to prepare propellants capable of on/off control of combustion by oxidizing gas supply, we prepared incombustible propellants in a N<sub>2</sub> atmosphere composed of moisture-proof ammonium nitrate (AN) prepared by spray drying and ammonium perchlorate (AP) as oxidizers and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) as a fuel, and investigated their combustibility by N<sub>2</sub>O supply. The burning tests performed under a N<sub>2</sub> atmosphere for the propellants having different AN/AP mass ratios (AN/AP = 40/60, 50/50, and 60/40) with 23.5 wt% HTPB revealed that the AN/AP=50/50 and 60/40 samples did not ignite under pressures less than 0.5-0.7 MPa, whereas the AN/AP=40/60 sample burned under the entire tested pressure range (0.3-6.0 MPa). Moreover, it was confirmed that the AN/AP=50/50 and 60/40 samples stably burned under N<sub>2</sub>O supply at 0.3 MPa. However, when the N<sub>2</sub>O supply was stopped, their combustion was interrupted with a little time delay, suggesting that combustion of the prepared propellants can be controlled by regulating the N<sub>2</sub>O supply.

**Keywords:** Incombustible AN/AP-based propellant, control of combustion, N<sub>2</sub>O supply

---

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0008

\* 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

<sup>\*1</sup> 福岡大学大学院 工学研究科 化学システム専攻  
(Graduate school of Chemical Engineering, Fukuoka University)

<sup>\*2</sup> 福岡大学 工学部 化学システム工学科  
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

<sup>\*3</sup> 九州工業大学 機械知能工学研究系  
(Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology)

## 概 要

$N_2O$  供給により燃焼を ON/OFF 制御できる非自律燃焼性(非自燃性)固体推進薬の調製を試み、その燃焼性を調査した。本研究では、スプレードライにより防湿処理を施した硝酸アンモニウム(AN)と過塩素酸アンモニウム(AP)を酸化剤とし、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)をバインダとした固体推進薬を調製した。HTPB を 23.5 wt%とし、酸化剤中の AN/AP 比を 40/60, 50/50, 60/40 とした推進薬について  $N_2$  雰囲気 0.3~6.0 MPa で燃焼試験を行ったところ、AN/AP=40/60 はすべての圧力範囲で燃焼が完結したが、50/50 および 60/40 では 0.5~0.7 MPa 以下で着火しなかった。これら 2 種類の推進薬は、 $N_2O$  供給下、0.3 MPa での燃焼試験では燃焼が持続し、 $N_2O$  供給を止めると燃焼が停止したため、本実験で調製した AN/AP 系推進薬は  $N_2O$  供給により燃焼を ON/OFF 制御できる可能性が示唆された。

## 1. はじめに

人工衛星や宇宙探査機の姿勢や軌道を制御する推進機には、低コスト化、小型軽量化等が求められており、これらの要求を実現しやすい固体推進機に関する研究が進められている[1]。しかしながら、一般的な固体推進機は燃焼を持続する自律燃焼性(自燃性)を有するため、一度点火すると燃焼停止や再点火等の制御が困難である。既往の研究[2,3]では、非自燃性固体推進薬を用い、酸化剤を外部から供給することで燃焼の制御を可能とした推進機を提案した。この研究では、推進薬として、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)を用いた AP/HTPB 系推進薬を使用し、バインダの配合比を増やすことで自燃性を抑え、外部より  $N_2O$ (亜酸化窒素)を供給することで燃焼が継続する機構を採用している。しかしながら、本推進薬は、燃料(バインダ)過多の状態であるため比推力が低下するなどの問題がある。

一方、近年、推進薬の環境性およびコストの観点から、推進薬中の酸化剤(AP)の一部を硝酸アンモニウム(AN)に代替した AN/AP/HTPB 系推進薬に関する研究が実施されている。著者らの既往の研究[4-6]では、吸湿性が高く凝集や固化を起こしやすいなどの AN の取り扱い上の問題点を改善する目的で AN にポリマー(例えば、カルボキシメチルセルロースアンモニウム(CMCA))をスプレードライにより混合した低吸湿性 AN を調製し、推進薬の酸化剤としての利用を検討している。低吸湿性 AN を含む推進薬は、市販の AN の場合よりも燃焼速度が低下する傾向があるため、酸化剤の配合比を減らすことなく、 $N_2O$  供給によって燃焼制御が可能な非自燃性推進薬を調製できる可能性がある。

本研究では、 $N_2O$  供給により燃焼を ON/OFF 制御できる推進薬を調製することを目的として、低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬を調製し、調製した推進薬について、 $N_2$  雰囲気下で非自燃性となる配合比を見出し、外部から  $N_2O$  を供給することで燃焼可能か検討した。



## 2. 実験

### 2.1 推進薬の調製

既往の研究[4-6]に従いスプレードライにより低吸湿性硝酸アンモニウム(AN)を調製した。市販の AN(和光純薬工業製)および CMCA(和光純薬工業製)を用いて、重量比 AN/CMCA/H<sub>2</sub>O=100/3/412 の水溶液を調製し、スプレードライヤ(中部熱工業製)により溶液を噴霧乾燥させ、AN 粒子(粒径:100~200 μm)を得た。得られた AN と AP(カーリットホールディングス提供, 粒径:200μm)を所定の比(AN/AP=40/60, 50/50, 60/40)で混合し、酸化剤として用いた。バインダには末端水酸基ポリブタジエン(HTPB, カーリットホールディングス提供), 可塑剤にはアジピン酸ジオクチル(DOA, ジェイプラス製), 硬化剤にイソホロンジイソシアネート(IPDI, 東京化成工業製)を使用した。今回、バインダの量は推進薬の調製が可能な範囲で最も量の少ない 23.5 wt%とした。Table 1 に示す重量比で AN/AP, DOA および HTPB を混合し、60°C にて捏和後、IPDI を添加した。成型後、真空デシケータ内で脱泡し、60°C 恒温槽内で 4 日間静置して硬化させた。調製した推進薬(7×7×90mm)表面にレスト剤(信越シリコーン一液型 RTV ゴム, 信越化学工業製)を塗布し、燃焼試験に用いた。

Table 1 調製した AN/AP 系推進薬の組成

Sample name	Mass ratio [wt%]				
	AN	AP	HTPB	DOA	IPDI
AN/AP=40/60	30.6	45.9	23.5	3.52	2.34
AN/AP=50/50	38.2	38.2	23.5	3.52	2.34
AN/AP=60/40	45.9	30.6	23.5	3.52	2.34

### 2.2 燃焼試験

#### 2.2.1 自燃性の有無の調査

2.1 で調製した AN/AP 系推進薬の燃焼試験を Fig. 1(a)に示すチムニ型ストランド燃焼試験装置を用いて実施した。装置内のサンプルスタンド(Fig. 1(b))上に試料を設置し、N<sub>2</sub>を流通させ雰囲気圧力を 0.3~6.0 MPa に調整した。試料上面に配したコイル状のニクロム線に通電して着火させ、燃焼中断および不着火の試料について、非自燃性と判断した。燃焼が完了した試料については自燃性を有すると判断し、ブレイクワイヤ法[7]にて燃焼速度を測定した。得られた燃焼速度および雰囲気圧力の関係から Vieille の式(1 式) [8]を用いて圧力指数  $n$  を算出した。なお、1 式における  $r$  および  $P$  は、それぞれ燃焼速度および雰囲気圧力である。

$$r = aP^n \quad (1)$$

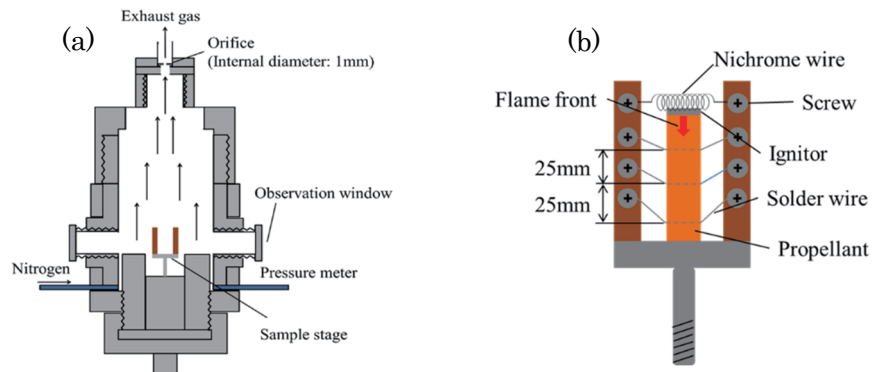


Fig.1 チムニ型ストランド燃焼試験装置 (a)全体および(b)サンプルスタンド

### 2.2.2 N<sub>2</sub>O 供給下での燃焼試験

2.2.1 で非自燃性を示した推進薬を使用して、既往の研究[3]に従い、Fig. 2(a)に示すストランド燃焼試験装置を用いて N<sub>2</sub>O 供給下での燃焼試験を実施した。装置内(Fig. 2(b))に試料を設置し N<sub>2</sub> を流通させ、雰囲気圧力約 0.15 MPa で着火し、着火と同時に N<sub>2</sub>O を試料下部から供給し雰囲気圧力が 0.3 MPa になるように調整した。燃焼の様子はデジタルカメラを用いて撮影し、N<sub>2</sub>O 供給下および非供給下における燃焼挙動を観察した。燃焼速度は映像を元に算出した。

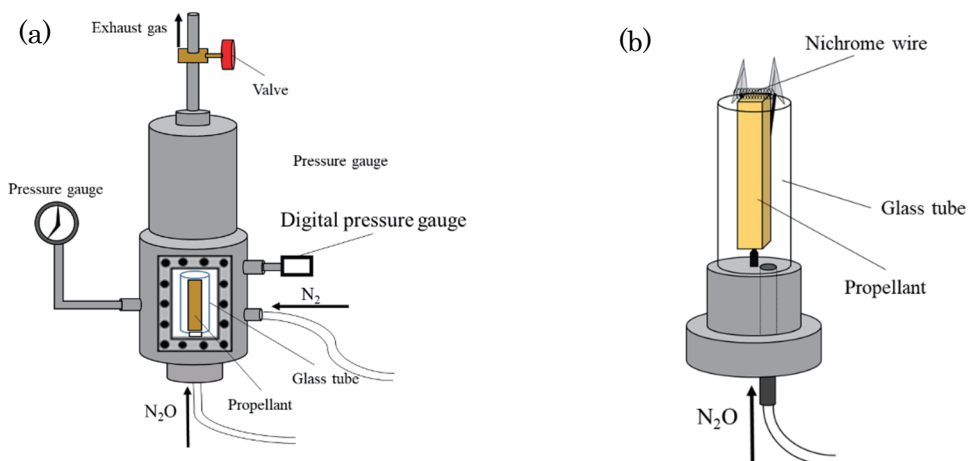


Fig.2 N<sub>2</sub>O 供給実験用ストランド燃焼試験装置 (a) 全体および(b)サンプルスタンド

## 3. 結果と考察

### 3.1 自燃性の有無

N<sub>2</sub> 雰囲気圧力 0.3~6.0 MPa 下で各推進薬を燃焼させ、燃焼の可否(着火、不着火、中断燃焼)を観察した。不着火、中断燃焼した試料については同じ条件で燃焼試験を 2 回実施した。また、燃焼が完結した試料については燃焼速度を測定し(N=1)、これらの結果を Table 2 にま

とめた。Fig.3 は、燃焼速度と雰囲気圧力の関係であり、Vieille の式(1 式)から算出した圧力指数を図中に併記している。Table 2 より、AN/AP=40/60 では全圧力範囲で燃焼が完結したが、AN/AP=50/50 で 0.5 MPa 以下、60/40 で 0.7 MPa 以下でそれぞれ不着火となり、AN の割合が高くなるにつれて不着火となる圧力が上がる傾向が見られた。いずれの試料についても着火した場合の最低の燃焼速度が 0.6~0.7 mm/s であることから、その付近に着火/不着火の燃焼速度の閾値が存在すると考えられる。また、AP の割合が高いと燃焼速度は高くなる傾向がみられる一方で、圧力指数に関しては、本研究で実施した限りでは、AN/AP 比によらず概ね 0.3 前後となった。

N<sub>2</sub> 雰囲気中での燃焼試験の結果より AN/AP=50/50 および 60/40 が低圧領域で非自燃性を示したため、次節において、これらの推進薬を N<sub>2</sub>O 供給下での燃焼試験に供することとした。

Table 2 各雰囲気圧力での燃焼の可否および燃焼速度

Pressure [MPa]	Burning rate [mm/s]		
	40/60 <sup>*1</sup>	50/50	60/40
0.3	0.60	× <sup>*2</sup>	×
0.5	0.61	×	×
0.7	0.81	0.70	×
1.0	—	—	0.65
2.0	0.9	1.00	0.80
3.0	1.15	1.10	1.00
4.0	1.26	1.32	1.12
6.0	1.52	1.30	1.20

\*1: AN/AP 比, \*2: ×...不着火

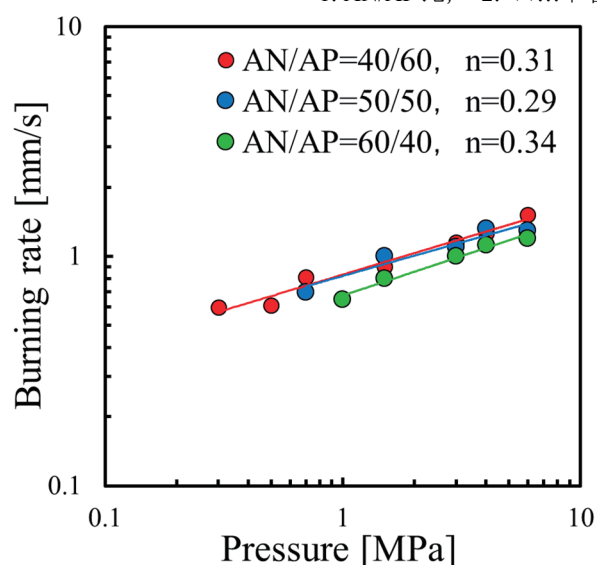


Fig.3 各推進薬の燃焼速度と雰囲気圧力の関係

### 3.2 N<sub>2</sub>O 供給下での燃焼試験

3.1 において低圧雰囲気(0.5 MPa 以下)で自燃性を示さなかった推進薬 AN/AP=50/50 および 60/40 を用いて N<sub>2</sub>O 供給下, 0.3 MPa で燃焼試験を行った. いずれの推進薬についても着火と同時に N<sub>2</sub>O を供給すると燃焼が持続した. このときの燃焼速度を画像解析により算出すると AN/AP=50/50 の場合が 3.67 mm/s, AN/AP=60/40 の場合が 3.07 mm/s となり, AP の割合が高い方が燃焼速度は高いことがわかった. また, Fig. 4(a)~(d)に示すように, 燃焼の途中で N<sub>2</sub>O の供給を止めると, 供給停止から約 20 秒後に燃焼は中断した. 装置内に滞留した N<sub>2</sub>O の影響により燃焼中断に至るまでの遅れが生じたものと考えられる. 以上より, 本研究で調製した AN/AP 系推進薬について N<sub>2</sub>O 供給/停止により燃焼の ON/OFF を制御できる可能性が示唆された.

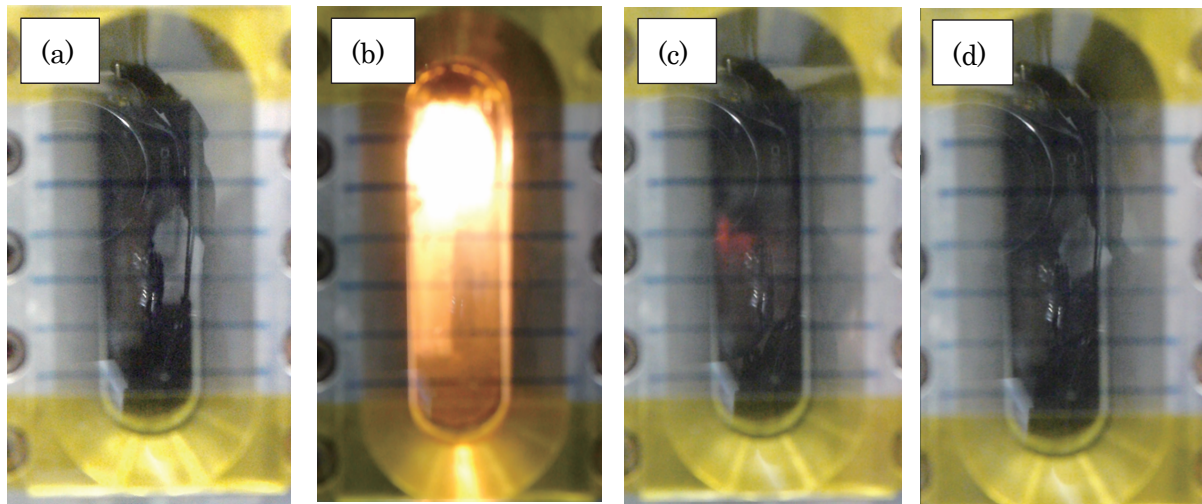


Fig. 4 N<sub>2</sub>O 供給下での燃焼試験の様子 (a)N<sub>2</sub>O 供給前, (b)N<sub>2</sub>O 供給時, (c)N<sub>2</sub>O 供給停止, (d)供給停止から約 20 秒後(試料: AN/AP=50/50)

## 4. まとめ

本研究では, 低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬を調製し, N<sub>2</sub> 雰囲気下で非自燃性となる配合比を見出し, 外部から N<sub>2</sub>O を供給することで燃焼の ON/OFF 制御が可能か検討した. その結果, 以下の知見が得られた.

- 酸化剤中の AN/AP 比を 40/60, 50/50, 60/40 とした推進薬の N<sub>2</sub> 雰囲気圧力下での燃焼試験の結果, AN/AP=50/50 では 0.5 MPa 以下, 60/40 では 0.7 MPa 以下で着火しなかった.
- これらの推進薬について N<sub>2</sub>O 供給下 0.3 MPa で燃焼試験を行うと, N<sub>2</sub>O 供給中燃焼が持続した一方, 供給を停止すると 20 秒後に燃焼が中断した. 本研究で調製した低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬は, N<sub>2</sub>O 供給により燃焼の ON/OFF を制御できる可能性が示唆された.

## 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人火薬工業技術奨励会の助成を受けて実施した。

## 参考文献

- [1] 羽生宏人, 加藤勝美, 藤里公司, 永山清一郎, 田中邦翁, 小駒益弘, 徳留真一郎, 堀恵一, 低コストガスジェネレータ推進薬の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-12-005 (2013), pp.41-42.
- [2] 石橋拓也, 高木匠太, 下田真之, 各務聡, 橘武史, 非自燃性固体推進薬を用いたハイブリット推進機の提案, 平成25年度宇宙輸送シンポジウム:講演収録, STCP-2013-045 (2014).
- [3] 田川武尊, 入川良, 各務聡, 橘武史, N<sub>2</sub>O で制御する固体推進機, 平成28年火薬学会秋季研究発表会 (2016).
- [4] S. Nagayama, K. Katoh, E. Higashi, M. Hayashi, K. Kumagae, H. Habu, Y. Wada, K. Nakano, M. Arai, Moisture proofing of spray dried particles comprising ammonium nitrate/potassium nitrate/polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40 (2015), pp.19-25.
- [5] S. Nagayama, K. Katoh, E. Higashi, K. Nakano, H. Habu, Effect of polymer addition amount and type on thermal decomposition behavior of spray-dried particles comprising ammonium nitrate, potassium nitrate, and polymer, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 118 (2014), pp.1221-1227.
- [6] 古荘貴章, 松永浩貴, 東英子, 渡部裕平, 久保田一浩, 加藤勝美, 硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム系スプレードライ粒子を用いた固体推進薬の調製および燃焼性, JAXA- RR-16-006 (2016), pp.75-80.
- [7] Y. Wada, K. Hori, M. Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, Sci. Technol. Energ. Mater., 71 (2010), pp.72-83.
- [8] 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック(2005), pp.128-129.