

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

古荘 貴章^{*1}, 松永 浩貴^{*2}, 東 英子^{*2}, 渡部 裕平^{*3}, 久保田 一浩^{*3}, 加藤 勝美^{*2}

Preparation and combustion characteristics of a solid propellant comprising spray-dried ammonium nitrate/ammonium perchlorate mixture

Takaaki Furusho^{*1}, Hiroki Matsunaga^{*2}, Eiko Higashi^{*2}, Yuhei Watanabe^{*3}, Kazuhiro Kubota^{*3},
Katsumi Katoh^{*2}

ABSTRACT

In this study, we prepared solid propellants of spray dried particles (diameter: approx. 34 μm) with mixed ammonium nitrate (AN), ammonium perchlorate (AP), and polymer. And we evaluated the viscosity of the mixtures of the spray dried particles and the binder (Hydroxyl-terminated polybutadiene) as an index of miscibility and the combustion characteristics of the prepared propellants. The spray dried particles of a water-soluble polymer easily mixed with HTPB, and the viscosity of the resulting mixture was low. This phenomenon was possibly related to the smooth surface of the particles, as observed by SEM. The results of the combustion test conducted under 3 MPa of pressurized condition show that the combustion of the prepared propellants with the AN mass ratio ≤ 20 wt.% (in AN/AP) was successfully completed without any misfiring. In addition, the pressure dependency of the burning rate was lower than that of the propellant prepared from commercial AN and AP.

Keywords: Ammonium nitrate, Potassium nitrate, Spray dry, Solid propellants, Combustion

概 要

本研究では、硝酸アンモニウム(AN)、過塩素酸アンモニウム(AP)およびポリマーが混合した粒子(粒径約 34 μm)をスプレードライにより造粒し、同粒子を酸化剤とする推進薬を調製した。また、推進薬調製時のスプレードライ粒子とバインダ(末端水酸基ポリブタジエン)との混合性および調製した推進薬の着火性について検討した。その結果、ポリマーに水溶性ポリマーを用いて調製したスプレードライ粒子は粒子表面が平滑であり、また、バインダと混合した際の粘度が低く混合性が高い傾向が見られた。また、酸化剤(AN/AP)中の AN 比を $\leq 20\text{wt.}\%$ とした推進薬は、燃焼中断することなく燃焼が持続し、また、市販の AN および AP を酸化剤とする推進薬と比較して圧力指数が低下することが明らかになった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0011

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

^{*1} 福岡大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Fukuoka University)

^{*2} 福岡大学工学部 (Faculty of Engineering, Fukuoka University)

^{*3} カーリットホールディングス株式会社 (Carlit Holdings Co., Ltd)

1. はじめに

固体ロケット推進薬は、酸化剤である過塩素酸アンモニウム(AP)と燃料兼結合剤(バインダ)である末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の混合物から成る¹⁾。一方、AP系推進薬は燃焼時に塩化水素などの有害ガスを生成することから環境への悪影響が懸念されており、環境負荷の低減を目的として、APに代わる酸化剤として硝酸アンモニウム(AN)の利用が検討されている¹⁾⁻⁶⁾。

ANは国内で安価に調達可能な物質であり、また、構造式中にハロゲンを含まないことから燃焼ガスがクリーンになることが期待されているが、ANは吸湿性が高く凝集や固化を容易に起こすなど、工業利用に向けて解決すべき課題がある。また、ANは助焼性が低いことからAPの代替としての利用は難しいとされている²⁾。

ANの問題である吸湿性の改善を目的として、永山ら⁷⁾は、AN水溶液に水分散性あるいは水溶性ポリマーを添加してスプレードライ処理を行いANとポリマーが混在した粒子を調製した。調製した粒子はポリマーの作用によりANの吸湿を低減できることが明らかされた。この技術を応用して、AN、APおよびポリマーの三成分系におけるスプレードライを実施し、調製した粒子の種々の熱物性評価を実施した⁸⁾。AN/AP/ポリマー粒子を推進薬の酸化剤として使用することができれば、ANの吸湿性に関する問題を解決し、ANの助焼性の低さをAPにより補い、さらにはAP単独時と比べて有害ガスの排出等に関する環境負荷の低減が見込まれる。

本研究では、AN/AP/ポリマー粒子の推進薬組成物としての利用を目的として、AN/AP/ポリマー粒子をスプレードライ処理により造粒し、これを酸化剤とする推進薬を調製した。また、推進薬調製時のAN/AP/ポリマー粒子とHTPBとの混合性および推進薬燃焼時の着火性について検討した。

2. 実験

2.1 スプレードライ粒子調製

AN, AP(共に和光純薬工業製), ポリマーとして水分散性および水溶性ポリマーを用いて、AN/AP/ポリマー/水(重量比 60/40/3/412) 溶液を調製し、スプレードライヤ(中部熱工業社製)により溶液を噴霧乾燥させた。以後、水分散性ポリマーを含むスプレードライ粒子をSDA、水溶性ポリマーを含む粒子をSDBと表記する。スプレードライの条件は、装置内部温度 90℃, 噴霧ディスク回転数 18,000 rpm とした。造粒後、SDA および SDB の表面を走査型電子顕微鏡(SEM, JSM- 6060, JOEL 製)により観察した。

また、比較試料として粒径調整した市販のAN(粒径 212 μm 以上)およびAP(粒径 200 μm , カーリットホールディングス提供)を乳鉢にて混合した粒子(PB)を調製した。

2.2 推進薬調製

2.1 で調製した SDA および SDB をそのまま使用する，あるいは AP(粒径 200 μm)を追添加し AN/AP 比を 60/40，40/60，20/80 に調整した。比較試料の PB についても同じ比率に調製した。酸化剤(SDA，SDB，PB の内，何れか 1 種類)，バインダ(カーリットホールディングス提供 末端水酸基ポリブタジエン，HTPB)，可塑剤(カーリットホールディングス提供 アジピン酸ジオクチル，DOA)，硬化剤(東京化成工業製 イソホロンジイソシアネート，IPDI)をそれぞれ 70.8/23.6/3.54/1.98 の重量比で混合し，脱泡および硬化させて，Table1 に示す推進薬を調製した。SDA-60/40 および SDB-60/40 については，推進薬を調製する際，硬化剤添加前の酸化剤/HTPB/DOA 混合物の粘度を動的粘弾性装置(Rheosol-G2000，UBM 製)により測定し，酸化剤と HTPB の混合性を評価した。

Table1 調製した推進薬の組成

Propellants	Mass ratio [-]		
	AN	AP	HTPB
SDA-60/40	60	40	33
SDA-40/60	40	60	33
SDA-20/80	20	80	33
SDB-60/40	60	40	33
SDB-40/60	40	60	33
SDB-20/80	20	80	33
PB-60/40	60	40	33
PB-40/60	40	60	33
PB-20/80	20	80	33

2.3 燃焼試験

調製した推進薬を 6×6×90 mm(約 4 g)サイズに切り燃焼試験に供した。燃焼試験は，チムニ型ストランド燃焼装置を用いて実施した。各試料に対して，窒素雰囲気，圧力 3MPa の条件下で燃焼試験を 3 回実施し，燃焼中断および不着火がなく燃焼が完結した回数から着火性を評価した。また，高い着火性を示した推進薬に対し，雰囲気圧力 1.5~6MPa で燃焼試験を実施し，ブレイクワイヤ法⁹⁾により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¹⁰⁾(1 式)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。

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

3. 結果と考察

3.1 スプレードライ粒子の表面状態

2.1 で調製した SDA および SDB の SEM 画像を Fig.1 に示す。SDA には多くの凹凸が観察

されたが SDB には凹凸が見られず平滑な表面状態であった。表面状態に差が生じた原因は、ポリマーの物性の違いによるものと考えられる。即ち、SDA に含まれるポリマーは水分散性のポリマーであるため、スプレードライに供する液はエマルジョンである。このため、スプレードライ中にポリマーが粒子として AN/AP に付着して、粒子表面に凹凸が生じた可能性がある。一方、SDB に関しては、含まれるポリマーが水溶性であるため、AN/AP/ポリマーが全て溶解した水溶液に対してスプレードライを実施している。このため、スプレードライ後の粒子中においても各成分が均一に混合し平滑な表面状態を与えている可能性がある。

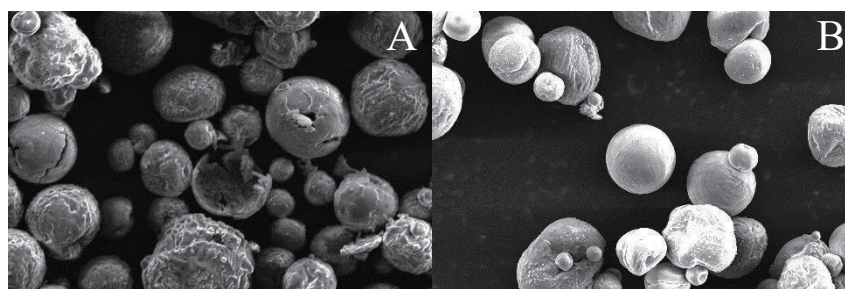


Fig.1 スプレードライ粒子の SEM 画像(A: SDA, B: SDB)

3.2 酸化剤と HTPB の混合性

推進薬調製時のスプレードライ粒子とバインダ(HTPB)との混合性を検討するため、酸化剤(SDA, SDB の内、何れか 1 種類)/HTPB/DOA 混合物の粘度を動的粘弾性装置により測定した。

Figure 2 に同混合物の動的粘弾性測定結果を示した。図より、SDB は一見して SDA よりも粘度が低いことが分かる。捏和時の所感からも SDB は SDA と比べて混ぜやすく、容易に捏和することができた。SDB の粘度が低くなった要因として、Fig.1 に示したように、SDB 粒子は平滑な表面状態を有するため、HTPB と混合する際、HTPB の分子間に粒子が入り込みやすくなり、粘度が低下した可能性がある。

実際の推進薬は、捏和した推進薬を型に流し込み成型される。推進薬硬化前の粘度が低い場合、この成型作業が容易となるため、SDB 系推進薬は調製の容易さの観点から利点を有すると考えられる。

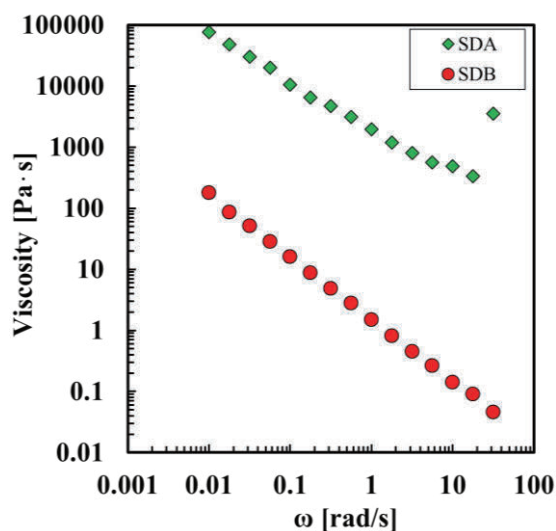


Fig.2 動的粘弾性測定結果

一方、粘度が高かった SDA は、本研究で実施した限りにおいては、推進薬調製時の脱泡が上手くできず推進薬中に気泡が入る等して推進薬調製自体が困難であった。このため、以降の燃焼試験は実施していない。

3.3 燃焼試験

Table1 に示した推進薬のうち、SDB 系および PB 系推進薬に対して雰囲気圧力 3 MPa 下において燃焼試験を実施した。その結果、Table 2 に示すように、SDB 系および PB 系推進薬は共に、AN を多く含む場合、3 回の実験で燃焼が完結した回数は 1 回以下であり、その他は全て着火しないあるいは燃焼が中断する結果であった。一方で、市販 AP を追添加して酸化剤中の AN 比を 20wt.%以下にすると、3 回の実験中全ての推進薬で燃焼が完結し、着火性が向上することが確認された。

着火性が良好であった SDB-20/80 および PB-20/80 に対して、1.5~6MPa の範囲で雰囲気圧力を変えて燃焼試験を実施し、燃焼速度の圧力依存性について検討した。圧力と燃焼速度の関係を Fig.3 に示した。この図から、SDB 系推進薬の燃焼速度は、PB 系と比較して総じて低いが、特に高圧側の燃焼速度が抑制されており、その結果 SDB の圧力指数($n=0.18$)は、PB-20/80($n=0.43$)と比較して、約半分に低下している。圧力指数が低い推進薬は、燃焼制御が容易であり実際のロケットへの適用を考えた場合に優位性がある。本研究において、SDB 系推進薬の圧力指数が低下した要因については現状把握できていないが、SDB と PB の違いとして、含まれる酸化剤の粒子形状、粒子径(SDB: 30 μm , PB: 200 μm)およびポリマーの有無が主なものとして考えられることから、今後、これらの観点から要因を検討することを計画している。

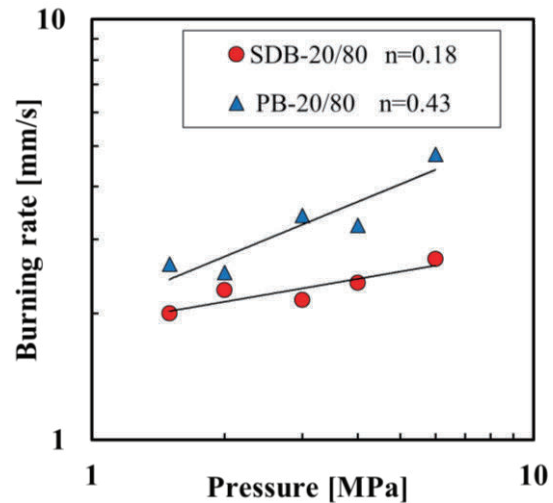


Fig.3 燃焼速度と圧力指数

Table 2 調製した推進薬の着火性および燃焼性

Propellants	Ratio of combustion	Combustion rate
	completion [-]	[mm/s]
SDB-60/40	0/3	—
SDB-40/60	0/3	—
SDB-20/80	3/3	2.14
PB-60/40	1/3	0.98
PB-40/60	3/3	1.66
PB-20/80	3/3	3.42

4. まとめ

本研究では、AN、AP およびポリマーをスプレードライ処理した AN/AP/ポリマー混合粒子を酸化剤とした推進薬を調製し、推進薬調製時の粒子と HTPB との混合性および推進薬燃焼時の着火性について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・ 水溶性ポリマーを含むスプレードライ粒子(SDB)と HTPB の混合物の粘度は低く、容易に捏和して推進薬を調製することができた。一方、水分散性ポリマーを含むスプレードライ粒子(SDA)の場合、粘度が高く推進薬調製自体が困難であった。
- ・ SDB 系推進薬および市販の AN および AP を酸化剤とする PB 系推進薬ともに AN を多く含む系では着火性が低くなる傾向が見られたが、酸化剤(AN/AP)中の AN 比を 20wt.% 以下にすることで燃焼中断および不着火することなく燃焼が完結した。
- ・ SDB 系推進薬は PB 系推進薬と比較して圧力指数が低下しており、スプレードライ粒子を用いることの優位性が確認できた。

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, pp.41-42 (2013)
- 2) 羽生宏人, 固体ロケット推進薬の方向性, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-10-015, pp.1-7 (2011)
- 3) 和田祐典, 和田有司, 羽生宏人, 微粒相安定化硝酸アンモニウムの試製と燃焼性に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-10-015, pp.35-45 (2011)
- 4) 荒川洋一, 甲賀誠, 都筑寛達, 萩原豊, 硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性, 火薬学会誌, Vol.58, No.2, pp.76-82 (1997)
- 5) 寺田秀一, 甲賀誠, 萩原豊, 高分子でコーティングされた AN を用いた AN 系コンポジット推進薬の燃焼特性, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.64, No.1, pp.9-15 (2003)
- 6) 吉田冴子, 甲賀誠, 微粒 AP と粗粒 AP を用いた AN/AP 系推進薬の燃焼特性, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.67, No.4, pp.117-123 (2006)
- 7) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Masahiko Hayashi, Kosuke Kumagae, Hiroto Habu, Yuji Wada, Katsuyuki Nakano, Mitsuru Arai, Moisture Proofing of Spray Dried Particles Comprising Ammonium Nitrate/Potassium Nitrate/Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.40, Issue 4, pp.544-550 (2015)
- 8) 永山清一郎, 加藤勝美, 田中公基, 東英子, 中野勝之, 羽生宏人, スプレードライ法により調製した AN/AP 粒子の表面状態および熱的挙動の観察, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005, pp.19-25 (2015)
- 9) Yusuke Wada, Keiichi Hori, Mitsuru Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate and basic copper nitrate, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.71, No.4, pp.83-87 (2010)
- 10) 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, pp.128-129 (2005)