

固体ロケット推進薬研究の方向性

羽生 宏人¹

Future Prospects of the Research on Solid Rocket Propellants

Hiroto Habu

Abstract

Chemical species in the solid rocket exhaust gases are mainly H₂, H₂O, N₂, CO, CO₂, and HCl. It is known that the quantity of HCl from a rocket motor reaches approximately 20% of the propellant weight. Since HCl has been focused as one of the environmental burden material, suppression of HCl is the important task for the recent study. High energy materials (HEM) have been widely studied for the substitute of oxidizers and additives for pyrotechnics. HEM is the halogen-free materials and the chemical potential of them are superior to conventional charge for pyrotechnics. The materials for the solid propellant might be replaced to HEM to improve the characteristics of exhaust gases and the performance of the solid rocket motors.

Keywords: High energy materials, Solid rocket propellant, Ammoniumdinitramide

概 要

予てから固体ロケットモータ排出ガスの低環境負荷技術の実現が望まれている。高エネルギー物質研究会は、固体ロケットモータの次世代化を高エネルギー物質（HEM）の適用によって実現させるための研究活動を進めている。HEMはハロゲン元素を含まず、化学ポテンシャルの高い物質の総称であり、火薬類の分野においては実用化に向けた研究が活発である。本研究では、固体推進薬への適用を視野に実用化をテーマに研究を進めている。

1. はじめに

わが国における固体ロケット推進薬の研究は、1955年のペンシルロケット水平発射実験に端を発する。当時はダブルベース推進薬（ニトロセルロース系）を使用していたが、その後のロケット研究の進捗に応じて大型化を志向し、コンポジット固体推進薬へ移行した。現在、汎用となっているAP系コンポジット固体推進薬は、酸化剤（熱分解により酸素あるいは酸化性ガスを発生する無機化合物結晶）と金属燃料（主としてアルミニウム（Al）微粒子）およびこれらを成型するためのバインダ（燃料兼結合剤、一般にゴム材料）で構成される。わが国の化学合成技術の進歩にともなって、バインダとなる高分子ゴム成分が進化し、現在は末端水酸基ポリブタジエンが汎用されている。この3成分系（酸化剤／Al／ブタジエンゴム）は今ではほぼ世界標準となっているが、わが国の組成・配合比はM-V用に開発されたBP-204JおよびBP-205Jは燃焼性能で世界屈指の水準にある。現在は、わが国のH-IIAの固体補助ブースタをはじめ、米国スペース

1 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science

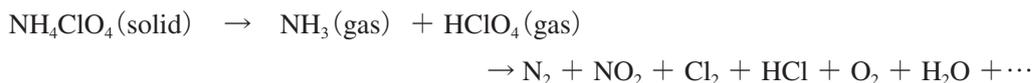
シャトルの補助ブースタ、欧州のアリアンロケットなどでも広く実用されており、信頼性の高い宇宙推進の基盤技術として定着している。

固体推進薬に用いられる酸化剤の AP は、今なお実用の世界でその座を奪われることなく利用されている。しかし、塩素原子を含んでいるという環境に対して本質的な問題を抱えたままであり、環境負荷低減に向けては、酸化剤に適する高エネルギー物質に置き換えるなどの方法によって次世代化を促す努力が必要である。低コスト化要求の強い昨今の事情を踏まえると、AN の実用化も考慮すべきである。AN 自体は古くから酸化剤の適用が期待されているが、主推進系の酸化剤としては性能面で不十分であるため、積極的な検討は進んでいない。わが国の固体ロケットには補助推進系も固体ロケットモータを使用しており、主推進系に比べて低温の燃焼ガスを発生させる要求がある。このサブシステムへの AN の適用については検討の余地がある。

2. 固体推進薬燃焼ガスの環境負荷低減

固体ロケットモータのノズルからの排出されるガスの主要化学種は、 H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 HCl であり、中でも HCl は代表的な強酸性化合物として知られている。

AP は次に示される熱分解反応によって、 HCl をはじめとする塩素系化合物を発生する。



HCl は水に対する溶解度が高く、燃焼で同時に生成するアルミナが核となった微小水滴に大部分が吸収されて拡散する。一般に、AP 系固体推進薬の HCl の排出量は燃焼した推進薬重量の 20 % に達する。固体推進薬の分野では古くから HCl の排出による環境汚染が懸念されており、実害の調査および対策に関する研究が今も続けられている。わが国には、種子島、内之浦および能代に固体ロケットを扱う施設が設置されているが、いずれも試験等で燃焼ガスの拡散の影響を常に考慮しておく必要があり、環境負荷低減は環境技術先進国であるわが国の固体ロケット技術としては解決していかなければならない課題である。

宇宙科学研究所で 2005 年度以来実施してきた固体ロケット燃焼ガスの無害化研究は、短期的な解決策と中長期的な技術開発の 2 水準で実施している。前者は固体推進薬の組成改良による塩素原子の固定化手法に関するものであり、排出ガスに含まれる塩化水素を低減することが目的である。後者は AP に替わる非ハロゲン系高エネルギー酸化剤の適用研究であり、高性能化とともにハロゲン化合物の排除が目的である。

塩素原子の化学的固定化手法は、金属燃料のアルミニウムに替わり、アルミニウム・マグネシウム合金（マグナリウム： $MgAl$ ）を適用する手法である。これはいわゆる中和型手法の一種であり、 Mg 成分による塩素の固定化を狙った技術研究である。 $MgAl$ 適用型の固体推進薬研究は、現用金属燃料のアルミニウム（ Al ）に替え、高燃焼効率の合金であるマグナリウム（ Mg/Al ； Al とマグネシウムの合金）を用いた固体推進薬の研究を行ってきた。一般に、合金は構成する金属の物理的な単体混合物と明らかに異なる物理化学特性を有することが知られている。火工品の分野でも古くから用いられている汎用材料で、燃焼の立場では粒子の燃焼機構について報告されている。酸化雰囲気における単一金属（または合金）粒子の燃焼機構が古くから研究されており、 $MgAl$ 粒子については微細化現象（Micro-Explosion）を伴う燃焼機構を有すると考えられている。 $MgAl$ 粒子は燃焼効率がよく、推進薬中で燃焼完結性が低い Al 成分の燃焼特性が改善すること

が期待された。MgAl 粒子は推進薬中でも上述したような燃焼機構に基づいて燃焼し、Al 成分の燃焼効率は高まる。φ 110 モータの燃焼試験による性能評価では、現用の Al を用いた推進薬よりも MgAl 推進薬は C* 効率が低いという結果が得られた。これは MgAl の燃焼効率の高さに基づいた結果である。これまで金属燃料である Al の一部を MgAl に置き換えた固体推進薬の燃焼特性について検討を深めてきた。これは MgAl によって塩酸の直接固定化効果を期待することに加え、燃焼表面で起こる集塊に対して MgAl の微細化効果による燃焼効率の改善効果も考慮している。研究の結果、MgAl による塩酸低減効果は限定的であり、MgAl の添加量の増大だけで問題が解決しないことが分かった。微細化効果については Al の集塊を抑制する効果が認められたため、Al の燃焼効率を改善する効果については応用の可能性を見出している。

一方、長期展望に基づいて実施しているのが AP に変わる高エネルギー酸化剤あるいは高エネルギー物質の適用研究である。環境負荷の低減は AP を排除することで根本的に解決する。しかし、Al 粒子の燃焼効率低下を招くなど、基礎燃焼特性に対する影響が懸念されている。Al の燃焼特性改善技術は固体推進薬の燃焼において極めて重要である。固体推進薬への高エネルギー物質の適用は、固体ロケットモータの推進性能の向上（高性能化）と燃焼ガスの環境負荷低減の両立を実現させる可能性を秘める。しかし、実用酸化剤との単純な置き換えによって、例えば上述の Al の燃焼特性への影響などを考慮すると、期待通りの性能を得ることは容易ではない。宇宙先進国では次世代の固体推進薬への適用を狙った高エネルギー物質研究が進められているが、未だ最適な物質が提案されるまでには至っていない。高エネルギー物質や高エネルギー酸化剤などの新規物質の固体推進薬への適用においては、燃焼特性に関する技術課題（Al の燃焼完結性など）に直面することが予想されるため、学術的理解も合わせて技術研究および知見の蓄積を進めることが重要である。

3. 高エネルギー物質

わが国の固体ロケットに関わる研究は、1990 年代後半から 2000 年初頭に連続して発生したロケットの飛翔事故をきっかけに信頼性向上を旗印とする研究に大きくシフトし、非破壊検査技術やロケットモータ内部およびノズル部の流れ場解析等に関わる研究が重視された。その間、国内の固体推進薬分野における新たな推進薬組成研究は伸び悩んだ。当時からの研究動向については、固体推進薬およびその原料に関する 2000 年以降の文献調査（1 例として、Propellants, Explosives, Pyrotechnics）を行ってトレンド解析を行った。

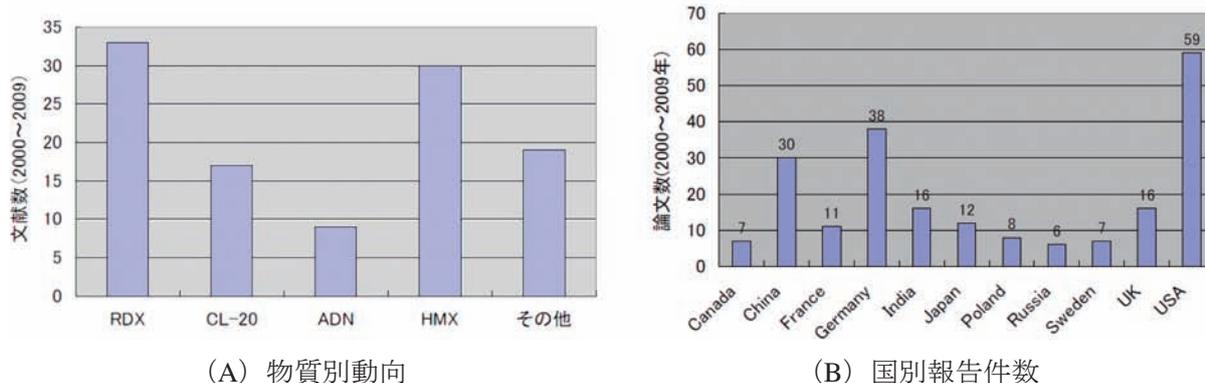


図 1 研究動向調査結果¹⁾

図1に示すように、米国、中国、ドイツの3カ国の報告が大半を占め、特に高エネルギー物質 (High Energetic Materials : HEM) を取り扱った研究が増加傾向にあることが示された。AP よりも化学ポテンシャルの高い物質の適用は、固体ロケットの推進性能向上に寄与するのがその理由である。注目すべきは中国からの報告増であり、取り扱っている物質の幅も広い。アジア圏で実施される研究は年々活発になっており、インドなどのように、HEM を専門に取り扱う研究所を設立して戦略的に研究開発を進めている国もある。HEM に関わる知見は、宇宙分野に限らず国家安全保障に関わる重要な技術情報であるため、化学合成プロセスから物性、燃焼特性に至る幅広い知見獲得は、他国においては国防的に重要な位置づけとなる。わが国においても、当該技術の研究は固体ロケット分野における技術向上、関連分野の人材育成といった観点からも重要である。

固体推進薬への適用を狙った HEM としては、ADN (アンモニウム・ジニトラミド)、CL-20 (HNIW:ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン)、HNF (ヒドラジニウム・ニトロフォルメイト) などがあり、最近では FOX-7 (1.1-ジアミノ-2.2-ジニトロエチレン) などの新たなニトラミン化合物が出現してきている。これらについては、わが国でも 1990 年代に合成研究が盛んで、1995 年ごろから国内の学会においても報告がなされている。

表1に塩素を含まない新しい酸化剤あるいは高エネルギー物質として提案されている代表的な化合物とその物性値をまとめた。AN は N, H, O で構成されるため熱分解生成物に汚染源が含まれず、低コストで酸素バランスが高いことが特徴であるが、低密度、高吸湿性さらに低燃焼性といった特性から AP に代わる酸化剤として扱うことが難しいとされている。

表1 非塩素系酸化剤と高エネルギー物質 (*AP は比較対象)

| Molecules | | Formula | Density ($\times 10^3 \text{kgm}^{-3}$) | Oxygen Balance (%) |
|-----------|------------------------------------|--|--|-----------------------|
| AN | Ammonium nitrate | $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ | 1.72 | +20.0 |
| HMX | Cyclotetramethylene tetranitramine | $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ | 1.91 | -21.6 |
| HNIW | Hexaaza hexanitro isowurtzitane | $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ | 2.04 | -11.0 |
| ADN | Ammoniumdinitramide | $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ | 1.81 | +25.8 |
| HNF | Hydrazinium nitroformate | $\text{CH}_5\text{N}_5\text{O}_6$ | 1.86 | +13.1 |
| AP | Ammonium Perchlorate | NH_4ClO_4 | 1.95 | +34.1 |

ニトラミン化合物の HMX は、余剰の酸素を放出することはない (酸化剤としての機能はない) が、急激な発熱分解を起こすことで、自身の断熱火炎温度は 3278K に達する。炭化水素系燃結剤との混合物はニトラミンが放出するエネルギーで水素を放出し、ガスの平均分子量が低下するため、Isp が高まる。この他のニトラミンに RDX (シクロトリメチレントリニトラミン) や NGD (ニトログアニジン) などがある。

ADN は有望な酸化剤の一つである。余剰酸素が多く、高エネルギーで高密度である。また、AN と同様に炭素を含まないため、熱分解によって生成する安定化合物は N_2 , H_2O および O_2 である。ADN は次世代の酸化剤として魅力的な特性を有しているが、現状の合成系では価格が高く、また強い吸湿性を示すなどの諸物性から、実用化に向けてはこれらを改善する基礎研究を進めなければならない。

このほか、高エネルギーバインダである Glycidyl Azide Polymer (GAP) あるいはその誘導体が次世代燃結剤として期待されている。GAP は代表的なアジ化ポリマとして知られ、その生成熱は正である。分子にアジド基 ($-N_3$) を有し、発熱分解で N_2 を発生する自己分解可能なポリマである。HTPB から GAP への移行で現用推進薬の性能向上が十分見込まれるが、将来、GAP と非塩素系酸化剤の組み合わせによって高性能低公害型固体推進薬の実現が期待されている。

HEM の実用化への障害は今のところコストと物性である。ロケットシステムの低コスト化志向は、HEM 適用に対して越えなければならないハードルである。しかし、将来技術の育成に向けては、宇宙分野が戦略的そして組織的に研究を進めると共に人材育成にも努めなければ、低コスト化技術でさえ高度化が困難となりかねない。上述の通り、固体推進薬の次世代化には、性能追求だけでなく、自然環境にも配慮した組成・原料の適用、これに基づく燃焼ガスの低環境負荷技術が必要である。現状は、AP 系コンポジット固体推進薬の実用性能が優れていることや、基盤産業の構造、そして固体ロケット開発半世紀の経験を積み上げて獲得してきた技術的な信頼性が基盤となって関連技術が維持されているため、革新的技術を導入するためには、これに相応する学術的・技術的な根拠が必要である。

4. アンモニウムジニトラミド (ADN)

固体推進薬の次世代化を推進するにあたって新組成の検討が急がれる。酸化剤の AP に替わる新たな物質として ADN が一候補となる。その理由は、分子が窒素・水素・酸素のみで構成され、AP と同等の密度、より大きい生成エンタルピーであることに加え、分子の酸素バランスから酸化剤としての機能するからである。しかし、ADN 適用については技術課題がある。それは、前述のように製造技術が発展途上、極めて高コストであることに加え、結晶粒子が吸湿性および潮解性を示すため、AP と同等に推進薬製造工場で自在に扱うことができない点である。

以上を踏まえ、当面は ADN の合成技術の向上、物性改良を実現し、固体推進薬への適用実証を目標とするところからはじめることになる。研究における具体的な検討内容は以下のようになる。

(1) ADN 合成プロセスの確立による製造技術（量産技術）の基盤構築

合成プロセスの基盤技術をより高度化させることを目標に、数 g オーダから数 10kg オーダに対応可能な製造技術の確立する。

(2) ADN 単体の常圧から高圧雰囲気までの熱分解特性解析および安全性評価

熱分解の素反応を研究により、粒子の燃焼機構の解明や保存安定性に関わる基礎データの取得する。

(3) ADN 粒子の防湿技術およびその施工技術の構築

わが国の先端技術との連携により解決を試みる。現在、わが国には高度なコーティング技術を保有しており、産業レベルで実用化されている。当該技術を応用し、ADN 粒子が吸湿する前に防湿処理を施し、AP と同等のハンドリングを実現させる。

(4) ADN 系コンポジット推進薬の試作および燃焼速度特性、燃焼機構の研究

改良 ADN を用いた固体推進薬を試作し、固体ロケットへの適用を視野に入れた燃焼特性解析を実施する。燃焼速度特性の把握、燃焼表面における熱分解挙動の解析を行い、ロケットモータへの適用に必要な基礎データを獲得する。

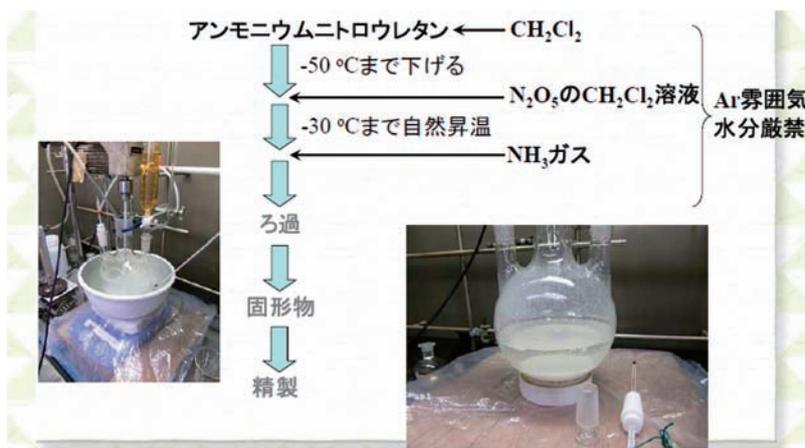


図2 ADN合成実験手法(例)

まとめ

固体推進薬研究の歴史を振り返り、今後の研究の方向性について述べた。ADN等の高エネルギー物質を酸化剤に適用した固体推進薬の実現は、当該分野の懸案事項であった燃焼ガスに含まれる塩化水素による局所的な環境負荷の軽減に貢献し、固体ロケットシステムにおける革新的な技術発展をもたらすはずである。また、世界の宇宙産業に対してもわが国の環境保護に対する真摯な姿勢を示すことができる。個別技術面では、特に酸化剤の防湿化処理技術の確立が産業面で大きな役割を果たすことが期待される。現在、HEMあるいは無機酸化剤結晶等の吸湿性が原因で、実用化が阻まれている有用な物質が多数存在している。吸湿性の改善に向け、ポリマ希釈液を使った薄膜コーティングや他の物質との共晶による改質が提案されているが、いずれも実現は困難であった。そこで、これまで技術的な接点を持たなかった超薄膜コーティング技術との技術的な統合を果たすことで、革新的な技術を創出することが大いに期待される。超薄膜コーティング技術の応用は、処理工程が比較的簡素であることから施工コスト面で有利である。すでに硝酸アンモニウムの100 μm サイズ粒子を使った試作レベルでその効果が実証されており、産業化に向けては量産処理プロセスの研究必要であるものの、当該分野における革新技術として提案できるものである。この防湿処理が汎用化されると、HEM適用を狙うエアバッグ等のガス発生剤市場における新たな技術提案にも繋がるため、わが国の基盤産業への貢献も期待できる。ADNは粒子化と防湿技術がセットとなることで、当該物質の価値が飛躍的に高まる。

本研究活動の狙いは、ADN研究を足掛かりに他のHEM(高エネルギー物質)研究を固体推進薬、ガス発生剤研究等の分野に展開し、わが国の高エネルギー物質化学の発展に貢献することである。

参考文献

1. 羽生宏人, 和田祐典, 熊崎美枝子, 松永浩貴, 木下直樹, 野副克彦, 芝本秀文, 和田有司, 三宅淳巳, “高エネルギー物質に関する組織的研究活動について”, 平成22年度火薬学会春季年会講演会, 2010
2. M. Richard Denison, John J. Lamb, William D. Bjorndahl, Eric Y. Wong and Peter D. Lohn, "Solid

- Rocket Exhaust in the Stratosphere : Plume Diffusion and Chemical Reactions", Journal of Spacecraft and Rockets, Vol.31, No.3, 1994, pp435~442
3. P. A. O. G. Korting, F. W. M. Zee and J. J. Meulenbrugge, "Combustion Characteristics of Low Flame Temperature Chlorine-Free Composite Solid Propellants", Journal of Propulsion, Vol.6, No.3, 1990, pp250~255
 4. Daniel W. Doll and Gary K. Lund, "Magnesium-Neutralized Clean Propellant", AIAA Paper, No.91-2560, 1991
 5. R. R. Bennett, "'Clean' Propellants and the Environment", AIAA Paper", No.92-3398, 1992
 6. N. Kubota, "Combustion Mechanisms of Nitramine Composite Propellants", 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981, pp187
 7. B. C. Zhao and Z. J. Zhao, "High Pressure Combustion Characteristics of RDX- Based Propellants", 22nd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1989, pp1835
 8. W. Engel et al, "Ammonium Nitrate a less Polluting Oxidizer", 24th International Annual Conference ICT, 1993, pp3.1~3.9
 9. M. Frances Foltz, "Thermal Stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estene Formulation" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.19, 1994, pp63~69
 10. B. Finck and H. Graindorge, "New Molecules for High Energetic Materials", 27th International Annual Conference ICT, 1996, pp23.1~23.13
 11. A. E. Fogelzang, V. P. Sinditskii et al. "Combustion Behavior and Flame Structure of Ammonium Dinitramide", 28th International Annual Conference ICT, 1997, pp99.1~99.14
 12. Hagen Holfter, Thomas M. Klapotke and Axel Shults, "High Energetic Materials : Reaction of Azide with Dioxygenyl Salts" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, 1997, pp51~54
 13. Diether Schmitt, Peter Eyerer and Peter Elsner, "Insensitive High - Performance Energetic Materials -- Applied Reserch for Optimized Products", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, 1997, pp109~111
 14. Monica Malesa and Wincenty Skupinski, "Separation of Ammonium Dinitramide (ADN) from Reaction Mixture" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.24, 1999, pp83~89
 15. Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andrea Baiser and Wilhelm Eckl, "Burning Behavior of ADN Formulations" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.24, 1999, pp163~167
 16. Jean Thepenier, "Advanced Technologies Available for Future Solid Propellant Grains", 51st International Astronautical Congress, IAF.0.S.3.02, 2000, pp1~11