

## 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

寺田秀一\*, 甲賀 誠\*, 萩原 豊\*

硝酸アンモニウム(AN)系コンポジット推進薬は、燃焼速度と比推力が小さいために実用化が困難といわれている。比推力と燃焼速度を増加させるために、AN含有率の大きな推進薬を製造しなければならない。本実験では、ポリ酢酸ビニルまたはエチルセルロースでAN粒子表面をコーティングした。コーティングされたANを用いることで、ANと末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の濡れをよくし、混和性を改善することによって、推進薬中に混入可能なAN含有率の上限を増加させるとともに、金属燃料であるホウ素を添加することによって、AN/HTPB系推進薬の燃焼速度と比推力の増加を試みた。その結果、以下のことがわかった。1) 高分子でコーティングされたANを用いることによって、推進薬中に混入可能なAN含有率を10mass%増加できた。2) 本実験で用いたコーティング剤は推進薬の燃焼速度を減少させた。燃焼速度の減少量は、AN粒子表面にあるコーティング剤の厚さに依存することがわかった。3) 燃焼速度と比推力の増加のために、ホウ素を金属燃料として用いた。AN/B/HTPB=72.9/14.3/12.8[mass%]で製造された推進薬の燃焼速度は、7MPaにおいて $5.2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、理論比推力は $2460\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ となった。

### 1. はじめに

現在、コンポジット推進薬の酸化剤として用いられている過塩素酸アンモニウム(以下、APと記す)に代わり得るものとして、硝酸アンモニウム(以下、ANと記す)が注目されている。しかし、ANは多くの欠点を持っており、実用化には至っていない。その最大の欠点として、燃焼速度と比推力が低いことがあげられる。推進薬の比推力や燃焼速度を高めるためには、酸化剤とバインダの混合比率を化学量論比に近づける必要がある。APと比較して、ANは現在使用されているほとんどのバインダに対して混和性が悪いために、AN含有率の大きな推進薬を製造することが困難である<sup>1)2)</sup>。

コンポジット推進薬を製造する際、酸化剤とバインダを混合した未硬化状の推進薬が注型可能な粘度を有していなければならない。一方、

推進薬中に空隙がある割合以上存在する場合、その推進薬の燃焼は、空隙に影響を受け異常に速くなるために、飛行体の飛行を制御することが困難となる<sup>3)</sup>。コンポジット推進薬を製造する上で、これら二つの条件があるために、推進薬中に混入可能なAN含有率の上限(以下限界AN含有率と記す)がある。バインダとして末端水酸基ポリブタジエン(以下HTPBと記す)を用いた場合、当研究室における限界AN含有率は最大で約81mass%と低く、その推進薬の理論比推力は約 $1960\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、7MPaにおける燃焼速度は $1.1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ と低い。ANはHTPBとの混和性が悪いために、AN含有率が低く、実用化に十分な比推力と燃焼速度は得られなかった。なお、比推力はNASA SP-273プログラムによって理論的に算出された。計算条件はチャンバ内圧力7MPa、出口圧力0.1MPaである。

AN含有率を増加させるためには、ANとHTPBの混和性を改善する必要がある。前報<sup>1)</sup>では、AN/HTPB系推進薬中に界面活性剤を添加することで、ANとHTPBの濡れをよくし、混和性の改善を試みた。その結果、ANの含有率を約85mass%まで増加させることができた。しかし、

2002年10月17日受付

2002年12月12日受理

\*防衛大学校 応用化学科

〒239-8686 横須賀市走水1-10-20

TEL: 0468-41-3810 ext. 3585

FAX: 0468-44-5901

e-mail: kohga@nda.ac.jp

比推力は $2040\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $7\text{MPa}$ における燃焼速度は $1.6\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ と依然として低かった。界面活性剤を添加することによって、実用可能なAN/HTPB系推進薬を製造できるまでAN含有率を増加できなかった。

粒子表面を高分子でコーティングされたANが高分子化合物であるバインダと接触した場合、ANはコーティングされた高分子を介してバインダと接触する。この場合における濡れは、ANとバインダが直接接触する場合と比較してよいと考えた。この方法によって、ANとバインダ間の濡れをよくできれば、ANとバインダの混和性の改善を期待できる。

中島ら<sup>2)</sup>はANの温度変化による体積変化の対策として、AN粒子表面に高分子のコーティングをおこなった。本実験では、中島ら<sup>2)</sup>のコーティング方法を参考にして、ANのコーティングをおこなった。そして、高分子でコーティングされたANを用いることで、HTPBとの混和性を改善し、限界AN含有率を増加させるとともに、金属燃料であるホウ素を添加することによって、AN/HTPB系推進薬の燃焼速度と比推力の上昇を試みた。以上の試みの結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

本実験では、関東化学製、試薬特級のANを約20分間振動ミルで粉碎されたものを用いた。ANの平均粒子径は約 $120\mu\text{m}$ であった。なお、平均粒子径は走査型電子顕微鏡で撮影した写真に基づき、約2000個の粒子についてFeret径を測定し、個数基準の長さ平均径として求められた。バインダにはARCO社製HTPB(R-45M)を用い

た。硬化剤にはIsophorone diisocyanateをHTPB100に対し外割で8部(モル比0.23)加えた。金属燃料には添川理化学製のホウ素(平均粒子径 $0.85\mu\text{m}$ )を用いた。

本実験では、コーティング剤としてポリ酢酸ビニル(関東化学製、以下PVAcと記す)とエチルセルロース(和光純薬製、以下ECと記す)を用いた。次のような方法で、AN粒子表面にPVAcとECをコーティングした。300ccビーカーにアセトン50gを入れ、これにコーティング剤を溶解させる。このアセトン溶液にAN60gを入れ約5分間攪拌する。このANが入ったアセトン溶液を真空乾燥し、アセトンを蒸発させた。なお、アセトンはコールドトラップで回収された。PVAcとECの添加量は $0.01\sim 0.2\text{g}$ とした。コーティングされたAN試料をTable1に示す。以下、本実験において調製されたANは同表の記号で示す。

本実験の範囲内では、AN粒子表面にコーティングされた層の厚さを正確に測定できなかったが、次のような方法でコーティング剤の厚さを推算した。最初、本実験で用いたANの比表面積を空気透過法で測定した。ANの比表面積は $110\text{m}^2/\text{kg}$ であった。コーティング剤が均一にAN粒子表面を覆っていると仮定して、コーティング剤の厚さは用いたコーティング剤の容積をAN粒子の全表面積で除すことによって算出された。コーティング剤の厚さの算出結果をTable1に示す。粉体粒子の比表面積測定法には空気透過法とBET吸着法の2種類に大別される。空気透過法によって求められる比表面積は、粉体充填層を通過する空気の透過性から求められる。粉体充填層を通過する空気は、粉体表面を滑るように流れるために、粒子表面に存在する微細な孔は無視される。一方、BET吸着法で求めら

Table 1 Coated AN prepared in this study

Symbol	Coating agent	Quantity of coating agent per 60gAN [g]	Estimated thickness [nm]
P-0.01AN	PVAc	0.01	1.2
P-0.03AN	PVAc	0.03	3.5
P-0.05AN	PVAc	0.05	5.9
P-0.1AN	PVAc	0.10	11.7
P-0.2AN	PVAc	0.20	23.3
E-0.01AN	EC	0.01	1.4
E-0.03AN	EC	0.03	4.0
E-0.05AN	EC	0.05	6.6
E-0.1AN	EC	0.10	13.1
E-0.2AN	EC	0.20	26.3

れる比表面積は窒素分子が入り込める細孔の面積まで測定される。BET吸着法で求められる比表面積と比較して、空気透過法で求められた値は、PVAcまたはECがAN粒子表面をコーティングする面積により近いと考え、本実験では、比表面積の測定法として空気透過法を採用した。

### 2.2 セン断応力の測定

当研究室では、AP/HTPB混和物の粘度測定では定荷重押出型細管式レオメータを用いてきた<sup>1)</sup>。AN/HTPB混和物の粘度を同装置で測定した場合、混和物がノズルにつまるために粘度測定ができないことがあった。これは、ANとバインダの混和性の悪さに起因すると考えられる。前報<sup>1)</sup>で報告したように、AN含有率を変化させたAN/HTPB混和物のせん断応力を測定すること

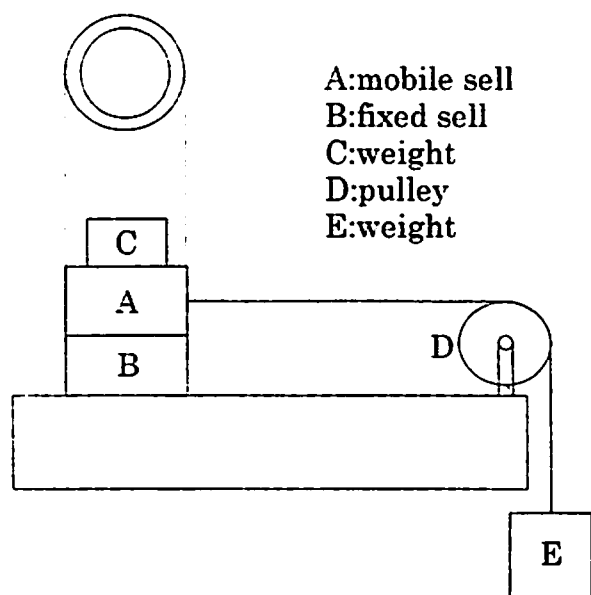


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for measurement of shearing stress

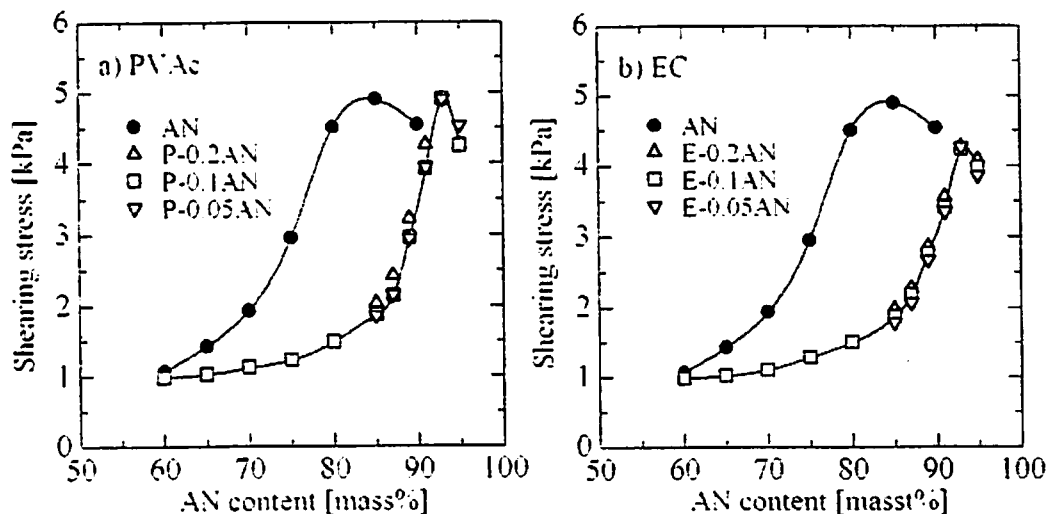


Fig. 2 Shearing stress of AN/HTPB mixture

で、限界AN含有率を推定できる。本実験においても、AN含有率を変化させて、AN/HTPB混和物のせん断応力を測定することで、限界AN含有率を推定することとした。せん断応力の測定に用いた装置をFig. 1に示す。セル(A, B)は、ポリ塩化ビニル製で高さ2cm、内径2.5cmである。

測定は前報<sup>1)</sup>と同様の方法でおこなわれた。すなわち、固定セル(B)に可動セル(A)を重ねたセルの内部に試料を充填する。試料は空隙率が $7.0 \pm 2\%$ になるように充填される。上部の可動セル(A)に取り付けた糸に荷重(E)を加えていく。セル(A)が横方向にずれた時の荷重(E)を測定した。この荷重をセルの断面積で割ってせん断応力を求めた。なお、本実験では、垂直応力2kPaに対するせん断応力が測定された。

### 2.3 燃焼速度の測定

燃焼はチムニー型ストランド燃焼器を用いて、窒素雰囲気下、圧力範囲0.5~7MPaでおこなわれた。燃焼速度は、燃焼状況をビデオカメラで撮影し、それに基づき測定された。推進薬初期温度は $298 \pm 2$ Kであった。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 AN/HTPB混和物のせん断応力に及ぼすコーティング剤の効果

Table 1に示されたANとHTPBの混和物について、AN含有率とせん断応力の関係を求め、その結果の一例をFig. 2に示す。比較のために、コーティングされていないANについても併せて示す。同図によれば、コーティングされていないANとHTPBの混和物のせん断応力は、AN含有率の増加にしたがい大きくなり、約83mass%で最大

となった。コーティングされたANを用いた場合は、コーティング剤の添加量に関係なく、ほぼ一本の曲線で表された。いずれのコーティング剤を用いても、AN含有率約93mass%においてせん断応力は最大となった。このことは、PVAcあるいはECでAN粒子表面をコーティングすることによって、せん断応力を最大とするAN含有率を83mass%から93mass%まで増加できたことを示す。前報<sup>1)</sup>で報告したように、限界AN含有率は、せん断応力が最大となるAN含有率に0.92~0.98を乗じた範囲内にあると考えられる。以上のことから、PVAcまたはECを用いてコーティングしたANを用いた場合、AN含有率86~91mass%の推進薬を製造できることが期待できる。

AN/HTPB混和物に界面活性剤を添加することで、その混和物のせん断応力が最大となるAN含有率を増加できる<sup>1)</sup>。コーティングされたANとHTPBの混和物に界面活性剤を添加することで、更にANとHTPBの混和性を改善できれば、限界AN含有率をより大きくできると考えた。ラウリルアミンがANとHTPBの混和性を改善に最も有効であったと報告されている<sup>1)</sup>。そこで、コーティングされたANとHTPBの混和物にラウリルアミンを添加してせん断応力を測定した。それらのAN含有率とせん断応力の関係はFig. 2とほぼ同じとなった。このことは、コーティングされたANとHTPBの濡れは、界面活性剤を添加しても、更に改善されないことを示している。

### 3.2 コーティングされたANを用いた推進薬の限界AN含有率

前項において、コーティングされたANを用いた推進薬の限界AN含有率は86~91mass%の範囲内にあると推定された。前報<sup>1,3)</sup>と同様の方法で、コーティングされたANを用いた推進薬の限界AN含有率を求めることとする。P-0.1ANとE-0.1ANを用いて、AN含有率86mass%以上の推進薬を製造し、それらの燃焼速度を測定した。それらの結果の一例をFig. 3に示す。同図によれば、AN含有率の増加にしたがって、燃焼速度は増加している。いずれのコーティングされたANを用いた場合でも、AN含有率が91mass%以下では、圧力と燃焼速度の関係はそれぞれ一本の直線で表されるが、AN含有率が92mass%ではばらつき一本の直線では表されなかった。これは、AN含有率が92mass%では、推進薬中に空隙が生じたために、燃焼速度はばらついたと考えられる<sup>3)</sup>。以上のことから、P-0.1ANまたはE-0.1ANを用いた推進薬の限界AN含有率は91mass%と判断される。Table 1に示される他のANを用いて同様の実験をおこなったところ、それらの限界AN含有率は91mass%と判断された。本実験の範囲内では、PVAcまたはECでコーティングされたANを用いた推進薬の限界AN含有率は、コーティング剤の種類と添加量に影響されないことがわかった。

コーティングしていないANを用いたAN含有率81mass%の推進薬の燃焼速度をFig. 3に併せ示す。なお、コーティングしていないANを用いた推進薬の限界AN含有率は81mass%であった。一般的に、推進薬中の酸化剤含有率の増加にした

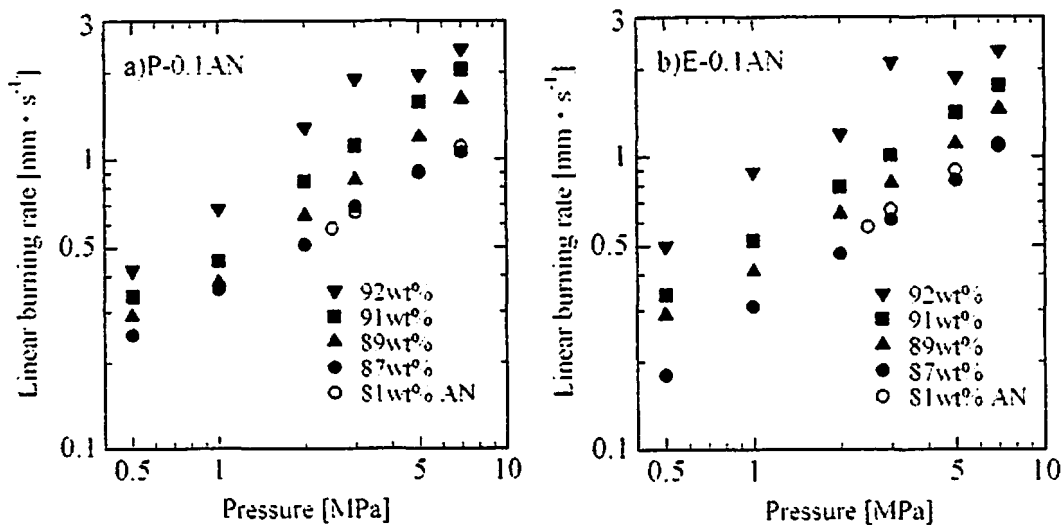


Fig. 3 Burning rate characteristics of AN/HTPB propellant

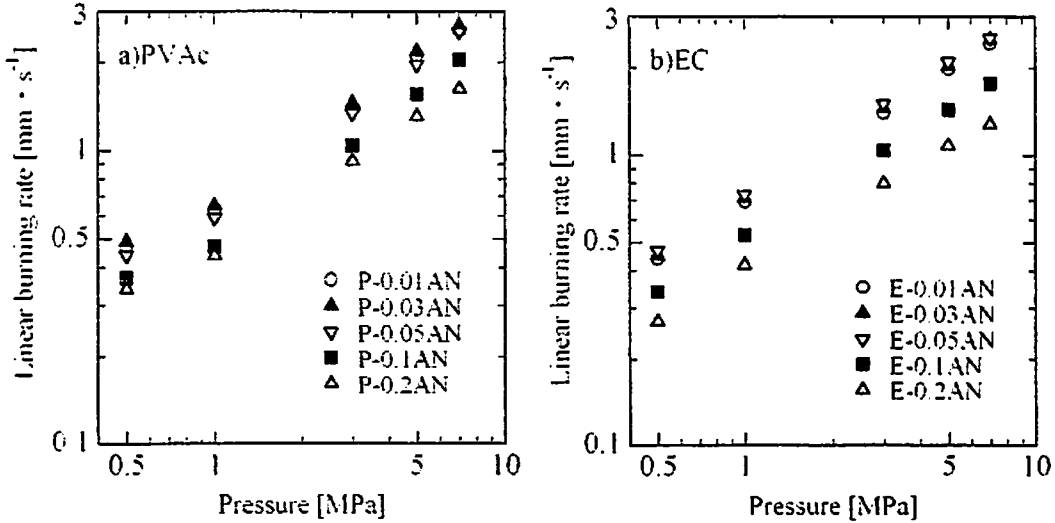


Fig. 4 Burning rate characteristics of propellant contained at 91 mass%AN

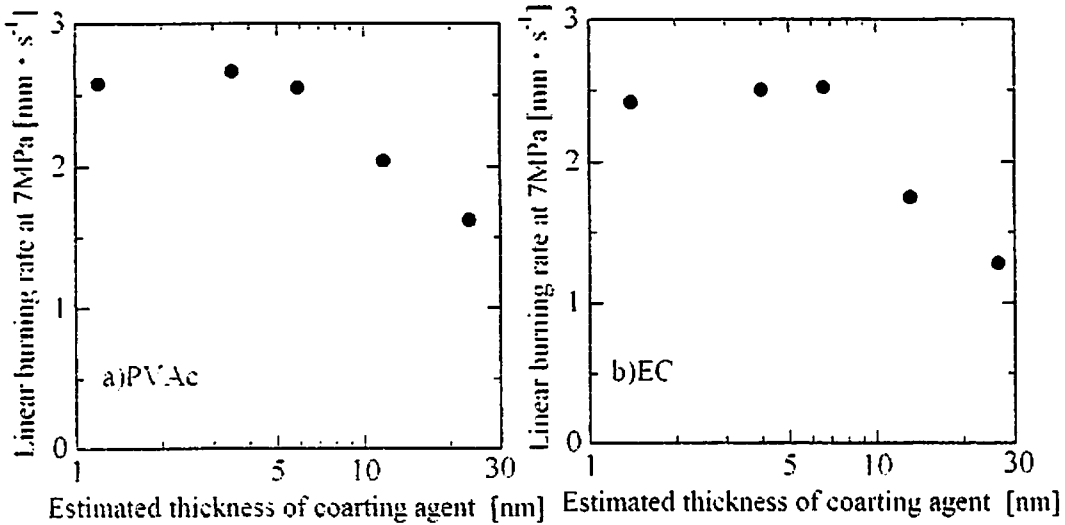


Fig. 5 Influence of coating agent on burning rate

がい燃焼速度は大きくなる。AN/HTPB系推進薬が完全燃焼するための最論比は94 mass%であり、その組成において燃焼速度は最大値になると考えられる。Fig. 3によれば、コーティングしていないANを用いたAN含有率81 mass%の推進薬の燃焼速度は、P-0.1ANまたはE-0.1ANを用いたAN含有率87 mass%の推進薬のそれとほぼ同じであった。このことは、AN粒子表面にあるコーティング剤は、燃焼速度を減少させることを示している。一方、コーティングされていないANを用いた場合、2.5 MPa以下では燃焼を持続できなかったが、コーティングされたANを用いることによって、推進薬を0.5 MPaまで燃焼させることができた。コーティングされたANを用いることで、AN含有率91 mass%、比推力 $2200 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、7 MPaにおける燃焼速度約 $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の推進薬を製造できた。

### 3.3 燃焼速度に及ぼすコーティング剤の添加量の影響

前項で述べたように、コーティングしていないANを用いたAN含有率81 mass%の推進薬の燃焼速度は、P-0.1ANまたはE-0.1ANを用いたAN含有率87 mass%の推進薬のそれとほぼ同じであった。このことは、AN粒子表面にあるコーティング剤が推進薬の燃焼を抑制することを示している。本項では、コーティング剤の添加量が推進薬の燃焼速度に及ぼす影響を調べる。

PVAcまたはECでコーティングしたANを用いて製造されたAN含有率91 mass%の推進薬の燃焼速度をFig. 4に示す。同図によれば、いずれのコーティング剤を用いた場合でも、コーティング剤の添加量が少なくなるほど燃焼速度は高くなり、コーティング剤の添加量が0.05 g以下で

は、燃焼速度はほぼ同じになった。コーティング剤の添加量が小さくなれば、AN粒子表面のコーティング剤の厚さは減少する。7MPaにおける燃焼速度とコーティング剤の厚さの関係をFig. 5に示す。PVAcでコーティングされたANを用いた場合5.9nm以上、ECでコーティングされたANを用いた場合6.6nm以上では、コーティング剤の厚さが燃焼速度に影響を及ぼし、コーティング剤の厚さの増加にしたがい燃焼速度は低下することがわかった。以下の実験では、コーティングされたAN試料として、P-0.05ANとE-0.05ANを用いることとする。

AN粒子表面上のコーティング剤によって、固相でのANの熱分解性が低下、または熱分解したANの気相への拡散が妨害された場合、推進薬の燃焼速度は低下すると考えられる。コーティングされたANの熱分解性を調べるために、示差熱分析及び熱重量分析をおこなった。それらの結果、コーティングされたANの熱分解性は、コーティングされていないANのそれとほぼ同じであった。このことは、コーティング剤はANの熱分解性に影響を及ぼさないことを示唆している。コーティング剤による燃焼速度の低下は、AN粒子表面上のコーティング剤が熱分解したANの気相への拡散を妨害しているためと推測される。

### 3.4 ホウ素添加による燃焼速度増加の試み

PVAcまたはECでコーティングされたANを用いることによって限界AN含有率を増加できたが、これらのコーティング剤は推進薬の燃焼速度を低下させた。AN系推進薬にホウ素を金属燃料として添加した場合、比推力を向上させるだけでなく、燃焼速度も高くできると報告されている<sup>5)</sup>。コーティングされたANの一部をホウ素に置き換えることによって、比推力と燃焼速度の向上を試みた。

本実験で用いたホウ素は微粒子であるために、ANの1mass%以上をホウ素と置き換えた場合、未硬化推進薬の流動性が著しく低下し、推進薬を製造することができなかった。なお、ANの1mass%をホウ素に置換した推進薬の燃焼速度は、ホウ素無添加の推進薬のそれとほぼ同じであり、ホウ素による燃焼速度増加効果は得られなかった。ホウ素の含有率を大きくするためには、ANの添加率を減少させなければならない。

はじめに、AN/B/HTPB系推進薬において、

Table2 Weight fraction of AN/B/HTPB propellant

Weight fraction [mass%]			Specific impulse [Nskg <sup>-1</sup> ]
AN	B	HTPB	
73.2	10.7	16.1	2350
73.0	12.7	14.3	2430
72.9	14.3	12.8	2460

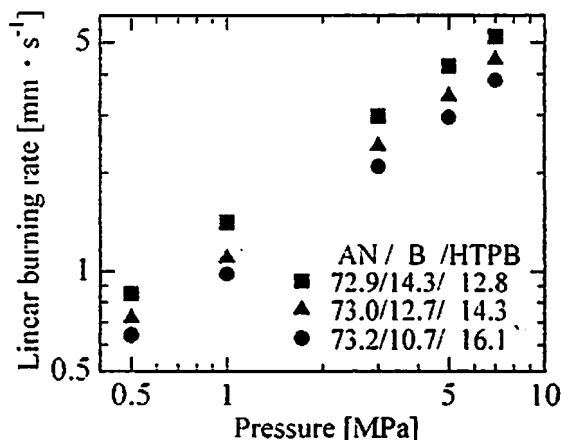


Fig. 6 Burning rate characteristics of AN/B/HTPB propellant

比推力が2350Nskg<sup>-1</sup>以上となる混合割合を求めた。次に、それらの組成で推進薬を製造し、燃焼速度を測定することによって、推進薬を製造可能であるか調べた。比推力が2350Nskg<sup>-1</sup>以上で製造可能であった推進薬の組成をTable2に示す。P-0.05ANを用いて、Table2に示した組成で製造された推進薬の燃焼速度をFig. 6に示す。同図によれば、ホウ素を含む推進薬の燃焼速度はAN含有率91mass%の推進薬のそれより高かった。AN含有率が減少しても、ホウ素の含有率が増加すれば、燃焼速度は高くなっていることがわかる。本実験の範囲内では、AN/B/HTPB=72.9/14.3/12.8 [mass%]で製造された推進薬の燃焼速度が最高値(7MPaにおいて5.2mm·s<sup>-1</sup>)となった。なお、E-0.05ANを用いて製造された推進薬の燃焼速度は、P-0.05ANを用いて製造された推進薬のそれとほぼ同じであり、コーティング剤による差異は見られなかった。一方、Table2によれば、AN/B/HTPB=72.9/14.3/12.8 [mass%]で製造された推進薬の理論比推力は2460Nskg<sup>-1</sup>であり、AN含有率91mass%のそれより260Nskg<sup>-1</sup>向上できた。

## 4. 結論

本実験では、ポリ酢酸ビニルまたはエチルセルロースでコーティングされた硝酸アンモニウム(AN)を用いることで、ANと末端水酸基ポリ

ブタジエン(HTPB)の濡れをよくし、混和性を改善することによって、推進薬中に混入可能なAN含有率の上限を増加させるとともに、金属燃料であるホウ素を添加することによって、AN/HTPB系推進薬の燃焼速度と比推力の向上を試みた。その結果、以下のことがわかった。1) 高分子でコーティングされたANを用いることによって、推進薬中に混入可能なAN含有率を10 mass%増加できた。2) 本実験で用いたコーティング剤は推進薬の燃焼速度を低下させた。燃焼速度の低下量は、AN粒子表面にあるコーティング剤の厚さに依存することがわかった。3) 燃焼速度と比推力の向上のために、ホウ素を金属燃料として用いたところ、AN/B/HTPB= 72.9/14.3/12.8 [mass%] で製造された推進薬の燃焼速度は、7 MPaにおいて $5.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、理論比推力は $2460 \text{ N} \cdot \text{skg}^{-1}$ となった。

#### 文 献

1) 荒川洋一, 甲賀誠, 都筑寛達, 萩原豊: 硝酸

アンモニウム推進薬(第2報), 火薬学会誌, 58, 2, pp.83-88 (1997)

2) 中島千香子, 山谷寿夫, 霜田正隆, 齋藤猛男; GAP/AN系推進薬の熱分解と燃焼へのクロム化合物の影響火薬学会秋季研究発表会要旨, pp.57-58 (1996)

3) M. Kohga and Y. Hagihara; Experimental Study on Estimation of Upper Limit of AP Content in AP/HTPB Composite Propellant, Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci., 41, 132, pp.74-78 (1998)

4) M. Kohga and Y. Hagihara; Reology of Concentrated AP/HTPB Suspensions Prepared at the Upper Limit of AP Content, Propellants, Explosives, Pyrotechnics., 25, pp.199-202 (2000)

5) 荒川洋一, 甲賀誠, 都筑寛達, 萩原豊; 硝酸アンモニウム推進薬の燃焼特性—ホウ素の添加の効果, 火薬学会1996年度年会要旨集, pp.5-6 (1996)

---

### Burning characteristics of AN based composite propellant using AN coated with polymer

Shuichi Terada\*, Makoto Kohga\*, and Yutaka Hagihara\*

Ammonium nitrate(AN) particles were coated with polyvinyl acetate and ethyl cellulose in order to improve wetting between AN and binder. In this study, an attempt was made to prepare AN based propellant at higher AN content by the use of coated AN. Further, the burning characteristics of AN based composite propellant using coated AN were investigated. The upper limit content of AN contained in propellant can be increased by the use of the coated AN. However, the coating agent on the surface of AN particle causes to decrease a linear burning rate of the propellant. The decrease of the burning rate depends on the thickness of coating agent. Boron was added to the propellant containing coated AN in order to improve the burning rate and specific impulse. The linear burning rate at 7MPa and specific impulse of the propellant prepared at AN/B/HTPB=72.9/14.3/12.8 [mass%] are  $5.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $2460 \text{ N} \cdot \text{skg}^{-1}$ , respectively. The burning rate and specific impulse can be increased by the addition of boron to AN based composite propellant.

(\*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi, Kanagawa, 239-8686, JAPAN)

---