

# 新規合成法による過塩素酸アンモニウムを用いた 固体推進薬の燃焼特性取得結果

## Study on the Burning Property of a Solid Propellant Containing Ammonium Perchlorate Synthesized Using a New Method

稲 元 智 行	技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
奥 山 純 一	技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部 博士(理学)
室 伏 祥 子	技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
宮 川 清	株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部 室長
高 田 淳 史	株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部

固体ロケット用推進薬の酸化剤である過塩素酸アンモニウム (AP) の低コスト新規合成法として陽イオン交換膜を用いたゼロギャップ法を考案した。固体ロケット用推進薬は AP, 末端水酸基ポリブタジエン (HTPB), アルミニウム (Al) などから構成されているが, 原材料コストのうち約半分を AP が占めている。このため, AP コスト低減が固体ロケットコスト低減に有用である。本方法によって合成した AP およびこれを用いた固体推進薬の特性が固体ロケット用として十分な性能を示すことを実証した。

To reduce the cost of ammonium perchlorate (AP) as solid rocket propellant, we developed a new AP production process by applying zero-gap electrolysis using a cation exchange membrane as a diaphragm. Solid rockets propellant consists mainly of AP, hydroxyl-terminated poly-butadiene (HTPB) and Al. The cost of AP accounts for 50% of the total material cost of solid propellant. Therefore, reducing the cost of AP is important for reducing overall solid rocket cost. We evaluated the properties of the AP produced by the process, and propellant containing it, and demonstrated that they are both suitable for solid rocket use.

### 1. 緒 言

我が国では現在, 宇宙用ロケットの国際競争力向上のためにロケットの低コスト化が求められている。この一環として我が国の基幹ロケットである H2A および H2B に使用されているロケットブースタ (SRB-A) の低コスト化が検討されている。

SRB-A 構成品のうち固体推進薬は, ロケット打上げ時に燃焼し, 必要な推力を供給するものである。この固体推進薬は金属燃料であるアルミニウム (Al), バインダである末端水酸基ポリブタジエン (Hydroxyl-Terminated Poly-Butadiene: HTPB), 酸化剤である過塩素酸アンモニウム (Ammonium Perchlorate: AP) などを原材料として, 製造される。固体推進薬は SRB-A の製造コストのなかでも大きな割合を占めており, 特に AP コストは固体推進薬の原材料コストの約半分を占めている。このため, 固体ロケットの低コスト化のためには AP の低コスト化が有用であると考えられる。

そこで筆者らは, AP の低コスト化のための新規合成

法を考案し, この方法によって合成した AP の特性評価, この AP を用いた推進薬の特性評価を実施した。これによって新規合成法による AP が固体推進薬に適用可能であるか評価した。

### 2. 新規 AP 合成法

現在実施されている AP の製法は, 塩化ナトリウム水溶液の無隔膜電解によって塩素酸ナトリウムの合成を経て過塩素酸ナトリウムを合成した後, 硫酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) と複分解反応をする方法が主流である<sup>(1)</sup>。この従来方法では, 電気分解時に起こる陰極表面での塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ ) および過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) の還元防止を目的に, 重クロム酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) が同水溶液に添加されている。そのため, 重クロム酸ナトリウムの分離, 廃液処理が必要となっている。また, 電解生成物にナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) が含まれているため, 後工程で  $\text{Na}^+$  の除去が必要となる。さらに, 現在の AP の製造では, 電解工程に使用される電力に多大なコストが掛かっている<sup>(1)</sup>。

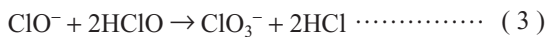
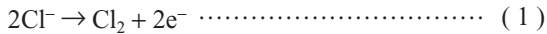
そこで筆者らは、低コスト化が可能な新規 AP 合成法として、ゼロギャップ法を用いた AP の合成方法を考案した<sup>(2)</sup>。

ゼロギャップ法は、近年、塩化ナトリウムの電解方法として実用化されている方法である<sup>(3)</sup>。本方法では陽イオン交換膜で陰極室と陽極室を区切っており、また陽イオン交換膜を間に設置することによって陽極、陰極を短絡させることなく近接させている（第 1 図）。

このゼロギャップ法を用いた新規 AP 合成法では、陽極側で塩化ナトリウム水溶液を電解合成し、塩素酸ナトリウムの合成（1 次電解：(1)～(4) 式参照）を経て、過塩素酸を合成する（2 次電解：(5), (6) 式参照）。その後、さらにアンモニアを反応させて AP を生成している。

1 次電解

陽 極

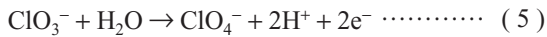


陰 極



2 次電解

陽 極

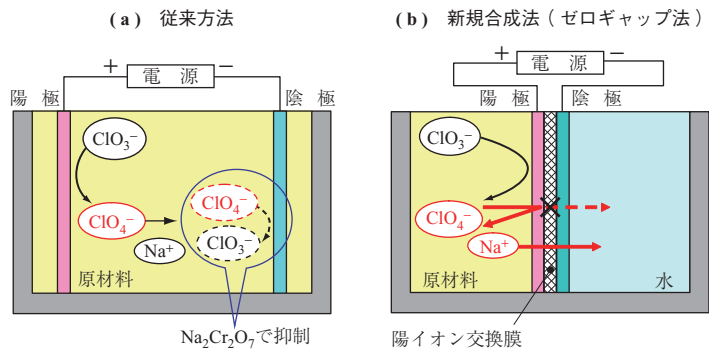


陰 極



この方法で AP を合成することには以下の特長がある。

- (1) 生成物である高次塩化物（ $\text{ClO}_3^-$  や  $\text{ClO}_4^-$ ）の陰極への移動がなく、還元防止剤である  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の添加が不要
- (2) 電解中に  $\text{Na}^+$  が陽極室から陰極室に移動するため、後工程での  $\text{Na}^+$  分離が不要



第 1 図 合成方法の比較  
Fig. 1 Comparison of electrolysis method

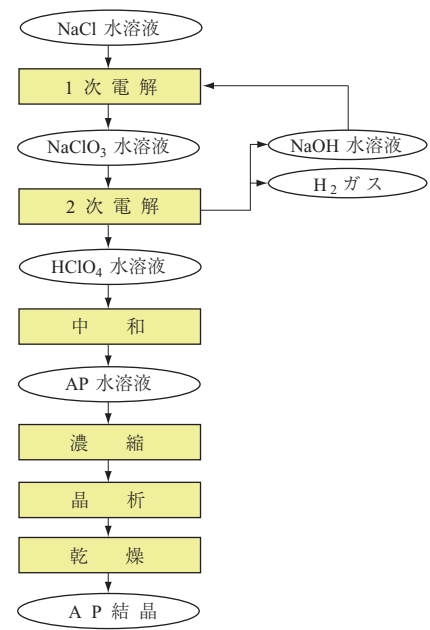
- (3) 電極間距離が小さいため電解に必要な電力消費を低減可能

このため、新規合成法では従来方法に比べクロム酸の分離、処理工程が不要、ナトリウムの分離工程が不要となり、消費電力も低下すると考えられ、低コストが実現できる。

3. 試験方法

3.1 AP の合成

新規 AP 合成法のフローチャートを第 2 図に示す。陽極側に 1 mol/l 塩化ナトリウム水溶液 2 l、陰極側に水 500 ml を投入し、常温において、所定の電流で 24 時間電解を行った。また、このとき陽極側の pH7 で一定になるように NaOH で中和しながら電解を行った。これによって塩素酸ナトリウムを合成した（1 次電解）。その後、1 次電解によって得られた塩素酸ナトリウムをさらに電解を行い、過塩素酸を合成した（2 次電解）。こ



第 2 図 新規 AP 合成法  
Fig. 2 New manufacturing process of AP crystal

の際、N 陽極側には 1 mol/l 塩素酸ナトリウム水溶液 2 l、陰極側には水 500 ml を投入し、常温において、所定の電流で 24 時間電解を行った。1 次電解、2 次電解ともに陽極には白金被覆チタンと陰極にはニッケルを用い、陽イオン交換膜としては Nafion®424 を用いた。

その後、生成した過塩素酸水溶液をアンモニアガスで中和し、AP 水溶液とした。この AP 水溶液を 363 K、 $2 \times 10^{-3}$  MPa の環境下で 4.7 mol/l まで濃縮し、その後大気圧下で室温 (298 K) にまで冷却速度  $-32$  K/h で冷却し AP 結晶を晶析させた。晶析した AP 結晶を、363 K、 $2 \times 10^{-3}$  MPa の環境下で乾燥し、篩い目 150, 300, 500  $\mu\text{m}$  の篩を使用し、150 ~ 300  $\mu\text{m}$  (中粒)、300 ~ 500  $\mu\text{m}$  (大粒) に篩い分けすることによって試作 AP 結晶を得た。

### 3.2 AP 結晶評価

AP の生成は、X 線回折装置を用い回折角を取得することによって確認し、その外観は光学顕微鏡で観察した。

また、生成物の純度は、MIL-A-192B に準じて過塩素酸塩、塩化物含有量、塩素酸含有量、水分含有量を測定した。AP 製法では、そのほかにナトリウム (Na)、陽イオン交換膜に含まれる硫黄 (S)、陽極に使用される白金 (Pt) が不純物となる可能性があるため、Na、S、Pt の含有量を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析装置を用いて測定した。

また、発熱吸熱特性は DSC (Differential Scanning Calorimetry) 装置を用いて取得した。

### 3.3 推進薬の試作と評価

推進薬に試作 AP を用いた際の特性を調査するため、固体推進薬を試作した。推進薬の組成は試作 AP 68 wt% に HTPB 14 wt% と Al 粉末 18 wt% とした。

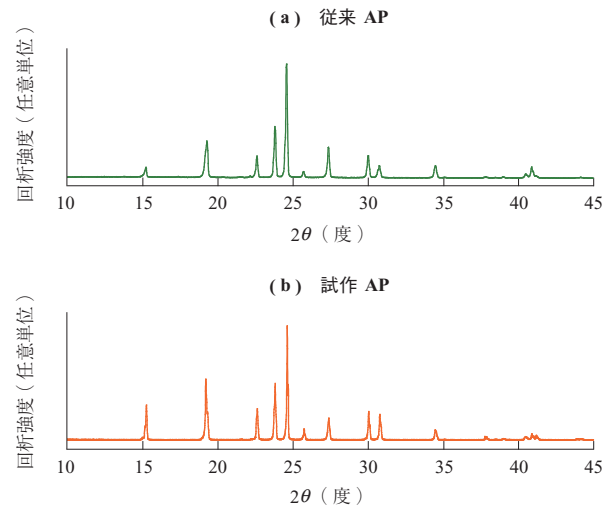
試作した推進薬の発熱吸熱特性は、試作 AP と同様 DSC 装置で取得した。また、燃焼速度はチムニ型ストランドバーナを用いて取得した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 試作 AP 結晶の純度、形状

現在、固体推進薬用に使用されている AP (従来 AP) と試作 AP の X 線回折結果を第 3 図に示す。両者とも同じ回折角にピークが確認されている。このことから、新規合成法による生成物は AP であることを確認した。

また、試作 AP の純度測定の結果を、固体燃料ロケットの推進薬の酸化剤として用いられる AP の規格 (MIL-A-192B (グレード A))<sup>(4)</sup> と併せ第 1 表に示す。水分含



第 3 図 AP の X 線回折  
Fig. 3 X-ray diffraction of AP

第 1 表 AP 成分分析結果  
Table 1 Chemical analysis of AP crystal

成分	単位	測定値	MIL-A-192B グレード A
過塩素酸塩 ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )	wt%	99.4	> 99.0
塩素酸塩 ( $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ )		0.01	< 0.02
塩化物 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )		0.01	< 0.15
水分含有量		0.10	< 0.08
ナトリウム (Na)		0.08	< 0.08
硫黄 (S)		検出されず	< 0.25
鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )		検出されず	< 0.036
白金 (Pt)		検出されず	-

有量は乾燥条件の変更によって、容易に改善できると考えられることから、本試作 AP は規格を満たすことができると考えられる。

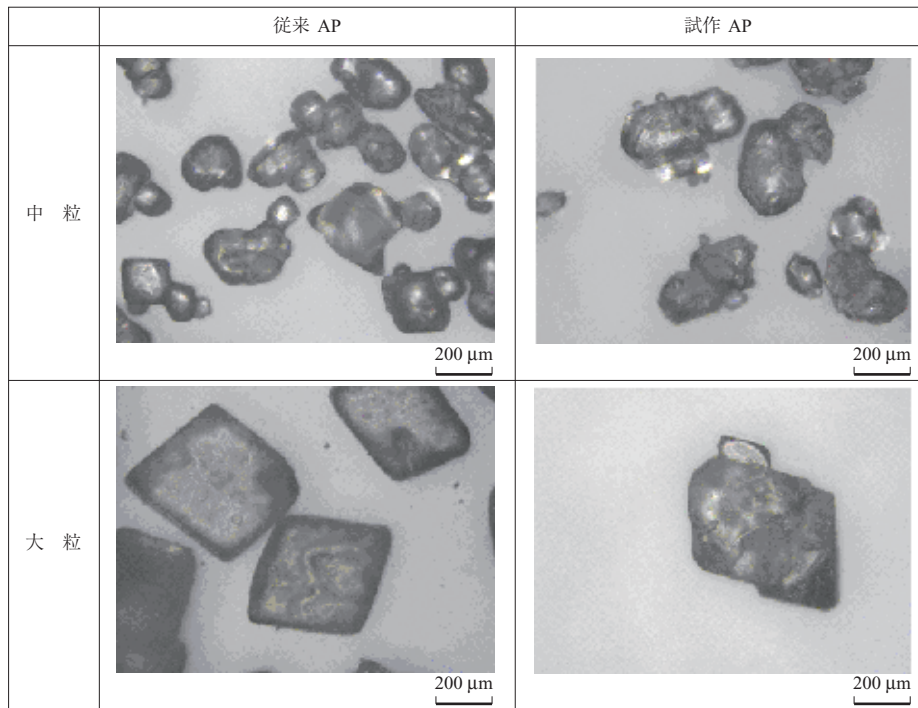
また、従来 AP および試作 AP の結晶外観を第 4 図に示す。両者とも中粒 AP では丸みを帯びた形状、大粒 AP ではひし形に近い形状のものを合成することができた。

### 4.2 AP 結晶、推進薬の発熱吸熱特性

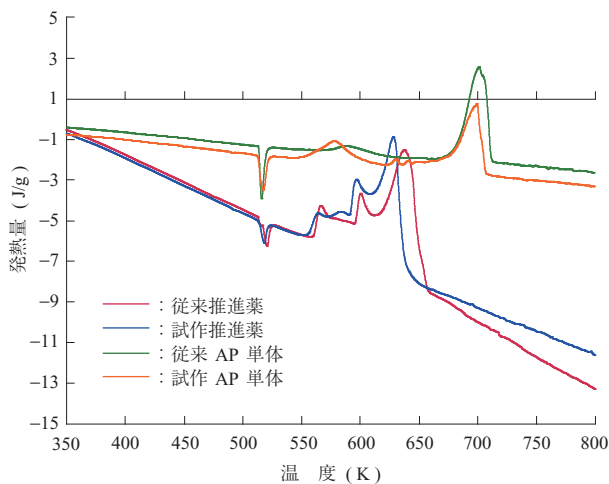
AP 結晶 (大粒) と推進薬の DSC の結果を第 5 図に示す。

従来 AP では 520 K に相転移に伴う吸熱反応、590 K と 700 K に熱分解に起因する発熱反応が確認された<sup>(5)</sup>。試作 AP においても、AP の相転移に起因する吸熱反応と AP の発熱反応が確認されている。試作推進薬では、AP の相転移に伴う吸熱反応 (520 K) と、570, 600, 630 K に発熱反応が認められた。従来推進薬においても、AP 相転移に伴う吸熱ピーク (520 K) および、570, 600, 640 K の発熱ピークが確認された。

以上の結果、従来 AP と試作 AP、従来推進薬と試作推



第 4 図 AP 結晶外観  
Fig. 4 Photographs of AP crystal



第 5 図 AP および推進薬の DSC 曲線  
Fig. 5 DSC curves of AP and propellant

推進薬の熱的挙動は同様であることが分かる。これによって新規合成法によって従来製法と発熱吸熱特性が同等の AP が製造できることが確認できた。

### 4.3 推進薬燃焼特性

試作推進薬および従来推進薬の燃焼速度は、Viellie の法則に従うことが知られている。

$$r = aP^n \dots\dots\dots (7)$$

$r$  : 燃焼速度 (mm/s)

$a$  : 定数

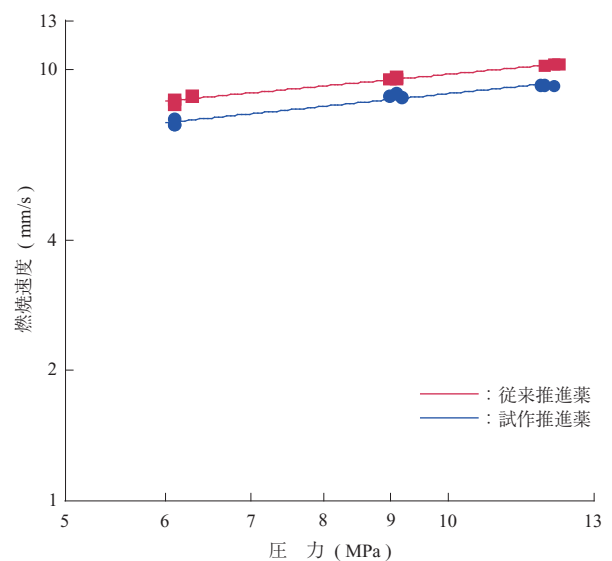
$P$  : ストランドバーナ容器内圧力 (MPa)

$n$  : 圧力指数 (-)

試作推進薬も本式に従って燃焼速度が変化しており、圧力指数  $n$  は従来推進薬と良い一致を示した。試作推進薬の燃焼速度は、同一圧力で従来推進薬より 13% 速い値を示した (第 6 図)。

燃焼速度変化には粒径がかかわることが分かっている<sup>(1)</sup>。粒径と関係する比表面積の増加によっても燃焼速度は速くなると考えられる。そこで、試作 AP、従来 AP の比表面積を BET 吸着法によって測定した。

この結果、試作 AP の中粒および大粒の比表面積は、



第 6 図 推進薬の燃焼速度  
Fig. 6 Burning rate of propellant

それぞれ 88, 82 m<sup>2</sup>/kg, 従来 AP の比表面積はそれぞれ 53, 75 m<sup>2</sup>/kg であった。

このように試作 AP は従来 AP に比べ比表面積は大きい値を示しており, 燃焼速度の増加は比表面積の違いが主な原因と考えている。

晶析条件の変更によって AP 比表面積を低下させることで, 同一圧力において従来推進薬と同等の燃焼速度を達成できると考えられる。

## 5. 結 言

新規 AP 合成法としてゼロギャップ法を採用した方法を考案した。それによって得た AP 結晶は MIL 規格を満たすこと, この AP を用いた推進薬は従来の推進薬と同等の燃焼特性をもつことが確認された。これによって新規 AP 合成法による AP が固体ロケットに適用可能であることを実証した。

## 参 考 文 献

- (1) 火薬学会 (編): プロペラント・ハンドブック 第 2 版 2005 年 pp. 1 - 480
- (2) 株式会社 IHI: 過塩素酸塩の製造方法および製造装置 特願 2009-76221 2009 年 3 月
- (3) 青木健二, 宮本幸治, 岡田尚哉: 平成 19 年度日本ソーダ工業会技術賞受賞技術「ゼロギャップ法食塩電解技術の確立」: (オンライン先) 入手〈[http://www.jsia.gr.jp/data/news\\_data0806.pdf](http://www.jsia.gr.jp/data/news_data0806.pdf)〉 (参照 2011-3-20)
- (4) US Army Tank - Automotive Cmd, Armament Research Devlp & Engr Center: MIL-A-192B (1965) pp. 1 - 23
- (5) Boldyrev, V. V.: Thermal decomposition of ammonium perchlorate Themochimica Acta Vol. 443 No. 1 (2006) pp. 1 - 36