

# Ammonium Dinitramide 系低毒性推進剤の微粒化特性改善手法の検討

伊藤 尚義<sup>\*1</sup>, 尾松 来基<sup>\*1</sup>, 半澤 佳祐<sup>\*1</sup>, 勝身 俊之<sup>\*1</sup>, 門脇 敏<sup>\*1</sup>

## Study on Improvement of Atomization Characteristics of Ammonium Dinitramide Based Green Propellant

ITO Hisayoshi<sup>\*1</sup>, OMATSU Raiki<sup>\*1</sup>, HANZAWA Keisuke<sup>\*1</sup>, KATSUMI Toshiyuki<sup>\*1</sup> and KADOWAKI Satoshi<sup>\*1</sup>

**Abstract:** In recent years, energetic ionic liquid based ammonium dinitramide (ADN) is drawing attention as green monopropellant alternate of hydrazine. Energetic ionic liquid is promising new monopropellant because it has high density, high specific impulse, and low toxicity. However, it is difficult to atomize due to its high viscosity. Therefore, it has ignition and combustion characteristics issue and not in practical use. In this study, we tried adding an additive to decrease viscosity of ADN-based energetic ionic liquid to improve its atomization characteristics. Viscosity measurement and chemical calculation by NASA CEA were performed to find suitable additive material for ADN-based green propellant. As a result, it is found that 20 wt% of methanol is suitable for additive because of viscosity, atomization characteristics, and exhaust characteristics velocity.

**Keywords:** Ammonium Dinitramide, Monopropellant, Thruster, Injector, Atomization

### 概要

近年、ヒドラジンを代替する低毒性一液推進剤候補としてアンモニウムジニトラミド (ADN) を基材としたイオン液体が注目を集めている。イオン液体はその高密度、高比推力、低毒性からヒドラジンに代わる一液推進剤として有望であるが、高粘度であるため微粒化が困難であり、点火特性や燃焼特性に課題があるため実用化には至っていない。本研究では、ADN系イオン液体に添加物を加えることで粘度を低下させ、微粒化特性を改善することを試み、性能低下を最低限に抑えつつ粘度を低下させられる添加物についての検討と、そのために必要な粘度測定実験およびCEAによる化学平衡計算を行った。

### 1. はじめに

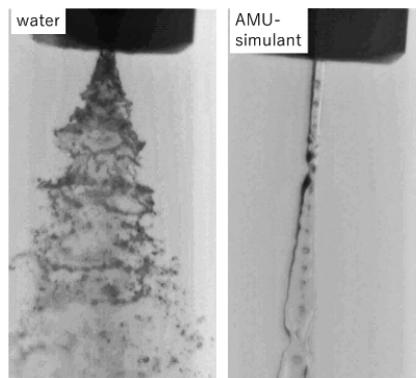
近年、ロケットや人工衛星などの姿勢制御用スラスタ (RCS) の推進剤としては一般的にヒドラジンが用いられている。ヒドラジンは着火応答性に優れ、多くの実績がある一方で発がん性があるなど毒性や環境負荷の高い物質であり、取り扱いにかかるコストが課題となっている。また、近年は環境負荷物質の規制を強化する動きもあり、ヒドラジンを代替可能な高性能な低毒性推進剤の要求が高まっている。

本研究では、低毒性推進剤の候補として ADN を基材としたイオン液体に着目した。ADN系イオン液体を推進剤として用いることについては国内外で研究が進められている<sup>1-6)</sup>。国内では現在までに ADN にモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN) と尿素(Urea)を混合することで、室温で安定した液体となることが知られており<sup>3,4,7)</sup>、本研究ではこのうち ADN/MMAN/尿素的比率が質量比で 6:3:1 となる AMU631、質量比で 4:4:2 となる AMU442 の 2 種類の AMU 推進剤に着目して計算および実験を実施した。AMU631 および AMU442 は常温で安定した液体であり、蒸気圧が低く、高密度、高比推力であるなど多くの利点があるが、ヒドラジンに比べると反応性が低く、点火時の圧力立ち上がりにおいて応答性が低くなってしまいう課題がある。この課題を解決するため、本研究においては AMU 系推進剤に添加物を加えて粘度を低下させることで、イオン液

\* 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

<sup>\*1</sup> 長岡技術科学大学大学院 工学研究科  
(Graduate school of Engineering, Nagaoka University of Technology)

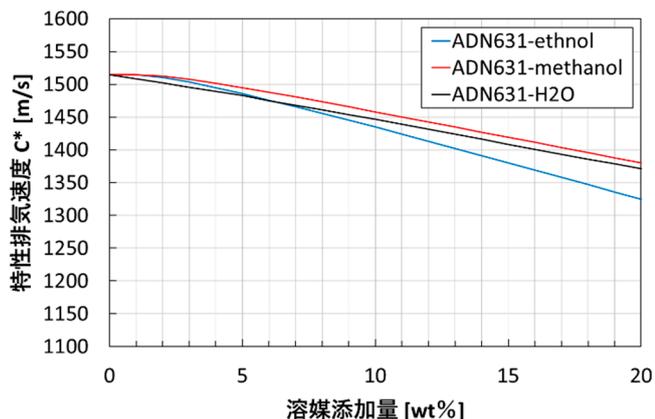
体の微粒化特性の改善が可能であるか調査することとし、添加物を加えた AMU 系イオン液体についての化学平衡計算、粘度測定実験を行った。推進剤の微粒化により液滴径が減少し、単位面積当たりの反応表面積が増加するため蒸発および液滴界面での反応が促進され、また液滴数が増加することにより反応の均一化が見込まれる<sup>8)</sup>ことから点火時の立ち上がり応答性の改善が期待される。しかし、AMU 系イオン液体は粘度が高く、そのままでは高粘度流体の性質上インジェクタを用いた微粒化が困難である。実例として、市販の一般的な渦巻噴射弁を用いた水の噴射と AMU631 に粘度を近似させた模擬液体（グリセリン水溶液）の噴射の様子の比較を第 1 図に示す。水では噴霧角が広く、噴孔からほとんど距離を置かずに液膜の分裂が発生し微粒化が始まっているのに対して、模擬液体では噴霧角は非常に狭く、噴流は単純な液柱となっていて分裂、および微粒化の発生は確認できない。こうした噴射では、推進剤のガス化、燃焼反応に至るまで時間がかかるため、先述した圧力立ち上がり時の応答性悪化の一因となる。そのため、添加物を加えることで粘度を低下させ、微粒化特性を改善させることを試みることにした。



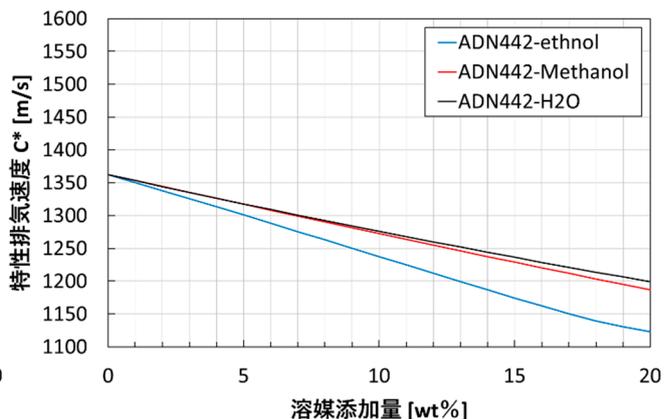
第 1 図 渦巻噴射弁による水と模擬液体の噴射状態比較（噴射圧 0.7MPa）

## 2. 化学平衡計算

粘度低減のため AMU 系イオン液体に添加物を加えるにあたって、推進剤としての性能低下は最低限に抑えることが望ましい。そのため、どのような添加物を用いることでどの程度性能が低下するのか検証するため化学平衡計算を行った。計算ソフトウェアには NASA-CEA<sup>9)</sup>を使用し、性能評価の指標としては特性排気速度  $C^*$ を用いた。計算条件は、燃焼器圧力を 0.3 bar、ノズル開口比を 100、化学反応を凍結流とし、添加物としては水、メタノール、エタノールの 3 種類を候補として、それぞれ添加量を外割の質量比で 1%から 20%まで 1%刻みで変化させながら計算を行った。添加量に対する特性排気速度の計算結果を第 2 図および第 3 図に示す。いずれの場合も添加物の増加に伴い特性排気速度は低下していったが、低下の仕方については添加物の種類ごとに異なる変化を示した。これらの計算結果より、AMU631 についてはメタノール、AMU442 については水を添加したときが特性排気速度の低下幅が最も少ないこと、質量比 20%まで添加した時の特性排気速度の値が最も高いのは AMU631 にメタノールを添加した組み合わせであることがわかった。以上の結果から、AMU631 にメタノールを添加したもの(AMU631-メタノール)が推進剤候補として有望であると考え、以降はこのサンプルを対象として実験を実施することとした。



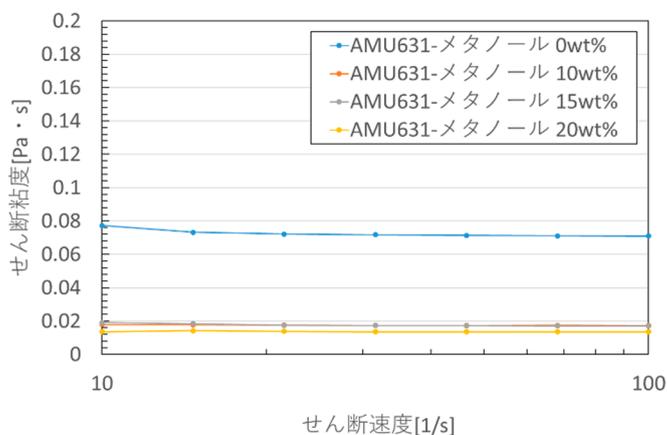
第2図 AMU631の溶媒添加量と特性排気速度の関係



第3図 AMU442の溶媒添加量と特性排気速度の関係

### 3. 粘度測定試験

化学平衡計算により決定された添加物入りのAMU系推進剤候補についてせん断粘度の測定を行い、添加物による粘度の低下効果を検証した。計測したイオン液体はAMU631を基剤として、メタノールの添加量を外割の質量比0 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%の4種類とした。粘度計測機にはAnton-Peer社のレオメーターMRC300を使用し、測定温度は20°C、せん断速度を0.01 s<sup>-1</sup>から100 s<sup>-1</sup>まで変化させながらせん断粘度を取得した。結果を第4図に示す。すべてのサンプルにおいて、せん断速度10 s<sup>-1</sup>より高速の領域でせん断粘度の変化が緩やかになり、ほぼ一定となっている。このことから、AMU631およびメタノール添加AMU631はニュートン流体であると予想できる。



第4図 AMU631-メタノール 添加量別せん断粘度

各サンプルのせん断粘度と、従来の推進剤であるヒドラジン、およびAMUと並ぶ低毒性推進剤の候補であるHydroxyl Ammonium Nitrate(HAN)系イオン液体の一つであるSH163との粘度の比較を第一表に示す。これらの結果より、メタノールを添加したAMU631について、10 wt.%から20 wt.%までのいずれの添加率においても0 wt.%のもの1/4以下に低下しており、せん断粘度の顕著な低下がみられる。その中でも20 wt.%添加したときの低下幅が最も大きく、およそ1/5まで粘度が低下したことがわかる。また、AMU631はヒドラジンと比較した場合だけでなく、他のイオン液体と比較した場合でも非常に高いせん断粘度を示すが、メタノールを20 wt.%添加することで他のイオン液体と同程度にまで低下させることが可能であることがわかる。

第一表 各推進剤のせん断粘度比較

サンプル	せん断粘度 Pa・s	相対粘度 $\eta_r$
AMU631-メタノール 0wt%	0.071	1
AMU631-メタノール 10wt%	0.017	0.245
AMU631-メタノール 15wt%	0.017	0.240
AMU631-メタノール 20wt%	0.014	0.191
ヒドラジン	$8.8 \times 10^{-4}$	0.012
SHP163	0.01	0.141

#### 4. まとめと今後の展望

ヒドラジンを代替可能な低毒性一液推進剤の実用化を目標として、ADN 系イオン液体を基材とした推進剤候補の微粒化に向けた研究を実施した。結論として、AMU631 に質量比 20% のメタノールを添加することで、特性排気速度の低下を最低限に抑えつつ粘度を大幅に低下させることができ、微粒化特性の大幅な改善が期待できることが示された。

今後は今回選定した AMU631-メタノール 20wt.% を添加したイオン液体を用いてのスラスタ燃焼試験を実施し、推進剤としてのより詳細な性能評価を行い、低毒性イオン液体推進剤の実用化に向けたデータの収集を行う予定である。

#### 謝辞

粘度測定にご協力いただきました長岡技術科学大学高橋研究室のみなさま、推進剤の提供をはじめ多くの協力をいただきましたカーリットホールディングス株式会社 R&D センター高エネルギー研究所のみなさまに心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) R. Amrousse, K. Hori, W. Fetimi, K. Farhat, "HAN and ADN as liquid ionic monopropellants: Thermal and catalytic decomposition processes," Applied Catalysis B: Environmental, 127 (2012), pp. 121-128.
- 2) M. Negri, M. Wilhelm, C. Hendrich, N. Wingborg, L. Gediminas, L. Adelöw, C. Maleix, P. Chabernaud, R. Brahm, R. Beauchet, Y. Batonneau, C. Kappenstein, R. J. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, C. Scharlemann, K. Anflo, M. Persson, W. Dingertz, U. Gotzig, M. Schwentenwein, "Technology development for ADN-based green monopropellant thrusters – an overview of the Rheform project" 7th EUROPIAN CONFERENCE FOR AERONAUTICS AND SPACE SCIENCES (EUCASS) EUCASS2017-319.
- 3) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野添勝彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, "アンモニウムジニトラミド系イオン液体の推進剤としての特性," 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム: 講演集録 SA6000036007 (2015).
- 4) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田兼人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, "イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発," 高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告書, JAXA-RR-15-004 (2016), pp. 1-8.
- 5) Gronland, T. A., Anflo, K., Bergman, G., Nedar, R., "ADN-BASED PROPULSION FOR SPACECRAFT -KEY REQUIREMENTS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION," 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Florida, July 11-14, 2004.
- 6) K. Anflo, S. Persson, P. Thormanhlen, G. Bergman, T. Hasanof, "Flight Demonstration of an ADN-Based Propulsion System on the PRISMA Satellite," 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, California, 9-12 July 2006.
- 7) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, "高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究," 高エネルギー物質研究会平成 26 年度研究成果報告書, JAXA-RR-14-005 (2015).
- 8) ILASS-Japan, Atomization Technology, Morikita Publishing, 2011, pp. 3-11.
- 9) McBride, S. Gordon and B. J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311, 1996.