

# 非溶媒系液体推進薬のブレイクダウン着火法検討

伊東山 登<sup>1,a)</sup> 羽生 宏人<sup>2</sup>

**概要：**本研究グループでは、次世代の液体推進薬としてアンモニウムジニトラミドを基材としたイオン液体に注目した。本イオン液体は固体成分の混合だけで共融効果により液化するため、溶媒を含まず高エネルギー化することに成功している。その反面、高い断熱火炎温度より従来の接触的な点火では点火器に対するダメージが避けられず高繰り返し使用には向かない。本研究では非接触的な着火法としてパルスレーザーブレイクダウン着火に注目した。その実現可能性について着火に必要なエネルギーを推算するとともに Lambert-Beer 式の導出より評価したため、それらについて報告する。

**キーワード：**レーザー着火, イオン液体, 液体推進薬, ブレイクダウン

## Investigation for breakdown ignition of non-solvent liquid propellant

NOBORU ITOUYAMA<sup>1,a)</sup> HIROTO HABU<sup>2</sup>

### 1. はじめに

従来衛星に搭載される姿勢制御用スラスタにはヒドラジン系の推進薬が広く用いられる [1]。ヒドラジンは室温下において Ir 触媒により素早い分解反応を取るため、応答性の観点から非常に有用性が高い。一方で密度が低いことや蒸気圧が高いためタンク貯蔵性が悪いことや毒性・発がん性が高く、取扱い性に欠けるなどのデメリットを有する。近年衛星は小型化に走っており、推進系も小型化が求められる。タンク貯蔵性が悪いという欠点は推進系の小型化に対し足枷となる。毒性・発がん性については欧州 REACH 法により 2030 年までに使用禁止になること [2] が決定しているなど様々な点からヒドラジンに代わる推進システムを検討せねばならない。この代替として高エネルギー物質を液体推進薬として使用する研究が日々報告されている。高エネルギー物質としては硝酸ヒドロキシルアミン (HAN)[3]-[5], アンモニウムジニトラミド (ADN)[6]-[8], ヒドラジニウムニトロフォルメイト [9]-[10] などが挙げられ

る。これらはイオン化合物の固体であることが多く、液化の手法としては水溶液化することや燃料としてメタノールを始めとするアルコール類に溶かすことなどが挙げられる。しかしこの手法ではエネルギー密度の低下に繋がることや溶媒成分による燃焼温度低下など推進性能の低下が避けられない。そこで本研究グループでは近年様々な領域で応用が期待されるイオン液体に注目した。松永ら [11]-[14] により ADN を基材としたイオン液体が報告されており、これは固体 3 成分を混和させ、それぞれが融点降下を起こすことで共融することで室温において液化する機構を取る。イオン液体は低揮発性を持つことから従来のものに比べ高エネルギー密度で貯蔵性に優れた推進薬を実現することに成功している。しかし低揮発性であることから非常に難燃性であること、燃焼した場合でも断熱火炎温度が 2000K 近くに達すること [15] がわかっている。既往の点火システムはヒーターやスパークプラグ、触媒といった接触的なエネルギー流入によるものであるため、燃焼による高温酸化条件において寿命が短いことが予想される。よって従来とは異なる点火システムを検討する必要がある。本研究ではパルスレーザーを用いたブレイクダウン着火に着目した。パルスレーザーの小型化は手のひらサイズまで進んでおり [16], それを用いた自動車エンジン点火システムが平等らによって

<sup>1</sup> 東京大学工学系研究科  
The University of Tokyo

<sup>2</sup> 宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency; JAXA

a) itouyama.noboru@ac.jaxa.jp

既に報告されている [17], [18]. 本手法では内部構造を取らないことやレーザ配置のフレキシビリティが高い利点なども挙げられる. スラスタの推力発生の流れは大きく 1) 噴霧, 2) 着火, 3) 燃焼となる. 前述の通り, イオン液体推進薬は低揮発性であることから噴霧による微粒化を真空中で起こしても気体成分の獲得は難しいことが予想される. よって噴霧したイオン液体推進薬にパルスレーザを集光照射した場合, ブレイクダウンは液滴中で発生する可能性が高い. しかし従来のブレイクダウン着火ではガスをターゲットにしたものがほとんどであり, 液滴を対象とした議論は少ない. そこで研究初期検討としてイオン液体推進薬の着火の可能性を評価することを本研究の目的とした.

## 2. 実験方法・理論

着火は対象に流入したエネルギー量で議論することが出来る. よって反応経路が一定であると仮定するとあるエネルギーの流入があれば方法に依存せず着火すると考えることが出来る.

$$\int_0^{t_1} E_1 dt = \int_0^{t_2} E_2 dt = \dots = const. \quad (1)$$

そのためまず必要なこととしては着火に必要なエネルギー量の推算である. 着火エネルギーの推算を行うためには出来る限り着火に際して他へのエネルギー損失が少ない方法を取る必要がある. 例えば最も簡易であるヒーター着火試験ではヒーターから発生した熱の周囲への拡散が大きくなりエネルギー量の計測をするのは難しい. 本研究では伊東山ら [19] が報告している直接電圧印加による着火法を選定した. これはイオン液体の特性である導電性に注目し, イオン液体に電圧印加することで発生するジュール熱を利用する方法である. ジュールの法則より発生する熱量は以下の式で示すことが出来る.

$$Q = IVt = \frac{V^2}{R} t \quad (2)$$

$Q$  は発生熱量 [J],  $I$  は電流 [A],  $V$  は電圧 [V],  $R$  は抵抗 [W],  $t$  は時間 [s] である. 印加する電圧は直流電圧器で調節できるため一定となる. そのため電流もしくは抵抗値がエネルギー量の計算に必要である. 伊東山ら [20] は導電性の評価としてイオン液体抵抗値の測定を行い, 1 [μL] 液滴では 50 [MΩ] 前後と報告しているためこの値を計算に用いる. ハイスピードカメラで電圧印加から発火までの時間を着火遅れと定義し, ジュールの法則における時間  $t$  と考えた. レーザブレイクダウン着火は初期段階として光子吸収過程を持つ. 光子の吸収量は化学種の構造などに依存し, 波長によって異なる. 光吸収量は Lambert-Beer の法則より把握することが出来るため, まず着火対象であるイオン液体の特定波長における光吸収量を知ることが大切となる. よって本研究では紫外-可視分光分析 (UV-Vis) 測定を行った. ここで注意する必要があるのは光路長の違いであ

る. Lambert-Beer の式を以下に示す.

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} = \epsilon cl \quad (3)$$

$A$  は吸光度,  $I$  は入射/出射光強度,  $\epsilon$  はモル吸光係数,  $c$  はモル濃度,  $l$  は光路長となる. 光吸収率は光路長に依存する. よって UV-Vis 測定で得られた光吸収率が実際の液滴におけるものと異なってくる. レーザから液滴に流入するエネルギー量はパルス幅分であるため, 前項より既知の着火必要エネルギーに達するまでの時間とパルス幅を比較することで着火可能性を議論することが出来る. 入射するレーザはビーム径によりエネルギー量の差が出てくるため, 今回は仮定として液滴に照射されるビームの直径は液滴径と一致するとした.

## 3. 実験結果

### 3.1 着火遅れ計測と着火エネルギー推算

直流電圧印加試験の概略図を図 2 に示す.

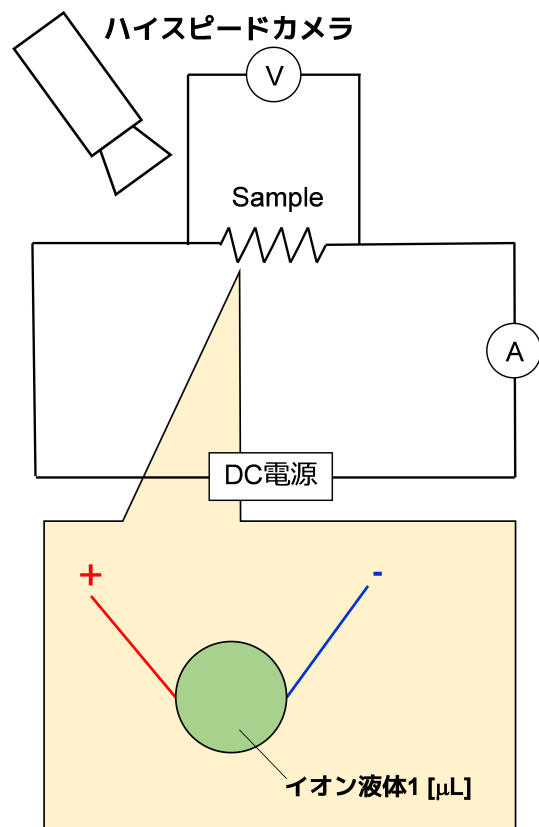


図 1 実験装置概略図

DC 電源及びニクロム線, 電圧計より構成される. 本試験では印加電圧は DC10[V] で固定した. ニクロム線は+, - の二本を用い, ニクロム線端は 1[mm] 離し接触しないように設置した. ここに液滴 1[μL] を懸垂させ, 電圧を印加した場合の液の振舞いをハイスピードカメラ (10000 fps) で記録した. 本研究で使用したイオン液体推進薬は ADN:メチルアミン硝酸塩 (MMAN):尿素 = 4:4:2 である. 印加

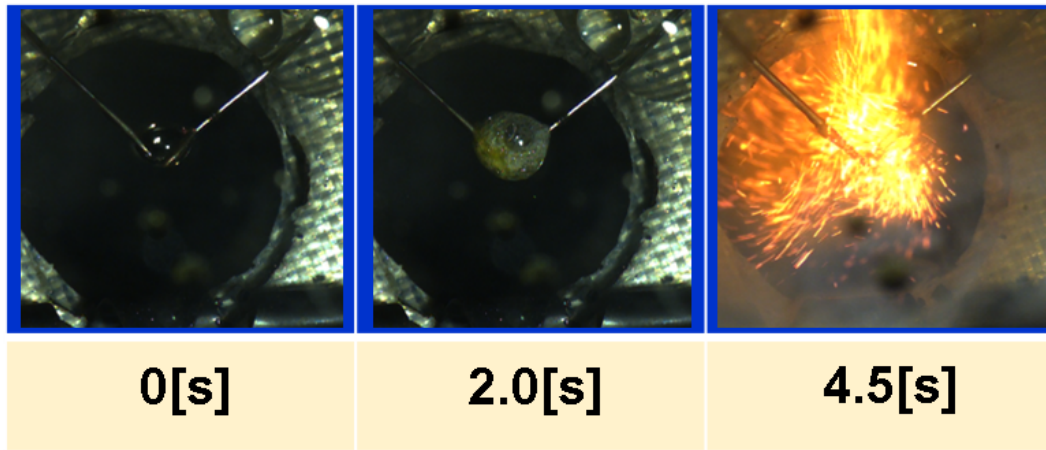


図 2 電圧印加開始～着火までの様子

後～着火までの様子を図 2 に示す。

電圧印加のタイミングとカメラの記録タイミングは高速データロガーにより同期しており、電圧印加開始時を  $t=0[s]$  とした。その結果、輝炎を確認した 4.5[s] までを着火遅れ時間と考えることとした。電圧印加時は電圧及び抵抗値は常に一定であると仮定し、着火遅れ時間を式 (2) に代入すると

$$\begin{aligned} Q &= \frac{V^2}{R} t \\ &= \frac{10^2}{5.0 \times 10^7} \times 4.5 \\ &= 9.0 \times 10^{-6} [J] \end{aligned} \quad (4)$$

以上より、本イオン液体推進薬  $1[\mu\text{L}]$  を着火させるには  $9.0 \times 10^{-6} [J]$  前後であると推算することが出来た。抵抗値は確実に経時変化していくため抵抗値ではなく電流と電圧を用いたジュール式によるエネルギー量算出が今後の課題となる。

### 3.2 UV-Vis 測定と着火可能性評価

UV-Vis 測定結果を図 3 に示す。今回検討するパルスレーザの波長は  $532[\text{nm}]$ ,  $1064[\text{nm}]$  とした。固体レーザとしては Ti:Sapphire レーザもしくは Nd:YAG レーザが多く基本波として近赤外領域に属する  $1000[\text{nm}]$  前後を取る。加えてこれらの二倍波である  $500[\text{nm}]$  前後は可視光であり視認する事ができることなどから様々な用途で使用されている。従来報告されているガスブレイクダウンにおいてもこれらの波長の使用が数多く報告されている [20], [21], [22]。UV-Vis 測定から、 $A_{532[\text{nm}]} = 1.87 \times 10^{-3}$ ,  $A_{1064[\text{nm}]} = 3.0 \times 10^{-5}$  と分かった。本イオン液体推進薬は吸収帯を  $532\text{--}1064[\text{nm}]$  に持たず、一方紫外領域である  $200\text{--}380[\text{nm}]$  に吸収帯を所持している。そこで UV-Vis 測定結果を用い、液滴  $1[\mu\text{L}]$  における吸光度及び吸収率を算出することとする。まずは  $532[\text{nm}]$  について、

$$A_{UV-Vis,532[\text{nm}]} = 0.00187 = \epsilon_1 c_1 l_1 \quad (5)$$

$$A_{\text{droplet},532[\text{nm}]} = A_2 = \epsilon_2 c_2 l_2 \quad (6)$$

今回の UV-Vis における光路長  $l$  は  $10[\text{mm}]$  であった。液滴の密度は  $1.5[\text{g}/\text{cc}]$  であるため、真球形状を仮定すると直径は  $1.2[\text{mm}]$  となる。モル吸光係数及びモル濃度は同条件であることから一定となる。よって液滴の吸光度は、

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{A_{UV-Vis,532[\text{nm}]}} &= \frac{\epsilon_2 c_2 l_2}{\epsilon_1 c_1 l_1} = \frac{l_2}{l_1} = \frac{1.2}{10} \\ A_2 &= 2.22 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (7)$$

と算出された。よって次に吸収率を計算する。吸収率  $\alpha$  は入射光強度に対する出射光強度の減衰量に相当する。つまり、

$$\alpha = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \quad (8)$$

と表される。 $I_0$  は入射光、 $I_1$  は出射光を指す。Lambert-Beer より  $I_0$  と  $I_1$  の関係は吸光度  $A$  を用いて示すことが出来、式 (3) より

$$I_1 = 10^{-A} \times I_0 \quad (9)$$

となる。(5) を式 (4) に代入すると、

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{I_0 - I_0 \times 10^{-A}}{I_0} \\ &= 1 - 10^{-A} \end{aligned} \quad (10)$$

式 (7) の結果を代入すると液滴における吸収率 ( $532 [\text{nm}]$ ) は  $5.166 \times 10^{-4}$  となった。同様の計算により  $1064[\text{nm}]$  の場合では  $6.88 \times 10^{-3}$  と分かった。これらの結果を用いてパルスレーザを用いた場合の着火性評価を行う。基本的な指針としては式 (1) であるため、

$$\int_0^{t_1} \frac{V^2}{R} dt = \int_0^{t_2} I \alpha \sigma dt \quad (11)$$

と書き換えることが出来る。左辺は電圧印加による必要着火エネルギー量、右辺はパルスレーザによるエネルギー量を示している。 $I$  はレーザ強度、 $\sigma$  は体積比率を意味する。

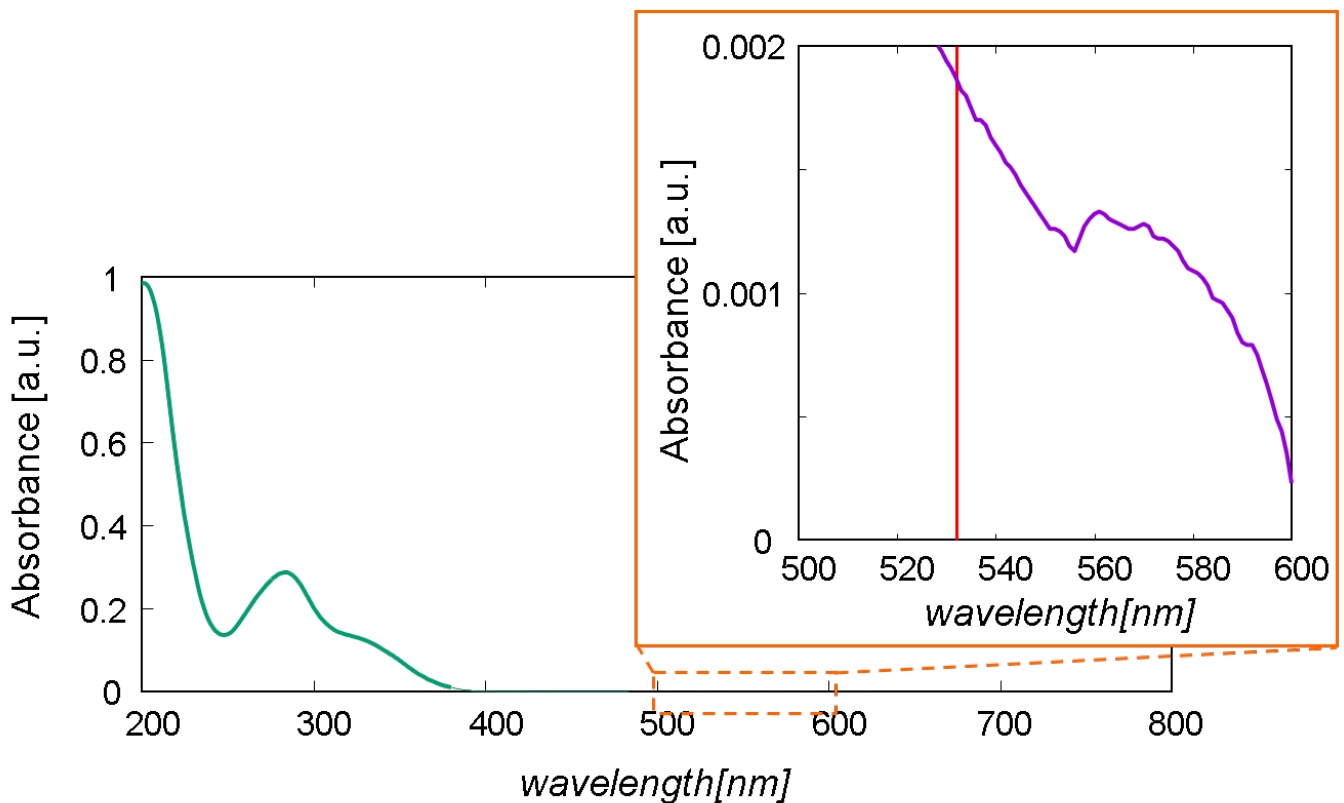


図 3 イオン液体 UV-Vis 測定結果

光路長を液滴直径で考えているため、球型を仮定するとレーザーが仕事をする体積が従来よりも大きくなり、過剰なエネルギー量の推定をしてしまう。そこで今回は簡易的に体積比率を導入した。必要着火エネルギーは前述の通り把握することが出来た。レーザー強度はこちらで簡単に決定でき、 $\alpha$  は UV-Vis 測定より推算された。よって未定変数としては  $t_2$  となる。そこでパルスレーザー特有のパラメータであるパルス幅を  $t_2$  と考え、既往のパルスレーザーのパルス幅と本計算から導き出された  $t_2$  を比較することで着火可能性を検討することとした。式 (5) を  $t_2$  について書き換えると、

$$t_2 = \frac{V^2}{R} t_1 \frac{1}{I \alpha \sigma} \quad (12)$$

この式を解くと  $t_{2,[532nm]}=2.01[\text{ps}]$  と算出された。1064[nm] の場合も 1[ps] 以下となった。今回比較するレーザーパラメータは近年報告されている小型パルスレーザーより参照する。表 1 に小型パルスレーザーのスペックをまとめた。これらと比較すると明らかにレーザーのパルス幅よりも小

表 1 小型パルスレーザー 使用一覧

波長 [nm]	1064	532
出力 [mJ/pulse]	100	10
繰返し周波数 [Hz]	100	100
パルス幅 [ps]	500	500

い計算値になっていることが分かる。簡易なモデルにより着火の可能性は期待できるレベルにあると考えられた。

#### 4. 結論

簡易的な計算結果より、現状報告されているパルスレーザーのスペックでも十分に着火性は期待できると分かった。しかし、本計算の過程は着火流れが同じとしており、従来のブレイクダウン着火の機構の加味を行っていない。そのため着火に際したエネルギー損失を十分に考慮する必要がある。また電圧印加試験において抵抗値は常に一定と仮定しているが形状の変化や分解に伴う抵抗値の変化は加味する必要がある。そのため微弱電流を測定できる装置を用いた電流測定を行い、その値を計算に使用する方法がより精度の高いエネルギー量計算に繋がると予想される。ブレイクダウンも初期段階は光子吸収過程を持つため、この計算で明らかにレーザー照射時間がパルス幅を超える場合、確実に着火性は低いと議論することが出来る。以上より着火性に関して期待できるレベルにあると考えられる。また、本研究では可視光～赤外光をターゲットとした。事実、UV-Vis 測定より紫外光に吸収を持っていることから紫外領域のレーザー光を使用した場合の燃焼可能性の評価も検討していく必要がある。今後の課題としては実際にパルスレーザーを用いたイオン液体推進薬の着火試験や着火条件の獲得を行っていくことである。

## 謝辞

UV-Vis 測定は (株) 日立ハイテクサイエンス 大滝卓午様, 栗田浩二様のご協力を頂きました。この場を借りて感謝の意を示させていただきます。

## 参考文献

- [1] G. P. Sutton and O. Biblarz: *ROCKET PROPULSION ELEMENTS (8th edition)*, Wiley (2011).
- [2] Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), available from <http://echa.europa.eu/regulations/reach>.
- [3] H. S. Lee and T. A. Litzinger, *Combust. Flame*, 135, 151-169 (2003).
- [4] N. Klein, *Proceeding of 27th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting*, 557(1), 443 (1990).
- [5] R. Amrousse, T. Katsumi, N. Itouyama, N. Azuma, H. Kagawa, K. Hatai, H. Ikeda, and K. Hori, *Combust. Flame*, 162, 2686-2692 (2015).
- [6] K. Anflo, S. Persson, P. Thormahlen, G. Bergman, and T. Hasanof, *42th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, AIAA-2006-5212 (2006).
- [7] M. Negri, *6th European Conference for Aeronautics and Space Science (EUCASS)* (2015).
- [8] M. Persson, K. Anflo, and A. Dinardi, *48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, AIAA-2012-3815 (2012).
- [9] L. Courtheoux, D. Amariei, S. Rossignol, and C. Kapenstein, *Appl. Catal., B*, 3-4(62), 217-225 (2006).
- [10] H. F. R. Schoyer, *J. Propul. Power*, 18(1), 138-145 (2002).
- [11] 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告書, 1-8 (2016).
- [12] 松永浩貴, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギー物質研究会平成 28 年度研究成果報告書, 1-6 (2017).
- [13] 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表講演会, No.4 (2015).
- [14] 高橋拓也, 秦啓晃, 岩井啓一郎, 野副克彦, 井出雄一郎, 羽生宏人, 徳留真一郎, 火薬学会 2014 年度秋季研究発表講演会, No.22 (2014).
- [15] 伊東山登, 羽生宏人, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表講演会, No.5 (2016).
- [16] N. Pavel, M. Tsunekane, and T. Taira, *opt. express*, 19(10), 9378-9384 (2011).
- [17] 森島信悟, 金原賢治, 常包正樹, 平等拓範, 田口信幸, 杉浦明光, レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 28a1-5 (2013).
- [18] T. Taira, M. Tsunekane, K. Kenji, S. Morishima, N. Taguchi, A. Sugiura, *J. Plasma Fusion Res.*, 89(4), 238-241 (2013). [in Japanese]
- [19] 伊東山登, 羽生宏人, 高エネルギー物質研究会平成 28 年度研究成果報告書 (2017).
- [20] T. X. Phuoc, *Opt. Lasers. Eng.*, 44, 351-397 (2006).
- [21] H. Furutani, K. Kawana, N. Shimoura, M. Nishioka, and E. Takahashi, *OSA/ASSP 2009*, MB20 (2009).
- [22] 河原信幸, 富田栄二, 中村紳哉, 微粒化, 20(70), 61-67 (2011).