

ADN/AN 系コンポジット推進薬の着火特性

松本幸太郎^{*1}, 中臺啓太^{*1}, 生出翔^{*1}, 高橋賢一^{*1}, 桑原卓雄^{*1},
于秀超^{*2}, 芝本秀文^{*2}, 羽生宏人^{*3}

Ignition characteristics of ADN/AN composite propellants

Koutarou Matsumoto^{*1}, Keita Nakadai^{*1}, Syou Oide^{*1}, Kenichi Takahashi^{*1},
Takuo Kuwahara^{*1}, Xiuchao Yu^{*2}, Hidehumi Shibamoto^{*2}, Hiroto Habu^{*3}

Abstract

In this research we obtained ignition delay time, chemical ignition delay time, and activation energy of the Ammonium dinitramide (ADN) / Ammonium nitrate (AN) composite propellants. In the results ignition delay time and chemical ignition delay time decrease with increasing atmosphere temperature and increasing concentration of ADN. Activation energy of ADN/AN composite propellant decrease at concentration of ADN between 40 [mass%] and 60 [mass%]. It is consider that reaction of ADN/AN propellant is changed by increasing concentration of AN.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide(ADN), Ammonium nitrate(AN), Ignition, Combustion

概要

本研究では、ADN 系推進薬の推進薬表面の燃焼を考察するために、ADN の一部を AN に置き換えて着火実験を行った。AN 混合量が増加するに従い、着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間が長くなることがわかった。さらに、活性化エネルギーを算出した結果、AN 混合量 20 [mass%]~40 [mass%]間で着火特性が変化していることがわかった。

*1 日本大学理工学部 航空宇宙工学科

(Department of Aerospace Engineering, College of Science and Technology, Nihon University)

*2 細谷火工株式会社

(Hosoya Pyro-Engineering CO., LTD.)

*3 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙輸送工学研究系

(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

1. はじめに

現行の固体推進薬は酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)を用いている。この AP 系コンポジット推進薬は燃焼ガス中に多量の塩化水素(HCl)を含んでおり、酸性雨の要因である。固体推進薬中に金属粒子等の添加物を添加することによる HCl の低減や固定化は十分ではなく、推進性能も低下してしまうために実現困難である。そのため、AP に代わる低環境負荷な酸化剤が必要とされている。

近年、この要求を満たす酸化剤の一つとしてアンモニウムジニトラミド(ADN)が研究されている^{1)~7)}。ADN は分子中にハロゲンを含まず、HCl を発生することがない。さらに、ADN 系推進薬の理論推進性能は AP 系推進薬を上回る^{1),2),6),7)}。しかしながら、ADN 系推進薬の燃焼特性として、ロケットモータに使うには速すぎる燃焼速度や高い圧力指数を有することが報告されている。ADN 推進薬を用いるために上に示した ADN の燃焼特性を制御する必要がある。そのために ADN の燃焼特性が何に影響されて変化するのかを調べなければならない。ADN の燃焼特性を調べるために行われてきた研究は、酸化銅等の触媒、金属粒子、各種バインダー、AP との併用などによる ADN 単体、ADN 系推進薬の燃焼特性を調べる研究が行われてきた^{1)~7)}。

本研究では、ADN に硝酸アンモニウム(AN)を混合させることにより、ADN 系推進薬の燃焼特性を変化させる手法を用いる。ADN の反応が AN を混合することでどのように変化するのか、その機構は研究されていない。AN は ADN と同様にハロゲンを含まない。さらに、AN は非常に安価な酸化剤である。

ADN の燃焼速度は非常に速いことが知られている。燃焼速度は燃焼表面近傍の気相反応による影響が大きいため⁸⁾、気相中の ADN の反応について研究することは重要である。本研究では、ADN/AN 系推進薬燃焼時の固相から燃焼表面までの反応を模擬するために、固相から燃焼表面までの反応を着火機構とみなし⁹⁾、電気炉を用いて ADN 系推進薬を高温の窒素(N₂)ガス中で着火させる着火実験を行った。

2. ADN/AN 系推進薬の着火実験

2.1 理論計算

2.1.1 着火遅れ時間

着火遅れ時間 τ_{ig} は物理的着火遅れ時間 τ_p と化学的着火遅れ時間 τ_c で構成される。式(1)にその関係を示す¹⁰⁾。

$$\tau_{ig} = \tau_p + \tau_c \quad (1)$$

物理的着火遅れ時間には物理的過程が含まれており、化学的着火遅れ時間は化学反応に要する時間である。よって、物理的過程では着火は起きない¹⁰⁾。本研究では、実験から着火

しない確率が 100%の時間を物理的着火遅れ時間, 50%の時間を着火遅れ時間とした¹⁾. 図 1 に着火しない確率と遅れ時間の関係を示す.

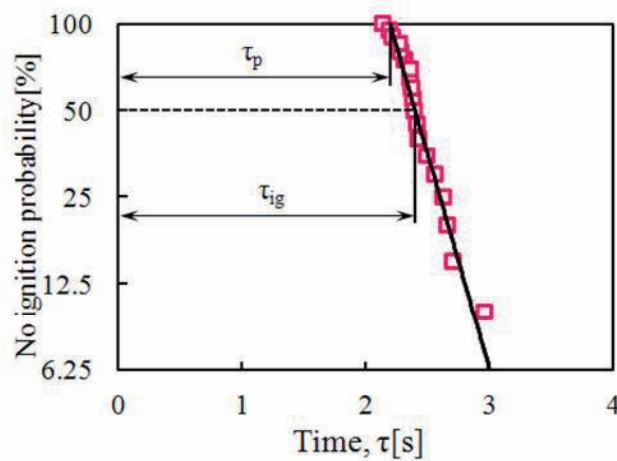


図 1. 物理的着火遅れ時間の定義

化学的着火遅れ時間は式(1)を用いて, 以下のように表せる.

$$\tau_c = \tau_{ig} - \tau_p \quad (2)$$

2.1.2 活性化エネルギー

ADN/AN 系推進薬の化学反応過程を調べるために, 活性化エネルギーを取得する. アレニウスの式より, 反応速度定数 k は式(3)のように表せる.

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (3)$$

式(3)より, 反応速度定数は活性化エネルギー E_a , 温度 T , ガス定数 R 及び頻度因子 A から求めることができる. 反応速度定数と化学的着火遅れ時間の関係を式(4)のように表せる.

$$k \propto \frac{1}{\tau_c} \quad (4)$$

式(3), (4)より, 化学的着火遅れ時間と活性化エネルギーの関係は式(5)のように表せる.

$$\frac{1}{\tau_c} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

式(5)を整理することで、活性化エネルギーが求められる。

$$E_a = RT\left(\ln A - \ln \frac{1}{\tau_c}\right) \quad (6)$$

2.2 実験方法

2.2.1 ADN 系推進薬

ADN/AN 系推進薬の酸化剤には ADN 及び AN を用いた。ADN 系推進薬のバインダーには末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いた。表 1 に着火実験で用いた推進薬の組成を示す。

表 1. ADN 系推進薬の組成

試料名	組成 [mass%]		
	ADN	AN	HTPB
ADN 0	0	80	20
ADN20	20	60	20
ADN40	40	40	20
ADN60	60	20	20
ADN80	80	0	20

着火実験は各組成で 20 回行った。実験回数が増えるため、実験に用いた推進薬は 1 辺が 2.0 mm の試料片を用いた。これは、1.5 mm, 2.0 mm, 2.5 mm で予備実験を行った結果、着火遅れ時間に差がほとんどなかったためである。

2.2.2 実験装置

図 2 に着火実験で用いた電気炉を示す。電気炉内は N₂ 雰囲気で行った。着火実験を行った際に、炉内温度約 1100 K 以下では ADN80 試料の着火を確認できなかった。また、実験結果より炉内温度 1103 K~1203 K 間で着火遅れ時間の変化を測定することができたため、電気炉内の温度は 1103 K から 1203 K とした。着火遅れ時間はコマ数 600 fps のハイスピードカメラで撮影した動画から算出した。推進薬を電気炉内に投入する際は、試料片を支持棒に設置し、電気炉内に投入する。着火遅れ時間は推進薬が電気炉に投入されてから、輝炎が発生するまでの時間とした。

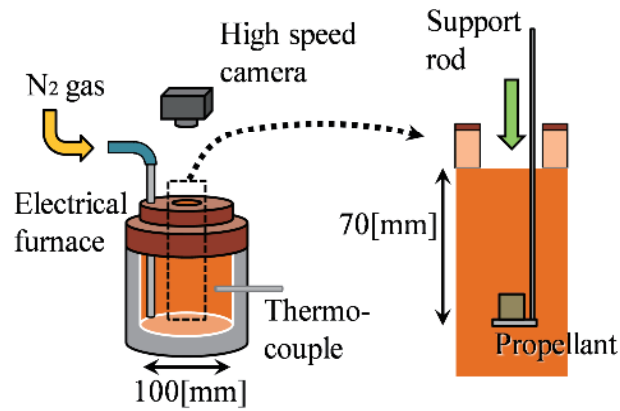


図 2. 着火実験装置

3. 実験結果及び考察

3.1 着火実験

図 3 に ADN/AN 混合比と着火実験により取得した着火遅れ時間の関係を示す。また、図 4 に ADN/AN 混合比と化学的着火遅れ時間の関係を示す。

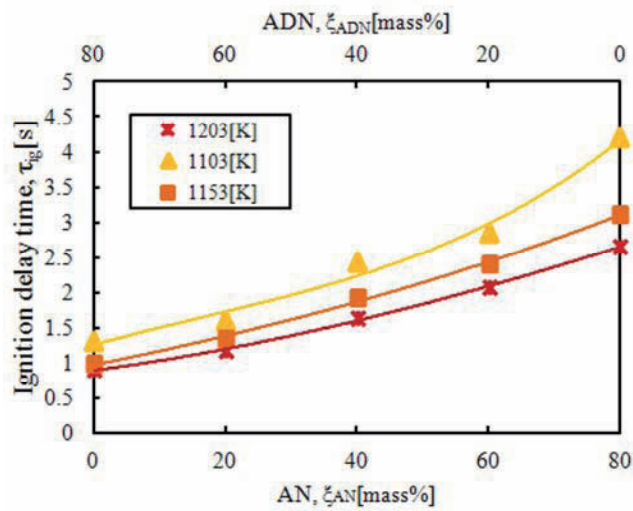


図 3. ADN/AN 混合比と着火遅れ時間の関係

図 3 より、ADN 系推進薬の着火遅れ時間は AN の混合量が増加することで、長くなること
がわかる。

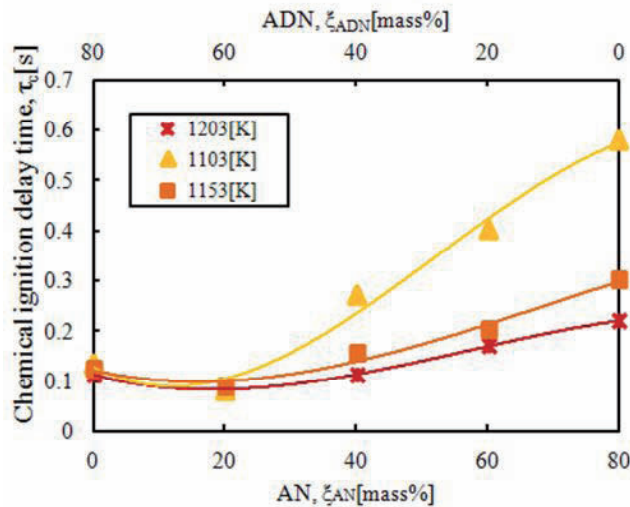


図 4. ADN/AN 混合比と化学的着火遅れ時間の関係

図 4 より化学的着火遅れ時間も同様に, AN 混合量が増加することで長くなっていることがわかる. また, AN 混合量 0 [mass%]~20 [mass%]間での化学的着火遅れ時間の変化が小さい. この原因の一つとして, ADN のガス化による推進薬表面での熱損失が考えられる.

実験より, AN を混合させることで ADN/AN 系推進薬の着火限界温度が変化することがわかった. 炉内温度が 1100 K 以下の場合, ADN80 試料は着火しなかったが ADN60 試料は着火を確認できた. AN の融解について考えると, AN は約 440 K で融解し, 約 480 K で分解する. この融解は吸熱反応である. よって, ADN60 が ADN80 と比較して, より低い温度で着火した原因として, AN を少量混合させたことにより, 推進薬表面からの熱損失が減少したためであると考えられる.

図 5 に炉内温度に対する化学的着火遅れ時間の関係を示す.

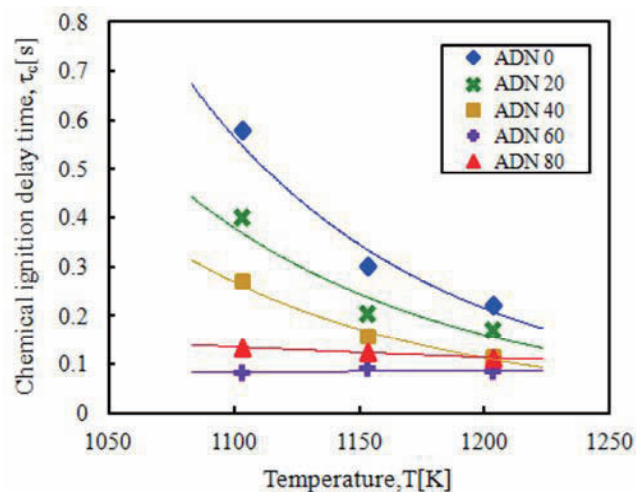


図 5. 炉内温度に対する化学的着火遅れ時間

図 5 より、炉内温度が上昇することで化学的着火遅れ時間が短くなることがわかる。さらに、AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]と 40 [mass%]～80[mass%]では、炉内温度に対する化学的着火遅れ時間の傾きが変化していることがわかる。このことから、AN の混合量が増加することで、ADN/AN 系推進薬の反応が変化していると考えられる。1103 [K]での化学的着火遅れ時間は AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]の間で、大きく変化している。ADN60 と ADN80 を比較すると、着火遅れ時間は ADN80 の方が短い、化学的着火遅れ時間は ADN60 の方が短くなっている。これは着火限界温度と同様に、AN を混合したことによる推進薬表面での熱損失の減少が原因の一つとして考えられる。

次に、式(6)を用いて、取得した化学的着火遅れ時間より活性化エネルギーを算出する。図 6 に ADN/AN 混合量と活性化エネルギーの関係を示す。

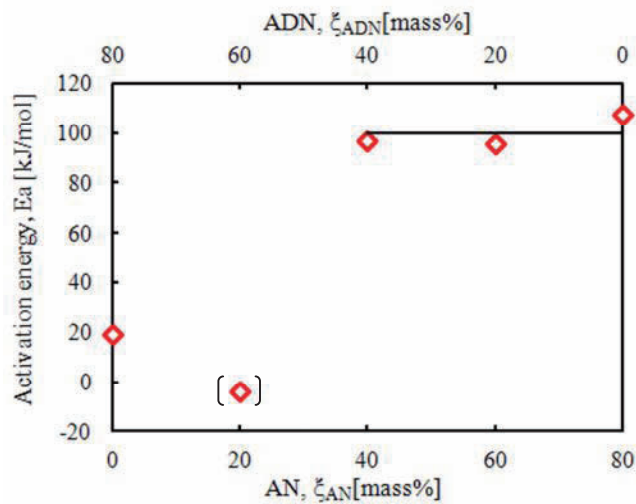


図 6. ADN/AN 混合量と活性化エネルギーの関係

図 6 より、活性化エネルギーは AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]間で急激に変化していることがわかる。AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では変化は小さい。このことから、ADN/AN 系推進薬表面での反応が AN 混合量増加によって変化していることが確認できる。このことから ADN/AN 系推進薬の推進薬表面の化学反応過程は AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]では ADN の反応が律速し、AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では AN の反応が律速していると考えられる。

4. 結論

- AN の混合量が多くなると着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間が長くなる。
- AN 混合量の変化に対する活性化エネルギーの関係より、ADN/AN 系推進薬の着火特性が AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]間で変化している。
- AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では AN の反応が律速し、AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]では ADN の反応が律速していると考えられる。

参考文献

- 1) Fujisato, K. etc, “Combustion of ADN (Ammonium Dinitramide) Composite propellants”, Autumn of 2010 Conference of Research Society of Explosives, Japan Explosives Society, pp.25-28, (2010).
- 2) John de Flon. etc, “Solid Propellants based on ADN and HTPB”, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion Conference, AIAA paper 2011-6136.
- 3) V. A. Strunin. etc, “Combustion of Ammonium Dinitramide”, Combustion and Flame vol.177, pp.429-434, (1999).
- 4) Satyanarayanan R. Chakravarthy. etc, “Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 4, pp.220-230, (2004).
- 5) Klaus Menke. etc, “Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants”, Propellants Explosives, Pyrotechnics 34, pp.218-230, (2009).
- 6) O. P. Korobeinichev. etc, “COMBUSTION OF AMMONIUM DINITRAMIDE / POLYCAPROLACTONE PROPELLANTS”, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29, pp.2955-2961, (2002).
- 7) Oleg P. Korobeinichev. etc, “Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide / Polycaprolactone Propellants” Journal of PROPULSION AND POWER Vol. 19, No. 2, (2003).
- 8) Kubota, N. etc, “Propellant handbook”, Japan Explosives Society, p. 158, (2005).
- 9) W. Beckstead. etc, “Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients”, Progress in Energy and Combustion Science 33, pp.497–551, (2007).
- 10) Kumagai, S., “Combustion”, Iwanami Syoten, pp.68-72, (1976).
- 11) Kuwahara, T. etc, “Static Electric Sensitivity Characteristics of Zr/BaCrO₄ Pyrolants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 1, pp.56-62, (2004).