

CW レーザ加熱されたカーボン吸光材の液中分散評価

伊東山 登^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}

Effect on dispersibility of carbon-absorbents heated by CW laser in liquids

ITOUYAMA Noboru^{*1,2}, HABU Hiroto^{*3}

ABSTRACT

Deep eutectic solvents based on ammonium dinitramide (ADN-EILPs) are expected as one of green monopropellant, whereas they have the possibility of low ignitability due to low volatility and high thermal stability. The author had achieved to ignite ADN-EILPs by the combination of carbon-absorbents and CW laser heating and proposed the correlation of carbons' dispersibility and ADN-EILPs ignitability. Based on the study, this paper aimed at the evaluation of the prediction by a fluorescence microscope and proportion of requirements for absorbents on the CW laser heating ignition.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Ionic liquid propellant, Continuous wave laser, Carbons

概 要

アンモニウムジニトラミドを基材とした共融型イオン液体は低毒・高エネルギー密度な一液推進薬と期待される反面、低揮発・高熱安定性故に従来の推進薬に比べ着火に技術課題を有する。これまで筆者では解決案としてカーボン材を吸光材として用いる CW レーザ吸光加熱着火を提案し、カーボン材の物理形状及び推進薬液中分散性が着火性に影響することを示した。本研究は蛍光顕微鏡を用いた光学観察から、カーボン材の物理形状と液中分散性の相関、及び既往研究より推定された着火原理の妥当性評価を行った。さらに吸光材を用いる CW レーザ吸光加熱着火における吸光材必要条件を提案した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-19-003/0004

* 2019年12月2日受付 (Received December 2, 2019)

^{*1} 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻
(Graduate School of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

^{*2} 日本学術振興会 特別研究員
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. 背景

小型・高性能化が求められる宇宙推進において推進薬の高エネルギー密度化の要求は高い。とりわけ繰り返し長期運用が一般とされる衛星用液体推進薬についてこの需要は大きい。この解決案として、高エネルギー物質の一種であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を基材とした共融型無溶媒イオン液体(ADN-EILPs)の推進薬応用を報告してきた¹⁾。これは従来使用されるヒドラジンに比べ1.5~2.0倍高い密度比推力を有する。

一般に、高エネルギー物質を含む液体推進剤はヒドラジンに比べ燃焼温度が高い。燃焼室は燃焼ガスに満たされるため、酸化性のある高温雰囲気の場合は触媒の寿命が短くなる傾向にある²⁾。筆者らは触媒による着火方式を採用せず、非接触なエネルギー入力による着火としてレーザー着火法を提案してきた³⁻⁵⁾。中でも吸光材として化学安定性に富むカーボン材料を用いたCWレーザー吸光加熱法によりADN-EILPsの着火に成功しており、カーボン材料の物理形状がADN-EILPs中への分散性に影響することで着火性が変化することを論述した³⁾。本研究ではカーボン繊維群であるカーボンウールが有効な吸光材として示された。

しかし、この研究は高速IRカメラを用いた巨視的な解析に基づく推定に過ぎない。この仮説を実証するには、混合サンプルにCWレーザーが照射された場合の物理的挙動をミクロに観察する必要がある。最も基礎的なミクロな観察は光学顕微鏡観察である。数~数十 μm レベルの観察を行う場合、測定対象と対物レンズのワークディスタンスは1cm以下である。そのため、ADN-EILPs+カーボン材にCWレーザーを照射する実験形態に顕微鏡観察を組み込むのは装置の安全性や配置上難しい。本研究では蛍光顕微鏡に着目した。蛍光顕微鏡は可視光領域の励起光をサンプルに当て、発生する蛍光のみをフィルターを介して抽出し観察する機構を取る。そのため照射光の反射による画像の煩雑化を防ぐことができる。蛍光顕微鏡ではサンプルを励起状態にするため、光学顕微鏡に比べ強い光(メタハライドランプ光)を照射する。そのため、この励起光を弱いレーザー光と模擬することができる。カーボン材は可視光領域では蛍光帯を持たない。ADN-EILPs模擬剤として色素溶液を使用することで、カーボン材と色素溶液は蛍光の有無のコントラストとして顕微鏡画像から識別できる。

以上より、本研究では、色素溶液を用いた色素溶液/カーボン材混合サンプルの蛍光顕微鏡観察を行い、ミクロな物理挙動を観察することで、既往研究より推定された着火原理、つまりはカーボン材のADN-EILPs中への分散性がCWレーザーによる着火性に与える影響の評価を目指した。さらに当該着火法における吸光材の要求項を提案することとした。

2. 実験条件

本研究では蛍光顕微鏡としてKEYENCE製NZ-08を用いた。カーボン材にはカーボンウール(S-210, 大阪ガスケミカル)とグラファイトパウダー(富士フィルム和光純薬)を選定した。ADN-EILPs模擬剤としてローダミン6Gのエタノール溶液(900 mg/L)を使用した。色素溶液とカーボン材を重量比10:1を目安に混合し、その混合サンプルを約3 mg計測セルに取った。その後、蛍光顕微鏡内に設置し、測定を開始した。計測セルに照射されるメタ

ハライドランプの光強度は最大 80 W であった。これは全波長帯の強度の合計値であり、実際にバンドパスフィルタを介してサンプルに照射される励起光はこれよりも低くなる。そこで今回は 80 W 設定条件を出力 100% とし、40%、20%、10% での蛍光顕微鏡観察を行った。サンプルの経時変化は 28 fps で録画した。

3. 実験結果及び考察

Figure 1 にメタハライドランプ 80 W 照射時の各時間における蛍光顕微鏡画像をまとめる。どちらのカーボン材においても、蛍光画像からカーボン材と色素の識別ができた。両者の蛍光画像がぼやけているのはカーボンと検出器間に蛍光溶液が存在しているためと予想される。グラファイト粉の場合、メタハライドランプ照射後、時間経過とともにグラファイト粒子の移動が確認できた。一方、S-210 サンプルの場合、時間経過に関係なく、ほぼカーボン材の位置は変化しなかった。このことから ADN-EILPs+カーボン材混合サンプルの CW レーザ加熱においても、液中分散性の高いカーボン材では容易に移動することが予想された。このカーボン材の液中移動はレーザー光による輻射圧や熱対流に起因すると考えられる。

次に、Figure 1 より移動が観察されたグラファイトパウダーについて、照射強度毎の粒子移動速度を Image J (サンプル数 $n = 10$) を用いて算出した。結果を Figure 2 にまとめる。照射光強度の低下につれ、粒子の移動速度も減少することが分かった。レーザー照射位置と面積を一定と仮定した場合、単位時間当たりに単位粒子に照射されるレーザー光量は粒子移動速度に反比例する。そのため、レーザー強度が強くなると粒子移動は速くなり、単位時間当たりの粒子の加熱量は少なくなる。つまり、一定熱量を得るには単位粒子はレーザー照射位置により長い時間存在している必要がある。故に、液中分散性が高い吸光材と ADN-EILPs の混合体をより高いレーザー強度で加熱したとしても、着火性の改善が難しいことが予想された。

最後に、既往研究結果³⁾及び本研究結果から、吸光材を用いた CW レーザ吸光加熱着火における吸光材の必要条件を次のように提案する。

- (i). 使用する CW レーザ波長に対して高い吸光特性を有する
- (ii). 着火対象サンプルへの添加でサンプルの化学安定性を低下させない
- (iii). 着火対象サンプルが液体である場合、低い液中分散性を持つモルフォロジーである

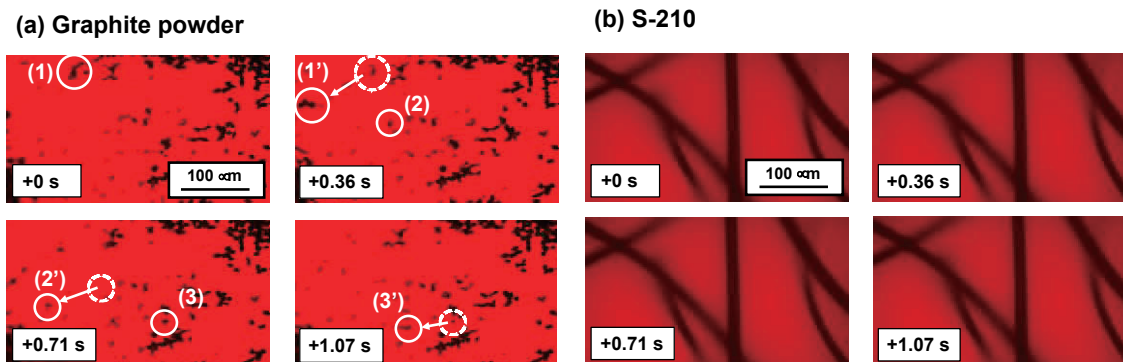


Figure 1. 混合サンプルの蛍光顕微鏡観察画像;(a)グラファイトパウダー, (b)S-210

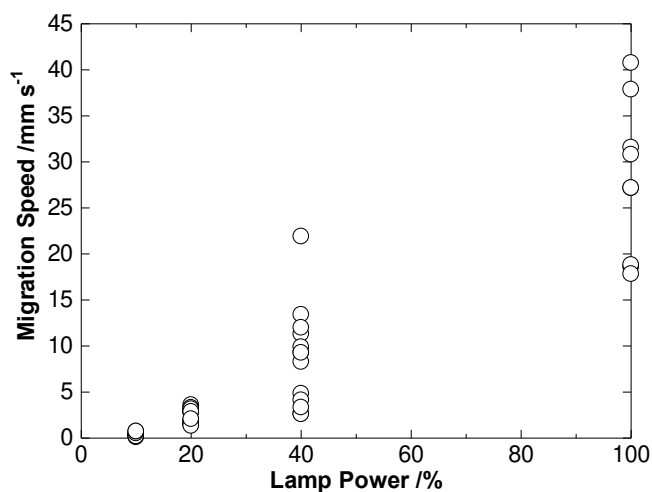


Figure 2. レーザ強度毎のグラファイト粒子移動速度

4. まとめ

本研究では、蛍光顕微鏡を用いた微視的観察により既往研究より予測された“カーボン材の ADN-EILPs 中への分散性が CW レーザによる着火性に与える影響”について実証した。さらに、光強度と液中におけるカーボン材料の移動速度の関係を明らかにし、カーボン材の液中分散性が高い場合、レーザー強度の向上では着火は困難であることを示した。最後に、吸光材を用いた CW レーザ吸光加熱着火における吸光材の必要条件を提案した。

なお、本研究は JSPS 科研費 18J14397 の助成を受けたものである。

引用文献

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, 78, (2017), pp.65-70.
- 2) R. Amrousse, T. Katsumi, Y. Niboshi, N. Azuma, A. Bachar, and K. Hori, Performance and deactivation of Ir-based catalyst during hydroxylammonium nitrate catalytic decomposition, *Appl. Cat. A.*, 452, (2013), pp.64-69.
- 3) N. Itouyama and H. Habu, Continuous-wave Laser Ignition of Non-solvent Ionic Liquids Based on High Energetic Salts with Carbon Additives, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 44, (2019), pp.1107-1118.
- 4) N. Itouyama and H. Habu, Breakdown Ignition of Nonsolvent Ionic Liquid with Double Pulse Laser, 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, PII-13, (2017).
- 5) N. Itouyama and H. Habu, Investigation for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with Visible Pulse Laser, *Transaction of the Japan Society for Aeronautical and Space Science, Aerospace Technology Japan*, 16(3), (2018), pp.291-298.