

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

The Property of Ammonium dinitramide-Based Ionic Liquid as Propellant

○井出 雄一郎*, 高橋 拓也**, 岩井 啓一郎**, 野副 克彦***,

羽生 宏人****, 徳留 真一郎****

*総合研究大学院大学, **日本カーリット株式会社,

カーリットホールディングス株式会社, *宇宙航空研究開発機構

○Yuichiro Ide*, Takuya Takahashi**, Keiichiro Iwai**, Katsuhiko Nozoe***,

Hiroto Habu**** and Shinichiro Tokudome****

*The Graduate University for Advanced Studies, **Japan Carlit Co., Ltd.,

Carlit Holdings Co., Ltd. and *Japan Aerospace Exploration Agency

Abstract

As a candidate for green propellant, ammonium dinitramide based ionic liquid propellant (ADN-based ILP) was invented. It is mixture of three solid powders: ADN, monomethylamine nitrate, Urea. They are oxidizer, Fuel, and freezing point depressant respectively. The performances can be adjusted by change of mass composition. According to the appropriate selection of mass composition, the ADN-based ILP has higher specific impulse and lower freezing point than these of hydrazine. The strand burner tests of the ADN-based ILP were conducted. Then, the self-sustainable combustion, linear burning rates, and flame temperatures were obtained. The properties of ADN-based ILP as propellant were discussed on the basis of the results. As a problem of thruster application, spray ignition in vacuum was also discussed.

1. はじめに

現在、宇宙機の推進および姿勢制御においてヒドラジンや四酸化二窒素を推進剤としたスラスタが利用されている。しかし、毒性が強く運用性に劣るためこれに代る低毒性推進剤の研究が行われている。高比推力の一液式低毒性推進剤として注目されているものは、硝酸ヒドロキシルアンモニウム (HAN) やアンモニウムジニトラミド (ADN) 等の高酸素バランスの塩を溶かした水溶液である [1, 2]。

高比推力な低毒性推進剤の候補として、JAXA およびカーリットホールディングス株式会社は ADN、硝酸モノメチルアミン (MMAN)、尿素 (Urea) で構成される溶媒フリーな推進剤を新規に開発している。これは 3 つの固体粉末の混合のみによって生成される液体である。本論ではこれを ADN 系イオン液体推進剤 (ADN 系 ILP) と呼ぶ。イオン液体は融点が 373K 以下の塩と定義される [3]。従って、融点がそれぞれ 365K と 373-385K である塩の ADN および MMAN はイオン液体またはそれと同等な物質である。ADN 系 ILP は、イオン液体の定義に即

さないが、ADN および MMAN のイオンと Urea によって構成されている可能性があり、このためイオン液体と類似した性質を持ち得る。

ADN 系 ILP の原材料は、ADN、MMAN、Urea であり、それぞれ酸化剤、燃料、凝固点降下剤に対応する。これらの配合を調整することで、高比推力かつ低凝固点の推進剤を生成することが可能となる。質量比 ADN/MMAN/Urea=60/30/10wt.% では高い比推力性能を示し、密度と理論比推力はそれぞれヒドラジンの 1.5 と 1.2 倍である。また、カーリットホールディングス株式会社の大気中での液滴着火試験によると、一部の配合の ADN 系 ILP に対して 473K-773K のホットプレート上で着火することが確認されているため、ADN 系 ILP は可燃性物質と言える [4]。しかし、大気中の酸素と反応して燃焼した可能性があるため、一液式推進剤として利用するには窒素雰囲気中での燃焼を検証することが求められる。

本論での研究目的は ADN 系 ILP の基礎燃焼特性を把握し、推進剤としての適応性を検討することである。実験では、ヒドラジンや HAN 系水溶液に対しても行われた基礎的な試験方法としてストランド燃焼試験を選定し [5, 6]、窒素雰囲気下における ADN 系 ILP の自立燃焼性を検証した。また、基礎燃焼特性として燃焼速度の圧力依存性および温度履歴を取得した。これらを既存の推進剤と比較検討し、ADN 系 ILP の推進剤としての特性について議論する。

2. 実験方法

2.1 試料の配合選定

質量比 10wt.% 刻みの配合の中から推進剤の選定を行った。表 1 に常温で液体となる配

表 1 : アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤 (ADN 系 ILP) の理論性能と物性値
真空比推力 I_{sp} と断熱火炎温度 T_{ad} は NASA-CEA による計算結果である。計算条件は開口比 50、燃焼室圧力 0.7MPaA、凍結流である。密度と凝固点はカーリットホールディングス株式会社による計測値である。密度 ρ は 293K での値である。凝固点 T_f は相状態の目視判断により計測された値である。

ADN/MMAN/Urea wt. %	I_{sp} s	T_{ad} K	ρ g/cm ³	ρI_{sp} s g/cm ³	T_f K
60/30/10	282	2631	1.50	423	約 283
40/50/10	269	2286	1.47	396	約 273
50/30/20	262	2214	1.49	390	約 273
40/40/20	250	1976	1.49	372	約 243
30/50/20	237	1743	1.45	343	約 243
30/40/30	213	1425	1.45	309	約 243
Hydrazine (reference)	226	873	1.02	230	274.4

合での ADN 系 ILP の理論性能と物性値を示す。表中の配合は真空比推力が高い順に並べてある。真空比推力や断熱火炎温度は ADN 含有量が高くなるほど又 Urea 含有量が低くなるほど増加する傾向にある。また、Urea 含有量の増加に伴って、凝固点が下がっていくことが分かる。

配合の選定にあたって3つの選定基準を設けた。1つ目は、ADN 系 ILP の真空比推力がヒドラジンの真空比推力に比べ優ること。2つ目は、断熱火炎温度が JAXA で開発されている放射冷却式 SiC/SiC 燃焼器の耐熱温度 1873K を下回ること [7]。3つ目は、燃料リッチな配合であることである。表 1 においてこの基準をすべて満たす配合は 30/50/20wt. %に限られるため、この配合を実験条件とした。また、カーリットホールディングス株式会社による大気中での液滴のオープン着火試験により着火温度は約 723K である。

2.2 ストランド燃焼試験

ストランド燃焼試験について以下に説明する。配合 30/50/20 wt. %の ADN 系 ILP を充填した石英管をストランド燃焼器内に設置し、窒素雰囲気下においてニクロム線ヒータで着火した。燃焼室圧力は 0.15–3MPaA の圧力範囲に設定した。石英管の内径は 10mm であり、ADN 系 ILP を 25mm の高さまで充填した。また、一部の石英管には線径 25 μ m の R 型熱電対を測定点が石英管中央に来るように設置した。線燃焼速度の計測のため、燃焼の様子をストランド燃焼器の窓からビデオカメラで撮影した。

3. 実験結果

3.1 自立燃焼性

自立燃焼性の検証結果を表 2 にまとめた。燃焼試験では着火が認められた後にニクロム線ヒータを切った。燃焼室圧力 0.15MPaA においては ADN 系 ILP の分解が確認されたが、着火には至らなかった。また、燃焼室圧力 0.39MPaA においてはニクロム線ヒータによる加熱中は燃焼が持続したが、加熱を中止したと同時に消炎したため自立燃焼しないと判断した。一方燃焼室圧力 0.96, 1.8, 2.5MPaA においてはいずれもニクロム線ヒータを切った後も燃焼が持続したため、自立燃焼したと判断した (図 1)。従って、低圧着火限界が圧力範囲 0.39–0.96MPaA に存在することが分かる。

表 2：自立燃焼性の検証

初期設定圧力 MPaA	燃焼中の平均燃焼室圧力 MPaA	自立燃焼性
0.15	–	No
0.5	0.39	No
1	0.96	Yes
2	1.8	Yes
3	2.5	Yes

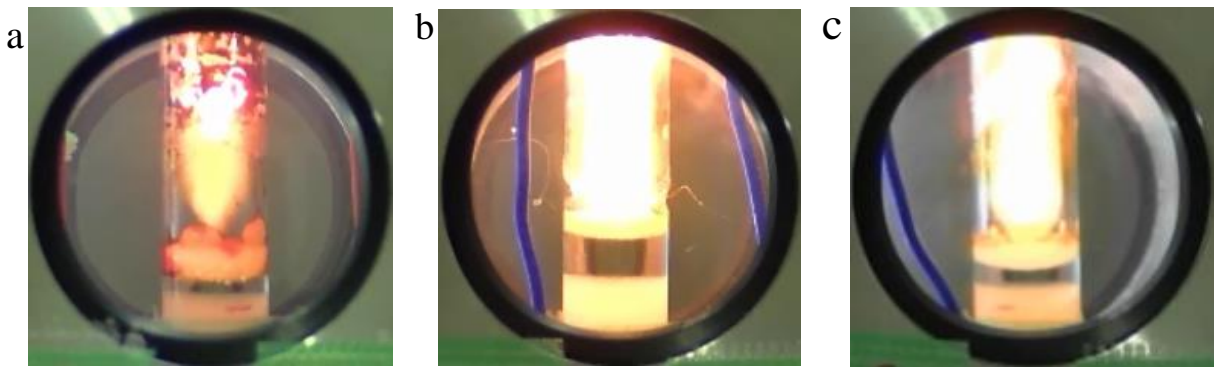


図 1 : アンモニウムジニトラミド系イオン液体のストランド燃焼試験
 配合 ADN/MMAN/Urea=30/50/20 wt. % (a) 燃焼室圧力 0.96MPaA (b) 燃焼室圧力 1.8MPaA
 (c) 燃焼室圧力 2.5MPaA

3.2 線燃焼速度

図 2 は ADN 系 ILP と SHP163 の線燃焼速度の圧力依存性を比較したデータである。SHP163 は HAN/AN/water/methanol=95/5/8/21 wt. % の配合を持つ HAN 系一液式推進剤であり、JAXA において研究されている低毒性推進剤の有力な候補である。図 2 から ADN 系 ILP は SHP163 に比べて線燃焼速度が高いことが分かる。また、ビエイユの式と呼ばれる燃焼速度と圧力に関してよく知られる近似式 (1) を用いると、ADN 系 ILP の圧力指数 n は 1.1、SHP163 の圧力指数 n は 4.5 である。

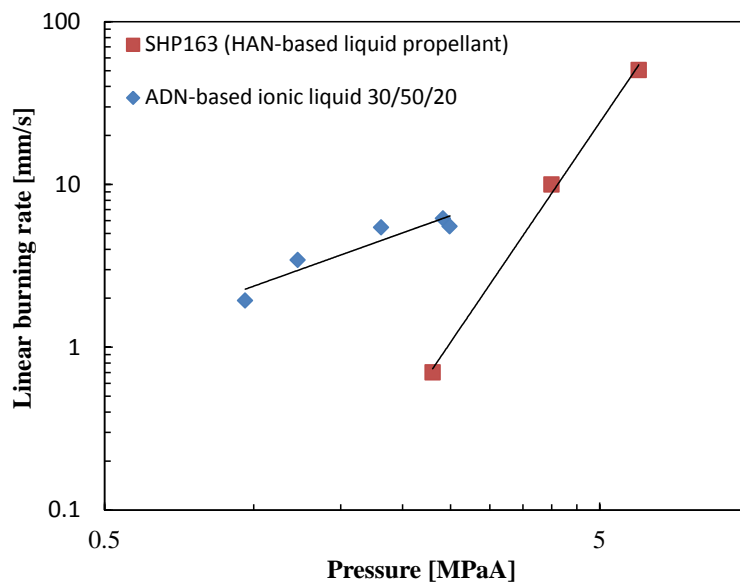


図 2 : アンモニウムジニトラミド系イオン液体の線燃焼速度の圧力依存性
 青いプロットは ADN 系イオン液体、赤いプロットは SHP163 の文献値 [5] を示す。

$$r = aP^n \quad (1)$$

3.3 温度履歴

図3は燃焼室圧力 1.2, 1.8MPaA での ADN 系 ILP の温度履歴を示す。図3の平均火炎温度と NASA-CEA の計算による断熱火炎温度は比較的近い値を示した。

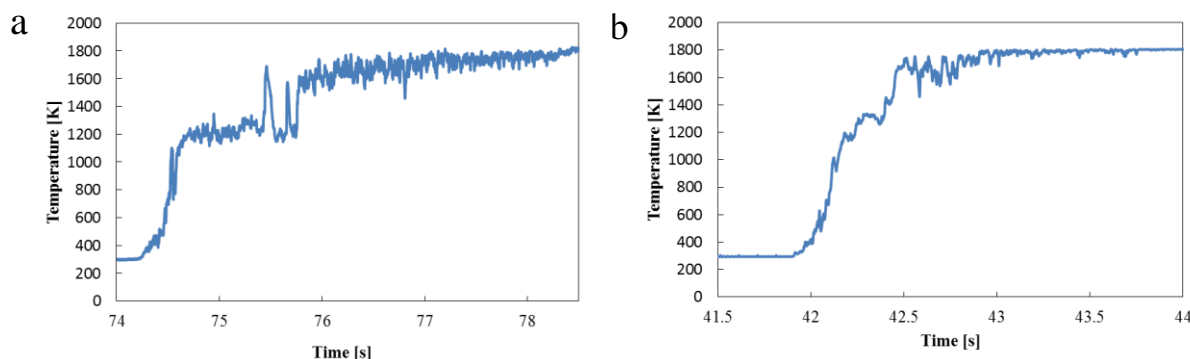


図3：アンモニウムジニトラミド系イオン液体のストランド燃焼時の温度履歴

配合 ADN/MMAN/Urea=30/50/20 wt.%, 断熱火炎温度 1743K (a)燃焼室圧力 1.2MPaA, 平均火炎温度 1707K, (b) 燃焼室圧力 1.8MPaA, 平均火炎温度 1792K

4. 考察

ADN 系 ILP が推進剤として利用可能であることを評価するため、ストランド燃焼試験の結果から推進剤としてのメリットおよびデメリットを検討する。最初に推進剤としてのメリットとして次が挙げられる。第一に推進剤の配合を変えることによって推進性能を調節可能である。第二に図3により燃焼温度が断熱火炎温度付近に達しているため、噴霧においても触媒なしでヒータ着火する可能性がある。第三に表2のように大気圧の窒素雰囲気下では燃焼しないため、安全に貯蔵することが可能である。第四に高密度である。第五に少なくとも 1MPaA 以上において自立燃焼可能である。1つ目のメリットでの推進性能の調整の例としては、ADN と MMAN の含有比率を変えることによる高比推力化や燃料リッチな推進剤の生成、又 Urea 含有量の増加による低融点化などが挙げられる。低融点化は、深宇宙探査において推進剤タンクの保温用ヒータの消費電力を低減させることができるという点で重要である。また、2つ目のメリットは ADN 系 ILP の高い燃焼性を示している。また、触媒の耐熱温度は約 1573K であり、より高温の燃焼ガスではスラストの長期運用は困難である [8, 9]。従って、セラミックヒータ等による着火がより好ましい。3つ目のメリットでの安全な保管方法としては、窒素置換された容器内に ADN 系 ILP を入れて冷暗所で保管する方法などが挙げられる。一方、推進剤としてのデメリットとして次が挙げられる。第一に低圧着火限界が高く、0.39-0.96 MPaA の圧力範囲にある。第二に他のイオン液体と同様に低揮発性の可能性がある。第三に SHP163 に比べて燃焼速度が速く逆火の危険性がある。1つ目と2つ目は、真空中でのスプレー着火を困難にするため、デメリットとして挙げられる。特に燃焼室圧力 0.15MPaA ではストランド燃焼試験において ADN 系 ILP は分解するのみ

で、着火しない。

ADN系ILPのスラスタへの適応に関しては、真空中でのスプレー着火が問題となる。小型燃焼器の場合、ヒータ加熱により生成された分解ガスが燃焼器内を充満し、低圧着火限界を上回った時点でスプレー着火すると予想される。一方、大型燃焼器の場合、噴霧の分解ガスによる圧力上昇では低圧着火限界を下回る可能性があるため、燃焼器内へヘリウム等の不活性ガスを流し低圧着火限界まで加圧する方法やヒータ構造の変更や昇温速度の上昇によりADN系ILPへの伝熱量を高めることで効率良く分解ガスを生成させる方法などが対策として挙げられる。

スラスタへの適応に関しては問題点が残るが、上述したように推進性能に関して多くのメリットを持ち、ADN系ILPは低毒性推進剤として有力な候補と言える。注目すべき点は、燃料リッチであること、高い燃焼性を有すること、大気圧の不活性雰囲気における燃焼性がないこと、低毒性かつ低揮発性の可能性があることから取り扱い易い物質であることである。

5. 結論

ADN系ILPの推進剤としての適応性について検討するため、適切に配合を選定し、基礎燃焼特性を取得した[10]。配合選定により、10 wt.%刻みでADN/MMAN/Urea=30/50/20 wt.%が最も優れた配合であると判断した。この配合においてADN系ILPは燃料リッチであり、密度比推力はヒドラジンの1.5倍となる。また約243Kの凝固点を持つ。この配合においてストランド燃焼試験を行い、基礎燃焼特性を取得した。その結果、窒素雰囲気中での自立燃焼性や低圧燃焼限界が0.39-0.96MPaAの範囲に存在すること、高い燃焼性を有することなどが示された。ADN系ILPは優れた性能を持ち、取り扱い易い物質である。しかし、スラスタへの適応を検討した際に、低揮発性の可能性や高い低圧着火限界を有することから真空中でのスプレー着火が困難と予想される。従って、着火時に限り外部から不活性ガスを供給し燃焼室内圧力を低圧着火限界まで加圧する又はヒータ構造の変更や昇温速度の上昇により高効率で分解ガスを生成させて燃焼室圧力を上昇させるなどの対策が求められる。

参考文献

- [1] V. Bombelli, D. Simon, T. Marée, J. L. Moerel, Economic Benefits of the use of Non-Toxic Mono-propellants for Spacecraft Applications, in: 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Huntsville, Alabama, AIAA-2003-4783
- [2] A. Larsson and N. Wingborg, Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN), Advances in Spacecraft Technologies, J. Hall (Ed.), ISBN: 978-953-307-551-8, InTech. Rijeka, 2011.
- [3] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green

Chem., 4 (2002) 73-80.

- [4] 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, アンモニウムジニトラミド系液体推進剤の物性, 平成 26 年度火薬学会春季研究発表会, 講演番号 22 (2014)
- [5] T. Katsumi, H. Kodama, T. Matsuo, H. Ogawa, N. Tsuboi, K. Hori, Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium Nitrate Based Liquid Propellant. Combustion Mechanism and Application to Thrusters, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 45, No. 4 (2009) 442-453.
- [6] G. K. Adams, G. W. Stocks, The Combustion of Hydrazine, Fourth Symposium (International) on Combustion, 4 (1953) 239-248.
- [7] 後藤 健, 徳留 真一郎, 奥野 福実夫, 八木下 剛, 羽生 宏人, 上段ロケットエンジン用SiC/SiC複合材料燃焼器の開発, 日本機械学会 2011年度年次大会 S042043 (2011)
- [8] N. Tanaka, T. Matsuo, K. Furukawa, M. Nishida, S. Suemori, A. Yasutake, The “Greening” of Spacecraft Reaction Control Systems, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol. 48, No. 4 (2011) 44-50.
- [9] R. Amrousse, K. Hori, W. Fetimi, K. Farhat, Applied Catalysis B: Environmental, 127 (2012) 121- 128.
- [10] Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, Procedia Engineering, Vol. 99, (2015) 332-337.