

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成30年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会
松永 浩貴, 塩田 謙人, 岩崎 祥大, 和田 明哲
伊里 友一郎, 勝身 俊之, 羽生 宏人

2019年2月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

高エネルギー物質研究会

研究者一覧

羽生 宏人	宇宙航空研究開発機構	(研究会座長)
三宅 淳巳	横浜国立大学	
松永 浩貴	福岡大学	
勝身 俊之	長岡技術科学大学	
伊里 友一朗	横浜国立大学	
塩田 謙人	横浜国立大学	
松本 幸太郎	宇宙航空研究開発機構	
和田 有司	産業技術総合研究所	
岩崎 祥大	宇宙航空研究開発機構	
和田 明哲	宇宙航空研究開発機構	
中村 太郎	中央大学	
山口 聡一朗	関西大学	
山田 泰之	東京電機大学	
熊崎 美枝子	横浜国立大学	
加藤 勝美	福岡大学	
吉野 悟	日本大学	

参加大学院生／学部学生

伊東山 登	東京大学大学院
芦垣 恭太	中央大学大学院
萩原 大輝	中央大学大学院
若松 康太	中央大学大学院
寺嶋 寛成	関西大学大学院
中迫 友康	福岡大学大学院
足立 遥	中央大学
村田 駿介	関西大学
竹下 雅人	関西大学

まえがき

高エネルギー物質研究会は、エネルギー物質に関する研究の基盤強化および利用促進を図るべく平成21年度より精力的かつ継続的に活動を推進している。

本研究活動は、これまで宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所宇宙工学委員会所掌の先進的固体ロケット技術実証ワーキンググループの研究活動の一部をなし、また学術的には（一社）火薬学会の研究活動として進めてきている。取り扱っている研究課題は、（1）ADN系イオン液体推進剤および（2）固体推進薬連続捏和技術の研究である。

今年度は上記の2つの研究テーマについて以下の課題を中心に検討を実施した。

（1）ADN系イオン液体推進剤の研究

昨年度に続き、ADN系イオン液体のレーザー点火の実現に注力した。液滴への直接照射、熱分解生成ガスへの照射、カーボンウールに含ませた液体への照射による点火を可能にし、これらの結果から次世代型スラスタの概念設計がなされた。また、実験・シミュレーションの両面から熱分解反応および燃焼反応のメカニズムの詳細が解析され、イオン液体推進剤の最適組成やスラスタの設計、着火条件の解明に向けた技術の高度化がなされた。

（2）固体推進薬連続捏和技術の研究

ソフトアクチュエータで駆動する蠕動運動型混合搬送装置の研究開発が進み、火薬メーカーの協力を得て小型固体推進薬グレインの試製造および燃焼試験を実行するに至った。また、当該装置内の固体推進薬全体に捏和機構を作用させて効率よく成分を分散させるために、推進薬の粘弾性と粒子成分・バインダ成分の充填構造の相関をマクロな流動特性とミクロな粒子間隙の相関に注目して定量的に把握した。これらを足掛かりに、小規模プラントによる連続捏和工程実証に向けた装置開発に加え、推進薬製造を安全に行うためのノウハウ蓄積がなされているところである。

イオン液体推進剤については調製や点火に関する検討を進めることで、スラスタの試作および実証試験に繋がる知見、技術が蓄積された。固体推進薬の捏和技術については推進薬の安定的な推進薬の連続製造が可能となり、小型ロケットモータを用いた実証を行うに至った。いずれも従来技術を一新するような次世代技術であり、本研究活動を通して実装に向け有用な成果を着実に獲得してきている。次年度以降の活動においても当該分野に大きな影響を及ぼすことが期待される。

平成31年3月
高エネルギー物質研究会
年次報告書編集委員会

目 次

1. 高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー一点火を用いた次世代スラスタの研究開発 松永 浩貴, 伊東山 登, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 勝身 俊之, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳	1
2. カーボン吸光 /CW レーザ加熱法による ADN-EILPs の着火性評価 伊東山 登, 羽生 宏人	11
3. TG-DSC-HRTOFMS を用いたアンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の熱 - 生成ガス同時分析 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 佐藤 健太, 佐藤 孝司, 八幡 行記, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	17
4. Ab initio 計算と熱分析によるアンモニウムジニトラミド混合系の反応解析 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	25
5. 気相領域におけるイオン性液体推進薬の化学反応モデル構築 伊東山 登, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳, 羽生 宏人	33
6. 蠕動運動型混合搬送装置による固体推進薬の製造と燃焼試験 萩原 大輝, 芦垣 恭太, 若松 康太, 岩崎 祥大, 野副 克彦, 田上 賢悟, 山田 泰之, 羽生 宏人, 中村 太郎	41
7. AP/HTPB 系コンポジット推進薬における粒子間隙に着目したレオロジー特性の評価 寺嶋 寛成, 村田 駿介, 岩崎 祥大, 羽生 宏人, 山口 聡一朗	45
8. N ₂ O 供給により燃焼制御が可能な硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム系 固体推進薬の調製 中迫 友康, 東 英子, 松永 浩貴, 橘 武史, 加藤 勝美	49

高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー点火を用いた 次世代スラスタの研究開発

松永 浩貴^{*1}, 伊東山 登^{*2}, 塩田 謙人^{*3}, 伊里 友一朗^{*3,4},
勝身 俊之^{*5}, 羽生 宏人^{*3,6}, 野田 賢^{*1}, 三宅 淳巳^{*3}

Research and development of thruster with high energetic ionic liquid and laser ignition

Hiroki MATSUNAGA ^{*1}, Noboru ITOUYAMA ^{*2}, Kento SHIOTA ^{*3}, Yu-ichiro IZATO ^{*3,4},
Toshiyuki KATSUMI ^{*5}, Hiroto HABU ^{*3,6}, Masaru NODA ^{*1}, Atsumi MIYAKE ^{*3}

ABSTRACT

Ionic liquid based on high energetic materials is promising new liquid propellant replacing hydrazine. We have been studying physical properties, combustion behavior in thruster chamber, and ignition method for ammonium dinitramide (ADN)-based energetic liquid propellants (EILPs) to realize new thruster system. Our studies for physical properties enabled to prepare ADN-based EILPs with low melting point and high specific impulse. ADN-based EILPs could be atomized and stably combusted in thruster chamber with existing methods. We are studying new ignition method and enable to ignite ADN-based EILPs by laser. These results indicated completely new type of thruster system.

Keywords: Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), High Energetic Materials, Ammonium Dinitramide (ADN), Thruster, Laser Ignition

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0001

* 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*2} 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)

^{*3} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*4} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*5} 長岡技術科学大学大学院 機械創造工学専攻
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

^{*6} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

概 要

エネルギー物質を基剤としたイオン液体はヒドラジンに代わる新しい液体推進剤として期待される。我々は高エネルギー物質アンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤としたイオン液体推進剤 (EILPs) を用いた新規スラスタシステムを実現するために、物性、スラスタ内での燃焼挙動、点火方式について研究を進めている。物性研究では、低融点かつ高性能である EILPs の調製方法を明らかにした。既存方式を用いたスラスタ燃焼試験では微粒化および安定した燃焼を達成でき、EILPs のスラスタ用推進剤としての実現可能性が示された。また、新規点火方式について検討し、EILPs のレーザー点火を可能にした。以上の結果から、新しい概念のスラスタが見出された。

1. はじめに

宇宙開発は世界的に本格化してきており、民間事業者がビジネス展開することによる巨大な市場の創出が期待される¹⁾。今後の宇宙開発事業拡大のためにはロケット打上げにかかるコストの大幅な削減が求められる。筆者ら高エネルギー物質研究会では、ロケット推進剤の次世代化に向けた検討を進めている。

宇宙空間におけるロケットや人工衛星は、スラスタと呼ばれる小型ロケットエンジンにより姿勢制御が行われ、ヒドラジンはその燃料として汎用である。しかし、ヒドラジンは毒性が高く、作業中に可燃性蒸気が発生することなどから、特殊作業や漏えい防止の監視が必須となるため、作業や設備の複雑化を招いている。運用性向上のためには推進剤の低毒化が求められている。一方で推進系の次世代化のためにはシステムの小型・軽量化が必要であり、推進剤のエネルギー密度の向上が求められる。これらを解決する方法は、高エネルギー物質（加熱分解により高温の低分子量化学安定ガスを発生する材料）によるヒドラジンの代替である。高エネルギー物質を使いこなすことが今後の宇宙開発に向けて不可欠となる。

候補となる高エネルギー物質はいくつかあるが、特に有望視されるのがアンモニウムジニトラミド (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)^{2,3)}である。ADN はエネルギー密度の高い固体酸化剤（融点 92°C）であり、ヒドラジンと比較して毒性が低いため、次世代ロケット推進剤の基剤として期待される物質である。ADN をヒドラジンに代わる液体推進剤として実用化するための研究開発は、スウェーデンをはじめとした世界各国において盛んに進められている^{4,7)}。ADN は室温では固体であるため何らかの手法で液体化する必要がある。水やアルコールなど液体の溶媒に ADN を溶解させた LMP-103S⁸⁾ (ADN 63%, 水 13.95%, メタノール 18.4%, アンモニア 4.65%), FLP-106⁹⁾ (ADN 64.6%, 水 23.9%, モノメチルホルムアミド 11.5%) といった組成が現在の研究開発の主流である。

筆者ら高エネルギー物質研究会では、液体化のために水やアルコールを用いず、他の固体

エネルギー物質と混合することで共融させ、イオン液体の一種とされる Deep Eutectic Solvents (DESs)¹⁰⁾を調製することとした。高エネルギー物質の組み合わせで可燃性 DESs を調製し、「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」となれば、取り扱いが容易(固体同士の混合のみで調製でき安全に合成可能, 低揮発性であり蒸気の吸引や爆発の危険性が非常に低い)かつエネルギー密度が高い(溶媒分のロスがない)推進剤となり得る。EILPs は一般の液体推進剤と大きく異なる特性を有することから, 筆者らは組成の探索から開始し, 実用化に向けた基盤研究を進めてきた。ここでは, 高エネルギー物質研究会のこれまでの EILPs に関する研究開発についての概要を報告する。

2. 組成探索

ADN と混合物すると室温で液体となり, 推進性能(ここでは密度比推力)がヒドラジンを上回る物質を探索し, ADN にモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN), 尿素を特定の組成比で混合すると, 加熱をすることなく低融点な液体を形成し (Fig.1), 化学平衡プログラム NASA-CEA¹¹⁾による計算の結果, 性能がヒドラジンを大きく上回ることを示した¹²⁾。例えば ADN, MMAN, Urea を質量比 4:4:2 で混合すると 0 °C 付近でも液体状態を維持することができ, 密度比推力の計算値はヒドラジンの 1.6 倍となる。また, MMAN, Urea が ADN と共融することを基に, ADN に混合する物質の物性が融点に及ぼす影響について検討した。その結果, アミン硝酸塩, アミド化合物, カルボン酸を ADN と混合すると顕著な共融が起こり, ADN との分子間相互作用の影響により, 分子体積の小さい化合物ほどより低温で融解する傾向が得られた¹³⁻¹⁵⁾。

また, 各成分の物性(融点, 融解熱)と分子間相互作用のパラメータを組み入れた計算式 (CALPHAD (Calculation of Phase Diagram and Thermodynamics) 法)¹⁶⁾を使用し, 任意の組成に対する融点を予測可能になり, 実験値と良好な一致が得られた¹⁷⁾。この結果と NASA-

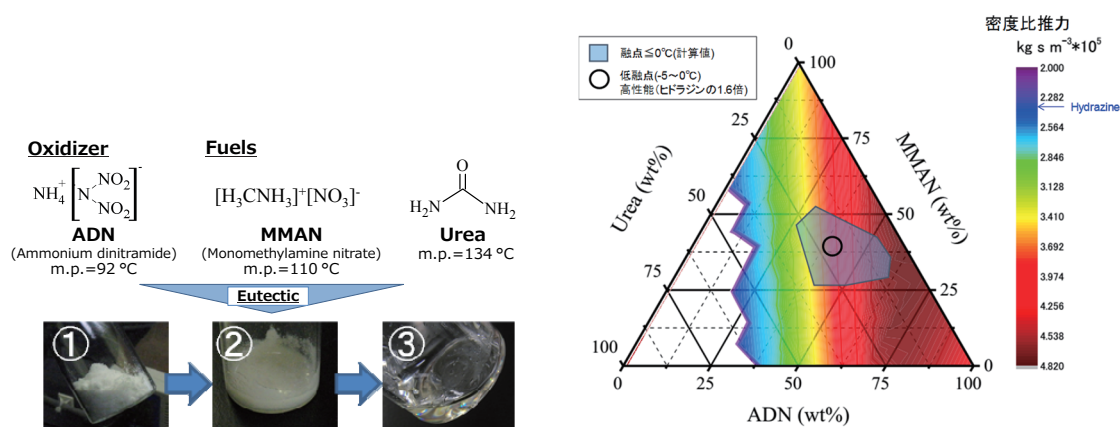


Fig.1 イオン液体調製の様子¹²⁾

Fig.2 ADN/MMAN/Urea の密度比推力, 融点のマッピング¹⁸⁾

CEA¹¹⁾による比推力の計算結果を組み合わせることで、低融点かつ高性能（高密度比推力）のEILPsを調製することが可能となった（Fig.2）^{17,18)}。さらに、化学反応シミュレーションおよび量子化学計算を使用することで、熱分解および燃焼反応のメカニズムを把握し^{19,20)}、ADNの反応特性に及ぼす添加物質の物性の影響を解析した²¹⁾。以上の結果より、要求される特性を有したEILPsを調製するための指針が得られた。

3. スラスタ燃焼試験（既存方式）

ADN系イオン液体がスラスタ用推進剤として実現可能であるかを評価するため、スラスタ形状の燃焼器を試作してADN/MMAN/Ureaの燃焼試験を行った。試料の微粒化には、液-液衝突流式インジェクタ、点火源には電気ヒーターを用いた。その結果、良好な微粒化および安定した燃焼挙動が確認され、ADN系イオン液体のスラスタ用推進剤としての実現可能性を示した¹⁸⁾。一方で点火に至ったのはヒーター温度が600℃以上のときであり、ヒーターによる点火には高温を要することがわかった。

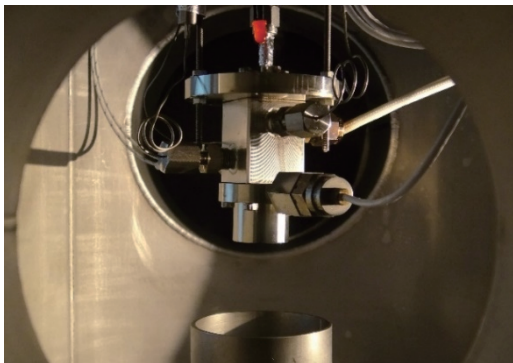


Fig.3 スラスタ燃焼試験装置

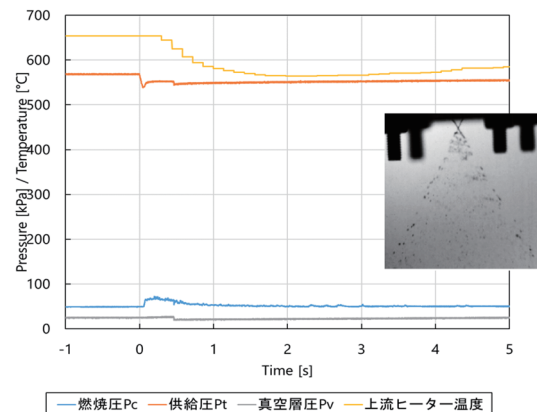


Fig.4 微粒化および燃焼試験結果の一例¹⁸⁾

4. 点火方式の研究開発

EILPsは溶媒を用いないことから火炎温度が高く（平衡計算では2650 K）、既存の添加方式を適用するのは困難である。我々は点火のエネルギー源としてレーザーを第1候補とした。レーザー点火は非接触で点火可能であるため、燃焼による劣化や損耗が生じない。また、点火のタイミングと位置、数を任意に設定できる。このような理由からレシプロエンジンやガスタービンエンジンの点火源として期待されて多くの研究が行われており、それに伴いシステムの小型軽量化が著しく進んでいる²²⁾。ADN系をはじめとした液体推進剤の点火源

としても注目が集まっている^{6,23)}が、点火に至った例は報告されておらず、加熱した触媒や酸水素火炎に噴射する方式^{6,24,25)}を用いようとしているのが現状である。

そこで筆者らはレーザー点火の実現可能性を示すため、インジェクタで微粒化された液滴への点火を想定し、密閉容器内に設置した ADN 系イオン液体の液滴に対して、連続発振 (CW) レーザー、パルスレーザーの入射を行い、大気圧での反応の様子を観測した。レーザー照射時の様子を Fig.5 に示す。

CW レーザーを ADN 系イオン液体に入射すると、直ちに熱分解が開始し、熱分解における発熱量が高い組成 (ADN を多く含む組成, 反応性の高いアミン硝酸塩を含む組成), 添加剤を加えた組成においては、生成したガスが着火する様子が観測された²⁶⁾。アミン硝酸塩は、アルキル基を有し炭素鎖が長い物質の反応性が高く^{21, 27)}、添加剤としてはレーザーの吸収効率を向上させる色素²⁸⁾や熱分解反応を促進させる銅化合物²⁹⁾が有用であることが示された。2 W のレーザーで 0.6 s 程度で着火に至っており¹⁸⁾、数十 W オーダーのレーザーを用いることで、実際のスラスタで要求される ms オーダーの着火遅れ時間を達成できることが予測される。

パルスレーザーを ADN 系イオン液体の液滴に直接入射すると、部分的なガス化反応が見られたが、液滴が直ちに飛散し、点火には至らなかった^{30,31)}。一方で、ヒーターを用いて液滴を熱分解させ、そこにパルスレーザーを入射すると火炎が観測され、着火可能であることがわかった¹⁸⁾。熱分解反応は比較的 low 出力の小型 CW レーザーを用いても照射後直ちに開始することから、2 種類のレーザーを用いた非接点火が期待できる。

上記はイオン液体を微粒化して使用するものである。一方で、イオン液体は溶媒を含まないことから表面張力や粘度が高い場合が多い。ADN/MMAN/Urea に関しては十分な微粒化を達成したが、今後様々な組成のイオン液体を取り扱うとインジェクタでの微粒化が困難な場合も想定されることから、その他の液滴供給方法についても検討をしておくことが必要である。そこで我々はインジェクタの代わりにカーボンウールへの浸透を利用した推進剤供給を考案した。カーボンウールにしみ込ませた ADN 系イオン液体に対して CW レーザーを照射すると EILPs の着火が確認され、本方式の実現可能性が示された³²⁾。

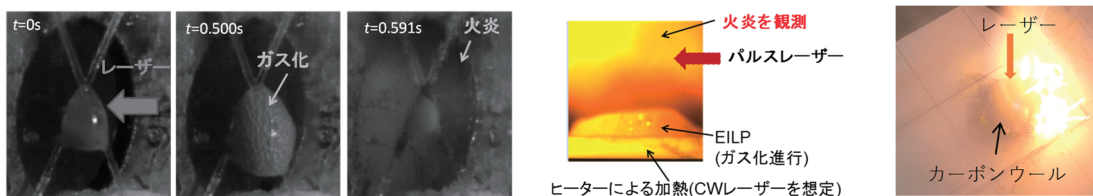


Fig.5 ADN 系 EILPs のレーザー点火の様子

左 : CW レーザーによる加熱点火²⁹⁾

中 : パルスレーザーによる熱分解ガスの点火¹⁸⁾

右 : CW レーザーによるカーボンウール内の EILPs の点火³²⁾

5. スラスタの概念設計

以上の点火試験結果より想定されたスラスタの概念図を Fig.6 に示す。(a)はインジェクタにより微粒化された EILPs に CW レーザーを照射し，加熱することで点火させるものである。遅れ時間を短くするためには高出力な CW レーザーの搭載が必要となるが，構造が単純である。(b)は微粒化させた EILPs を CW レーザーで熱分解させて可燃性ガスを発生させ，そこにパルスレーザーを入射して点火させるものである。2段階のレーザー照射が必要となるが，CW レーザー，パルスレーザーともに要求される出力は小型レーザーでも達成可能なレベルであることから，小型軽量なシステムとなることが期待される。(c)，(d)は(a)，(b)の液滴供給をカーボンファイバへ浸透させることにより行う方式に変更したものである。EILPs の浸透のさせ方には検討の余地があるが，本方式はインジェクタを用いる場合と比較して微粒化の必要がなく，レーザーの照射位置を決定しやすい。現在は各点火方式について，インジェクタの改良および推進剤組成，レーザーの波長やエネルギー，雰囲気気圧などが着火性（着火の有無，遅れ時間）に及ぼす影響の定量化を進めており，今後はそれを反映させたスラスタの試作を行う予定である。

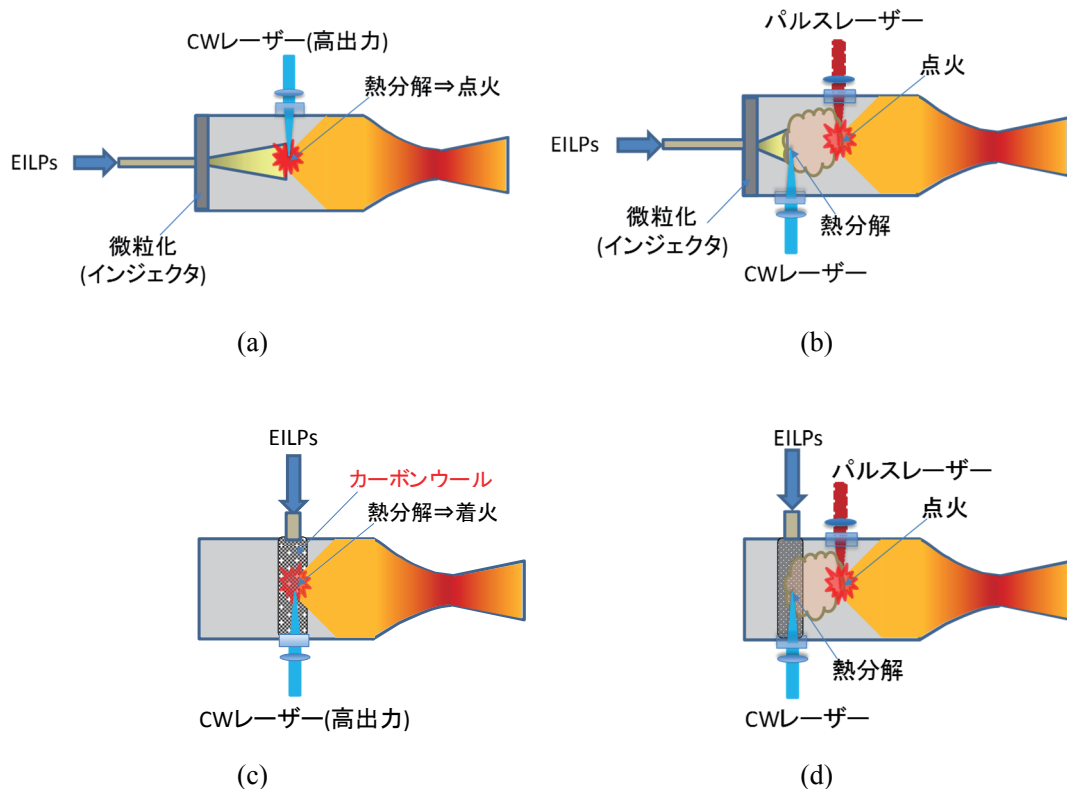


Fig.6 EILPs およびレーザー点火を適用したスラスタの概念図

6. まとめ

高エネルギー物質研究会では、様々な分野で研究が進むイオン液体、レーザー一点火の知見を導入することで、新しいスラスタの形を見出し、その実現可能性を示した。本スラスタは推進剤の低毒化ならびに小型軽量化を達成した次世代型宇宙推進システムとして期待される。今後はレーザー一点火に関するパラメータの取得ならびに定量化、インジェクタの改良を中心に検討を進め、小型スラスタの試作および実証試験を行う予定である。

参考文献

- 1) 羽生宏人, 産業化が加速する宇宙開発利用分野の技術開発動向, 火薬学会春季研究発表会, No.26 (2018).
- 2) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, and R. J. Schmitt, 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-Triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), pp.9405-9410.
- 3) K. Anflo, T. A. Grönland, and N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines, *Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, AIAA-2000-3162 (2000).
- 4) Peter Friedhoff, Alisa Hawkins, John Carrico, Jonathan Dyer, and Kjell Anflo, On-orbit operation and performance of ammonium dinitramide (ADN) based high performance green propulsion (HPGP) systems, *53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, AIAA Propulsion and Energy Forum, AIAA 2017-4673 (2017).
- 5) 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, イオン液体を用いた新規ロケット推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006 (2017), pp.1-8.
- 6) M. Negri, M. Wilhelm, C. Hendrich, N. Wingborg, L. Gediminas, L. Adelow, C. Maleix, P. Chabernaud, R. Brahmi, R. Beauchet, Y. Batonneau, C. Kappenstein, R. J. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, C. Scharlemann, U. Gotzig, and M. Schwentenwein: New technologies for ammonium dinitramide based monopropellant thrusters – The project RHEFORM, *Acta Astronautica*, 143 (2018), pp.105-117.
- 7) D. Lee, J. Kim, and S. Kwon, High performance microthruster with ammonium-dinitramide-based monopropellant, *Sensors and Actuators A: Physical*, 283 (2018), pp.211-219.
- 8) K. Anflo, T.A. Grönland, G. Bergman, M. Johansson, and R. Nedar, Towards green propulsion for spacecraft with ADN-based monopropellants, *Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, AIAA-2002-3847 (2002).

- 9) N. Wingborg, C. Eldsäter, and H. Skifs, Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, ESA SP-557 (2004).
- 10) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
- 11) S. Gordon and B. J. McBride: Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 12) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, 78 (2017), pp.65-70.
- 13) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Eutectic mechanism of energetic ionic liquid propellants based on ammonium dinitramide, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (30th ISTS) (2015).
- 14) K. Shiota, M. Itakura, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, and A. Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, Sci. Tech. Energetic Materials, 79 (2018), pp.137-141.
- 15) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, J. Therm. Anal. Calorim., Online first (2018), doi: 10.1007/s10973-018-7875-6.
- 16) N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, 1st Edition, Elsevier Science Ltd., (1998).
- 17) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の組成探索と性能評価手法, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, No.31 (2018).
- 18) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を基剤としたイオン液体推進剤の研究開発, 第 62 回宇宙科学技術連合講演会, 1N16 (2018).
- 19) 伊東山登, 伊里友一朗, 三宅淳巳, 羽生宏人, 速度論解析によるイオン性液体推進薬の組成評価, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-17-008 (2018), pp.27-34.
- 20) Y. Izato and A. Miyake, The decomposition pathways of ammonium dinitramide on the basis of ab initio calculations, J. Energetic Materials, 36 (2018), pp.302-315.
- 21) K. Shiota, Y. Izato, and A. Miyake, Reactivity analysis on ammonium dinitramide binary mixtures in condensed phase, Proc. The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, PS1.038 (2018).
- 22) 高橋栄一, 古谷博秀, レーザー着火研究の基礎と最新動向, 日本燃焼学会誌, 57 (2015), pp.112-119.

- 23) 古澤雅也, 北村飛翔, 勝身俊之, スラスタ用低毒 1 液推進剤を対象としたレーザー一点火特性の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-17-008 (2018), pp.7-12.
- 24) K. Anflo, et al., Expanding the ADN-based monopropellant thruster family, 23rd Annual AIAA/USU conference on Small Satellite, SSC09-II-4 (2009).
- 25) M. Wilhelm, M. Negri, H. Ciezki, and S. Schlechtriem, Preliminary tests on thermal ignition of ADN-based liquid monopropellants, *Acta Astronautica*, Online first (2018) doi: 10.1016/j.actaastro.2018.05.057.
- 26) 松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体の点火に関する検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-17-008 (2018), pp.1-6.
- 27) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 16 (2018), pp. 88-92.
- 28) M. Hayata, K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Laser ignition and thermal property of ammonium dinitramide based energetic ionic liquid propellants by including chemical dyes, *Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science*, 2017-a-33 (2017).
- 29) 松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の点火に関する研究, 火薬学会 2018 年度秋季研究発表会, No.17 (2018).
- 30) 伊東山登, 羽生宏人, ADN を基剤とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー一点火検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR16-006 (2017), pp. 21-29.
- 31) N. Itouyama and H. Habu, Investigating for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser *Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science*, 2017-a-34 (2017).
- 32) 伊東山登, 羽生宏人, 連続光レーザー/浸透式インジェクタを用いたイオン性液体推進薬の着火制御, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, No.2 (2018).

カーボン吸光/CW レーザ加熱法による ADN-EILPs の着火性評価

伊東山 登^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}

Study for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with Carbon-absorption/CW Laser heating method

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

ABSTRACT

Deep eutectic solvents based on ammonium dinitramide (ADN-EILPs) is expected as one of green monopropellant. Whereas ADN-EILPs has easy handling due to its high thermal stability, it would be more difficult to be ignited than conventional. Moreover, ADN-EILPs burns with high combustion temperature and oxidation atmosphere. It is necessary to discuss about the durability of igniters for ADN-EILPs. This study focused on CW laser heating ignition as the in-direct energy supply method, and proposed the new approach of CW laser absorption with carbon materials.

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

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高性能・低毒な一液推進薬の候補として期待される。このイオン液体は高い熱安定性を持つため取扱性に富む一方、従来の推進薬に比べ着火性に欠けることが懸念される。さらに燃焼時、高温・高酸化場を形成するため触媒のような接触的な着火具では耐久性の問題が挙げられる。本研究ではその解決案として CW レーザによる加熱着火に着目し、そのレーザー吸光効率を高める手法としてカーボン材によるレーザー吸光法を提案する。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0002

* 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

^{*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
(Division for 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性液体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。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着火法を提案してきた[2]。

レーザ着火法は使用するレーザにより大きく2種に分類される。一つがパルスレーザを集光する際に発生するブレイクダウンプラズマを用いる手法、もう一つが連続光レーザによる放射加熱的着火である。過去の研究によりイオン液体の液滴及び分解ガスに対するブレイクダウン着火、液滴に対するCWレーザ加熱着火などが報告されている。

ブレイクダウン着火の場合、プラズマ消光時に発生する衝撃波が液滴を飛散させ、プラズマから液滴内に熱伝播が進まないことで着火しないとされた[3]。分解ガスを対象とした場合、一定の条件下でブレイクダウンによる着火が確認された。しかし、イオン液体を如何に分解ガスとして燃焼室内に送りこむかが課題であった。

一方、CWレーザ加熱着火では、CWレーザの一般的な基本波が可視光~近赤外光領域であるのに対し、イオン液体が紫外領域にのみ強い吸光帯を持ち、効率的なレーザ吸光ができないことが問題視された。そこで早田らはレーザ吸光体として色素に着目し、イオン液体用添加剤として使用することで、400mWレベルのCWレーザ照射で着火に成功した[4]。しかし、色素は有機金属錯体でできているものが多く、イオン液体の化学・熱安定性を低下する傾向が確認された[5]。また、色素の吸光性能は波長に依存しており、CWレーザ波長と色素の最大吸光効率波長を一致させることが困難であることが考えられる。

上記の研究背景より、CWレーザを用いたイオン液体の着火の方が十分可能性が期待できる。しかし、CWレーザ着火を押し進めるに当たり、大きく2つの課題をクリアせねばならない。一つが多少のレーザ波長の変化においても効率的にレーザ吸光できること、もう一つが選定した吸光法によりイオン液体の化学・熱安定性に影響を及ぼさないことである。

そこで本研究ではレーザ光の吸収体としてカーボン材に着目した。一般的に黒色体は広い波長域に高い吸光性を持つため、レーザ光から熱への高いエネルギー変換効率が期待できる。カーボン材はその一つの候補となり得る。また、カーボン材は様々な形状を取ることができる。そのため、ADN-EILPsへの添加剤としていくつかの形状のカーボン材が選定可能である。カーボン材の形状によってその密度や熱伝達率が異なるため、カーボン材の形状はADN-EILPsのCWレーザ着火において一つの着火パラメータになることが予想される。

まず、カーボン材のイオン液体への添加剤としての適用を考える場合、カーボン材がイオン液体の熱安定性に影響を与えないことが求められる。しかし、イオン液体とカーボン材の混合物の熱安定性についての評価は未だない。

そこで、ADN-EILPsのCWレーザ着火におけるレーザ吸光材としてのカーボン材の応用を提案する。本研究では違う形状を持つ2種類のカーボン添加剤について検討した。まず、DSCをもちいてカーボン添加剤の混合の有・無での熱挙動を比較することで、カーボン材+イオン液体の熱安定性を確認した。その後、試験サンプルの着火試験を行い、デジタルビデオカメラと高速赤外線カメラを用いてカーボン添加剤の形状がCWレーザによるADN-EILPsの着火特性に与える影響を調査した。

2. 実験条件

本研究ではイオン性液体としてADN (oxidizer), monomethylamine nitrate (MMAN, fuel), urea (freezing depressant/fuel)の3成分を60:30:10(wt.%)で混合したものを用いた。この組成は室温で液化可能な配合の中で計算上最も性能が高い。ただし、DSC用には40:40:20(wt.%)組成を使用した。この組成は60:30:10に比べ尿素成分が多いことで、凝縮相における発熱量が少ないことや燃焼時の火炎温度が低い特徴を持つ。そのため、DSC測定中におけるイオン性液体の熱分解によるDSCセルの吹き飛びを防ぐ目的で選定した。カーボン材はカーボンウールS-210(大阪ガス化学, 繊維径13 μm)とグラファイトパウダー(粒径15 μm)を選定した。サンプルは予備実験で得られた知見に基づき、イオン性液体:被浸透体=10:1(wt.%)で作成した。

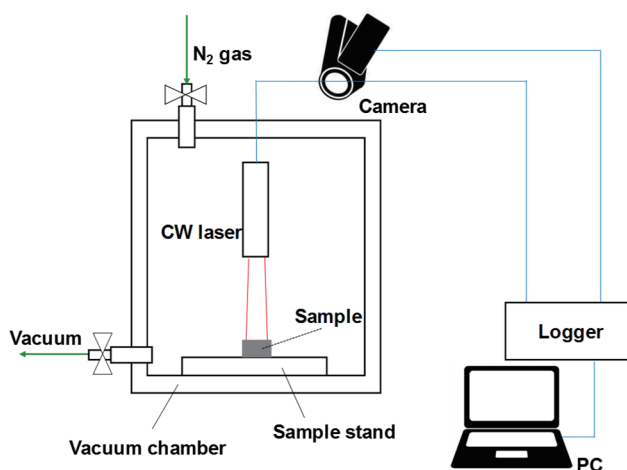


Figure 1. 実験装置図

本実験で使用した実験装置図をFigure 1に示す。本実験ではCWレーザ(980 nm, 2 W), 中速度カメラ(Gopro Hero4, 119.88 fps), 真空チャンバ(アズワン製), ダイアフラムポンプ(EYELA, NVP-1000, ~20 kPa), 圧力センサ(Kulite, XT-140)を使用した。実験雰囲気は1気圧(N₂, Air)で実施した。

熱安定性は DSC 測定により評価した。混合サンプル 3 mg をアルミクローズセルに封入し、He 1 mL/min 中で初期温度 300 K から 700 K まで 10 K/min 昇温条件で加熱した。S-210 の場合、ウール形状のまま測定するとサンプルとセル底面の接触が悪く、熱挙動がきれいに取れなかった。そのため、本測定ではウールを繊維量 2-3 mm まで裁断してイオン液体と混合した。

3. 実験結果

3.1. イオン液体+カーボン材の熱安定性評価

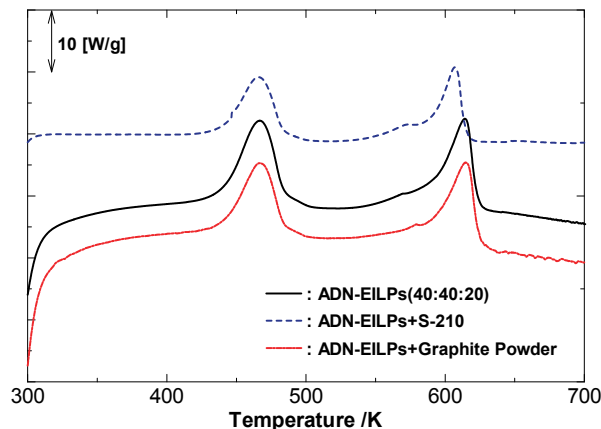


Figure 2. ADN-EILPs サンプルの DSC 測定結果

選定したカーボン材とイオン液体を混合したサンプルの DSC 測定結果を Figure 2 に示す。450 K 前後に確認された発熱ピークについては、どのサンプルにおいてもほぼ同じ温度で観測された。その後、600 K 付近ではグラファイトパウダー混合サンプルと 40:40:20 単体サンプルでは発熱ピーク位置に差はなかった。一方、S-210 混合サンプルは 10 K 近く低い位置に発熱が観測されたが、発熱開始温度に差がなかったことから試料量や実験的な誤差に影響するものと考えられた。上記の結果よりどちらのカーボンの添加でも、カーボンの添加による ADN-EILPs の熱安定性の低下率は極めて低いことが示唆された。このことから今回選定したカーボン 2 種はイオン液体の添加剤として適切であると判断した。

3.2. 各カーボン材を用いたイオン液体の CW レーザ加熱における着火性評価

まず、窒素 0.1 MPa 下で CW レーザ着火試験を行った。本実験ではレーザ発振開始時間を $t=0$ として設定した。Figure 3 は CW レーザ照射中のある時間での実験サンプルの様子を示している。

グラファイトパウダー混合サンプルは $t=26$ s で急速に ADN-EILPs の分解ガスを生成したのに対し、S-210 混合サンプルの場合、およそ $t=3.3$ s で輝炎を観測した。Figure 4 はこれらの実験において得られた時間-圧力プロファイルを示している。S-210 混合サンプルでは、中速度カメラで輝炎が確認された $t=3.3$ s において急激な圧力の上昇が見られた。グラファイ

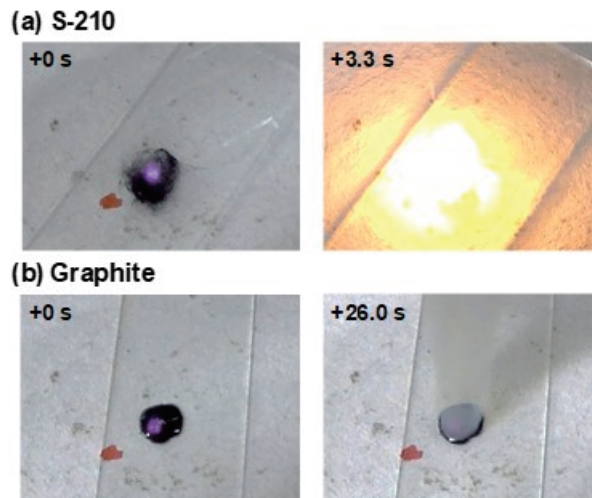


Figure 3. CW レーザ照射試験におけるサンプル振舞い
 (a) S-210 混合サンプル, (b) グラファイトパウダー混合サンプル

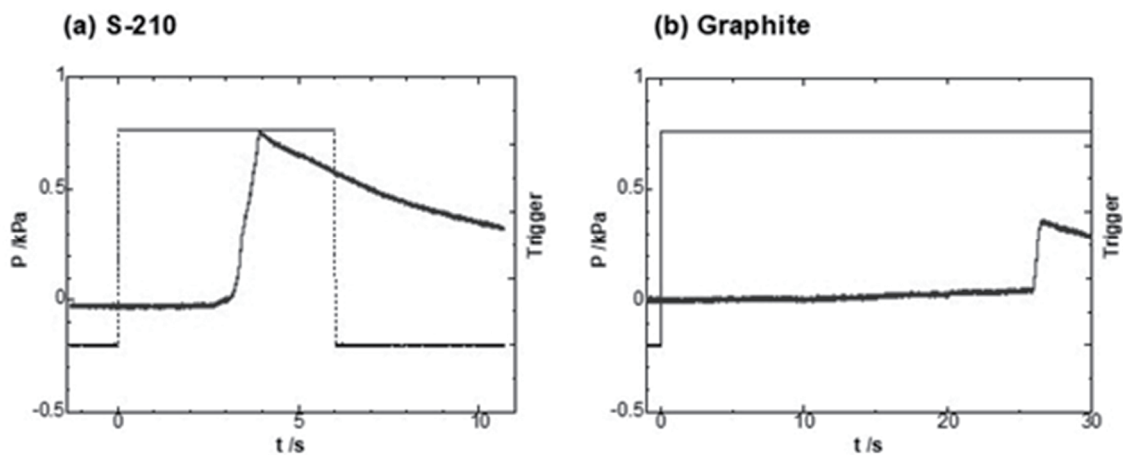


Figure 4. CW レーザ照射試験におけるサンプルの圧力プロファイル
 (a) S-210 混合サンプル, (b) グラファイトパウダー混合サンプル

トパウダー混合サンプルも同様に $t=26$ s から迅速な圧力上昇を示した。同時刻において、中速度カメラから迅速な分解ガス生成を確認した。S-210 混合サンプルでは、圧力上昇開始時間がビデオで輝炎を確認した時間と一致した。よって、中速度カメラで輝炎を確認した時間を S-210 混合サンプルの着火点と定義した。グラファイトパウダー混合サンプルのように未着火の場合、分解ガス生成開始時間を着火点相当として取り扱うこととした。

以上の結果より、カーボンウールを添加剤として用いることで ADN-EILPs の CW レーザ着火は可能であることがわかった。また、カーボン材の形状が異なると、ADN-EILPs の着火性が変化することが示唆された。

4. まとめと今後の展望

本研究よりカーボン材を用いたレーザー吸光法によりイオン液体の着火が十分可能であることが分かった。この場合、カーボン材の形状で着火性に差が生じることが示唆された。今後はカーボンウールのレーザー照射面の実験再現性の担保や各実験パラメータの着火影響性を評価する予定である。

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. Tech. Ener. Mat.*, 78 (2017), pp.65-70.
- 2) 伊東山登, 羽生宏人, ADN を基材とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー一点火検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR16-006 (2017), pp. 21-29.
- 3) 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 (2017), PII-13.
- 4) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体のレーザー着火性に及ぼす色素混合の影響, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR16-006 (2018), pp. 13-17.
- 5) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 速度論解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤/色素混合系の熱安定性解析, 火薬学会 2017 年度秋季研究発表会 (2016), No. 3.

TG-DSC-HRTOFMS を用いたアンモニウムジニトラミド系 イオン液体推進剤の熱-生成ガス同時分析

伊里 友一朗^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 佐藤 健太^{*3}, 佐藤 孝司^{*4},
八幡 行記^{*4}, 羽生 宏人^{*5}, 三宅 淳巳^{*2}

Thermal and evolved gas analyses of ammonium dinitramide-based ionic propellant using TG-DSC-HRTOFMS

Yu-ichiro IZATO^{*1}, Kento SHIOTA^{*2}, Kenta SATOH^{*3}, Takashi SATOH^{*4},
Yukinori YAHATA^{*4}, Hiroto HABU^{*5}, Atsumi MIYAKE^{*2}

ABSTRACT

Thermal and evolved gas analyses were carried out to assess the thermal decomposition of high-energetic ionic liquid propellant consisting ammonium dinitramide (ADN), monomethyl ammonium nitrate (MMAN), and urea, using thermogravimetry-differential scanning calorimetry-high resolution time of flight mass spectrometry (TG-DSC-HRTOFMS). This technique simultaneously assesses the thermal and evolved gas behavior and is able to distinguish between products having similar mass-to-charge ratios, based on accurate mass determinations. ADN/MMAN and ADN/MMAN/urea mixtures were found to decompose to form NH₃, H₂O, HCN, CO, N₂, CH₂O, CH₃NH₂, HNCO, CO₂, N₂O and HNO₃, and possible reaction pathways for the decomposition processes were developed. The presence of urea reduces the net exothermic heat of reaction due to the endothermic pyrolysis reaction of urea.

Keywords: Ammonium Dinitramide (ADN), Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis (TA-EGA), TG-DSC-HRTOFMS

概要

熱重量-示差走査熱-高感度飛行時間型質量複合分析(TG-DSC-HRTOFMS)を用いて、アンモニウムジニトラミド(ADN)、モノメチルアンモニウム硝酸塩(MMAN)、尿素(urea)から構成される高エネルギーイオン液体推進剤の熱-生成ガス同時分析を行った。本手法は、熱挙動と同時に生成ガスの精密質量を測定することができる。ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea の両組成からは、H₂O, HCN, CO, N₂, CH₂O, CH₃NH₂, HNCO, CO₂, N₂O, および HNO₃ に分解することがわかり、その反応機構を考察した。また urea の吸熱分解によって推進剤の総発熱量は低下することもわかった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0003

* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*3} ネットジャパン株式会社 (NETZSCH Japan K.K.)

^{*4} 日本電子株式会社 (JEOL Ltd.)

^{*5} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

熱-生成ガス分析(TA-EGA)は、高エネルギー物質の反応機構を考察する上で非常に強力な手法である。代表的な TA-EGA は、熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)もしくは示差走査熱量測定(DSC)から成る熱分析と赤外吸光分析(IR)および質量分析(MS)等の生成ガス分析を組み合わせた手法(TG-DSC-MS や TG-DTA-IR など)である。これらはエネルギー物質のある温度条件における化学反応に関する熱的挙動(重量変化や発熱量など)を測定すると同時に、その化学反応から発生する気体に関する情報(質量数や官能基の吸光)を分析することができる。

TG-DSC-MS や TG-DSC-IR を用いたエネルギー物質の反応機構に関する研究例は多くあり、高エネルギー物質研究会の過去の報告書[1-3]にも多くの実施例がある。しかし、これら手法にも弱点がある。例えば、IR 分析の弱点は、赤外吸収がない、あるいは弱い生成ガスは検出が難しいことが挙げられる。特にエネルギー物質から発生する N_2 分子が測定できないことは致命的である。多量に N_2 を生成させることがエネルギー物質の目的の一つであるからである。また、定量的な議論に不向きな点も弱点の一つである。MS 分析の弱点としては、同質量数付近の生成ガスを見分けることが難しい点に問題がある。特にエネルギー物質の生成ガスに多く含まれる二酸化炭素 CO_2 と一酸化二窒素 N_2O は共に電荷質量比 m/z 44 をベースピークに持ち、窒素 N_2 と一酸化炭素 CO は共に m/z 28 をベースピークに持つ。アンモニア NH_3 のベースピークは m/z 17 であり、これは水 H_2O のフラグメント OH^+ の m/z 17 と重なる。これら化学種の生成挙動を識別把握することは、エネルギー物質の分解機構を推定する上で重要である。

上記課題を解決するために、筆者らは熱重量-示差走査熱-高分解能飛行時間質量複合分析(TG (Thermal Gravimetry)-DSC (Differential Scanning Calorimetry)-HRTOFMS (High Resolution Time of Flight Mass Spectrometry))を用いた推進剤や高エネルギー物質の分析について検討を行っている。TOFMS とは、加速させた荷電粒子(ここではイオン化された生成ガスとフラグメントイオン)の飛行時間を計測することにより対象の質量を精密測定可能な分析手法である。本研究で用いた HRTOFMS は多重周回(multi-turn)飛行時間型の HRTOFMS であり、飛行路を周回させることにより小型化し熱分析装置との同時測定を可能にさせたものである。本稿では、この TG-DSC-HRTOFMS を用いたアンモニウムジニトラミド(ADN)系イオン液体推進剤(EILPs)組成の TA-EGA について示し、高エネルギー物質の反応機構解析に関する本手法の有効性について報告する。

2. 実験

分析対象はADN系EILPsであるADNとモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)2成分混合系とADN/MMANに尿素(urea)を混合した3成分系の共融型EILPsとした。ADNは細谷火工製のものを精製して用い、ureaは和光純薬製の試薬を用いた。MMANは硝酸とメチルアミン水溶液(和光純薬製)から合成した。氷水で冷却したメチルアミン水溶液に硝酸をpH 7程度まで滴下し、その後減圧乾燥した。ADNとMMANを質量比1:1で混合(ADN/MMAN)、およびADNとMMANとureaを質量比2:2:1で混合したサンプル(ADN/MMAN/urea)の2種類を調整した。これらは粉末混合後に60℃まで加熱し融解させ、室温まで冷却した。実験装置はNETZSCH社製STA 449 F1 Jupiter thermogravimetric analyzerと日本電子社製JMS-MT3010HRGAINFITOFとをNETZSCH社製のインラインガス分析アクセサリで接続したものを使用した。サンプル量はADN/MMANは2.0 mgとし、ADN/MMAN/ureaは5.0 mgとした。試験容器はアルミニウムセル(φ5 mm × 5 mm)を用いた。測定条件は温度範囲50から350℃を昇温速度10℃ min⁻¹と

した。パージガスとして He を 100 mL min^{-1} で熱分析炉内を流通させた。測定の前は、加熱炉を約 5 分間真空引きし、復圧してから測定を開始した。再現性確認として、各サンプルそれぞれ 3 回測定した。イオン化は EI 法(70 eV)とし、イオン走査レンジを m/z 10 から 100 とした。

3. 結果と考察

ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea の TG-DSC-HRTOFMS 結果を Figure 1 に示した。

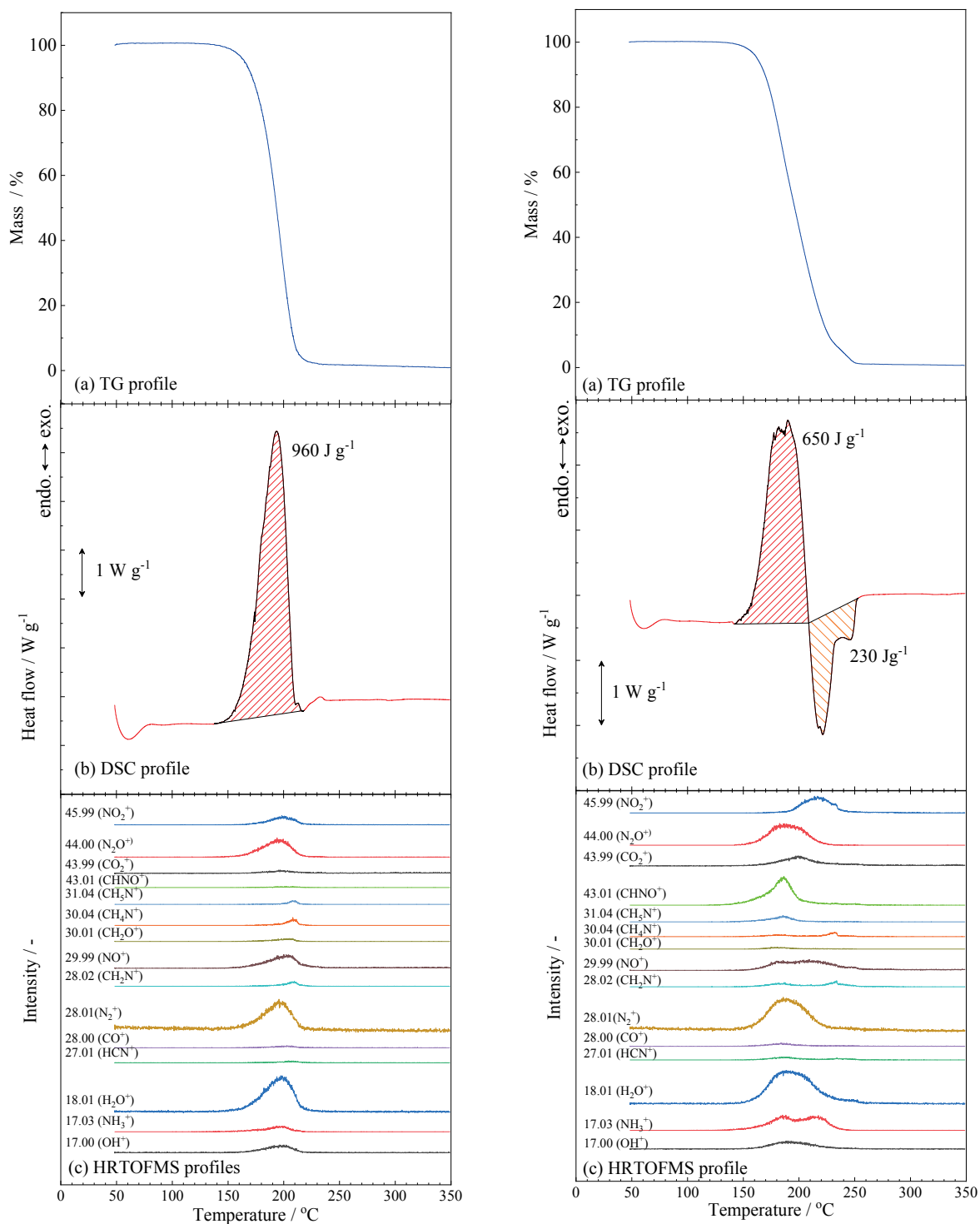


Figure 1. ADN/MMAN (左)および ADN/MMAN/urea (右)の TG-DSC-HRTOFMS 結果

Figure 1 の結果より, ADN/MMAN は約 130-210 °C で発熱反応と重量減少を示し, 発熱量は $1057 \pm 94 \text{ J g}^{-1}$ であった. ADN/MMAN/urea は 140-200 °C の温度範囲で発熱反応と重量減少を示した後, 200-260 °C の温度範囲で吸熱反応を示した. 発熱および吸熱量はそれぞれ $634 \pm 13 \text{ J g}^{-1}$ および $-220 \pm 8 \text{ J g}^{-1}$ であった. urea 添加によって総発熱量が抑制され, かつ吸熱反応を呈することがわかった. このメカニズムについては後述する.

生成ガス分析の結果, イオン化された生成ガスのマスフラグメント(質量)を OH^+ (17.00), NH_3^+ (17.03), H_2O^+ (18.01), HCN^+ (27.01), CO^+ (28.00), N_2^+ (28.01), CNH_2^+ (28.01), NO^+ (30.00), CH_2O^+ (30.01), CNH_4^+ (30.03), CNH_5^+ (31.04), HCNO^+ (43.01), CO_2^+ (44.00), N_2O^+ (44.01), NO_2^+ (45.99) と精密質量で識別できた. このように TG-DTA-HR-TOFMS を用いることで, エネルギー物質の主要な生成ガスの発生挙動, 特に質量電荷比に近いガスの生成を区別して測定することができた.

検出されたガス種のうち主要なものについて, EI 法によるフラグメント比を補正して生成ガス挙動としたものが Figure 2 である. 各生成ガスのフラグメント比率については, NIST のデータベース[4]や文献[5]を参考に決定しており, 具体的な補正方法については文献[6]を参照されたい. この補正の結果, Figure 2 に示すように ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea からの主たる生成ガスは NH_3 , H_2O , HCN , N_2 , CH_2O , CH_3NH_2 , N_2O , および HNO_3 と特定された(ただし, イオン化効率は無視している). Figure 2 より, 特に CO_2 と N_2O , N_2 と CO および H_2O と NH_3 の生成挙動がはっきりと分離できていることがわかる.

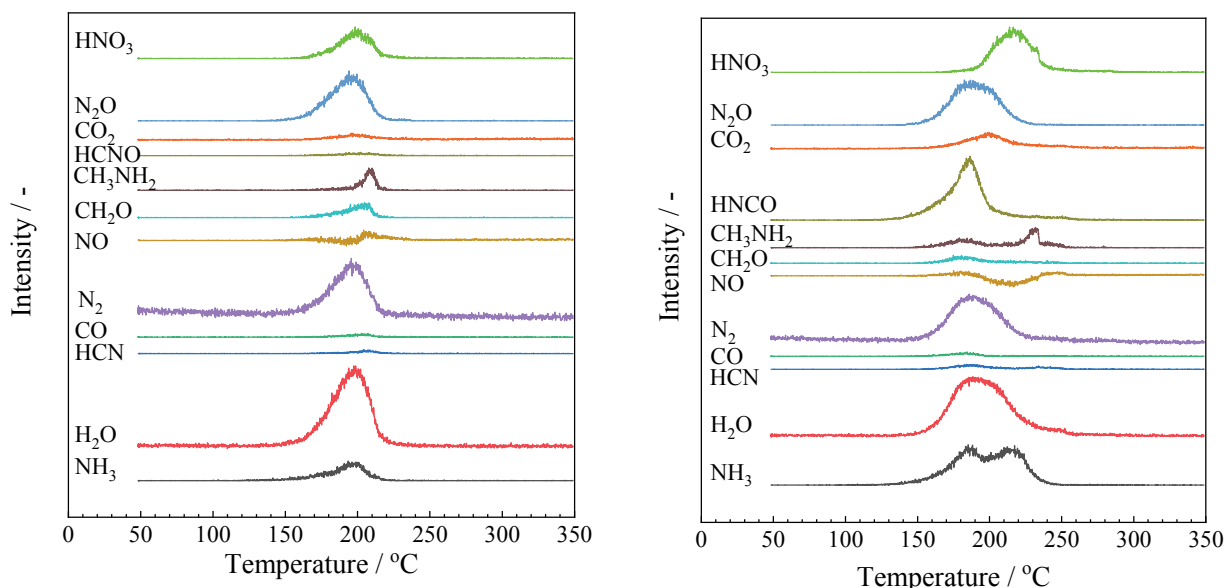
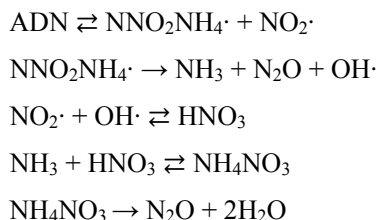


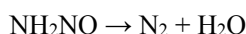
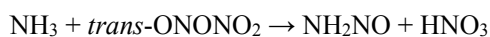
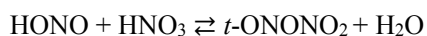
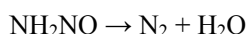
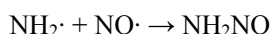
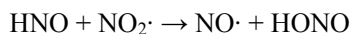
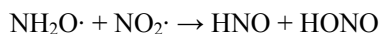
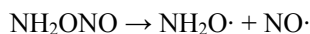
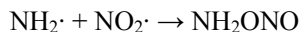
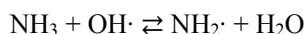
Figure 2. ADN/MMAN (左)および ADN/MMAN/urea (右)の生成ガス挙動(フラグメント比補正)

上記結果より ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea イオン液体の反応機構について考察する. まず ADN の分解機構は, 詳細反応シミュレーションにより以下のように示されている[7, 8].

Scheme 1.



Scheme 2.



主たる反応経路である Scheme 1 により N_2O と硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)が生成する。その NH_4NO_3 はさらに高温で N_2O と H_2O に分解する。一方, Scheme 1 で発生するラジカル類は NH_3 を攻撃することもできる。そこから進展するのが Scheme 2 である。Scheme 2 はラジカル反応[8]や HONO-catalytic decomposition [9]を経由して最終的に N_2 を生成することが特徴である。

上記の ADN の分解機構に対して, MMAN や urea がどのように作用するかを生成ガス分析結果より考察する。Figure 2 (左)より, ADN/MMAN の生成ガス挙動において, ADN 単体と比較して特徴的なのは, N_2 の生成量が N_2O 生成量よりも多いことである。ADN 単体では, N_2O に対して N_2 の割合は低かった[6]。MMAN 混合によって N_2 生成反応が促進されたものと考えられる。この原因として第一に考えられたのは, MMAN 単体の熱分解の寄与である。しかし, MMAN 単体の分解温度は約 200°C 程度[10]であり, ADN/MMAN の発熱反応温度範囲から考えると説明できない。そこで, MMAN が ADN のラジカル分解反応に関与するとして, 以下の Scheme 3 を提案する。これは先の Scheme 2 に MMAN の分解機構を加えたものである。

Scheme 3.

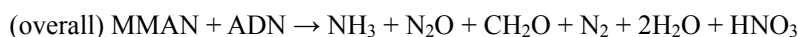
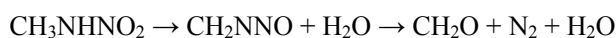
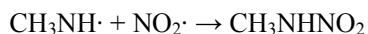
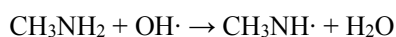
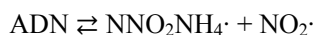
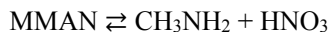


Figure 2 より CH_2O の発生も同時に計測されていることがわかり, この Scheme 3 を支持する。しかし, この Scheme 3 によると, N_2 生成量と CH_2O および NH_3 生成量は同じになるべきであるが, Figure 2 の結果からすると, N_2 生成量の方が大幅に大きい。よって, ここで生成した NH_3 はさらに Scheme 2 の ADN

のラジカル分解で消費され、さらに N₂ を生成するものと考えられる。すなわち、ADN/MMAN の分解反応は Scheme 1 から 3 が同時に進行することが考えられる。

このように ADN と MMAN の分解は相乗効果があるように見えるが、炭素成分の完全酸化という観点からみると不十分である。ADN/MMAN 系はメチルアミン(CH₃NH₂)に含まれる炭素原子があるが、これが CO₂ にまで完全に酸化されないことも Figure 2 は示している。C 成分の多くは CH₂O や CH₃NH₂ として気相に放出されている。液相反応の反応性をさらに向上させるには、これを CO₂ にまで酸化可能な触媒や添加物が必要であることを示唆する。

ADN/MMAN/urea 系の結果(Figure 2(右))について説明する。ADN/MMAN₂ 成分系と比較して、特徴的な生成ガス挙動は CO₂ と HNCO である。上記で課題になっていた CO₂ 生成が urea 添加によって促進されたと期待したいが、この CO₂ は urea の分解反応によるものである。urea は約 140 °C から以下のように吸熱的に分解することが知られている[11, 12]。さらに系内に H₂O が存在すると HNCO が加水分解し NH₃ と CO₂ になる。

Scheme 4.

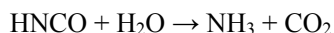
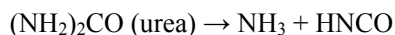


Figure 2 より、HNCO の生成ピークと NH₃ の生成一次ピーク位置が一致しており、さらに CO₂ の生成ピークと NH₃ の生成二次ピーク位置が一致していることから、urea の分解による CO₂ と HNCO 生成と考えられる。

urea 添加によって総発熱量は大幅に低下し、さらに発熱反応後に吸熱反応を呈する。生成ガス分析の結果からも、ADN/MMAN と urea が積極的に反応した結果と考えられる生成ガスは検出できなかった。これらより、反応性の観点からは urea は分解・燃焼の阻害物質と言える。しかし、urea には優れた融点降下能があり、阻害効果を有する点も燃焼抑制剤としての利用が期待できるなど、今後さらなる検討が必要である。

4. まとめ

ADN/MMAN および ADN/MMAN/urea から構成される EILPs に対して TG-DSC-HRTOFMS を実施し、反応機構解析を行い、以下の結論を得た。

- 1) TG-DSC-HRTOFMS は、エネルギー物質から発生する主要かつ重要な化学種であり、特に同様の質量をもつ化学種(CO₂ と N₂O, N₂ と CO, H₂O のフラグメントと NH₃)について、精密質量をベースに識別し、その生成挙動を特定することができた。本手法は EILPs のみならず高エネルギー物質の反応機構解析に有用な手法である。
- 2) ADN/MMAN は約 130-210 °C で発熱反応と重量減少を示し、発熱量は 1057 ± 94 J g⁻¹ であった。主たる生成ガスは NH₃, H₂O, HCN, N₂, CH₂O, CH₃NH₂, N₂O および HNO₃ と特定された。ADN と MMAN の混合によって ADN のラジカル分解が促進され、ADN 単体と比較して多量の N₂ が生成されることが示された。メチルアミン由来の炭素成分は、完全酸化されにくいことがわかり、反応性向上のためには、炭素成分を完全酸化させる触媒や添加物が必要である。

- 3) ADN/MMAN/urea は 140-200 °C の温度範囲で発熱反応と重量減少を示した後、200–260 °C の温度範囲で吸熱反応を示した。発熱および吸熱量はそれぞれ $634 \pm 13 \text{ J g}^{-1}$ および $-220 \pm 8 \text{ J g}^{-1}$ であった。ADN/MMAN2 成分系と比較して、特徴的な生成ガス挙動は CO_2 と HNCO であるが、これらは urea の吸熱分解によるものと考えられた。urea 添加によって、ADN/MMAN2 成分系と比較して、総発熱量が抑制され、かつ吸熱反応を呈することがわかった。urea には優れた融点降下能があるが、反応性を向上させるには、より優れた可燃性分に代替する必要がある。

参考文献

- 1) 塩田謙人, 伊里友一朗, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004 (2017), pp.33-39.
- 2) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱特性解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の着火遅れ時間予測, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-006 (2017), pp.31-36.
- 3) 松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤の点火に関する検討, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-17-008 (2018), pp.1-6.
- 4) P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Accessed 30 Sep 4 2018.
- 5) R. A. Friedel, J. L. Shultz, A. G. Sharkey. Mass spectrum of nitric acid, *Anal. Chem.* 45, (1967), pp.1128.
- 6) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, H. Habu, Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127 (2017), pp. 255-264.
- 7) Y. Izato, A. Miyake, Detailed kinetic model for ammonium dinitramide decomposition, *Combust Flame*, 198 (2018), pp.222-229.
- 8) Y. Izato, A. Miyake, The decomposition pathways of ammonium dinitramide on the basis of ab initio calculations, *J. Energ. Mater.* 36 (2018), pp.302-315.
- 9) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake A. Decomposition pathways for aqueous hydroxylammonium nitrate solutions: a DFT study, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 14 (2017), pp.888-916.
- 10) W. Kurniadi, K. R. Brower, A reinvestigation of the thermal decomposition of methylammonium nitrate, *J. Org. Chem.*, 59 (1994), pp.5502-5505.
- 11) P. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim Acta*, 424 (2004), pp.131-142.
- 12) W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann, Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products, *Chem. Eng. Sci.*, 106 (2014), pp. 1–8.

Ab initio 計算と熱分析による アンモニウムジニトラミド混合系の反応解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一郎^{*1,2}, 羽生 宏人^{*1,3}, 三宅 淳巳^{*1}

Reaction analysis on ammonium dinitramide mixture using ab initio calculations and thermal analysis

Kento SHIOTA^{*1}, Yu-ichiro IZATO^{*1,2}, Hiroto HABU^{*1,3}, Atsumi MIYAKE^{*1}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) has been studied as ADN-based energetic ionic-liquid propellants (EILPs). Thermal decomposition of ADN in condensed phase affects combustion of pure ADN and ADN-based EILPs. Therefore, the objective of this study is reaction analysis on ADN mixtures in condensed phase. To obtain deep understanding of reactivity of ADN mixtures in condensed phase, this study focused on hydrogen abstracting reaction by $\text{NO}_2\cdot$ formed from thermal decomposition of ADN. We calculated potential energy surface of reaction with $\text{NO}_2\cdot$ and substance mixed with ADN using ab initio calculation. Thermal analysis was conducted to understand thermal property of ADN mixtures using differential scanning calorimetry (DSC). The calculation and DSC results show hydrogen-abstracting reaction by $\text{NO}_2\cdot$ is important in condensed phased reaction of ADN mixture and, substance that has methyl group and carbon straight chain has high reactivity with ADN.

Keywords: Ammonium dinitramide, Nitrate salts, Amides, Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Hydrogen-abstracting

摘要

アンモニウムジニトラミド(ADN)から構成される高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の研究が進められている。ADN系EILPsの凝縮相反応は燃焼反応に影響することが分かっている。そこで、本研究ではADN混合系の凝縮相における反応解析を目的とし、ADNの熱分解初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応に着目した。 $\text{NO}_2\cdot$ が関与する反応の反応物、遷移状態、生成物のpotential energy surfaceをab initio計算から求めた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0004

* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

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

さらに、ADN混合系の熱挙動を示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。計算とDSCの結果から、ADN混合系の凝縮相反応において $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応が反応初期の発熱に重要であることが明らかになった。加えて、アルキル基を有し炭素鎖が長い物質はADNと反応性が高いと考えられた。

1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる1液推進剤として、アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤とした高エネルギーイオン液体系推進剤(EILPs)の研究開発を行っている¹⁻³⁾。ADN系EILPsは、ヒドラジンと比較して性能が高いだけでなく、蒸気圧が低いため吸引毒性の面での改善が期待される。ADN単体やADN系EILPsの燃焼において凝縮相反応が影響を及ぼしていることが報告されている⁴⁻⁷⁾。また既往の研究において⁸⁾、ADN単体の凝縮相の初期分解過程において $\text{NO}_2\cdot$ が生成し、安定である NH_4^+ とは反応しづらく、系内に存在する $\text{OH}\cdot$ と再結合し HNO_3 となることが報告されている。生成した HNO_3 は系内の NH_3 と反応して硝酸アンモニウム(AN)を形成する。ADN系EILPsの燃焼を理解するには、凝縮相での $\text{NO}_2\cdot$ とEILPsを構成する物質の反応について検討する必要がある。そこで、本研究ではADNの熱分解の初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応に着目し、反応の起こり易さを $\text{NO}_2\cdot$ が関与する反応の反応物、遷移状態、生成物のpotential energy surface(PES)から比較した。PESの算出には、量子化学計算と遷移状態(TS)理論を用いた。さらにADN混合系の熱挙動をDSCを用いて取得した。

2. 計算方法および実験方法

2.1 $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜き反応の PES 算出

本研究ではADNに混合する物質として、ADN系EILPsの代表的な構成成分であるモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)と尿素(Urea)に加え、官能基や炭素鎖の影響を把握するため硝酸塩としてモノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)、アミド化合物としてアセトアミド(AA)を選定した。それぞれの化学構造Fig.1に示す。本計算では、既往の研究に基づき⁴⁻⁷⁾ADNの燃焼反応に重要な凝縮相反応に着目しているため、MMANとMMENはそれぞれカチオン状態で存在していると仮定した。計算はGaussian社製量子化学計算ソフトGaussian09⁹⁾を用いた。密度汎関数法**ωb97xd/6-311++(d,p)**レベル¹⁰⁾で分子の構造最適化および振動解析を行った。同様に遷移状態(TS)の探索を行うため、構造最適化したTSが目的反応の反応系・生成系それぞれに収束することを固有反応経路(IRC : Intrinsic reaction coordinate)計算により確認した。エネルギーはより精度の高いCBS-QB3法¹¹⁾により求めた。共融塩中の反応を想定するため、計算には連続誘電体モデルSCRF=(solvent=water)を用いて液相状態を模擬した。TSと反応系のエネルギー差を ΔE として求めた。

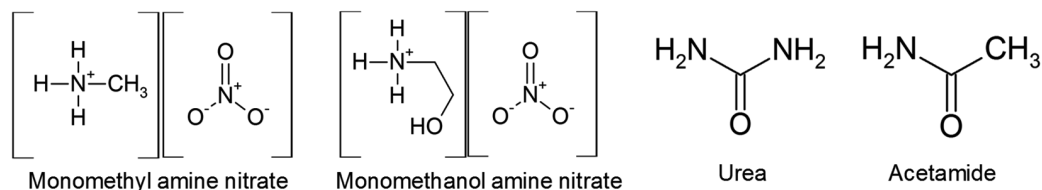


Fig.1 Molecular structure of MMAN, MEAN, Urea and AA.

2.2 試薬および試料調製

ADNは細谷火工製の試薬を再精製して用いた。MMANおよびMEANは富士フィルムワコーケミカル(旧 和光純薬工業)製のメチルアミン溶液(40wt%), 2-アミノエタノール(純度99%)と硝酸(60%, 1.38 g cm⁻³)を用いてそれぞれ合成した。Urea(純度99%)およびAA(純度98%)は富士フィルムワコーケミカル製の試薬を用いた。MMAN, MEANともに, 硝酸が入ったナスフラスコを氷水で冷却しながらアミン溶液を少量ずつ滴下, 攪拌することで合成した。その後, エバポレーターで2-プロパノール等の溶媒で系内の水を共沸させることで結晶を得た。

2.3 ADN混合系の熱挙動解析

調製した試料の熱挙動の把握には, TA instrument 製 示差走査熱量計DSC Q200を用いた定速昇温試験を行った。DSCは高純度のインジウムを10 °C min⁻¹で昇温した際の融解挙動で熱量と温度を校正した。測定条件は, 試料量約1.5 mgをSUS303密閉セルに等モル比で秤量し, 昇温速度10 °C min⁻¹, 測定温度範囲を50-400 °Cとした。

3. 結果と考察

3.1 NO₂による水素引き抜き反応の PES 算出

Fig.2にはそれぞれの反応における反応物, 遷移状態構造, 生成物の PES である。Fig.2(a)はNH₄⁺とNO₂の反応における PES であり, NO₂のN原子とO原子に水素が引き抜かれる2つの反応がある。TS1はNH₃⁺とHONOが生成する反応の遷移状態, TS2はNH₃⁺とHNO₂が生成する反応の遷移状態である。TS1およびTS2へのΔEは221と249 kJ mol⁻¹であり, HONO生成反応が低いことが分かった。しかし実際のADNの熱分解では本反応は生じづらいことから⁸⁾, これらの値は反応が進行するには高いと考えられる。Fig.2(b)にはモノメチルアンモニウムカチオン(MMA⁺)とNO₂の反応の PES を示す。MMA⁺にはメチル基が存在するため, 4つのTSが存在する。メチル基から水素が引き抜かれるTS3とTS4のΔEの方がN原子から水素が引き抜かれるTS1とTS2のΔEと比較して小さい。これはN素原子がイオン化しておりN-H結合のエネルギーが大きいためだと考えられる。一方で, ADN単体と比較するとMMA⁺はNH₄⁺よりすべてのTSにおけるΔEが低いことためNO₂との反応性が高いと予想される。Fig.2(c)は, モノエタノールアンモニウムカチオン(MEA⁺)とNO₂の反応の PES であり, TS1とTS2はN原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態,

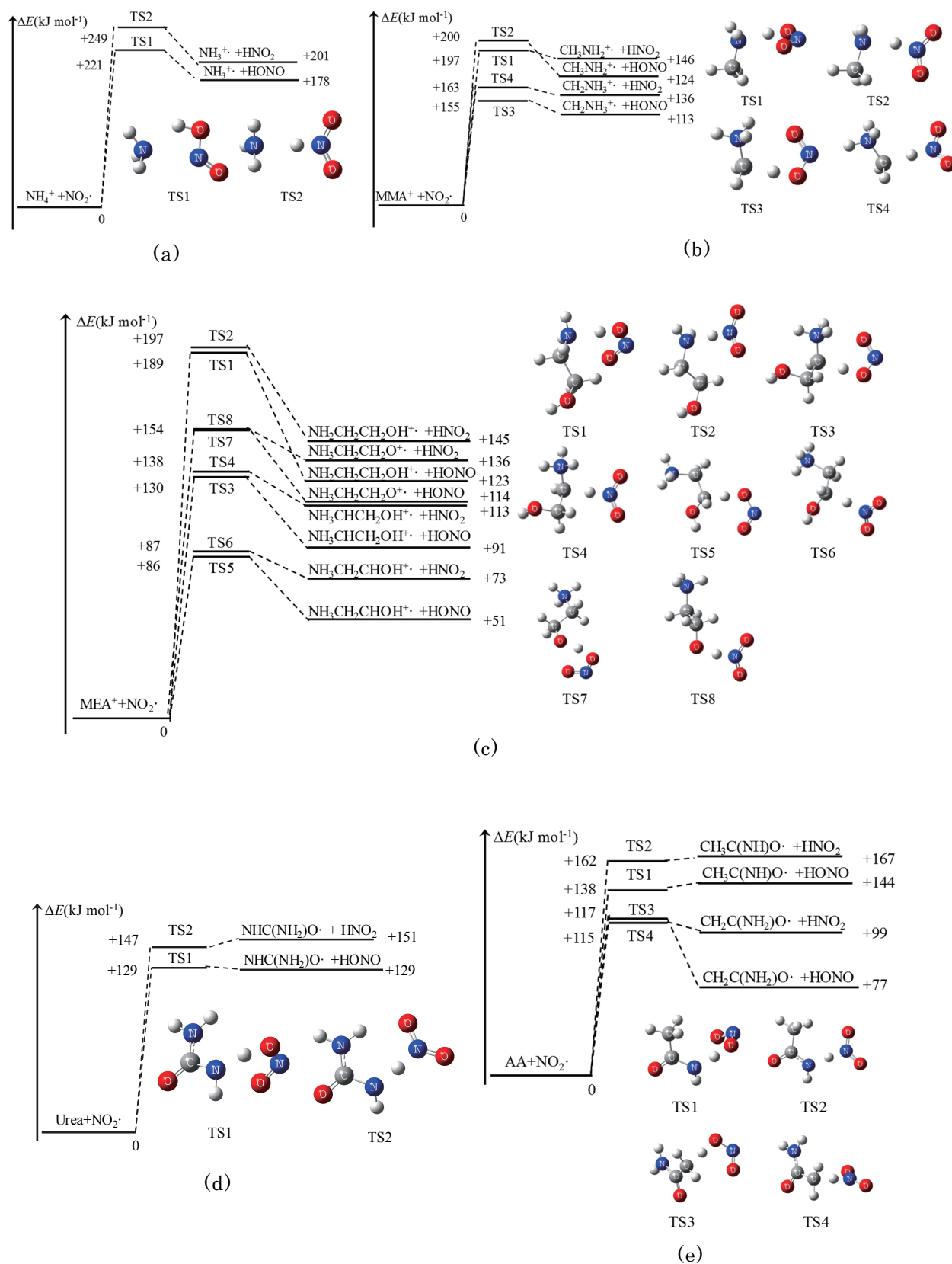


Fig.2 PES of reactant and product with TS structures

(a) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and NH_4^+ with TS structures (b) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and MMA^+ with TS structures (c) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and MEA^+ with TS structures (d) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and Urea with TS structures (e) PES of reaction of $\text{NO}_2\cdot$ and AA with TS structures

TS3 と TS4 は N 原子の隣の C 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態， TS5 と TS6 は O 原子の隣の C 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態， TS7 と TS8 は O 原子から水素が引き抜かれる際の遷移状態である．一般的な結合エネルギーは O-H の方が N-H より大きいですが，計算結果では N-H から水素が引き抜かれる際の TS1, TS2 の ΔE が大きくなった．この原因として，N 原子がカチオン化し安定となり N-H 結合が切れづらくなっていることが挙げられる．また，O 原子の隣の炭素原子から水素が引き抜かれる TS5 と TS6 の ΔE は $86\text{--}87\text{ kJ g}^{-1}$ であり， MMA^+ と比較して半分近い値となった．従って，MEAN は凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いと考えられる．Fig.2(d)には， $\text{NO}_2\cdot$ と Urea の反応における PES を示す．Urea は NH_4^+ と同様に HONO と HNO_2 を生成する 2 つの TS を有し，両 TS ともに NH_4^+ の ΔE と比較して小さいことが分かった．Fig.2(e)は， $\text{NO}_2\cdot$ と AA の反応における PES である．AA はメチル基を有するため，4 つの TS を持っており，メチル基から水素が引き抜かれる際の TS3 と TS4 の ΔE は Urea のエネルギーと比較して小さいことから，AA は凝縮相で Urea よりも $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いことが予想される．

3.2 ADN混合系の熱挙動解析

Fig.3(a)に ADN, MMAN, MEAN 単体および ADN との混合系の DSC 曲線を示す．ADN 単体では， $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近および $230\text{ }^\circ\text{C}$ 付近からの 2 つの発熱があり， $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の発熱は AN の分解である．AN は，ADN の初期分解で生成する $\text{NO}_2\cdot$ が凝縮相中で消費されないことに起因して生じる．MMAN 単体では $220\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から発熱が観測され，ADN との混合系では 2 つの発熱が観測された．また，MEAN では混合系においては $140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から 1 つの発熱のみが観測された．ADN/MMAN の等モル混合系の酸素バランスは 0 であり，はじめのピークの発熱量は 3 回の測定の実験値で 2.4 kJ g^{-1} であった．一方で，ADN/MEAN の等モル混合系の酸素バランスは -12.9 であり，発熱の熱量は実験値で 3.9 kJ g^{-1} であった．

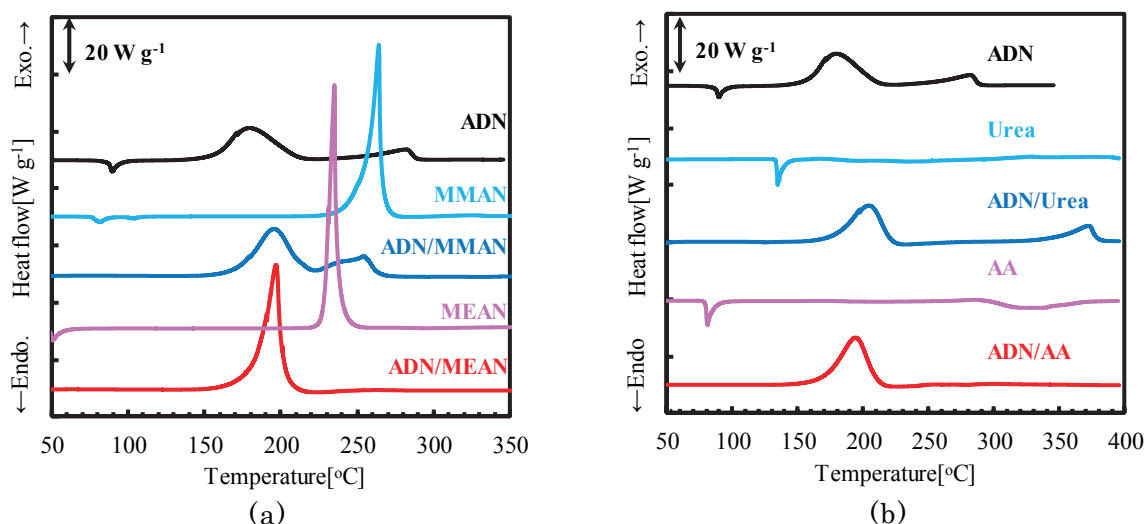


Fig.3 DSC curves of (a)ADN/nitrate salts and (b) ADN/amides mixtures

ADN/MEAN は ADN/MMAN と比較し、酸素バランスがマイナス側大きく反応条件が悪いにもかかわらず、発熱量が大きいことから MEAN は ADN との反応性が高く、凝縮相内で $\text{NO}_2\cdot$ や $\text{OH}\cdot$ との反応が進行していると考えられる。また $\text{NO}_2\cdot$ が消費されることで AN が生成されず、2 つ目の発熱が観測されなかったことが示唆される。つぎに、Fig.3(b)に ADN と ADN/Urea, ADN/AA の DSC 曲線を示す。混合系の発熱挙動を見ると、ADN/Urea 系では 2 つの発熱、ADN/AA 混合系では 1 つの発熱を示した。硝酸塩と同様に酸素バランスと発熱量を比較すると、ADN/Urea 混合系の酸素バランスは -8.7、1 つ目の発熱量は 2.3 kJ g^{-1} 、ADN/AA 混合系の酸素バランスは -30.6、熱量は 2.6 kJ g^{-1} となった。AA は酸素バランスと熱量の観点から、Urea より ADN との反応性が高く、発熱が 1 つしか無いことから MEAN 同様に凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ と効率的に反応していると考えられる。

以上の DSC から得られた結果は、計算によって得られた傾向を支持し、アルキル基を有する物質で炭素鎖が長い物質が ADN と反応性が高いことが示唆された。今回の計算条件では、Urea と AA の反応性の違いから $\text{NO}_2\cdot$ による水素引き抜きの ΔE が 120 kJ g^{-1} 以下だと ADN との反応性が高く、反応途中で AN が生成しないと考えられた。

4. まとめ

本研究では、ADN 混合系の凝縮相反応を解析するために、ADN の熱分解の初期に生成する $\text{NO}_2\cdot$ に着目し、ab initio 計算と熱分析を行った。 $\text{NO}_2\cdot$ による硝酸塩とアミド化合物からの水素引き抜き反応の PES を求めた。その結果、アルキル基を有し炭素鎖が長い物質は凝縮相中で $\text{NO}_2\cdot$ との反応性が高いことが予想された。さらに DSC による ADN 混合系の熱挙動を取得した結果、計算から得られた傾向通り MMAN より MEAN, Urea より AA が ADN と反応性が高いことが明らかとなった。本研究で得られた成果は、ADN 系 EILPs の燃焼現象理解に繋がるだけでなく、EILPs の組成候補を反応面の観点から探索する上で重要な知見となる。

参考文献

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, 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) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Study on ionic liquid propellants using high energetic materials, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10
- 3) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal behavior studying of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-15-004 (2016), pp.33-40

- 4) P. Thakre, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics. *Combust. Flame*, 161 (2014), pp.347-62
- 5) V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.269-80
- 6) V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, V.V. Serushkin, S.A. Filatov, Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reactions, *Combust. Explos. Shock.*, 48 (2012), pp.81-99
- 7) Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Combustion Characteristic an ammonium dinitramide based ionic liquid propellant, *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, 14, pp.89-94 (2016)
- 8) Y. Izato, A. Miyake. The decomposition pathways of ammonium dinitramide on the basis of ab initio calculations. *J. Energ. Mater.* 36 (2018), pp.302-15
- 9) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Jr, Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, N. Cossi, Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2010) *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- 10) J.D. Chai, M.Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp.6615-20
- 11) J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), pp.2822-7

気相領域におけるイオン性液体推進薬の化学反応モデル構築

伊東山 登^{*1,2}, 伊里 友一郎^{*3,4}, 三宅 淳巳^{*3,4}, 羽生 宏人^{*5}

Construction of detailed chemical reaction model for ADN-EILPs in gas-phase

Noboru ITOUYAMA^{*1,2}, Yu-ichiro IZATO^{*3,4}, Atsumi MIYAKE^{*3,4}, Hiroto HABU^{*5}

ABSTRACT

This study aimed to improve the detailed chemical reaction model of ammonium dinitramide-based deep eutectic ionic liquid in gas-phase. Particularly, dehydrogenations by radical species which weren't included into the conventional model were investigated and added into the conventional model. Their reaction parameters were calculated by ab initio approach. On the sample of ADN:MMAN:urea, its stable combustion wave computed by the modified model showed the good agreement with the experimental result. Reactions related with radical species might be effective for the combustion of ADN:MMAN:urea in gas-phase. On the other hand, calculated results of ADN:MMAN:acetamide and ADN:MEAN:urea were different from experimental results. It was suggested the importance of condense phase reactions in these compositions.

Keywords : Ammonium Dinitramide, Ionic liquid, detailed chemical reaction, combustion wave

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性液体の気相領域における詳細化学反応機構を改良することを目的とした。既往の詳細化学反応機構では加味されていないラジカル種による水素引抜き反応に着目し、第一原理計算により反応パラメータを導出した。ADN:MMAN:尿素の系では改良モデルを用いて導出された火炎構造は実験値を精度よく再現した。このことより ADN:MMAN:尿素の気相領域の燃焼はラジカル種の寄与する反応に支援されていることがわかった。一方、MEAN系やアセトアミド系では計算結果と実験結果に解離が見られた。これらの系では凝縮相反応の加味が重要であることが示唆された。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0005

* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

^{*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} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*4} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*5} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. 背景

近年、世界的に小型衛星の民営化が活発化している。小型衛星の用途拡充のためには姿勢制御・軌道制御スラスタの搭載が求められる。衛星用スラスタの小型・高性能化を達成するためには搭載される液体推進薬の高エネルギー密度化が必須となる。その一つ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)を基材とし溶媒を含まず複数成分の共融により構成されるイオン性液体が研究されてきた。これは従来の推進薬に比べ、おおよそ 1.6~2.0 倍近い高エネルギー密度化を達成していることが報告されている[1]。この推進薬は ADN の他に燃料と融点降下剤の 3 成分から成り、これらは平衡論的アプローチ(比推力, 断熱火炎温度) [2]と融点予想モデル[3]により複数の組成とその混合比の最適設計が試みられてきた。しかし、スラスタ開発において比推力の他に、推進薬の着火遅れも重要視される。この着火遅れは速度論に基づく推進薬のパラメータである。また、着火遅れを制御するにはその着火機構の理解が重要である。そこでとりわけ着火が起こりうるであろう気相域に着目し、速度論的アプローチを試みることで推進薬の着火機構から組成・混合比の最適性までの理解を進めることとした。本発表ではイオン性液体の気相領域における詳細化学反応モデルの構築とその妥当性を評価した。

2. 詳細化学反応機構構築

2.1 モデル対象化学種

ADN を基材としたイオン性液体は ADN, 燃料, 融点降下剤の 3 成分で構成される。これまでの報告より燃料としてメチルアミン硝酸塩(MMAN), エタノールアミン硝酸塩(MEAN), 融点降下剤として尿素, アセトアミドの 5 成分・計 4 パターンの組成組み合わせが存在する。本報告ではこれらすべてを対象とする。

2.1 反応機構

反応機構は各素反応式とその速度定数の総合で構成される。Daimon らにより報告されている N_2H_4/NTO 反応機構[4]を基本として、ADN [5], MMAN [6], 尿素 [7], MEAN [8], アセトアミド [9]の反応機構を加え反応機構群とした。さらにこれらの報告済反応に加え、不足する熱分解反応と気相反応特有のラジカル反応を加味することとした。特に NO_x リッチである本反応系ではこれらの寄与が重要であることが予想される。そこで NO_2 及び OH ラジカルの反応について着目した。量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて CBS-QB3// ω B97XD/6-311++G(d,p)[10,11]レベルで遷移状態構造(TS)の探索及び生成・反応物の構造最適化とエネルギー計算を実施した。更にこの量子化学計算結果を基に遷移状態理論(TST)・変分型遷移状態理論(VTST)に則り、各素反応の反応速度を算出した。この算出には GPOP[12]を利用した。熱力学データの計算には高精度な熱力学物性推算法として知られる G4 法[13]を用いた。分子分配関数の算出は GPOP[12]を利用した。この算出には標準生成エ

ンタルピーを与える必要がある。今回、原子化熱法 ARM(Atomization Reaction Method)[14]を用いて算出した値を標準生成エントロピーとした。

2.2 ストランド試験（温度測定法）及びモデル妥当性評価

詳細化学反応モデルを用いた計算の妥当性評価として、ストランド燃焼器を用いた温度測定結果との比較を行う。ADN:MMAN:尿素組成については既に井出らにより報告されている[15]ためそれを参照する。イオン性液体の燃焼温度は比較的高温であること、燃焼現象に対する測定分解能の観点より R 型極細熱電対(素線径 25 μm)を内径 10 mm ガラス管中心に挿入し、定圧下のストランド燃焼器内で燃焼させた。構築したモデルを用いて CHEMKIN-PRO の計算モデルの一つである層流火炎バーナーを用いて温度プロファイルを算出、ストランド実験結果と比較する。計算初期条件として、初期ガス組成はそれぞれの成分が初期分解もしくは蒸発したもの[15]、初期温度は硝酸アンモニウムの解離温度[16]、初期ガス質量流量はストランド試験より得られた液面後退速度を用いて算出された後退液面から発生する分解ガス質量流量を使用した。

3. 実験及び CHEMKIN-PRO を用いたシミュレーション結果

3.1. 詳細化学反応モデル(EILPs-G 01 model)

本研究で量子化学的アプローチにより算出した各成分の素反応について TST/VTST に基づいて速度定数を算出した。速度定数は Modified Arrhenius 型 $k=A \cdot T^b \exp(-E/RT)$ で定義している。気相特有のラジカル種寄与反応として NO_2 及び OH の水素引き抜き反応について各化学種の素反応を Table 1 に示す。

3.2. 詳細化学反応モデル(EILPs-G 01 model)の妥当性評価

詳細化学反応モデルの妥当性評価として、CHEMKIN-PRO を用いた温度プロファイルの再現を試みた。ADN:MMAN:尿素について、井出らの報告した ADN:MMAN:尿素=40:40:20 の実測値[15]と過去詳細化学反応モデルの結果、そして今回の EILPs-G 01 model による計算結果を Figure 1 に示す。図から分かる通り、過去の反応モデルと比較して今回ラジカル、とりわけ OH 及び NO_2 の水素引き抜き反応を加味したことで高い温度プロファイル再現性を実現した。そのため、ADN:MMAN:尿素的系については高い精度での速度論検証が可能であるといえる。

また、MEAN 系、アセトアミド系の構成についても同様の比較を行った。まずストランドバーナによる燃焼波構造の実験的取得を試みた。Figure 2 の通り、アセトアミド系の温度分布には 500K 前後にフラットな領域が見られたが、Figure 1(b)のような硝酸アンモニウムの解離温度でフラットになる尿素系とは異なる温度領域であった。Figure 3 に示す MEAN 系の火炎構造では、600 K・700 K・800 K と大きく 3 つのフラットな温度領域を示した。どちらの系においても最大到達温度は化学平衡計算で得られる断熱火炎温度よりも 1000 K 以上低い結果であった。

Table 1. 水素引き抜き反応一覧

No.	Reaction	A ¹⁾	b	E ²⁾
Methylamine				
1	CH ₃ NH ₂ +NO ₂ =CH ₂ NH ₂ +HONO	1.48E+00	3.619	15112
2	CH ₃ NH ₂ +NO ₂ =CH ₃ NH+HONO	2.34E+00	3.538	17094
3	CH ₃ NH ₂ +NO ₂ =CH ₂ NH ₂ +HNO ₂	1.02E+01	3.541	16125
4	CH ₃ NH ₂ +NO ₂ =CH ₃ NH+HNO ₂	7.05E+00	3.465	23436
5	CH ₃ NH ₂ +OH=CH ₂ NH ₂ +H ₂ O	3.80E+04	2.598	-293
6	CH ₃ NH ₂ +OH=CH ₃ NH+H ₂ O	3.00E+04	2.573	-1481
Ethanolamine				
7	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NHCH ₂ CH ₂ OH+HONO	1.68E+03	3.505	17334
8	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NH ₂ CHCH ₂ OH+HONO	1.37E+00	3.567	20053
9	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NH ₂ CH ₂ CHOH+HONO	6.33E-01	3.574	25378
10	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =CH ₂ NH ₂ +CH ₂ O+HONO	6.20E+00	3.494	23581
11	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NHCH ₂ CH ₂ OH+HNO ₂	8.75E+00	3.46	23436
12	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NH ₂ CHCH ₂ OH+HNO ₂	9.65E-01	3.487	12482
13	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NH ₂ CH ₂ CHOH+HNO ₂	1.98E+00	3.476	18125
14	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+NO ₂ =NH ₂ CH ₂ CH ₂ O+HNO ₂	4.78E+00	3.41	29682
15	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+OH=NHCH ₂ CH ₂ OH+H ₂ O	2.25E+04	2.6	-1599
16	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+OH=NH ₂ CHCH ₂ OH+H ₂ O	3.82E+03	2.605	-1544
17	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+OH=NH ₂ CH ₂ CHOH+H ₂ O	2.09E+03	2.527	-4383
18	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH+OH=NH ₂ CH ₂ CH ₂ O+H ₂ O	6.04E+03	2.641	1662
Urea				
19	CH ₄ N ₂ O+NO ₂ =NH ₂ CONH+HONO	5.05E+00	3.462	27117
20	CH ₄ N ₂ O+NO ₂ =NH ₂ CONH+HNO ₂	2.92E+00	3.38	31223
21	CH ₄ N ₂ O+OH=NH ₂ CONH+H ₂ O	4.02E+03	2.657	749
Acetamide				
22	CH ₃ CONH ₂ +NO ₂ =CH ₂ CONH ₂ +HONO	1.99E+00	3.743	27111
23	CH ₃ CONH ₂ +NO ₂ =CH ₂ CONH ₂ +HNO ₂	8.23E-01	3.479	27809
24	CH ₃ CONH ₂ +NO ₂ =CH ₃ CONH+HONO	1.01E+00	3.39	29201
25	CH ₃ CONH ₂ +NO ₂ =CH ₃ CONH+HNO ₂	3.52E+00	3.339	35759
26	CH ₃ CONH ₂ +OH=CH ₂ CONH ₂ +H ₂ O	1.10E+03	2.725	-387
27	CH ₃ CONH ₂ +OH=CH ₃ CONH+H ₂ O	1.48E+03	2.65	3374

¹⁾Unit system is [mol cm³ s], ²⁾Unit is [kJ mol⁻¹]

次に、硝酸アンモニウムの解離温度を初期温度条件として、CHEMKIN-PROによる層流火炎構造の再現を試みた。アセトアミド系・MEAN系どちらの場合も、硝酸アンモニウムの解離温度を初期条件に与えた場合では計算が収束しない結果となった。そこで解離温度の初期条件をより高くし、アセトアミド系では900 K、MEAN系では1000 Kとした結果、計算が収束した。しかし、これらの計算結果は実験値と大きくずれており、計算的再現は達成できなかった。

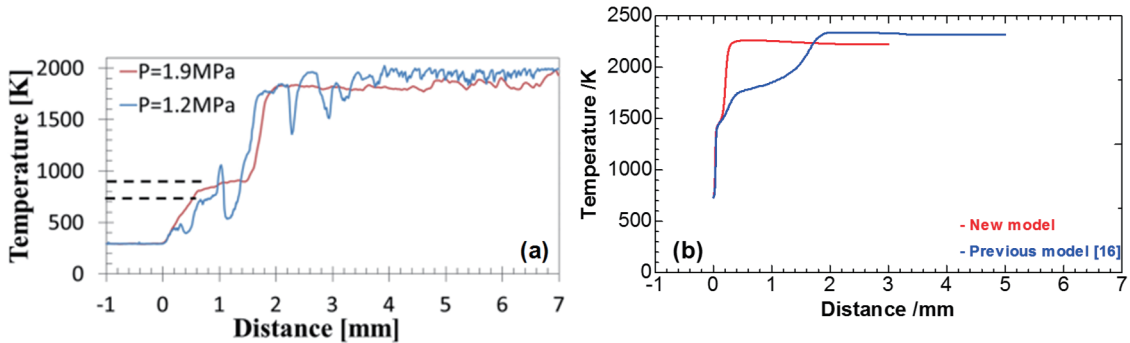


Figure 3. 1.2 MPaにおけるADN:MMAN:尿素=40:40:20(wt.%)燃焼波構造
(a)実験値 [15], (b)計算値 (赤:本研究モデル結果, 青:既往モデル結果 [16])

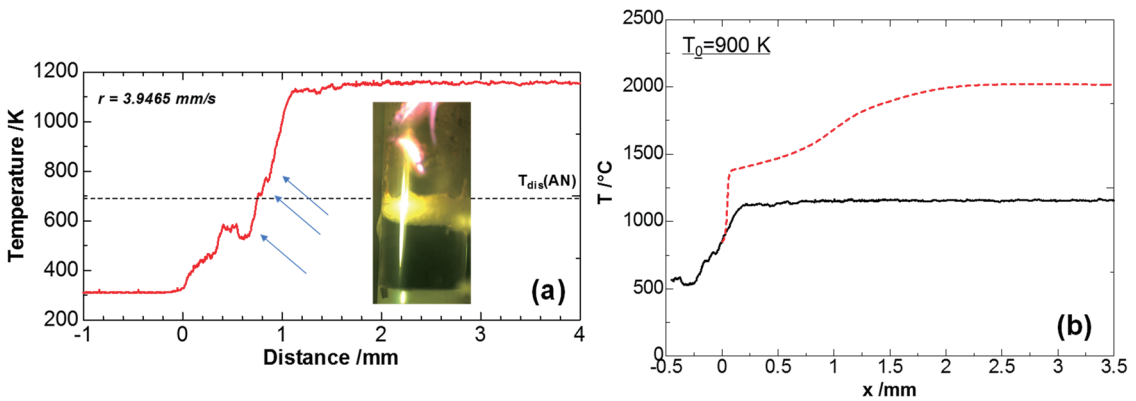


Figure 2. 0.7 MPaにおけるADN:MMAN:アセトアミド=40:40:20(wt.%)燃焼波構造
(a)実験値, (b)実験値と計算値の比較 (黒線:実験値, 赤線:計算値)

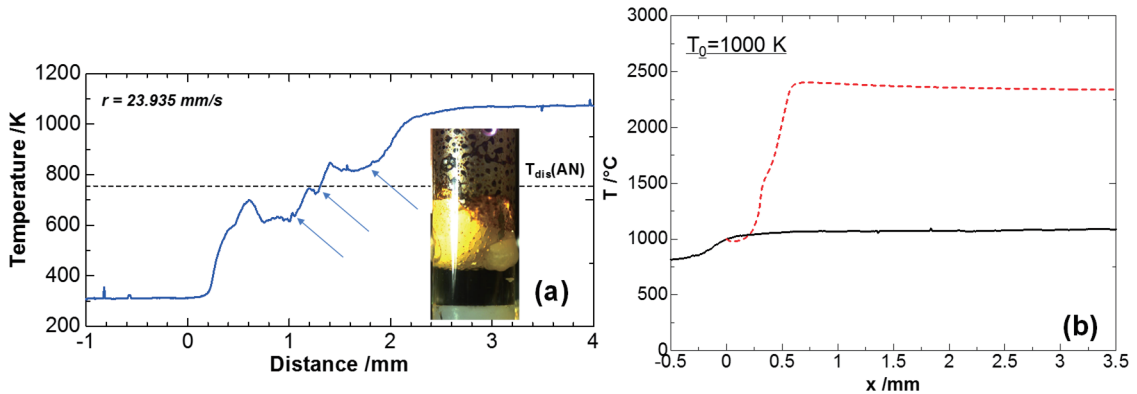


Figure 3. 2.2 MPaにおけるADN:MEAN:尿素=40:40:20(wt.%)燃焼波構造
(a)実験値, (b) 実験値と計算値の比較 (黒線:実験値, 赤線:計算値)

この原因としてはイオン性液体の燃焼を支配する現象が尿素系とアセトアミド系・MEAN系では異なることが考えられる。本研究では、“イオン性液体の燃焼が気相領域の火炎に支持される”ことを仮定して計算的アプローチを行っている。一般的に固体や液体の燃焼では、凝縮相の反応、つまりは液相ないしは固相の蒸発・分解反応は吸熱反応である。しかし、ADNのような高エネルギー物質の場合、この凝縮相での分解反応が発熱となり、気相火炎からの熱フィードバックがなくとも、凝縮相や液相の未反応部の分解反応は進行可能となる。塩田らは凝縮相におけるアセトアミドやMEAN由来のNO₂による水素引き抜き反応の容易さについて量子化学計算を用いて議論しており、どちらの場合も尿素やMMANに比べ水素引き抜き反応が進みやすいことを報告している [17]。今回は初期ガス組成として、構成成分それぞれが熱分解ないしは蒸発したケース、つまりは凝縮相での反応がないものとして計算を行った。本研究結果を踏まえると、アセトアミド系・MEAN系の燃焼波構造を議論する場合、今回対象としなかった凝縮相反応を検討する必要がある。

4. まとめと今後の展望

本報告書では第一原理計算を用いて、ADNを基材としたイオン性液体の気相領域における詳細化学反応モデルの構築とその検証を報告した。その結果、ADN:MMAN:尿素組成では改良詳細化学モデルを用いた計算的な燃焼温度分布の再現に成功した。このことから気相中のラジカル種による水素引き抜き反応が燃焼に影響していることが示唆された。一方、本報告で構築した化学反応モデルではMEANやアセトアミドを含む組成の燃焼温度分布を再現するに至らなかった。このことから、MEAN系やアセトアミド系では今回計算対象とした気相反応だけではなく、凝縮相反応の燃焼に与える影響が予想された。今後、この気相領域を対象とした詳細化学反応モデルを用いたアプローチに加え、イオン性液体の凝縮相反応の検討を行うことでより精度の高いイオン性液体の着火・燃焼機構の理解を進める。

引用文献

- 1) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一郎, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン性液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究報告書, JAXA-RR-15-004 (2016), pp.1-8.
- 2) S. Gordon and B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Report NASA RP-1311 (1994).
- 3) 伊里友一郎, 板倉正昂, 羽生宏人, 三宅淳巳, 共融型ADN系イオン性液体推進剤の組成策定スクリーニング手法, 火薬学会2016年度春季研究発表会 (2016), pp.1-2.
- 4) Y. Daimon, H. Terashima, and M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixtures, J. Propul. Power, 30 (2014), pp.707-716.

- 5) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low - Pressure Conditions, *Combust. Explo. Shock Waves*, 40 (2004), pp.92-109.
- 6) T. Mendiara, P. Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, *Combust. Flame*, 156 (2009), pp.1937-1949.
- 7) M. U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Oliva, and J. C. Ibañez, Impact of New Findings Concerning Urea Thermal Decomposition on the Modeling of the Urea-SNCR Process, *Energy Fuels*, 14 (2000), pp.509-510.
- 8) K. Kishore, G. R. Dey, and T. Mukherjee, OH radical reactions with ethanolamines: formation of reducing as well as oxidizing radicals, *Res. Chem. Intermed.*, 30 (2004), pp.837-845.
- 9) M. Altarawneh and K. Altarawneh, A theoretical study on the bimolecular reactions encountered in the pyrolysis of acetamide, *J. Phys. Org. Chem.*, 25 (2012), pp.431-436.
- 10) J. D. Chai and M. H. Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp.6615-6620.
- 11) J. A. Montgomery and M. J. Frisch, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), pp.2822-2827.
- 12) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
- 13) L. A. Curtiss, P. C. Redfern and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007), pp.124105.
- 14) J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc. (2000).
- 15) 井出雄一郎, 伊里友一郎, 越光男, 三宅淳巳, 徳留真一郎, ADN 系イオン性液体燃焼の気相反応, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会 (2017), 38.
- 16) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, and V. V. Serushkin, Combustion of Ammonium Dinitramide, Part 2: Combustion Mechanism, *J. Propul. Power*, 22 (2006), pp.777-785.
- 17) 塩田謙人, 高エネルギーイオン液体推進剤の組成探索と性能評価手法に関する研究, 横浜国立大学博士論文 (2018).

蠕動運動型混合搬送装置による固体推進薬の製造と燃焼試験

萩原 大輝^{*1}, 芦垣 恭太^{*1}, 若松 康太^{*1}, 岩崎 祥大^{*2}, 野副 克彦^{*3}

田上 賢悟^{*1}, 山田 泰之^{*4}, 羽生 宏人^{*5}, 中村 太郎^{*6}

Kneading of AP Composite Propellant by Peristaltic Muscle Mixer

Daiki HAGIWARA^{*1}, Kyota ASHIGAKI^{*1}, Kota WAKAMATSU^{*1}, Akihiro IWASAKI^{*2}, Katsuhiko Nozoe^{*3}, Kengo TAGAMI^{*3}, Yasuyuki YAMADA^{*4}, Hiroto HABU^{*5}, Taro NAKAMURA^{*6}

ABSTRACT

In order to drastically reduce the cost of solid rocket motors, we have been working on developing continuous kneading technology of composite propellant slurry using peristaltic motion type mixing and conveying equipment. In this report, we improve the equipment for continuousization. Then, a peristaltic motion type mixing and transporting device is installed at the Akagi Factory of Carlit HD Co., Ltd., and 1.65 kg of the actual composition powder is mixed. In addition to laboratory performance tests such as tensile tests and strand burner tests, the performance is confirmed in the ground burning test.

概 要

著者らは、固体ロケットモータの抜本的な低コスト化に向けて、蠕動運動型混合搬送装置を用いたコンポジット推進薬スラリの連続捏和技術の実現に取り組んできた。本報告では、連続化に向けた検討と、実組成の火薬材料を用いた捏和実験および燃焼試験について報告する。蠕動運動型混合搬送装置を、カーリットホールディングス株式会社の赤城工場にて設置し、1.65 kgの実組成火薬の捏和実験を行った。引張試験、ストランドバーナ試験などのラボレベルの性能試験に加えて、地上燃焼試験でその性能を評価した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0006

* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 中央大学大学院 理工学研究科 精密工学専攻
(Department of Precision Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Chuo University)

^{*2} 宇宙科学研究所 観測ロケット実験グループ
(Sounding Rocket Research and Operation Group, Institute of Space and Astronautical Science)

^{*3} カーリットホールディングス株式会社 (Carlit Holdings Co., Ltd.)

^{*4} 東京電機大学 システムデザイン工学部 デザイン工学科
(Department of Design Engineering and Technology School of System Design and Technology),
中央大学研究開発機構 (Research and Development Initiative, Chuo university)

^{*5} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

^{*6} 中央大学 理工学部 精密機械工学科
(Department of Precision Mechanics, Faculty of Science and Engineering, Chuo University)

頭字語/略語

Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB): 末端水酸基ポリブタジエン

Aluminum (Al): アルミニウム

Ammonium Perchlorate (AP): 過塩素酸アンモニウム

Diocetyl Adipate (DOA): アジピン酸ジオクチル

Isophorone Diisocyanate (IPDI): イソホロンジイソシアネート

1. 緒言

近年、社会インフラ等の宇宙利用に向け、ロケットの低コスト化や高頻度な打ち上げが望まれている。固体推進薬ロケットは液体推進薬ロケットに比べ、小型かつ安価で取り扱いが容易である¹⁾²⁾。しかし、固体推進薬の製造手法は、プラネタリミキサと人の手が介在するバッチプロセスであるため、製造を通じて掛かる人件費等の品質管理コストが生じている。バッチプロセスが品質管理コストのボトルネックであると分かっているものの、これまで連続的製造が困難であった。これは、推進薬原材料自体が高粘性かつ発火性を有する特徴であることと、プラネタリミキによる高せん断力を生じる捏和方法が材料の発火の危険性から自動化、大量生産が難しかったためである。以上のように、固体推進薬の低コスト化に向け、安全かつ連続的な製造手法が望まれている。一方、著者らは小さな力で食塊を混合搬送可能な腸の蠕動運動に着目し、独自の空気圧人工筋肉を用いて腸管等で発生する蠕動運動を模擬可能な蠕動運動型混合搬送装置を研究開発している。この装置は高粘性流体や固液混合流体の搬送や粉体の搬送が可能である³⁾。さらに、実際に400 g以下の推進薬材料を捏和して、製造した燃料の燃焼性能より製品レベルの捏和性能を確認した⁴⁾⁵⁾。また、実運用を見据え、材料の自動投入装置や制御システムを含め、蠕動運動型搬送装置の耐久性や運用性も向上させてきた。本報告では1 kg超の実組成火薬の連続製造および品質の担保を目指して、火薬メーカーであるカーリットHD工場での製造試験を実施する。カーリットHDで捏和試験を実施し、製造した火薬の性能を、引っ張り試験、ストランドバーナでの燃焼圧測定、およびTM-80ロケットモータに仕立てての地上燃焼試験によって、その品質を確認する。

2. 蠕動運動型混合搬送機

図1(a)に腸管の断面構造を示す。腸管は食塊の接触により、輪走筋が収縮し食塊を押し出す。腸管はこの動作を繰り返す蠕動運動で食塊を混合・搬送する⁶⁾。図1(b)に6ユニットの蠕動運動型混合搬送機Mark.IIIを、図1(c)に単体ユニットの構造を示す。本装置はユニット構成であり分離・延長が可能である。また主な部品は軸方向繊維強化型人工筋肉（以下、人工筋肉）、内側ゴムチューブ、フランジと部品数が少ないシンプルな構造である。人工筋肉と内側チューブ間のチャンバへ空気圧印加することで内側チューブが内側突起して管路を閉塞させる。同時に人工筋肉は軸方向へ収縮する。この一連の動作を連続的に発生させることで蠕動運動を実現する。



図 1 蠕動運動と蠕動運動型混合搬送装置

3. 実推進薬組成での捏和実験方法

経産省・関東東北産業保安監督部より設置許可を得て、カーリットHDの赤城工場内部の火薬製造場において、蠕動運動型混合搬送装置を用いた捏和実験を実施した(図2)。予備実験では装置の駆動状況を確認するために試験的に駆動させた。蠕動運動混合搬送装置の加温には80℃の温水を使用し、蠕動運動ポンプの駆動には0.06 MPaの

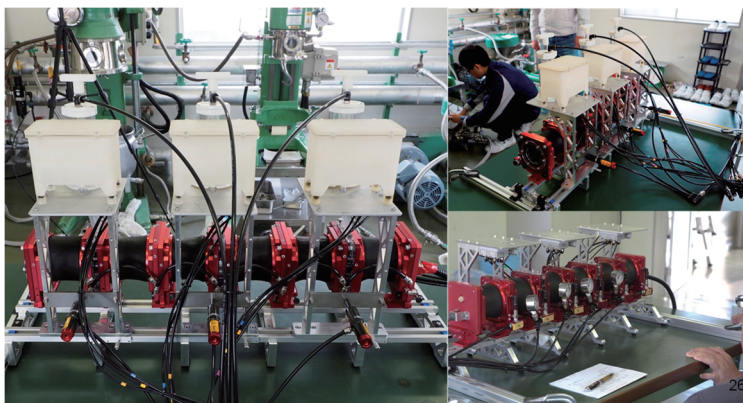


図 2 カーリットHD 赤城工場での火薬混合試験

圧縮空気を使用した。あらかじめ2L容量のプラネタリミキサ(愛工舎製防爆型小型万能混合機)で予混合したHTPB, DOA, IPDI, AL(以下予捏和スラリとする)を、材料自動投入装置で蠕動運動ポンプに仕込み、その後APを粉体材料自動投入装置で投入して100分間捏和し推進薬スラリを試製した。なお試製の際、推進薬スラリの捏和状態を確認するため、20分、40分、60分、80分、100分時に蠕動運動混合搬送装置を開放し、目視で推進薬スラリの状態を確認した。

次に本混合実験では蠕動運動型混合搬送装置の駆動回数を一定にし、駆動時間を短縮する手法として、駆動周期を3秒から2秒に変更し、捏和時間を64分に短縮する推進薬スラリの試製検討も並行して実施した。引張り試験、ストランドバーナ試験、X線非破壊検査およびSEM試験をした。その結果より、混合の均一性の向上を確認した。次に蠕動運動混合搬送装置を6連式から2連式×3セグメントに分割改良し、仕込量の検討を実施し、均一な推進薬スラリの製造方法を確立する。仕込量を500g, 550g, 600gにしたときの捏和試験を行った。

最後に、カーリットHDの施設内にて、本装置で実推進薬組成の燃料材料1.65kgを用いた捏和実験を実施した。そして、TM-80ロケットモータの製造し、燃焼実験を行った。

4. 結果と考察

予備実験では、100分捏和後の推進薬スラリに流動性はなく、未捏和のAP粒子も確認された。原因としては、20分ごとにポンプを開放したことによる推進薬スラリの温度低下、開放の際に傾けたことによるポンプ内部での原料の偏り、硬化剤(IPDI)添加から5時間経過が経過したため一部硬化が進行した等が考えられる。

本番の混合実験で得た試料のX線非破壊検査の結果を図3に示す。捏和量500gのサンプルに関しては同一燃焼圧力において燃焼速度にばらつきが確認され、スラリの不均一性が燃焼特性に対しても影響を与える結果となった。一方、捏和量550g、600gサンプルに関しては同一燃焼圧力において燃焼速度に大きな差異は無く、X線非破壊検査での観察結果のみならず燃焼特性の面からも推進薬の均一性が立証された。

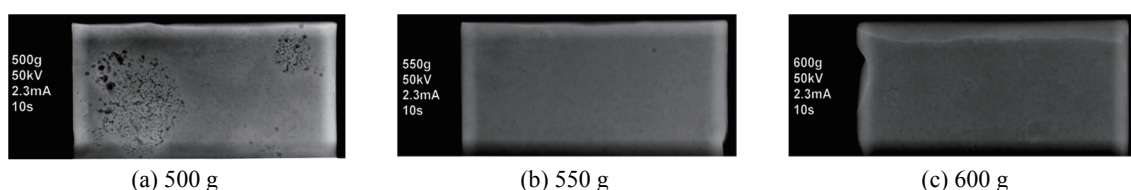


図3 X線非破壊検査

本推進薬組成で作成したTM-80ロケットモータの燃焼実験の様子を図4に示す。プラネタリミキサで混合した同組成の火薬を用いたロケットモータと比較して、遜色ない特性をしめした。

本研究で我々は、火薬材料に接触する部分が全て非金属の捏和装置で、連続的な推進薬の捏和に世界で初めて成功した。



図4 TM-80ロケットモータを用いた地上燃焼試験の様子

5. 結言

本研究では、蠕動運動型混合搬送装置をカーリットHD株式会社の赤城工場に設置し、1.65kgの実組成火薬の混合に成功した。引張試験、ストランドバーナ試験などのラボレベルの性能試験に加えて、地上燃焼試験で、燃焼性能を確認した。今後は、製造スケールを1kgレベルから、増やすことで、さらなる実用化への問題抽出と対応を急ぐ予定である。

引用

- 1) Sutton, George P., and Oscar Biblarz. "Rocket propulsion elements". John Wiley & Sons, 2016.
- 2) 中村佳朗, 鈴木弘一. "ロケットエンジン." 2004.
- 3) Y. Hirayama, K. Suzuki and T. Nakamura. "Development of a peristaltic pump based on bowel peristalsis verification of the basic characteristic considered change of motion patterns". Advanced Intelligent Mechatronics (AIM), 2011 IEEE/ASME International Conference IEEE, 2011. p. 748-753.
- 4) 吉浜舜, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, "加温機能を備えた蠕動運動型ポンプによる固体推進薬捏和", 平成27年度宇宙輸送シンポジウム, 宇宙科学研究所研究管理棟, 2016.
- 5) K. Ashigaki, S. Yoshihama, A. Iwasaki, K. Tagami, Y. Yamada, H. Habu and T. Nakamura, "Study of an Automatic Material Input Method for the Continuous Production of Solid Propellant by a Peristaltic Mixer", 31st International Symposium on Space Technology and Science, Ehime Prefectural Cultural Hall, Ehime, 2017, 16(7), pp. 662-667.
- 6) S. Miyoshi, S. Ito, "Digestive tract contraction exercise detailed exposition", Gastrointestinal motility modifiers - basic and clinical -, Medicine and Drug Journal 1985, pp.193-212.

AP/HTPB 系コンポジット推進薬における粒子間隙に着目した レオロジー特性の評価

寺嶋 寛成^{*1}, 村田 駿介^{*2}, 岩崎 祥大^{*3}, 羽生 宏人^{*3}, 山口 聡一朗^{*2}

Evaluation of the rheology of AP/HTPB composite propellant with focus on the gap between particles

Kansei TERASHIMA ^{*1}, Syunsuke MURATA ^{*2}, Akihiro IWASAKI ^{*3},
Hiroto HABU ^{*3}, Soichiro YAMAGUCHI ^{*2}

ABSTRACT

We define the gap parameter γ , in order to understand the rheology of AP/HTPB composite propellant. A shape retainability of propellant slurry greatly changes with a slightly change in γ . The viscoelasticity of simulated propellants with different γ was measured using a rheometer at different temperatures. The loss modulus decreased stepwise from $\gamma = 0.5$. $\gamma = 0.5$ is equivalent to the value of γ of the particle arrangement that particles are in contact with each other in the simple cubic lattice. As the sample temperature rose, the step of loss modulus disappeared.

Keywords: AP/HTPB, composite propellant, rheology, slurry, viscoelasticity

概要

過塩素酸アンモニウム(AP)粒子と末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を主成分とするコンポジット推進薬において、そのレオロジー特性を捉えるために粒子間隙パラメータ γ を導入する。 γ の小さな変化に対して推進薬スラリーの形状保持性が大きく変化した。レオロジー特性評価装置を用いて単一粒径で作製した異なる γ の値を持つ模擬推進薬の粘弾性を温度別に測定した。特徴的な粒子配置が持つ γ の値に相当する $\gamma=0.5$ から損失弾性率がステップ状に減少した。また、試料温度の上昇に伴い損失弾性率のステップが緩やかになった。

1. 緒言

AP/HTPB 系コンポジット推進薬における酸化剤粒子の間隙に着目して、未硬化推進薬スラリーのレオロジー特性について研究している。推進薬の流動性は製造プロセスに直結するため、推進薬スラリーのレオロジー特性に関する研究は重要であり、これまでも研究されてきた^{1),2)}。 昨年の研究ではレオロジー特性の異なる推進薬内部を X 線 CT で観察し比較すると、推進薬中における AP の大径粒子同士の間隙が

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0007

^{*} 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 関西大学大学院 理工学研究科 システム理工学専攻
(Engineering Science Major, Graduate School of Science and Engineering, Kansai University)

^{*2} 関西大学 理工学部 物理・応用物理学科
(Department of Pure and Applied Physics, Faculty of Engineering Science, Kansai University)

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

小径粒子の粒径よりも上回るかどうかでレオロジー特性が変化する結果が得られた³⁾。本稿では粒子間隙パラメータ γ を定義し、それと推進薬スラリーのレオロジー特性が持つ相関について報告する。

2. 粒子間隙パラメータ γ の定義

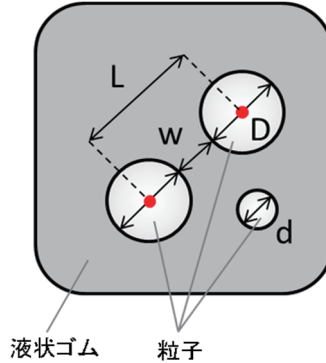


図 1. 固体推進薬内部の様子

図 1 は HTPB 中に異なる粒径 $D, d (D > d)$ の AP 粒子が分散している様子を示した推進薬の断面像である。大径粒子の粒子間隙を w 、平均粒子間距離を L とすると、小径粒子がこの粒子間隙を非接触で通過できる条件は(1)式のように表される。

$$w = L - D > d \quad (1)$$

次の(2)式のように平均粒子間距離 L を粒径 D, d で規格化した値を粒子間隙パラメータ γ として導入すると、小径粒子が非接触で通過できる条件は $\gamma > 1$ と表される。

$$\gamma \equiv \frac{L}{D + d} > 1 \quad (2)$$

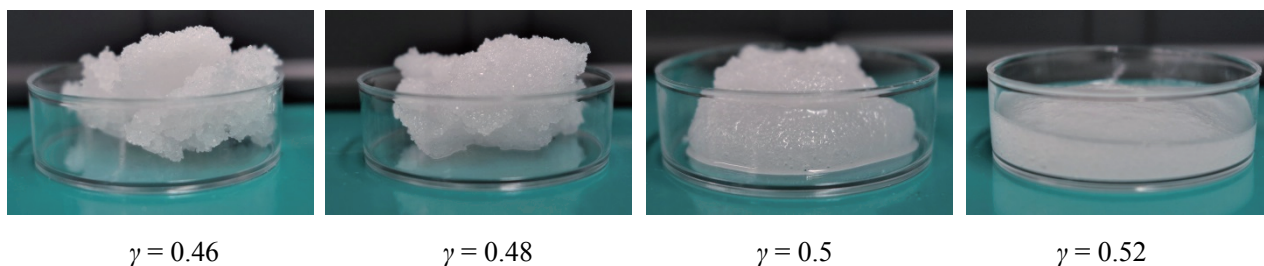
AP の粒径が単一である場合には $d = D$ とする。

大径粒子の平均粒子間距離 L は、(3)式のように推進薬の体積 V に含まれる大径粒子の全粒子数 N から求められる。 V/N は大径粒子の一個当たりが占める体積であり、その立方根が平均粒子間距離 L である。

$$L = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (3)$$

3. 異なる γ に対する推進薬の形状保持性

γ のわずかな差に対して推進薬の形状保持性が大きく異なった。測定実験上の安全性に配慮し、AP 粒子の代わりに塩化カリウム(KCl, 林純薬工業製)粒子を使用した。KCl に変えても推進薬スラリーの粘弾性の特徴が似通っており、また両者の質量密度も近い(AP: 1.95 g/cm³, KCl: 1.987 g/cm³)。なるべく単一の粒度分布に近づけるように、異なる二つの篩を用いて KCl の粒径範囲 355 μm ~ 425 μm に粒度分布を持つように分粒した。このような KCl と HTPB (P-41, JSR 製, 質量密度 : 0.90 g/cm³) を室温 20 $^{\circ}\text{C}$ で捏和して模擬推進薬を作製した。KCl と HTPB の重量割合を変えることで異なる粒子間隙パラメータ ($0.46 \leq \gamma \leq 0.52$) を持つ 4 つの模擬推進薬を作製し、10 分間静置したときの試料写真を図 2 に示す。 $\gamma = 0.46$ (KCl 82 wt% : HTPB 18 wt%) の試料は HTPB の割合が低く粒子表面が濡れる程度であり、試料は静置したときの形状が保持された。 $\gamma = 0.48$ (KCl 76 wt% : HTPB 24 wt%) の試料も同様に静置したときの形状

図 2. 異なる γ の値を持つ模擬推進薬

が保持された. $\gamma = 0.50$ (KCl 71 wt% : HTPB 29 wt%) になると試料が少しずつ流動し元の形を徐々に崩した. $\gamma = 0.52$ (KCl 66 wt% : HTPB 34 wt%) はさらに流動性が強く, 容器全体にスラリーが広がり, 内部の KCl 粒子が沈降し HTPB の上澄みを確認された. このように γ の値, すなわち, 粒子間隙がわずか 12% 広がると模擬推進薬の形状保持性が大きく変化した. 構成粒子が稠密に充填された高濃度スラリーにおいて粒子間隙のわずかな違いがスラリー全体のレオロジー特性を大きく左右することが示唆される.

4. 異なる γ に対する推進薬の損失弾性率

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARS

III(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)を用いて, 模擬推進薬の異なる γ の値に対する損失弾性率 ϕ を測定した. 損失弾性率とは試料に与えた正弦ひずみとせん断応力の波形との位相差から算出される値であり, 粘性要素を表す. 模擬推進薬は γ の値を 0.475 から 0.515 の範囲で変え, 試料温度を 20, 40, 60, 80 °C に調節した. それぞれの試料温度における粒子間隙パラメータ γ と損失弾性率の測定結果を図 3 に示す. 試料温度が 40 °C 以下のときは 図 3 のように γ を変えると $\gamma = 0.5$ を中心に損失弾性率がステップ状に変化する. 60 °C 以上のときは損失弾性率が γ に対して指数関数的に変化した. $\gamma = 0.50$ において 40 °C の損失弾性率は 60 °C に比べ約 6 倍高かった. 表 1 に示すように HTPB 単体の損失弾性率は 40 °C と 60 °C で約 2 倍しか変化しないので, 低温下における HTPB の高粘性だけでは十分説明できない.

稠密な粒子充填がスラリー全体の損失弾性率に大きく作用する可能性について現在検討している. $\gamma = 0.5$ という値は, 化学結晶における単純立方構造がもつ γ の値に等しい. 粒子が均一に分散している系においてスラリー中の粒子濃度を高めて粒子間隙 γ を狭くすると, $\gamma = 0.5$

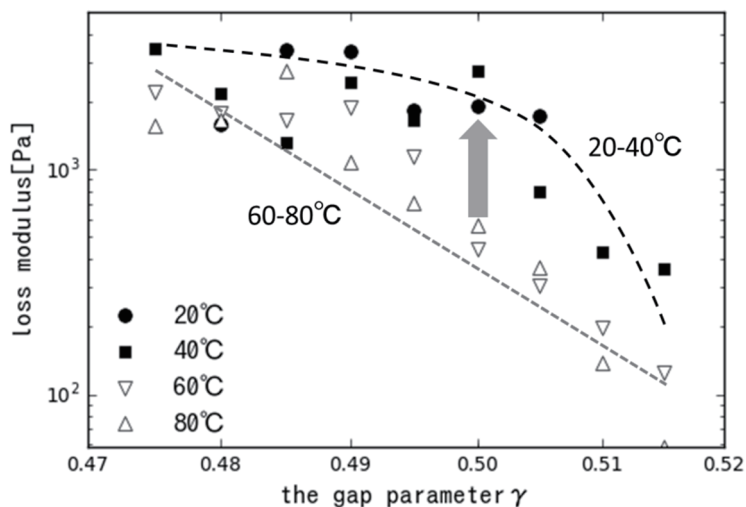
図 3. 粒子間隙パラメータ γ と損失弾性率

表 1. HTPB の温度別損失弾性率

温度[°C]	損失弾性率[Pa]
20	56
40	22
60	9
80	5

に達したときに粒子同士が初めて互いに接触するようになり，構成粒子が単純立方構造をとる．このような粒子充填が起因して， $\gamma=0.5$ を境に損失弾性率がステップ状になることが推察される．また，試料温度が低温になると HTPB の粘結性が強まって粒子充填によるスラリー粘性への影響が増し，図 3 のようなステップ状の温度依存性が顕在したのではないかと考えられる．

5. まとめ

推進薬スラリー中の粒子間隙を粒径で規格化した新しいパラメータ γ を導入する．異なる $\gamma=0.46\sim 0.52$ に対して模擬推進薬スラリーの形状保持性が大きく変化した．レオロジー特性評価装置を用いて模擬推進薬の損失弾性率を測定すると，20～40℃における試料の損失弾性率は $\gamma=0.5$ においてステップ状に変化し，60～80℃における試料は γ の増加に伴い指数関数的に変化した． $\gamma=0.5$ は特徴的な粒子配列がとる γ の値に相当しており，粒子充填構造が全体のレオロジー特性を左右されることが推察される．今後は複数の粒度分布が存在する場合のレオロジー特性について研究を進める予定である．

<謝辞>

レオロジー特性評価装置 HAAKE MARSIII の使用でお世話になりました大阪産業技術研究所の館秀樹様に感謝申し上げます．

<参考文献>

- 1) Makoto Kohoga and Yutaka Hagihara: "Rheology of Concentrated AP/HTPB Suspensions Prepared at Upper Limit of AP Content", 2000, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol25, p199-p202
- 2) 甲賀誠: "可塑剤として Polytetrahydrofuran を用いた AP/HTPB 系推進薬の機械的特性と燃焼特性", 2010, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol71, p145-p150
- 3) 寺嶋寛成, 細見直正, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎: "X 線 CT を用いたコンポジット推進薬捏和における充填構造の可視化", 宇宙航空研究開発機構研究開発報告書高エネルギー物質研究会平成 29 年度研究成果報告, 2017, JAXA-RR-17-008, p61-p65
- 4) 土井正男: "ソフトマター物理学入門", 2010, 株式会社岩波書店, p230-p234

N₂O 供給により燃焼制御が可能な 硝酸アンモニウム／過塩素酸アンモニウム系固体推進薬の調製

中迫 友康^{*1}, 東 英子^{*2}, 松永 浩貴^{*2}, 橘 武史^{*3}, 加藤 勝美^{*2}

Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based solid propellant for combustion control by N₂O supply

Tomoyasu NAKASAKO^{*1}, Eiko HIGASHI^{*2}, Hiroki MATSUNAGA^{*2},
Takeshi TACHIBANA^{*3}, Katsumi KATOH^{*2}

ABSTRACT

In this study, in an attempt to prepare propellants capable of on/off control of combustion by oxidizing gas supply, we prepared incombustible propellants in a N₂ atmosphere composed of moisture-proof ammonium nitrate (AN) prepared by spray drying and ammonium perchlorate (AP) as oxidizers and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) as a fuel, and investigated their combustibility by N₂O supply. The burning tests performed under a N₂ atmosphere for the propellants having different AN/AP mass ratios (AN/AP = 40/60, 50/50, and 60/40) with 23.5 wt% HTPB revealed that the AN/AP=50/50 and 60/40 samples did not ignite under pressures less than 0.5-0.7 MPa, whereas the AN/AP=40/60 sample burned under the entire tested pressure range (0.3-6.0 MPa). Moreover, it was confirmed that the AN/AP=50/50 and 60/40 samples stably burned under N₂O supply at 0.3 MPa. However, when the N₂O supply was stopped, their combustion was interrupted with a little time delay, suggesting that combustion of the prepared propellants can be controlled by regulating the N₂O supply.

Keywords: Incombustible AN/AP-based propellant, control of combustion, N₂O supply

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0008

* 平成 30 年 12 月 3 日受付 (Received December 3, 2018)

^{*1} 福岡大学大学院 工学研究科 化学システム専攻
(Graduate school of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*2} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*3} 九州工業大学 機械知能工学研究系
(Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology)

概 要

N_2O 供給により燃焼を ON/OFF 制御できる非自律燃焼性(非自燃性)固体推進薬の調製を試み、その燃焼性を調査した。本研究では、スプレードライにより防湿処理を施した硝酸アンモニウム(AN)と過塩素酸アンモニウム(AP)を酸化剤とし、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)をバインダとした固体推進薬を調製した。HTPB を 23.5 wt%とし、酸化剤中の AN/AP 比を 40/60, 50/50, 60/40 とした推進薬について N_2 雰囲気 0.3~6.0 MPa で燃焼試験を行ったところ、AN/AP=40/60 はすべての圧力範囲で燃焼が完結したが、50/50 および 60/40 では 0.5~0.7 MPa 以下で着火しなかった。これら 2 種類の推進薬は、 N_2O 供給下、0.3 MPa での燃焼試験では燃焼が持続し、 N_2O 供給を止めると燃焼が停止したため、本実験で調製した AN/AP 系推進薬は N_2O 供給により燃焼を ON/OFF 制御できる可能性が示唆された。

1. はじめに

人工衛星や宇宙探査機の姿勢や軌道を制御する推進機には、低コスト化、小型軽量化等が求められており、これらの要求を実現しやすい固体推進機に関する研究が進められている[1]。しかしながら、一般的な固体推進機は燃焼を持続する自律燃焼性(自燃性)を有するため、一度点火すると燃焼停止や再点火等の制御が困難である。既往の研究[2,3]では、非自燃性固体推進薬を用い、酸化剤を外部から供給することで燃焼の制御を可能とした推進機を提案した。この研究では、推進薬として、酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)、バインダに末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いた AP/HTPB 系推進薬を使用し、バインダの配合比を増やすことで自燃性を抑え、外部より N_2O (亜酸化窒素)を供給することで燃焼が継続する機構を採用している。しかしながら、本推進薬は、燃料(バインダ)過多の状態であるため比推力が低下するなどの問題がある。

一方、近年、推進薬の環境性およびコストの観点から、推進薬中の酸化剤(AP)の一部を硝酸アンモニウム(AN)に代替した AN/AP/HTPB 系推進薬に関する研究が実施されている。著者らの既往の研究[4-6]では、吸湿性が高く凝集や固化を起こしやすいなどの AN の取り扱い上の問題点を改善する目的で AN にポリマー(例えば、カルボキシメチルセルロースアンモニウム(CMCA))をスプレードライにより混合した低吸湿性 AN を調製し、推進薬の酸化剤としての利用を検討している。低吸湿性 AN を含む推進薬は、市販の AN の場合よりも燃焼速度が低下する傾向があるため、酸化剤の配合比を減らすことなく、 N_2O 供給によって燃焼制御が可能な非自燃性推進薬を調製できる可能性がある。

本研究では、 N_2O 供給により燃焼を ON/OFF 制御できる推進薬を調製することを目的として、低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬を調製し、調製した推進薬について、 N_2 雰囲気下で非自燃性となる配合比を見出し、外部から N_2O を供給することで燃焼可能か検討した。

2. 実験

2.1 推進薬の調製

既往の研究[4-6]に従いスプレードライにより低吸湿性硝酸アンモニウム(AN)を調製した。市販の AN(和光純薬工業製)および CMCA(和光純薬工業製)を用いて、重量比 AN/CMCA/H₂O=100/3/412 の水溶液を調製し、スプレードライヤ(中部熱工業製)により溶液を噴霧乾燥させ、AN 粒子(粒径:100~200 μm)を得た。得られた AN と AP(カーリットホールディングス提供, 粒径:200μm)を所定の比(AN/AP=40/60, 50/50, 60/40)で混合し、酸化剤として用いた。バインダには末端水酸基ポリブタジエン(HTPB, カーリットホールディングス提供), 可塑剤にはアジピン酸ジオクチル(DOA, ジェイプラス製), 硬化剤にイソホロンジイソシアネート(IPDI, 東京化成工業製)を使用した。今回、バインダの量は推進薬の調製が可能な範囲で最も量の少ない 23.5 wt%とした。Table 1 に示す重量比で AN/AP, DOA および HTPB を混合し、60°C にて捏和後、IPDI を添加した。成型後、真空デシケータ内で脱泡し、60°C 恒温槽内で 4 日間静置して硬化させた。調製した推進薬(7×7×90mm)表面にレスト剤(信越シリコーン一液型 RTV ゴム, 信越化学工業製)を塗布し、燃焼試験に用いた。

Table 1 調製した AN/AP 系推進薬の組成

Sample name	Mass ratio [wt%]				
	AN	AP	HTPB	DOA	IPDI
AN/AP=40/60	30.6	45.9	23.5	3.52	2.34
AN/AP=50/50	38.2	38.2	23.5	3.52	2.34
AN/AP=60/40	45.9	30.6	23.5	3.52	2.34

2.2 燃焼試験

2.2.1 自燃性の有無の調査

2.1 で調製した AN/AP 系推進薬の燃焼試験を Fig. 1(a)に示すチムニ型ストランド燃焼試験装置を用いて実施した。装置内のサンプルスタンド(Fig. 1(b))上に試料を設置し、N₂を流通させ雰囲気圧力を 0.3~6.0 MPa に調整した。試料上面に配したコイル状のニクロム線に通電して着火させ、燃焼中断および不着火の試料について、非自燃性と判断した。燃焼が完了した試料については自燃性を有すると判断し、ブレイクワイヤ法[7]にて燃焼速度を測定した。得られた燃焼速度および雰囲気圧力の関係から Vieille の式(1 式) [8]を用いて圧力指数 n を算出した。なお、1 式における r および P は、それぞれ燃焼速度および雰囲気圧力である。

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

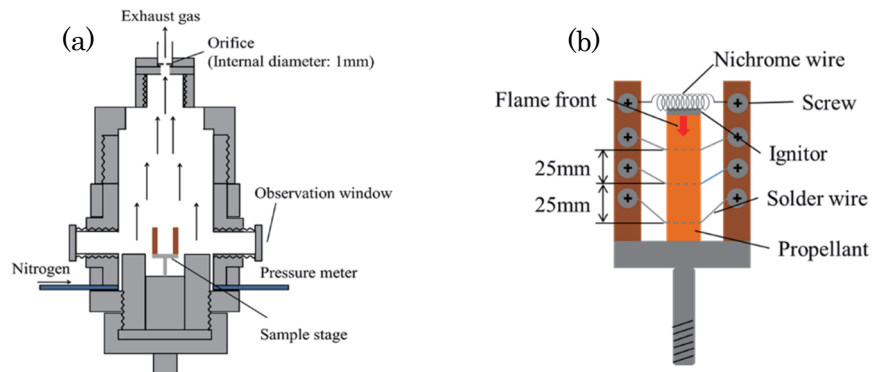


Fig.1 チムニ型ストランド燃焼試験装置 (a)全体および(b)サンプルスタンド

2.2.2 N₂O 供給下での燃焼試験

2.2.1 で非自燃性を示した推進薬を使用して、既往の研究[3]に従い、Fig. 2(a)に示すストランド燃焼試験装置を用いて N₂O 供給下での燃焼試験を実施した。装置内(Fig. 2(b))に試料を設置し N₂ を流通させ、雰囲気圧力約 0.15 MPa で着火し、着火と同時に N₂O を試料下部から供給し雰囲気圧力が 0.3 MPa になるように調整した。燃焼の様子はデジタルカメラを用いて撮影し、N₂O 供給下および非供給下における燃焼挙動を観察した。燃焼速度は映像を元に算出した。

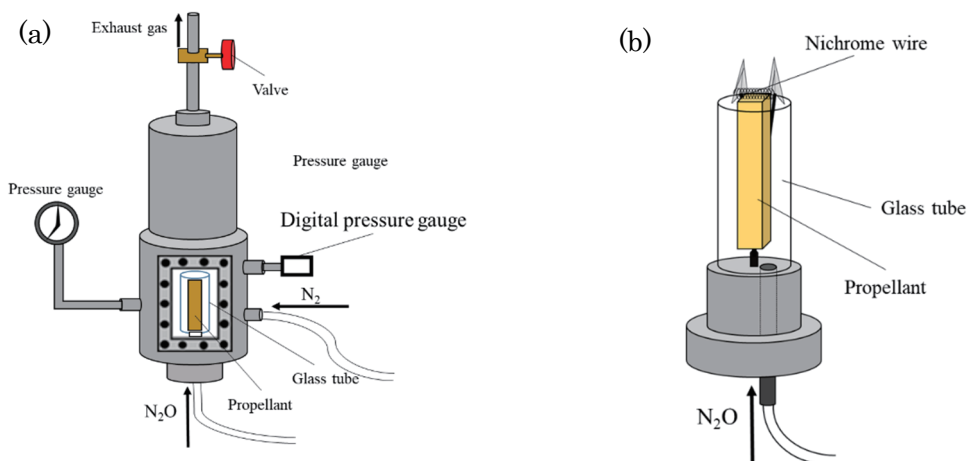


Fig.2 N₂O 供給実験用ストランド燃焼試験装置 (a) 全体および(b)サンプルスタンド

3. 結果と考察

3.1 自燃性の有無

N₂ 雰囲気圧力 0.3~6.0 MPa 下で各推進薬を燃焼させ、燃焼の可否(着火、不着火、中断燃焼)を観察した。不着火、中断燃焼した試料については同じ条件で燃焼試験を 2 回実施した。また、燃焼が完結した試料については燃焼速度を測定し(N=1)、これらの結果を Table 2 にま

とめた。Fig.3 は、燃焼速度と雰囲気圧力の関係であり、Vieille の式(1 式)から算出した圧力指数を図中に併記している。Table 2 より、AN/AP=40/60 では全圧力範囲で燃焼が完結したが、AN/AP=50/50 で 0.5 MPa 以下、60/40 で 0.7 MPa 以下でそれぞれ不着火となり、AN の割合が高くなるにつれて不着火となる圧力が上がる傾向が見られた。いずれの試料についても着火した場合の最低の燃焼速度が 0.6~07 mm/s であることから、その付近に着火/不着火の燃焼速度の閾値が存在すると考えられる。また、AP の割合が高いと燃焼速度は高くなる傾向がみられる一方で、圧力指数に関しては、本研究で実施した限りでは、AN/AP 比によらず概ね 0.3 前後となった。

N₂ 雰囲気中での燃焼試験の結果より AN/AP=50/50 および 60/40 が低圧領域で非自燃性を示したため、次節において、これらの推進薬を N₂O 供給下での燃焼試験に供することとした。

Table 2 各雰囲気圧力での燃焼の可否および燃焼速度

Pressure [MPa]	Burning rate [mm/s]		
	40/60 ^{*1}	50/50	60/40
0.3	0.60	× ^{*2}	×
0.5	0.61	×	×
0.7	0.81	0.70	×
1.0	—	—	0.65
2.0	0.9	1.00	0.80
3.0	1.15	1.10	1.00
4.0	1.26	1.32	1.12
6.0	1.52	1.30	1.20

*1: AN/AP 比, *2: ×...不着火

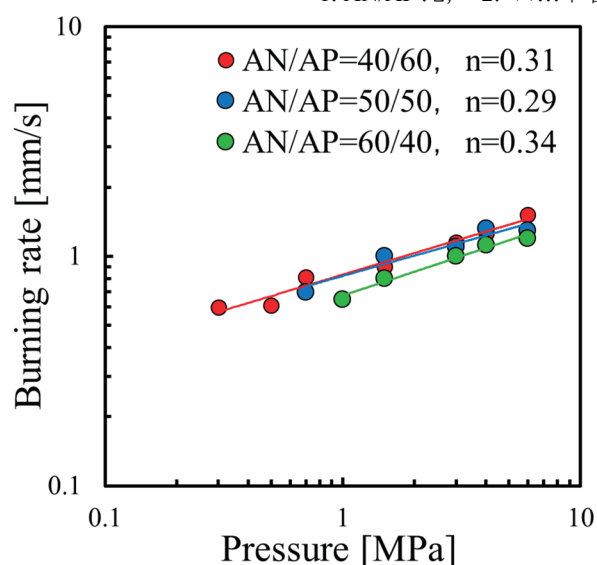


Fig.3 各推進薬の燃焼速度と雰囲気圧力の関係

3.2 N₂O 供給下での燃焼試験

3.1 において低圧雰囲気(0.5 MPa 以下)で自燃性を示さなかった推進薬 AN/AP=50/50 および 60/40 を用いて N₂O 供給下, 0.3 MPa で燃焼試験を行った. いずれの推進薬についても着火と同時に N₂O を供給すると燃焼が持続した. このときの燃焼速度を画像解析により算出すると AN/AP=50/50 の場合が 3.67 mm/s, AN/AP=60/40 の場合が 3.07 mm/s となり, AP の割合が高い方が燃焼速度は高いことがわかった. また, Fig. 4(a)~(d)に示すように, 燃焼の途中で N₂O の供給を止めると, 供給停止から約 20 秒後に燃焼は中断した. 装置内に滞留した N₂O の影響により燃焼中断に至るまでの遅れが生じたものと考えられる. 以上より, 本研究で調製した AN/AP 系推進薬について N₂O 供給/停止により燃焼の ON/OFF を制御できる可能性が示唆された.

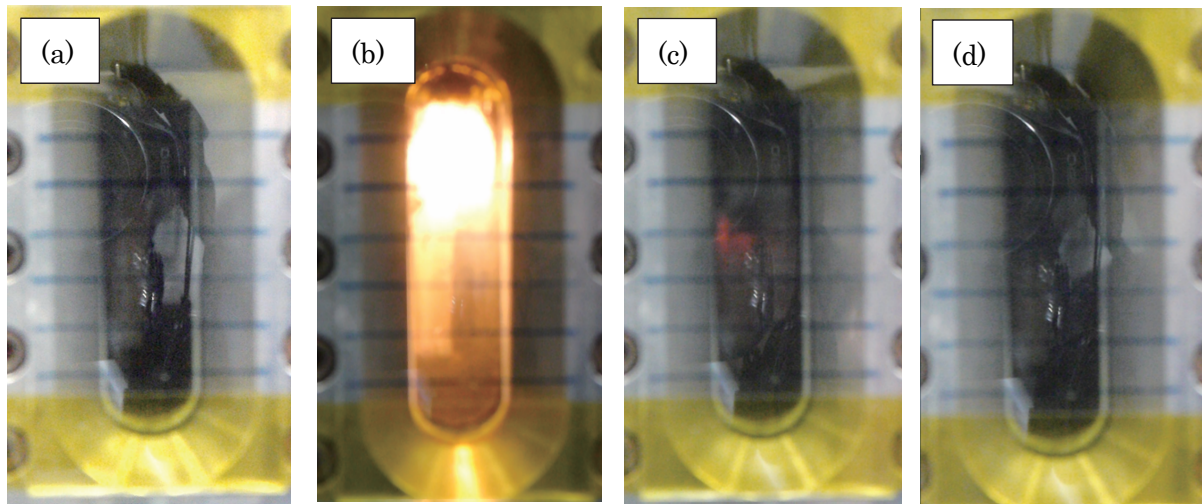


Fig. 4 N₂O 供給下での燃焼試験の様子 (a)N₂O 供給前, (b)N₂O 供給時, (c)N₂O 供給停止, (d)供給停止から約 20 秒後(試料: AN/AP=50/50)

4. まとめ

本研究では, 低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬を調製し, N₂ 雰囲気下で非自燃性となる配合比を見出し, 外部から N₂O を供給することで燃焼の ON/OFF 制御が可能か検討した. その結果, 以下の知見が得られた.

- 酸化剤中の AN/AP 比を 40/60, 50/50, 60/40 とした推進薬の N₂ 雰囲気圧力下での燃焼試験の結果, AN/AP=50/50 では 0.5 MPa 以下, 60/40 では 0.7 MPa 以下で着火しなかった.
- これらの推進薬について N₂O 供給下 0.3 MPa で燃焼試験を行うと, N₂O 供給中燃焼が持続した一方, 供給を停止すると 20 秒後に燃焼が中断した. 本研究で調製した低吸湿性 AN および AP を酸化剤とする推進薬は, N₂O 供給により燃焼の ON/OFF を制御できる可能性が示唆された.

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人火薬工業技術奨励会の助成を受けて実施した。

参考文献

- [1] 羽生宏人, 加藤勝美, 藤里公司, 永山清一郎, 田中邦翁, 小駒益弘, 徳留真一郎, 堀恵一, 低コストガスジェネレータ推進薬の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-12-005 (2013), pp.41-42.
- [2] 石橋拓也, 高木匠太, 下田真之, 各務聡, 橘武史, 非自燃性固体推進薬を用いたハイブリット推進機の提案, 平成25年度宇宙輸送シンポジウム:講演収録, STCP-2013-045 (2014).
- [3] 田川武尊, 入川良, 各務聡, 橘武史, N₂O で制御する固体推進機, 平成28年火薬学会秋季研究発表会 (2016).
- [4] S. Nagayama, K. Katoh, E. Higashi, M. Hayashi, K. Kumagae, H. Habu, Y. Wada, K. Nakano, M. Arai, Moisture proofing of spray dried particles comprising ammonium nitrate/potassium nitrate/polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40 (2015), pp.19-25.
- [5] S. Nagayama, K. Katoh, E. Higashi, K. Nakano, H. Habu, Effect of polymer addition amount and type on thermal decomposition behavior of spray-dried particles comprising ammonium nitrate, potassium nitrate, and polymer, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 118 (2014), pp.1221-1227.
- [6] 古荘貴章, 松永浩貴, 東英子, 渡部裕平, 久保田一浩, 加藤勝美, 硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム系スプレードライ粒子を用いた固体推進薬の調製および燃焼性, JAXA- RR-16-006 (2016), pp.75-80.
- [7] Y. Wada, K. Hori, M. Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, Sci. Technol. Energ. Mater., 71 (2010), pp.72-83.
- [8] 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック(2005), pp.128-129.

平成 30 年度 研究発表実績一覧

表彰 (3 件)

- 1) 芦垣恭太, 第 18 回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会 優秀講演賞受賞, 腸管の蠕動運動を模擬した混合搬送装置によるロケット固体推進薬の混合プロセスの検討, 仙台, 2017 年 12 月.
- 2) 松永浩貴, 平成 29 年度火薬学会(奨励)賞, アンモニウムジニトラミドおよびそれを基剤としたイオン液体推進剤の熱特性解析, 2018 年 5 月
- 3) 塩田謙人, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会 優秀講演賞, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の凝縮相における反応解析, 東京, 2018 年 5 月.

査読付投稿論文 (9 件)

- 1) 山田泰之, 吉浜舜, 岩崎祥大, 芦垣恭太, 松本幸太郎, 羽生宏人, 中村太郎, 蠕動運動型混合搬送機による固体推進薬連続製造の検討, 日本機械学会論文集, DOI : 10.1299 / transjsme.16-00576, (2018).
- 2) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, 16, 1 pp.88-92 (2018).
- 3) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake, Thermal properties of ammonium dinitramide, monomethylamine nitrate and urea based ionic liquid gel propellants, Transactions of Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace technology Japan, 16, 1, pp.93-97 (2018).
- 4) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Investigation for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, 16, 3, pp. 291-298 (2018).
- 5) Kyota Ashigaki, Shun Yoshihama, Akihiro Iwasaki, Kengo Tagami, Yasuyuki Yamada, Hiroto Habu, and Taro Nakamura, Study of an automatic material input method for the continuous production of solid propellant by a peristaltic mixer, Transactions of Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace technology Japan, 16, 7, pp. 662-667 (2018)
- 6) Noboru Itouyama, Totaro Imasaka, and Keiichi Hori, "Real-time analysis of decomposed gas from HAN(aq.) with/without Ir-based catalyst by thruster-simulation/MPI/TOF-MS", Science and Technology of Energetic Materials, 79, 4, pp.102-107 (2018).

- 7) Kento Shiota, Masataka Itakura, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, and Atsumi Miyake, Effects of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Science and Technology of Energetic Materials*, 79, 5, pp.137-141 (2018).
- 8) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Online first (2018).
- 9) Naomasa Hosomi, Kana Otake, Natsuyo Uegaki, Akihiro Iwasaki, Kotaro Matsumoto, Hiroto Habu, and Soichiro Yamaguchi, Analyzing Dispersion of Particles and Void in AP/HTPB Composite Propellant by X-ray Computed Tomography, *Transactions of JSASS, Aerospace Technology Japan* (2019)(In press).

国際会議発表(11 件)

- 1) Kyota Ashigaki, Akihiro Iwasaki, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yasuyuki, and Hiroto Habu, Taro Nakamura, Study of continuous production of solid propellant by peristaltic mixer, The 14th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers, Tokyo, Japan, November 2017.
- 2) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Laser ignitions for non - solvent ionic liquid propellant based on Ammonium dinitramide, The 6th Laser Ignition Conference, LIC-3-3, Yokohama, Japan, April 2018.
- 3) Hiroki Matsunaga, Noboru Itouyama, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Toshiyuki Katsumi, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Study on high energetic ionic liquids for propellant, 3rd New Energetics Workshop, Stockholm, Sweden, May 2018.
- 4) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Laser ignition of non-solvent ionic liquid based on high energetic salts with two types laser for thruster, 49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, V32, Karlsruhe, Germany, June 2018.
- 5) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake, Thermal behaviour of ammonium dinitramide-based high energetic ionic liquid under reduced pressure. 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12), Brasov, Romania, August 2018.
- 6) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake, Reactivity analysis on ammonium dinitramide binary mixtures in condensed phase, The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, PS1.038, Brasov, Romania, August 2018.
- 7) Kyota Ashigaki, Akihiro Iwasaki, Daiki Hagiwara, Kai Negishi, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yasuyuki, Hiroto Habu, and Taro Nakamura, Considering mixing process of rocket solid propellant using mixing transport device simulating peristaltic movement of intestinal tract, 2018

- 7th IEEE International Conference on Biomedical Robotics and Biomechanics, Enschede, Netherlands, August 2018.
- 8) Toshiyuki Katsumi, Masaya Furusawa, Tsubasa Kitamura, and Satoshi Kadowaki, Gasification reaction characteristics of ionic liquid monopropellants by laser induced breakdown plasma, 11th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion & Energetic Materials (11-ISICP), Stuttgart, Germany, September 2018.
 - 9) Tsubasa Kitamura, Toshiyuki Katsumi, and Satoshi Kadowaki, Investigation for ignition of green monopropellant with electrolysis and pulse laser, 7th International GIGAKU Conference in Nagaoka, Nagaoka, Japan, October 2018.
 - 10) Kyota Ashigaki, Daiki Hagiwara, Akihiro Iwasaki, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yasuyuki, Hiroto Habu, and Taro Nakamura, Considering mixing process of solid fuel using peristaltic mixer, The 15th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers, Kanagawa, Japan, November 2018.
 - 11) Daiki Hagiwara, Kyota Ashigaki, Akihiro Iwasaki, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yasuyuki, Hiroto Habu, and Taro Nakamura, Considering manufacturing test and ground burning test, The 15th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers, Kanagawa, Japan, November 2018.

国内学会発表 (13 件)

- 1) 芦垣恭太, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, 蠕動運動型捏和装置による固体推進薬の連続化に向けたプロセス検討, 第 61 回宇宙科学技術連合講演会, 新潟, 2017 年 10 月.
- 2) 芦垣恭太, 岩崎祥太, 松本幸太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, 腸管の蠕動運動を模擬した混合搬送装置によるロケット固体推進薬の混合プロセスの検討, 第 18 回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 仙台, 2017 年 12 月.
- 3) 松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギー液体の熱分解および着火挙動の解析, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.
- 4) 松永浩貴, アンモニウムジニトラミドおよびそれを基剤としたイオン液体推進剤の熱特性解析, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.
- 5) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の凝縮相における反応解析, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.

- 6) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の組成探索と性能評価手法, 火薬学会 2018 年度年会, 東京, 2018 年 5 月.
- 7) 岩崎祥大, 芦垣恭太, 萩原大輝, 松本幸太郎, 田上賢悟, 山田泰之, 中村太郎, 羽生宏人, 蠕動運動型ラバー混合器を用いたコンポジット推進薬捏和技術の研究, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.
- 8) 伊東山登, 羽生宏人, 連続光レーザ/浸透式インジェクタを用いたイオン性液体推進薬の着火制御, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.
- 9) 伊東山登, 伊里友一朗, 三宅淳巳, 羽生宏人, アンモニウムジニトラミド系イオン性液体の気相詳細反応モデル構築と妥当性評価, 火薬学会 2018 年春季研究発表会, 東京, 2018 年 5 月.
- 10) 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を基剤としたイオン液体推進剤の研究開発, 第 62 回宇宙科学技術連合講演会, 福岡, 2018 年 10 月.
- 11) 寺嶋寛成, 村田駿介, 岩崎祥大, 羽生宏人, 山口聡一朗, AP/HTPB コンポジット推進薬における粒子間隙とスラリー粘度特性の相関, 第 62 回宇宙科学技術連合講演会, 福岡, 2018 年 10 月.
- 12) 芦垣恭太, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, 蠕動運動型捏和装置を用いた固体推進薬混合メカニズムの検討, 第 62 回宇宙科学技術連合講演会, 福岡, 2018 年 10 月.
- 13) 松永浩貴, 加藤勝美, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の点火に関する研究, 火薬学会 2018 年度秋季研究発表会, 岡山, 2018 年 11 月.

特許 (4 件)

- 1) 中村太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 岩崎祥大, 燃料生成用蠕動ミキサー, 特願 2017-244970.
- 2) 羽生宏人, 伊東山登, 噴射装置及び推進システム, 特願 2018-048994.
- 3) 中村太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 混練方法, 特願 2018-097411.
- 4) 中村太郎, 山田泰之, ポンプユニット及びポンプ, 特願 2018-157682.

アウトリーチ (2 件)

- 1) 2017 国際ロボット展, 2017 年 11 月 29 - 12 月 2 日
- 2) 第 29 回府中市工業技術展「ふちゅうテクノフェア」, 2018 年 10 月 19 - 20 日

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-18-006

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成30年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2018)

発行 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1

URL: <http://www.jaxa.jp/>

発行日 平成31年2月28日

電子出版制作 松枝印刷株式会社

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工することを禁じます。

Unauthorized copying, replication and storage digital media of the contents of this publication, text and images are strictly prohibited. All Rights Reserved.

