

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、そのレーザ吸光効率を高める手法としてカーボン材によるレーザ吸光法を提案する。

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レーザ着火を推し進めるに当たり、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。

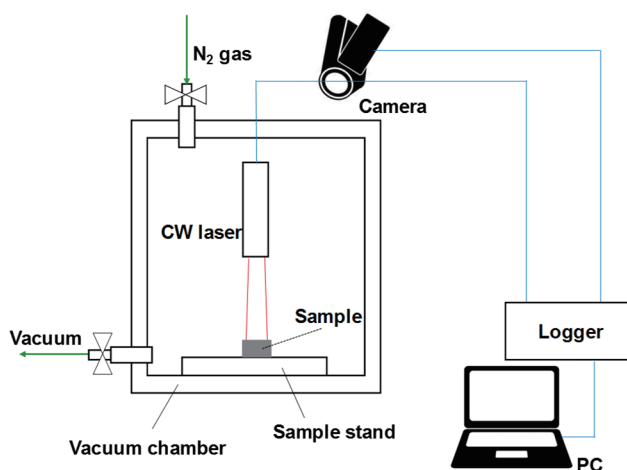


Figure 1. 実験装置図

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(N_2 , 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 をアルミクロースセルに封入し、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

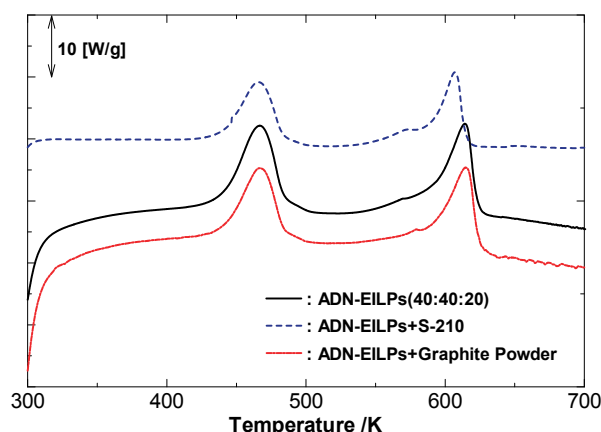


Figure 2. ADN-EILPs サンプルの DSC 測定結果

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

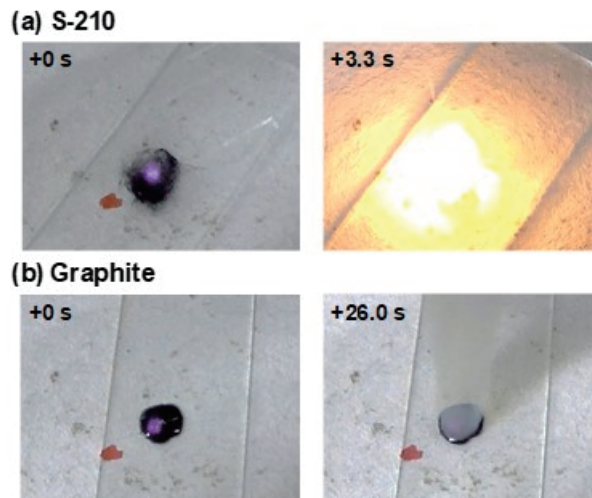


Figure 3. CW レーザ照射試験におけるサンプル振舞い
(a) S-210 混合サンプル, (b) グラファイトパウダー混合サンプル

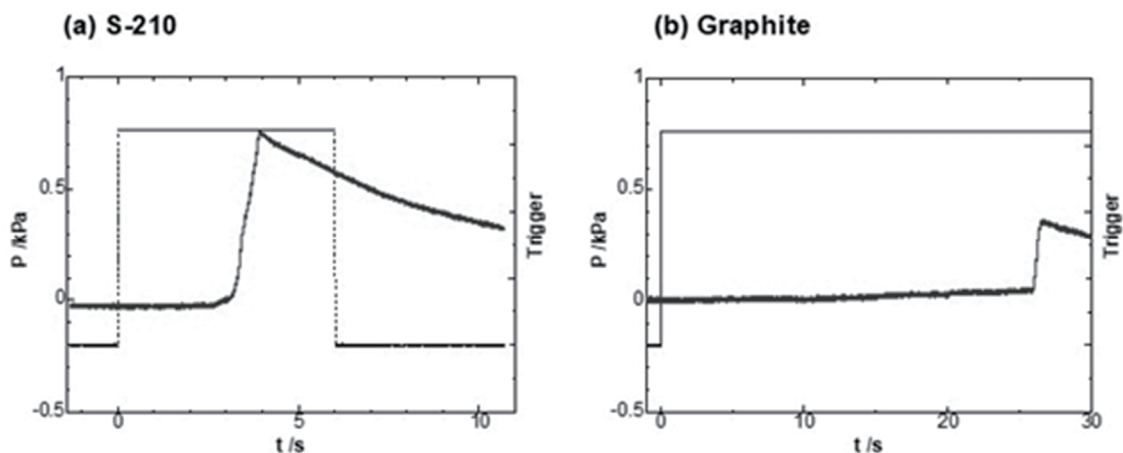


Figure 4. CW レーザ照射試験におけるサンプルの圧力プロファイル
(a) S-210 混合サンプル, (b) グラファイトパウダー混合サンプル

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.