

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29年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会
松永 浩貴 伊里 友一郎 勝身 俊之 松本 幸太郎 羽生 宏人

2018年1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
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
中村 太郎	中央大学
山口 聡一朗	関西大学
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
山田 泰之	中央大学
井出 雄一郎	宇宙航空研究開発機構

参加大学院生／学部学生

塩田 謙人	横浜国立大学大学院
岩崎 祥大	総合研究大学院大学
伊東山 登	東京大学大学院
細見 直正	関西大学大学院
早田 葵	横浜国立大学大学院
中島 美穂	福岡大学大学院
芦垣 恭太	中央大学
寺嶋 寛成	関西大学
打海 将平	関西大学
増田 晋久	関西大学
村田 駿介	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リサーチ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。研究課題の一部は、H25年度より経済産業省の公募事業である、宇宙産業技術情報基盤整備研究開発事業「民生品を活用した宇宙機器の軌道上実証」の助成を受けて進めており、3年計画の最終年となった。取り扱っている研究課題は大きく分けて2系統あり、（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となっている。

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

昨年に引き続き、レーザによる推進剤の着火技術の実現に注力した。レーザの波長、出力、ビーム径などをパラメタにするとともに、熱分解時のガス組成の解析に基づき着火を可能とする条件について検討を行った。スラストシステムの実現に向け、液滴への直接照射による着火現象の解析も行った。

（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技術が成熟しつつあり、いよいよ連続捏和工程を実証する段階に近づいてきた。まずは原料の自動投入から捏和工程への移行を実現するべく、メカニズムの検証を行った。また、スラリ捏和工程に係る基礎研究を継続し、同システムにおいて混錬が進行する物質拡散・分散メカニズムの理解を深めた。今年度の成果は、小規模プラントとしての技術実証につなげていく計画となっている。

イオン液体については着火の実現性に関する知見が蓄えられたこと、ソフトアクチュエータによる固体推進薬の捏和については小規模プラント化による実証フェーズが見えてきたことなど、今後につながる有用な成果を獲得している。次年度以降の活動も大いに期待される。

平成30年2月

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

羽生 宏人

目 次

1. 高エネルギーイオン液体推進剤の点火に関する検討 松永 浩貴, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳	1
2. スラスタ用低毒 1 液推進剤を対象にしたレーザー点火特性の研究 古澤 雅也, 北村 飛翔, 勝身 俊之	7
3. アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のレーザー着火性に及ぼす色素混合の影響 早田 葵, 塩田 謙人, 伊里 友一郎, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	13
4. アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解に関する詳細反応モデル構築 伊里友一郎, 三宅淳巳	19
5. 速度論的理論計算によるイオン性液体推進薬の組成評価 伊東山 登, 伊里 友一郎, 三宅 淳巳, 羽生 宏人	27
6. ADN 系高エネルギーイオン液体のキャピラリーチューブ内における消炎 井出 雄一郎, 高橋 拓也, 岩井 啓一郎, 野副 克彦, 羽生 宏人, 徳留 真一郎	35
7. アンモニウムジニトラミドを主剤としたイオン液体系ゲル推進剤 塩田 謙人, 伊里 友一郎, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	45
8. 蠕動運動型ラバー混合器の分散捏和効率に関する検討 岩崎 祥大, 芦垣 恭太, 松本 幸太郎, 山田 泰之, 中村 太郎, 羽生 宏人	51
9. 固体推進薬の捏和へ向けた蠕動運動型混合搬送機 Mark. III の開発と性能評価 芦垣 恭太, 山田 泰之, 岩崎 祥大, 松本 幸太郎, 羽生 宏人, 中村 太郎	57
10. 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 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	61
11. 硝酸グアニジン / 塩基性硝酸銅混合物の燃焼挙動に及ぼす組成比および雰囲気ガス 種類の影響 中島 美穂, 松永 浩貴, 東 英子, 高木 聡介, 加藤 勝美	67

高エネルギーイオン液体推進剤の点火に関する検討

松永 浩貴^{*1}, 羽生 宏人^{*2,3}, 野田 賢^{*1}, 三宅 淳巳^{*3}

Study for ignition of high energy ionic liquid propellant

Hiroki Matsunaga^{*1}, Hiroto Habu^{*2,3}, Masaru Noda^{*1}, and Atsumi Miyake^{*3}

ABSTRACT

We have been studying a new rocket propellant for a thruster based on high energetic materials in order to replace of hydrazine. Energetic ionic liquid propellants (EILPs) which is eutectic mixture of solid energetic materials are expected to have high energy and low toxicity because EILPs are solvent-free and low-volatility liquid. Ignition method is one of the most problems for realization of EILPs. We are studying laser ignition as new ignition method. In this study, to understand condition for ignition of ammonium dinitramide (ADN)-based EILPs by heating, temperature and gas product during thermal decomposition were measured.

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

概 要

我々は高エネルギー物質を基剤新規液体の推進薬の研究開発を進めている。固体エネルギー物質同士の共融により調製されるイオン液体推進剤（EILPs）は溶媒を含まず低揮発性であることから、高性能低毒性推進剤として期待できる。点火手法は EILPs の実用化に向けて最も重要な課題のひとつであり、新規手法としてレーザー一点火に着目し、検討を行っている。本研究では高エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を基剤とした EILPs が加熱により点火するための条件を把握するため、熱分解に伴う温度や生成ガスを測定した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0001

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 福岡大学 工学部 化学システム工学科

(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*2} 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系

(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

^{*3} 横浜国立大学 先端科学高等研究院

(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

1. はじめに

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る。ヒドラジンはスラスタ用の燃料として汎用であるが、毒性や蒸気の可燃性などにより、特殊作業や漏えい防止の監視が必須であるため、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。

筆者ら高エネルギー物質研究会では、高エネルギー物質、特にアンモニウムジニトラミド (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)^{1, 2)}を推進剤の基剤とすることに着目した。ADN はヒドラジンと比較して毒性が低く、エネルギー密度の大きい固体酸化剤 (融点 92 °C) である。したがって、推進剤の低毒化だけでなく、燃料タンクの小型・軽量化も可能となり、ロケット打上げコストの削減が期待できる。さらに筆者らは ADN の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)³⁾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。

昨年度までに ADN にある種のアミン硝酸塩やアミド化合物 (たとえばモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN, 融点 110 °C) と尿素 (融点 135 °C)) を混合すると室温で安定な液体となる組成が存在し (Fig.1), 化学平衡計算上ではヒドラジンより高い性能を有することを報告した^{4, 5)}。現在は ADN 系 EILPs の実用化に向けた要素技術、特に点火システムについて検討を進めている。ADN 系 EILPs は燃焼時の火炎温度が 2500 K 以上と高く、現行のスラスタのように触媒を使用することは困難である。そこで、筆者らはレーザーを用いた点火を第一候補として選定した⁶⁾。レーザー一点火の大きな利点は推進剤とスラスタ材が非接触で点火可能なことである。これにより、推進剤との接触によるスラスタ材料劣化の防止 (長寿命化)、燃焼室と電気系統との隔離による安全なシステム構築が可能となる。レーザー一点火は世界的に注目を集める⁷⁾一方で、1 液スラスタにおいて液体推進剤の点火に至った例はなく、基礎研究の積み重ねが必要な段階である。そこで ADN 系 EILPs の点火に向け、物性研究および液滴の着火性評価などを行い、点火に適した条件探索を進めた。

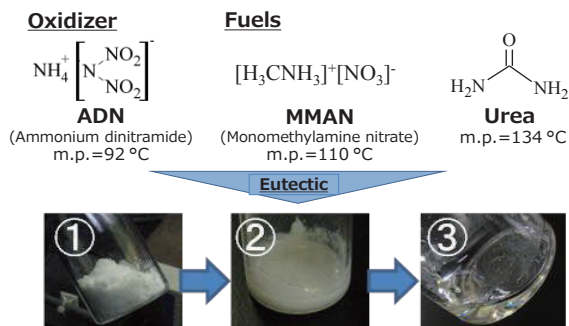


Fig.1 EILPs 調製の様子⁴⁾

2. ADN系 EILPs のレーザー点火に向けた検討

レーザー点火には主に、光反応、ブレイクダウン、加熱といったメカニズムが挙げられるが、1液推進スラスタへの適用はどの方式でも実現に至っていない。高エネルギー物質研究会では主にブレイクダウンおよび加熱による点火に着目し、Fig.2 のようなスラスタを想定した。現在は単一液滴の点火試験を中心にレーザー点火の実現可能性および点火に適した条件や組成に関する検討^{6,8-11)}を進めている。

ブレイクダウン方式は、レシプロエンジンやガスタービンエンジンへの実用化に向けた検討が進められており、ガス化した燃料の点火が可能であることが報告されている。ADN系 EILPs 液滴へレーザーを照射すると、入射後ただちに液滴が飛散し、部分的にガス化する様子をとらえることができた。また、ビーム径や入射エネルギーなど、ガス化に影響を及ぼすパラメータが整理された^{8,9)}。

加熱方式については、Fig.3 のように、熱分解によるガス化の後、発光や圧力上昇を伴う反応（燃焼反応）が観測され、点火可能であることが示された⁶⁾。また、着火に至らない条件でも熱分解反応によるガス化の進行は観測されるため、ブレイクダウン方式との組み合わせた点火（Fig.4）についても期待できる。さらに本年度は、加熱点火の条件およびメカニズムに関する検討を進めた。特に EILP のガス化から着火に至る挙動を理解することはスラスタの設計において非常に重要である。本報ではその中で EILP（ADN/MMAN/Urea の共融液体）の液滴温度測定および熱分解生成ガスの解析結果について述べる。

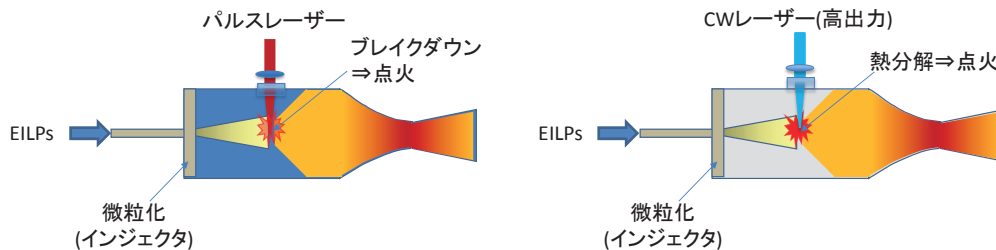


Fig.2 レーザー点火スラスタの模式図（左：ブレイクダウン方式，右：加熱方式）

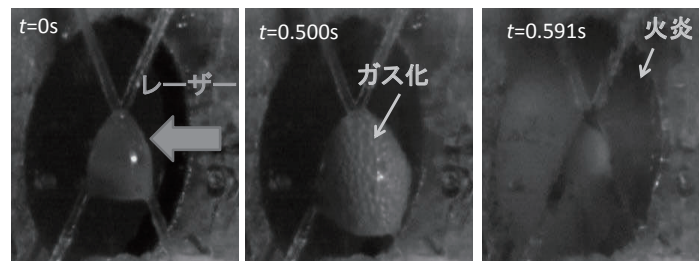


Fig.3 レーザーによる EILP の点火の様子

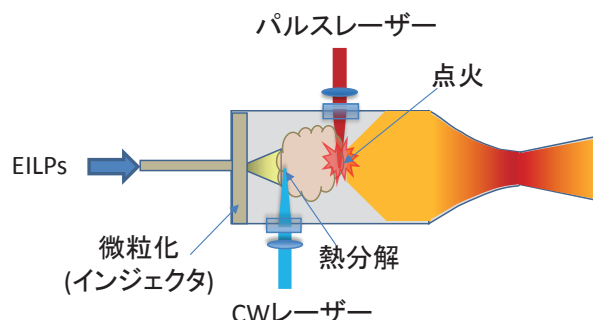


Fig.4 加熱式、ブレイクダウン式を組み合わせたレーザー点火スラストの模式図

液滴の温度測定のため、0.1 mm の K 型熱電対に ADN/MMAN（質量比 1/1）および EILP（ADN/MMAN/Urea=6/3/1）の液滴を約 0.5 μL 取り付けそれを 350 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したアルミ板に接触させ、その時の液滴の様子の高速度撮影および液滴温度の計測を行った。各試料の温度履歴を Fig.5 に示す。ADN/MMAN, EILP とともに液滴温度が約 400 $^{\circ}\text{C}$ に至ったところで着火した。この結果より、EILP の着火は ADN/MMAN の加熱により生じたガスの発火に起因すると予測された。

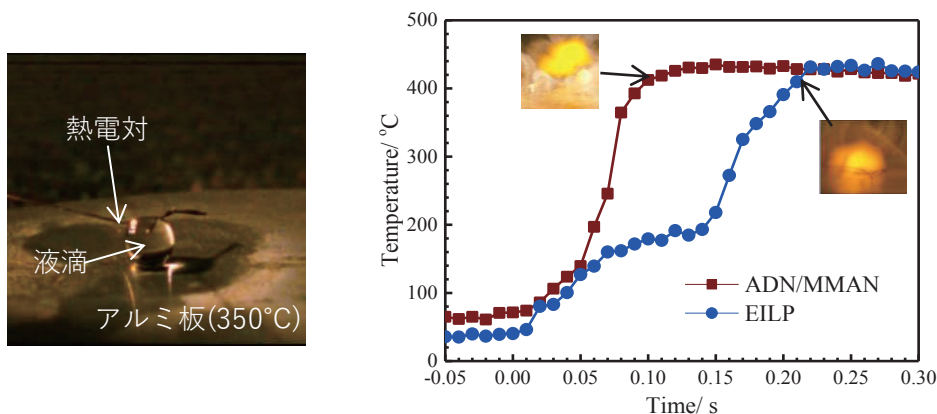


Fig.5 時刻 0 の液滴の様子(左)と温度履歴(右)

そこで、ADN/MMAN の熱分解生成ガスを把握するため、示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS) を行った。試料約 1.5 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度を 5 K min^{-1} とした。TG-DTA 測定結果を Fig.6 に、分解生成ガスの質量分析結果を Fig.7 に示す。凝縮相における発熱反応に伴い、 N_2 ($m/z=28$)、 N_2O ($m/z=44, 30$)、 NO_2 ($m/z=30, 46$)、 H_2O ($m/z=18, 17$) といった ADN の分解生成ガス^{12, 13)}のほか、ニトロアミン、ニトロソアミンに由来すると推定される $m/z=29, 30, 42, 43, 46$ のガスが観測された。MMAN 単体で生じるモノメチルアミンガス ($m/z=31$) はほとんど観測されなかったことから、凝縮相において ADN との反応で消費されたと考えられる。以上の結果より、EILP の燃焼は、外部か

らの加熱と凝縮相における発熱反応により液温が約 400 °C に達したときにニトロアミンやニトロソアミンといったガスが発火して開始することが推定された。

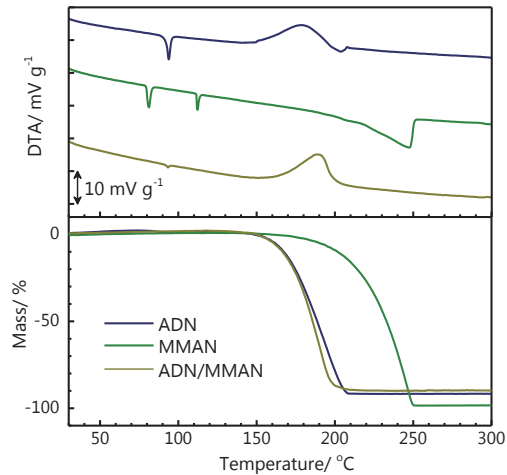


Fig.6 ADN, MMAN, ADN/MMAN の
TG-DTA 測定結果

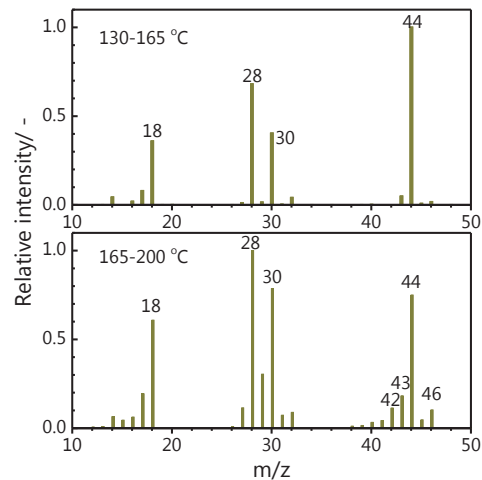


Fig.7 ADN/MMAN の生成ガスの
MS スペクトル

3. まとめ

高エネルギー物質研究会では、ヒドラジンに代わる液体推進剤として ADN 系 EILPs に着目し、基盤研究を進めている。特に重要となる要素技術は点火であり、昨年度に引き続き点火に向けた基盤研究を進めている。加熱点火については、着火に寄与する温度や生成ガスといった因子について整理された。今後は着火条件の詳細とともに、レーザーにより効率よく温度上昇させるための検討を行い、スラスタシステムへの反映を進める。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP16H06134 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 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.

- 2) 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 (2000).
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 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).
- 6) 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高性能低毒性推進剤の研究開発, JAXA-RR-15-004 (2015), pp.1-8.
- 7) M. Negri, C. Hendrich, M. Wilhelm, D. Freudenmann, H. K. Ciezki, L. Gediminas, L. Andlów, R. J. Koopmans, S. Schuh, C. Scarlemann, Y. Batonneau, R. Beauchet, C. Maleix, R. Brahmi, and C. Kappenstain, Ignition method of ADN-based liquid monopropellants, Proc. New Energetics Workshop (2016).
- 8) M. Furusawa, T. Katsumi, S. Kadowaki, Evaluation of laser ignition for HAN-based monopropellant for RCS thruster, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science (2017).
- 9) N. Itouyama, H. Habu, Investigation for ignition of ADN-based ionic liquid with visible pulse laser, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science (2017).
- 10) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan, (2017) inpress.
- 11) 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).
- 12) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers, J. Phys. Chem. A, 101 (1997), pp.5646-5652.
- 13) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Analysis of evolved gases during the thermal decomposition of ammonium dinitramide under pressure, Sci. Tech. Energetic Materials, Sci. Tech. Energetic Materials, 78 (2017), pp.81-86.

スラスタ用低毒 1 液推進剤を対象にしたレーザー一点火特性の研究

古澤 雅也^{*1}, 北村 飛翔^{*1}, 勝身 俊之^{*1}

Investigation on laser ignition characteristics for green monopropellant of thruster

Masaya Furusawa^{*1}, Tsubasa Kitamura^{*1}, Toshiyuki Katsumi^{*1}

ABSTRACT

We performed laser ignition experiment of green monopropellant for spacecrafts and obtained its ignition characteristics. In conventional monopropellant thruster of a spacecraft, hydrazine is used as propellant and catalytic ignition is employed. However, it is dangerous to handle hydrazine because hydrazine has high toxicity. Furthermore, in catalytic ignition, a catalyst tends to deteriorate by the high temperature and oxidation atmosphere. Recently, the study on green monopropellant is focused by other researchers for improvement of safety, performance and saving cost in operation of a thruster. Moreover, it is expected to apply a microchip-laser to spacecrafts in the future. In this study, we obtained combustion characteristics of green monopropellant in laser ignition and evaluated the feasibility of laser ignition for green monopropellant for spacecrafts.

Keywords: Green monopropellant, Laser ignition, Droplet, Focal length, Propellant composition, Pressure measurement

概要

スラスタ用低毒 1 液推進剤を対象にレーザー一点火実験を行い、推進剤の燃焼特性を取得した。従来、宇宙機器のスラスタでは、ヒドラジンの触媒点火方式が採用されている。ヒドラジンは、高毒性であり、取扱性が問題視されている。また、触媒は高温酸化雰囲気において劣化し、スラスタの性能低下につながる事が知られている。近年、低毒性推進剤を用いることで、スラスタの開発の低コスト化、安全性向上、性能向上を目的とした研究が盛んである。さらに、自動車エンジン用小型レーザー装置を宇宙機器に応用することが期待されている。本研究では、レーザー照射実験における低毒 1 液推進剤の燃焼特性を取得し、スラスタへの実現可能性評価を行った。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0002

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 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)

1. はじめに

人工衛星のような宇宙機器では、1 液スラスタにより得た推力で宇宙空間での姿勢制御を行っている。従来、姿勢制御用 1 液スラスタの推進剤として、触媒によって容易に反応させられることから、ヒドラジン(N_2H_4)が用いられている。しかし、ヒドラジンは毒性が高いため、取扱性や危険性が問題視されており、近年、ヒドラジンに替わる推進剤として、低毒性 1 液推進剤の実用化に向けた研究が盛んである。我々は低毒性 1 液推進剤の中でも、ヒドロキシル硝酸アンモニウム(HAN)系推進剤に着目した。HAN 系推進剤の特徴として、従来のヒドラジンよりも低毒性であるだけでなく、高密度、低凝固点であることから、取扱性、貯蔵性が優れている。さらに、HAN 系推進剤の中でも Togo らによって開発された SHP163(HAN / 硝酸アンモニウム(AN) / H_2O / メタノール(CH_3OH) = 73.6 mass% / 3.9 mass% / 6.2 mass% 16.3 mass%)は HAN の特性である高い燃焼速度を抑制し、安全性だけでなく、推進性能を向上させた推進剤である[1]。Table1 にヒドラジンと SHP163 の各種特性を示す。

Table1 SHP163 とヒドラジン(N_2H_4)の各種特性値の比較

※ 計算条件：圧力 $P_c=0.7$ MPa, 推力係数 $C_F=1.875$ (NASA-CEA¹⁷⁾)

		SHP163	N_2H_4
密度 ρ [g/cc] @20°C		1.4	1.0
凝固点 [K]		<243	274
比推力 I_{sp} [s] *		276	233
断熱火炎温度 [K]*		2394	871
毒性	LD50 経口 [mg/kg]	500-2000	60
	LD50 経皮 [mg/kg]	>2000	91

従来のヒドラジンスラスタでは、触媒点火方法が採用されている。HAN 系推進剤では、触媒点火方式だけでなく、電気着火方式が研究されている[2,3]。しかし、HAN 系推進剤の場合、断熱火炎温度が高く、高温酸化雰囲気における触媒や電極の劣化によるスラスタ性能の低下、つまりスラスタの寿命の低下が問題視されている。そこで、スラスタの長寿命化を実現させるため、燃焼室内部に構造物を必要とせず、劣化が生じないレーザー点火方法に着目した。レーザー点火では、レーザーエネルギー密度がある閾値を超えるとブレイクダウンによりラジカルが発生し、燃焼反応を促進させる。レーザー点火方法は、劣化しない利点がある一方、レーザー装置自体の重量や大きさから宇宙機器への応用は困難であると考えられてきた。しかし、近年、マイクロチップを用いた自動車エンジン用の小型レーザーが開発され、将来の宇宙機器への搭載も期待できる[4]。したがって、実現に向けたレーザー点火特性の取得及び評価は重要であるといえる。

これまでの研究では、レーザーエネルギーの照射によって、HAN 系推進剤は反応を開始す

ることが報告されている[5]。しかし、SHP163 のレーザー一点火に関する報告はされていないため、我々は国内で入手しやすい SHP163 の液滴を対象としたレーザー一点火の実現可能性評価を行っている。

先行研究では、SHP163 はレーザーエネルギーの照射によって部分的に反応を開始し、窒素酸化物を生成していることが分かっている。また、反応を開始するレーザーエネルギーの最小値として、15 mJ であること、40 mJ 以上の値になると一定の反応量に収束することが確認された[6,7]。しかし、レーザー照射と同時に、液滴の飛散が確認されていることや、チャンバー内の圧力上昇値の実験値が理論値のおよそ 5 分の 1 程度であることから、液滴は一部分しか反応していないこと、装置や液滴の組成がレーザー吸収の最適な条件ではないといえる。したがって、SHP163 のレーザー一点火における最適な条件を調べるため、集光レンズの焦点距離及び HAN の組成を変えてレーザー一点火実験を実施し、実現可能性評価を行った。

2. 実験装置及び方法

レーザー一点火実験では、HAN 系推進剤の液滴をチャンバー内で交差させた 2 本の石英線の交点に懸垂させ、集光レンズで絞ったレーザー光を照射した。Fig.1 に本研究で用いたレーザー一点火実験装置の概要を示す。実験時、SHP163 の量はおよそ 0.5 μ L (直径 ϕ 1.0mm)とし、チャンバー内の雰囲気を窒素、初期圧力を大気圧、初期温度を 25 $^{\circ}$ C とした。点火用レーザー装置として、波長 532nm の Nd:YAG レーザー(Quantel 製 EverGreen 145)を用いて実験を行った。また、チャンバー内の圧力上昇値の計測用圧力センサ(Honeywell FP2000)、レーザーエネルギーの測定用レーザーパワーセンサ(OPHIR PE50BF-DIF-C)を用いた。

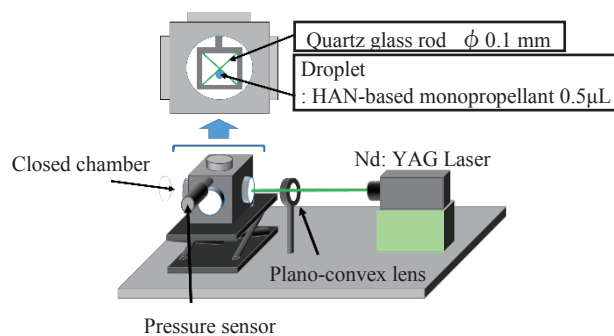


Fig.1 Experimental apparatus

本報告では、集光レンズの焦点距離が 120 mm, 200 mm, 250 mm の 3 種類を用意し、焦点距離の違いによる影響を調べた。また、推進剤の組成の違いを調べるため、SHP163, HAN 系推進剤(HAN / 硝酸アンモニウム(AN) / H₂O = 95 mass% / 5 mass% / 8 mass%), HAN 水溶液(HAN/H₂O = 92.8 mass% / 7.2 mass%)の 3 種類の推進剤を対象にレーザー一点火実験を行い、メタノール及び H₂O の影響を確認した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焦点距離の影響

SHP163 を対象に，焦点距離 120 mm，200 mm，250 mm の集光レンズを用いて，レーザー照射から 10 秒後のチャンバー内の圧力上昇値を測定した結果を Fig.2 に示す．

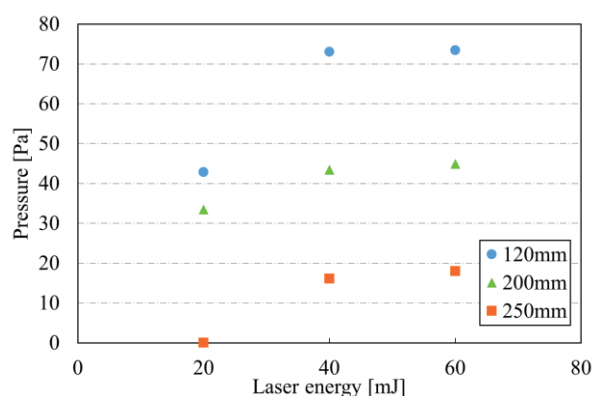


Fig. 2 Pressure value on each focal length at 20, 40, 60 mJ
(10s after laser irradiation)

Fig.2 において焦点距離 120 mm の集光レンズの場合が 3 種類の中で最も高い圧力上昇値を示した．チャンバー内の圧力上昇値は，推進剤がレーザーエネルギーによって分解反応を起こしているためであることがわかっている[6, 7]．つまり，焦点距離が短いほど推進剤の分解反応を促進している．またレーザーの集光において，焦点のエネルギー密度は焦点距離に依存し，球面収差の影響から焦点距離が短いほどエネルギー密度が小さいことが報告されている[8, 9]．しかし，この報告では対象としている焦点距離の範囲が 50 mm から 150 mm であるのに対し，本実験では，120 mm から 250 mm の範囲を対象としており，焦点距離が短いほど高い圧力上昇値を示しているのは，球面収差の影響ではなく，焦点深度が長くなり，エネルギー密度が低下した影響が大きいと考えられる．また実験結果より，SHP163 のレーザー点火において焦点のエネルギー密度が高いほど分解反応を促進することが確認された．

3.2 推進剤の組成の影響

推進剤の組成による影響を調べるため，SHP163，HAN 系推進剤，HAN 水溶液を対象にレーザー点火実験を行った．また集光レンズは焦点距離 120 mm を用いた．Fig.3 にチャンバー内の圧力上昇値の結果を示す．

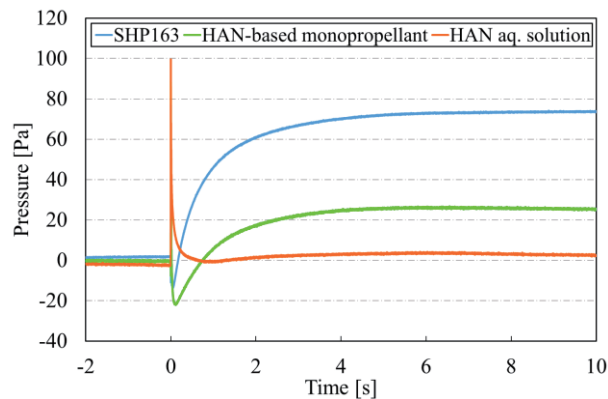


Fig.3 Comparison of time histories of pressure at 60 mJ

Fig.3 において、レーザー照射から 10 秒後の圧力上昇値を比較すると、SHP163 の値が最も大きな値を示している。これは SHP163 に含まれる硝酸アンモニウムのレーザー照射による分解反応で生成したガスがメタノールと反応しているためであると考えられる。また HAN 系推進剤は硝酸アンモニウムの分解反応により圧力が上昇しており、HAN 水溶液では圧力上昇がみられなかったため、分解反応が起こっていないと考えられる。Table2 にレーザー照射から 10 秒後の圧力上昇の実験値と完全燃焼時の圧力上昇の計算値の比較を示す。

Table2 Comparison of pressure for propellant

	Experimental value [Pa]	Calculated value [Pa]
SHP163	73.47	341.96
HAN-based monopropellant	25.61	336.73
HAN aq. solution	2.32	335.74

Table2 より 3 種類の推進剤においてレーザー一点火で得られた圧力上昇の実験値は、完全燃焼時の計算値よりも低いことがわかる。また、レーザー照射から 10 秒後の圧力上昇において、SHP163 の圧力上昇の実験値は HAN 系推進剤と HAN 水溶液よりも大きい値を示している。しかし圧力上昇の計算値を比較すると、大きな違いは見られない。3 種類の推進剤においてレーザー照射時に液滴の飛散がみられており、液滴の一部しか反応していないことが原因であると考えられる。

4. まとめと今後の展望

低毒性 1 液推進剤を対象にレーザー一点火実験を行い、集光レンズの焦点距離と推進剤の組成による影響を調べた。実験結果より、レーザー照射によって推進剤の反応を促進できるという、実際の宇宙機への応用が可能であると考えられる。焦点距離は焦点でのエネルギー

密度に依存し、焦点距離が短いほどエネルギー密度が高く、推進剤の反応を促進できることがわかった。また、推進剤の組成の違いによる影響を調べた結果、HAN 系推進剤や HAN 水溶液と比較すると、SHP163 の圧力上昇値が高い結果が得られた。これは SHP163 がレーザー照射によって、硝酸アンモニウムの分解反応で生成したガスとメタノールの反応が影響しているといえる。

また、3 種類の推進剤においてレーザー一点火で得られた圧力上昇の実験値は、完全燃焼時の計算値よりも低いため、レーザー照射による液滴の飛散を防ぎ、推進剤全体を反応させる工夫を今後検討していく必要がある。

参考文献

- 1) Togo S., Shibamoto H., Hori K., Proc. International Workshop HEMs 2004 (2004).
- 2) Amrousse R., Katsumi T., Niboshi Y., Azuma N., A. Bachar, Hori K., Catalysis A: General, 476, 45-46 (2014)
- 3) Iizuka T., Shindo T., Kawabata S., Sato Y., Aoyagi J., Takegahara H., Nagata T., The 29th International Symposium on Space Technology and Science (2013)
- 4) Taira T., Morishima S., Kanehara K., Taguchi N., Sugiura A., Tsunekane M., The 1st Laser Ignition Conference (2013)
- 5) Alfano, A.J., Mills, J.D., Vaghjiani, G.L., Combustion Science and Technology, 181, 902-913 (2009).
- 6) Katsumi, T., Kadowaki, S., Proc. 4th Laser Ignition Conference (2016).
- 7) Furusawa M., Katsumi T., Kadowaki S., The 31th International Symposium on Space Technology and Science (2017)
- 8) Hori T., Akamatsu F., Shibahara M., Miyata D., Katsuki M., Journal of High Temperature Society, 31, 122-128 (2005)

アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の レーザー着火性に及ぼす色素混合の影響

早田 葵^{*1}, 塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一朗^{*1,2},
松永 浩貴^{*3}, 羽生 宏人^{*4}, 三宅 淳巳^{*1,2}

Prediction of ignition delay of ADN-based ionic liquid propellants using thermal analysis

Mamoru Hayata^{*1}, Kento Shiota^{*1}, Yu-ichiro Izato^{*1,2}, Hiroki Matsunaga^{*3}, Hiroto Habu^{*4}, and Atsumi Miyake^{*1,2}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide based ionic liquid propellants (ADN-based EILPs) are promising monopropellants in terms of specific impulse and low toxicity compared with hydrazine. Currently, laser ignition has been considered as ignition method of ADN-based EILPs. However, ADN-based EILPs do not have high absorbance efficiency at the range of visible and near-infra-red. Therefore, chemical dyes were mixed with ADN-based EILPs to improve laser absorb efficiency. The purpose of this study is the investigation of laser ignition behavior of ADN-based EILPs including chemical dyes.

Keywords: Ammonium dinitramide, Ionic liquids, Laser ignition, Chemical dyes

概 要

現在我々は、アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤（ADN系 EILPs）の点火方法の一つとして CW レーザーによる点火システムを有力視している。CW レーザーによる点火システムを実現するにはレーザー光を推進剤に吸収させる必要があるが、ADN系 EILPs 単独では可視～近赤外領域に高い吸収率を持たない。そこで、本研究では固体エネルギー物質のレーザー点火に関する既往の研究を参考に、推進剤に色素を添加することでレーザー光吸収効率向上を図った。ADN系 EILPs/色素混合系に対してレーザー点火試験を行った結果、適切な色素を混合することで ADN系 EILPs が点火することが明らかとなった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0003

* 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 横浜国立大学 大学院 環境情報学府
(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} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*4} 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

アンモニウムジニトラミド系イオン液体 (ADN 系 EILPs) は比推力、毒性の観点から次世代のスラスト用一液式推進剤として実用化に向けた研究が進められている¹⁾。現在我々は、点火手法の一つとしてレーザー点火を有力視している。レーザー点火は主に加熱、ブレイクダウン、光反応を利用したものに大別される²⁻⁴⁾。中でも加熱を利用したレーザー点火システムは、レーザー光を連続発振させる CW レーザーを利用するため、断続的にレーザー光を発振させるパルスレーザーと比較しトータルのエネルギー流入量が多い。EILPs の点火には多量のエネルギーを液相に流入させ熱分解による温度上昇を引き起こさせることが重要である。従って、本研究では加熱を利用したレーザー点火システムを検討した。加熱を利用したレーザー点火システムの多くは近赤外波長の CW レーザーを利用するが、ADN 系 EILPs 単独では近赤外領域に高い吸収率を持たない。そのため、本研究では固体エネルギー物質のレーザー点火に関する既往の研究⁵⁾を参考に、推進剤に色素を添加することでレーザー光吸収効率向上を試みた。本稿では、ADN 系 EILPs/色素混合系に対してレーザー点火試験を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験・解析方法

2.1 試料

試料として特に低融点であることが見込まれている ADN/モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)/Urea=40:40:20 wt.%を選定した。ADN は細谷火工製、Urea は和光純薬工業製を用いた。MMAN に関しては、和光純薬工業製メチルアミン溶液 (40 wt.%) と硝酸 (60 wt.%) を混合、一時間程攪拌の後、減圧乾燥することで合成した。

2.2 色素の選定

色素は光記録媒体の分野において多種多様な色素が利用されてきた⁶⁾。中でも、CD-R に用いられる色素はフタロシアニン系、シアニン系など赤外波長付近に吸収帯をもつものが多く存在する。本研究では、使用するレーザー波長 (励起レーザー波長 785 nm) 付近に極大吸収波長を有する、東京化成工業製フタロシアニン銅 (II) β 型 (極大吸収波長:789-791 nm (硫酸中)) を選定し、試料に外割で任意の量混合した。

2.3 半導体レーザー点火試験

Fig.1 にレーザー点火試験の実験系を示す。レーザーは KAISER 製 RXN1 付属の半導体レーザー (励起波長 785 nm, レーザー強度最大 400 mW) を用いた。アクリル板にハンドドリルを用いて直径 2 mm の穴をあけ、そこに約 2.5 μ L の試料を充填した。ジャッキの高さを調節し、焦点までの距離を調節した。着火遅れ時間をレーザー照射開始から火花が観測さ

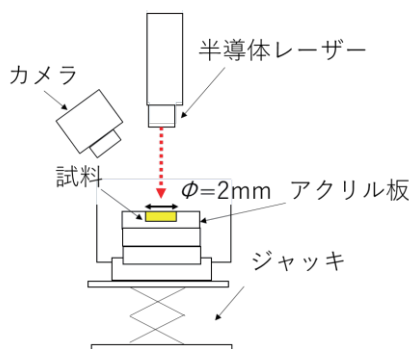


Fig.1 半導体レーザー一点火試験実験系

れるまでの時間と定義し、着火遅れ時間をストップウォッチで計測した。

2.4 着火遅れ予測

既往の研究より Lambert-Beer の法則と基礎的な熱伝導の式からレーザー強度と着火遅れ時間の関係を表す式 (1) が提案されている⁵⁾。

$$t_{ign} = \frac{\pi}{4K} [k(T_{ign} - T_0)]^2 \frac{1}{q^2}, \quad or \quad t_{ign} \approx \frac{1}{P^2} \quad (1)$$

t_{ign} :着火遅れ時間, K :温度拡散率, k :熱伝導率, T_{ign} :着火温度, T_0 :初期温度, q :熱流束, P :レーザー強度
式 (1) は着火遅れ時間がレーザー強度二乗に反比例していることを表しており、低出力レーザーを用いて高出力レーザーを使用した場合の着火遅れ時間の予測が可能となる。

3. 結果・考察

3.1 半導体レーザー一点火試験実験結果

レーザー強度を 400 mW に設定し実験を行った結果、フタロシアニン銅(II)を 10 wt.%混合した試料に関してはレーザー照射直後ガス化が観測され、4~8 s 程度で火花が生じ着火が観測された。Fig.2 に着火時の様子を示す。また、Fig.3 にフタロシアニン銅(II)濃度と着火遅れ時間の関係を示す。着火遅れ時間は再現性が低いため 10 回測定した値の平均値をプロットした。色素を 1 wt.%混合した試料は着火が観測されなかったが、3 wt.%以上混合した試料については着火が確認された。色素が 5 wt.%以上混合した試料は着火遅れ時間がほぼ一定の値に収束していったことから本実験条件では 5 wt.%付近に最適な濃度が存在すると考えられた。また、Fig.4 にレーザー強度と着火遅れ時間の関係を示す。着火遅れ時間は再現性が低いため 10 回測定した値の平均値をプロットした。また、図中に(1)式に基づき、着火遅れ時間がレーザー強度の二乗に反比例するとしてフィッティングを行った。その結果、 $t_{ign} = 1.6 \times 10^6 / P^2$ という関係式が得られた。得られた関係式によると、18 W 以上の強度レーザ

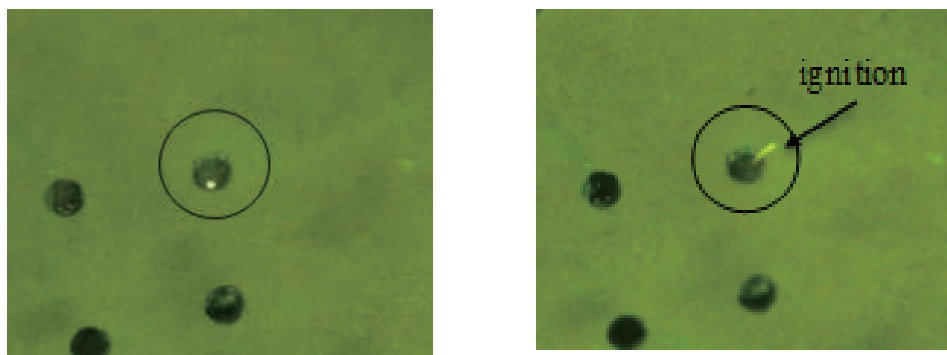


Fig.2 ADN 系 EILPs/フタロシアニン銅(II)混合系の着火の様子

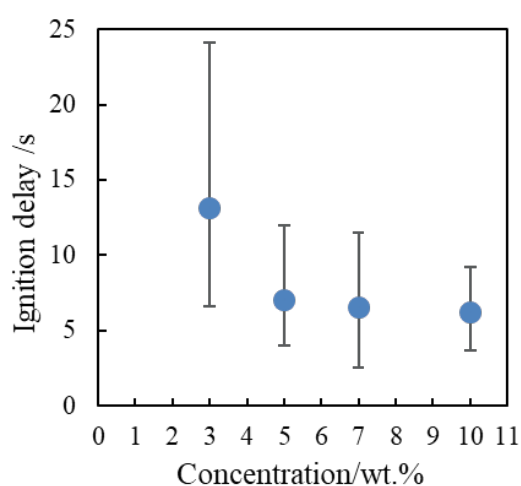


Fig.3 フタロシアニン銅 (II) 濃度と着火遅れ時間

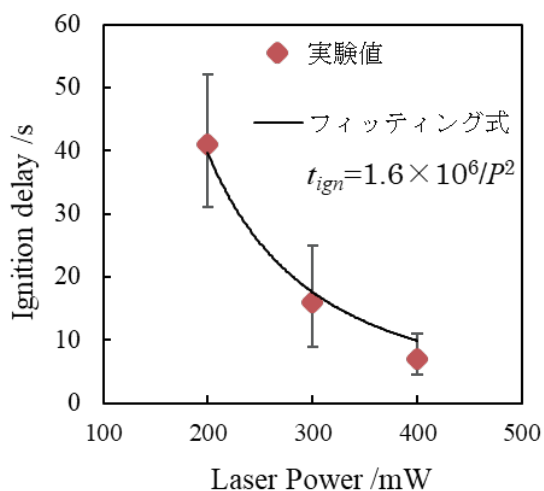


Fig.4 レーザー強度と着火遅れ時間

ーを用いればヒドラジン系推進剤の着火遅れ時間である 5 ms 以下の着火遅れ時間を達成することが可能となる。

3. まとめ

本研究では、レーザー光吸収効率向上を目的として ADN 系 EILPs に色素を混合し、レーザー点火試験を行った。その結果、適切な色素を ADN 系 EILPs に混合することで、ADN 系 EILPs は着火することが明らかとなった。また、数十 W の強度のレーザーを用いれば ms オーダーで点火させることが可能であることが示された。

参考文献

- 1) 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開発報告, JAXA-RR-15-004(2016), pp.1-8
- 2) 松永浩貴, 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.1-6
- 3) S. A. O'Birnt, Sreenath. B. Gupta, Subith. S. Vasu, Review: laser ignition for aerospace propulsion, Propulsion and power reserch, 5(2016), pp.1-21
- 4) M. H. Morsy, Review and recent developments of laser ignition for internal combustion engines applications, Renewable and sustainable energy reviews, 16(2012), pp.4849-4875
- 5) X. Fang, S. R. Ahmad, Laser ignition of an optically sensitized secondary explosive by a diode laser, Central european journal of energetic materials, 13, pp.103-115(2016)
- 6) 照田尚, 有機合成化学協会誌, 光記録媒体用色素, 66, pp.468-476(2008)

アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解に関する詳細反応モデル構築

伊里友一朗^{*1}, 三宅淳巳^{*2}

A detailed kinetic model of condensed-phase reaction of ammonium dinitramide.

Yu-ichiro IZATO^{*1} and Atsumi MIYAKE^{*2}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) is the most promising oxidizer for next generation solid and liquid propellants. This work presents the decomposition pathway of liquid ADN and a detailed chemical kinetics model based on quantum chemical calculations. In the initial stage of decomposition, the ADN decomposes to $\text{NO}_2\cdot$ and $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$. Following the initial decomposition, $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ decomposes to N_2O , NH_3 and $\text{OH}\cdot$, and the $\text{OH}\cdot$ combines $\text{NO}_2\cdot$ to yield HNO_3 . Rate coefficients were determined to allow the application of transition state theory and variational transition state theory to identified reactions. In addition, Thermal corrections, entropies, and heat capacities of chemical species were calculated from the partition function using statistical machinery based on the quantum chemistry calculation. The new model employed herein simulates the thermal decomposition of ADN under specific heating conditions and successfully predicts the exothermic behaviour.

Keywords: ammonium dinitramide (ADN), reaction pathway, detailed kinetic model, ab initio calculation

概 要

アンモニウムジニトラミド(ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)は次世代固体/液体推進剤の酸化剤として最も期待されている。本報告は、量子化学計算による ADN の分解反応経路解明とその詳細反応モデル構築に関するものである。ADN は初期分解において、ADN 分子が分解して $\text{NO}_2\cdot$ と $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ が生成し、その $\text{NNO}_2\text{NH}_4\cdot$ が NH_3 , N_2O , $\text{OH}\cdot$ に分解する。さらに $\text{OH}\cdot$ が $\text{NO}_2\cdot$ と結合することで HNO_3 が生成する。特定された反応経路構成する各素反応の反応速度定数は遷移状態理論および変分型遷移状態理論より反応速度定数を算出した。熱力学データ(エントロピー, 比熱)は、量子化学計算結果より分配関数を統計熱力学に基づき求めて算出した。構築した詳細反応モデルを用いて昇温条件下の ADN の分解機構を計算した結果、その熱挙動は実験値と良好に一致した。

1. はじめに

近年、高エネルギー物質の凝縮相(液相, 固相)中の反応機構に関する注目が高まっている。それは高エネルギー物質の燃焼特性が、特に低圧燃焼領域において、凝縮相の反応によって支配されていることが明らかになりつつあるからである^{1,2)}。我々はエネルギー物質一般の気相および凝縮相における反応モ

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0004

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院

(Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院

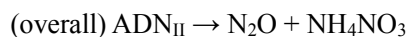
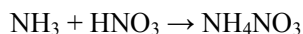
(The institute of advanced sciences, Yokohama National University)

デル構築を目的として研究を行っている。本稿では、2015 年度の報告³⁾に引き続き、高エネルギー物質研究会が実用化を目指す新規推進剤の酸化剤であるアンモニウムジニトラミド(ADN)の燃焼反応モデル構築の研究進捗について報告する。ADN の凝縮相反応について、詳細反応モデルを第一原理より構築し、分解反応シミュレーションを行った。詳細反応モデルとは、素反応式・反応速度定数・化学種の熱力学データの 3 点データの組み合わせことを指す。

2. 反応経路の推定

詳細反応モデルの構築(素反応式の定式化)には、定性的な反応経路の特定が必要である。ADN の凝縮相反応経路に関しては既往の研究^{2,4)}を参考に、量子化学計算を用いて熱化学的な検証をおこなった。本検討は、反応に伴うギブズ自由エネルギーを評価し、反応進行の妥当性を検証するものである。計算は量子化学計算ソフト Gaussian 09⁵⁾を用いて CBS-QB3/ωB97XD//6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent = water)^{6,7)}レベルで遷移状態構造の探索および生成・反応物の構造最適化とエネルギー計算を行った。ADN は融解してから(融点 93 °C)液相で分解することが知られているため、PCM model により溶液を模擬した計算を行った。融解 ADN の溶媒効果は未知であるため、水を融解 ADN の溶媒効果として代用した。将来的には、より適する溶媒効果への置換が求められる。

Table 1 は ADN の初期分解反応に関する計算結果例である。既往の報告⁴⁾より、ADN の初期分解反応としては NO₂ 解離反応(R1-R11)と N₂O が 1 ステップで生成する one-step conversion (R12-21)の 2 つが挙げられる。また反応分子も ADN のみならず酸-塩基解離で生成するジニトラミド酸(HDN), およびイオン解離で生成するジニトラミド酸アニオン(DN⁻)それぞれで 3 パターンの反応開始が想定される。さらに ADN にはジニトラミド酸アニオンに対するアンモニウムカチオンの配位位置によって 5 つの配座異性体が存在する。本研究で想定した化学種とその構造を Figure 1 に示した。これら全ての構造を出発点として、量子化学計算を用いて反応のエネルギー障壁を求めた結果が Table 1 である。Figure 2 は Table 1 に示した初期分解反応の中で代表的な反応に関するポテンシャルエネルギーダイアグラムである。ADN_{II} および DN⁻から分解する経路が最も自由エネルギー障壁が低く、熱化学的に有利と考えられる。オニウム塩系のエネルギー物質(過塩素酸アンモニウム、硝酸ヒドロキシルアミン、硝酸アンモニウムなど)の分解反応は一般的に酸-塩基解離で生成した酸が塩基を攻撃することによって開始すると考えられている。しかし ADN の分解反応は酸-塩基解離によって HDN が生成してから分解するよりも、ADN 分子もしくは DN⁻から直接 NO₂ が解離する反応の方がエネルギー的に有利であることが興味深い。初期分解に続いて中間生成物(NNO₂NH₄ など)の分解経路も同様に探索した結果、定性的には以下の反応スキームで分解が進行することが示された。分解反応は一本の総括反応式; ADN_{II} → N₂O + NH₄NO₃ と書き下せることがわかった。



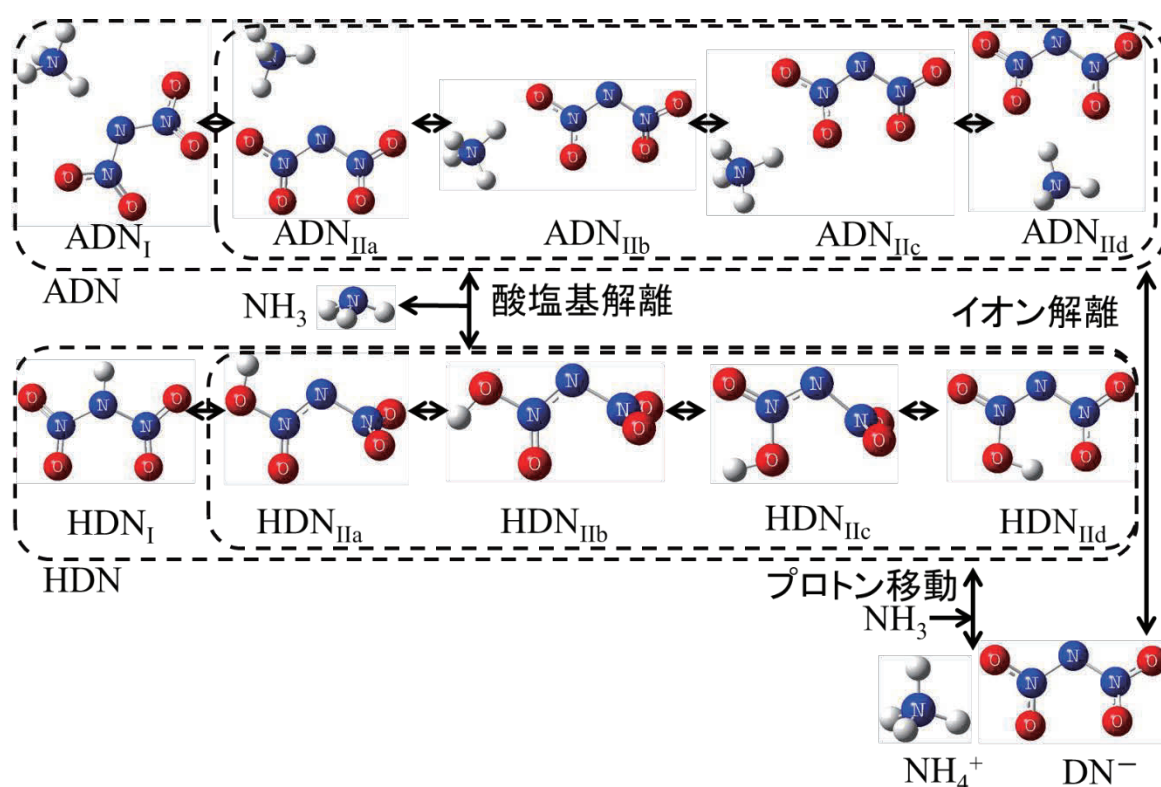


Figure 1. A chemical equilibrium diagram for ADN, HDN and DN^- with structures optimized at the $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311++\text{G(d,p)}/\text{SCRF}=(\text{solvent} = \text{water})$ level of theory

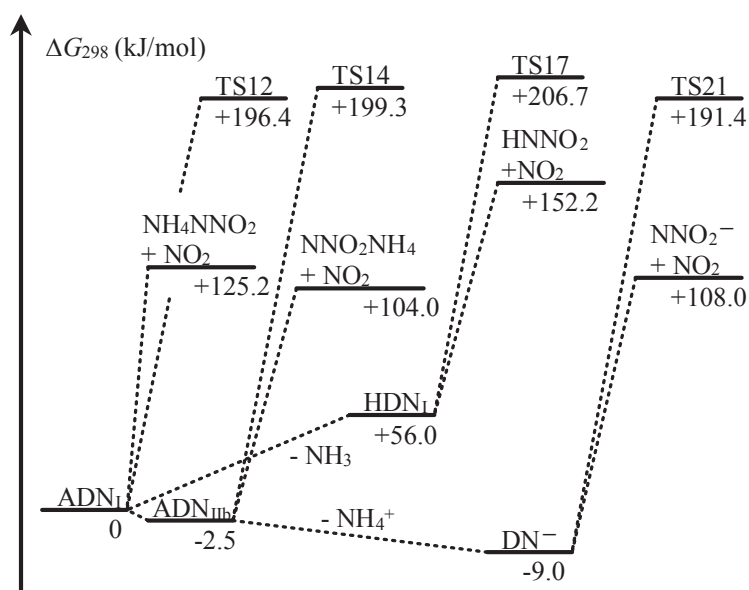


Figure 2. Potential energy diagram for one-step conversion and $\text{NO}_2\cdot$ dissociation reactions, showing Gibbs free energies calculated at the $\text{CBS-QB3}/\omega\text{B97XD}/6\text{-}311++\text{G(d,p)}/\text{SCRF}=(\text{solvent} = \text{water})$ level of theory.

Table 1. Initial decomposition reactions of ADN, HDN and DN⁻ together with total electron energy and Gibbs free energy changes, as calculated at the CBS-QB3//ωB97XD/6-311++G(d,p)/SCRF=(solvent = water) level of theory.

No.	REACTION	$\Delta G_0^{\ddagger a)}$	$\Delta_r G_0^{b)}$
R1	$\text{ADN}_I \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NNO}_2 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	125.2
R2	$\text{ADN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	109.2
R3	$\text{ADN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	106.5
R4	$\text{ADN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	98.8
R5	$\text{ADN}_{IId} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{NH}_4 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	115.8
R6	$\text{HDN}_I \rightleftharpoons \text{HNNO}_2 \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	96.2
R7	$\text{HDN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	82.7
R8	$\text{HDN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	84.4
R9	$\text{HDN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	77.1
R10	$\text{HDN}_{IId} \rightleftharpoons \text{NNO}_2\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	77.9
R11	$\text{DN}^- \rightleftharpoons \text{NNO}_2^- \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	-	117.0
R12	$\text{ADN}_I \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$	196.4	-204.7
R13	$\text{ADN}_{II} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	199.3	-200.3
R14	$\text{ADN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	212.8	-202.2
R15	$\text{ADN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	189.8	-209.9
R16	$\text{ADN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	214.1	-199.0
R17	$\text{HDN}_I \rightleftharpoons [\text{HNNO}]^+ [\text{NO}_3]^-$	150.7	72.4
R18	$\text{HDN}_{IIa} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	167.8	-230.9
R19	$\text{HDN}_{IIb} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	167.8	-227.7
R20	$\text{HDN}_{IIc} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$	158.2	-235.0
R21	$\text{DN}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{N}_2\text{O}$	200.4	-192.9

a) energy barrier in the forward direction [kJ/mol]

b) total energy change of reaction [kJ/mol]

3. 詳細反応モデル構築

ADN の詳細反応モデル YNU-L2.0 model を構築する．上記検討で特定された反応経路および硝酸アンモニウムに分解経路⁸⁾を構成する素反応の反応速度定数を，遷移状態理論(TST)および変分型遷移状態理論(VTST)に則り算出した．遷移状態論に基づく速度定数 k_{TST} は以下の式で表される．

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \frac{Q_{\text{TS}}}{\prod Q_{\text{reac}}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 k_{B} はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は温度、 Q は分解関数、 ΔE は反応エネルギー障壁、 R は気体定数である。 Q および ΔE を量子化学計算より求めることができる。量子化学計算結果から速度定数を算出する際は GPOP プログラム⁹⁾を利用した。

熱力学データは G4 法¹⁰⁾を用いて気相および液相の化学種の量子化学計算と統計熱力学の理論より求めた。次の 2 式より、液相化学種の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ_{\text{liq}}$ を求めた。

$$\Delta_f H^\circ_{\text{liq}} = \Delta_f H^\circ_{\text{gas}} + \Delta_{\text{solv}} H^\circ \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{solv}} H^\circ = H_{\text{liq,calc}} - H_{\text{gas,calc}} \quad (3)$$

ここで $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$ は気相化学種の標準生成エンタルピーであり、 $\Delta_{\text{solv}} H^\circ$ は液体への溶解熱(ここでは水(aq)で代用)であり $H_{\text{liq,calc}}$ および $H_{\text{gas,calc}}$ は計算により求めた溶液中および気相中化学種の生成エンタルピー(298 K)である。 $\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$ は原子化熱法 ARM(Atomization reaction method)¹¹⁾を用いて算出した。他の熱力学データは量子化学計算結果より分配関数を求め、統計熱力学の理論から求めた。算出には GPOP ソフトウェア⁸⁾を利用した。Table 3 に熱力学データ例を示した。ADN に関連した液相化学種は実験データが存在しないため、直接的な計算精度の検証は難しい。しかし 2015 年度の報告³⁾の通り、この方法で求める熱力学データには大きな誤差が含まれる可能性があるため、今後は液相中化学種の熱力学データ算出法の改善が必要である。

Table 2. NO₂-dissociation reactions and rate coefficients employed during the kinetic modeling.

Reaction	$k = A T^n \exp(-E_a/RT)$		
	A^1	n	E_a^2
ADN _I \rightleftharpoons NO ₂ + NH ₄ NNO ₂	1.48×10 ¹⁵	0.0	39110
ADN _{IIa} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	5.45×10 ¹³	0.4	36223
ADN _{IIb} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	1.02×10 ¹⁴	0.3	33981
ADN _{IIc} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	9.82×10 ¹⁵	-0.3	33975
ADN _{IId} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ NH ₄	5.85×10 ¹¹	1.1	35324
HDN _I \rightleftharpoons NO ₂ + HNNO ₂	2.30×10 ¹⁴	0.0	38416
HDN _{IIa} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	4.00×10 ¹⁵	0.4	34798
HDN _{IIb} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.33×10 ²⁷	-3.3	35267
HDN _{IIc} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.12×10 ¹⁵	1.1	38354
HDN _{IId} \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ H	1.34×10 ¹⁴	0.3	31525
DN ⁻ \rightleftharpoons NO ₂ + NNO ₂ ⁻	6.24×10 ¹⁴	0.3	36922

¹ unit system is cm s mol ² unit is cal/mol

Table 3. Calculated thermodynamic data of species associated with ADN decomposition.

SPECIES	$\Delta_f H_{aq,calc}^\circ$ [kJ/mol]	$S_{aq,calc}^\circ$ [J/mol K]	C_p [K/ J mol]						
			300	400	500	600	800	1000	1500 K
ADN _I	-46.2	414.42	130.27	151.33	169.76	185.26	208.75	225.19	249.44
ADN _{Ila}	-47.58	406.40	129.6	151.04	169.64	185.19	208.69	225.12	249.37
ADN _{Ilb}	-45.68	410.41	129.92	151.25	169.79	185.33	208.81	225.22	249.44
ADN _{Ilc}	-44.33	411.47	130.41	151.61	170.06	185.50	208.85	225.18	249.36
ADN _{Ild}	-44.33	417.20	131.42	152.32	170.57	185.84	208.89	225.06	249.13
HDN _I	86.14	347.60	90.52	107.67	121.43	132.14	146.92	156.21	168.41
HDN _{Ila}	105.18	341.19	92.71	109.81	123.32	133.74	148.01	156.92	168.64
HDN _{Ilb}	102.04	344.91	93.02	109.92	123.32	133.68	147.91	156.82	168.57
HDN _{Ilc}	108.39	343.65	93.79	110.69	123.95	134.18	148.22	157.02	168.65
HDN _{Ild}	105.44	326.58	87.08	105.56	120.29	131.74	147.58	157.45	169.89
DN ⁻	39.33	325.33	83.88	99.61	112.14	121.67	134.25	141.56	150.05
NH ₄ NNO ₂	101.48	332.62	83.96	97.77	110.43	121.50	138.99	151.74	171.33
NNO ₂ NH ₄	86.38	348.79	92.99	106.76	119.30	130.24	147.53	160.18	179.67
HNNO ₂	206.89	289.37	58.10	66.40	73.21	78.63	86.35	91.46	98.66
NNO ₂ H	218.01	276.08	57.33	66.29	73.35	78.81	86.39	91.32	98.33
NNO ₂ ⁻	189.94	267.54	47.47	55.13	61.27	65.92	71.99	75.48	79.47
ONONHNO ₂	106.90	350.07	98.82	114.28	126.44	135.91	149.16	157.66	169.06
ONONNO ₂ H	142.88	345.92	101.97	117.81	129.77	138.83	151.23	159.07	169.61
ONONNO ₂ ⁻	106.40	339.18	91.18	106.02	117.35	125.82	136.93	143.40	150.92

4. 詳細反応シミュレーション

YNU-L2.0 model を使用して ADN の凝縮相反応に伴う熱挙動をシミュレーションした。計算は CHEMKIN-PRO¹²⁾を使用した。体積一定、断熱条件下の予混合容器内にて、初期密度 1.5 g/cm³、温度範囲 363-623 K を 10 K/min で昇温した際の熱挙動をシミュレーションした。Fig. 3 は ADN の凝縮相反応に関する熱挙動に対するシミュレーション結果と示差走査熱量計 (DSC, SUS 密閉セル使用)を用いた実験結果である。YNU-L2.0 model は ADN が 2 段の発熱ピークを有する特徴的な熱流束形状を再現し、発熱開始温度および最大熱流束値に関しても良好な予測を与えている。本モデルは化学変化のみを取り扱い物理的な要素(蒸発, 拡散, DSC セル内の加圧)を考慮できていないことに関して改善の余地がある。しかし、経験的なパラメータやフィッティングによらない、第一原理から熱分解挙動を再現することができる反応モデルを構築できたことに大きな意義があると筆者は考える。

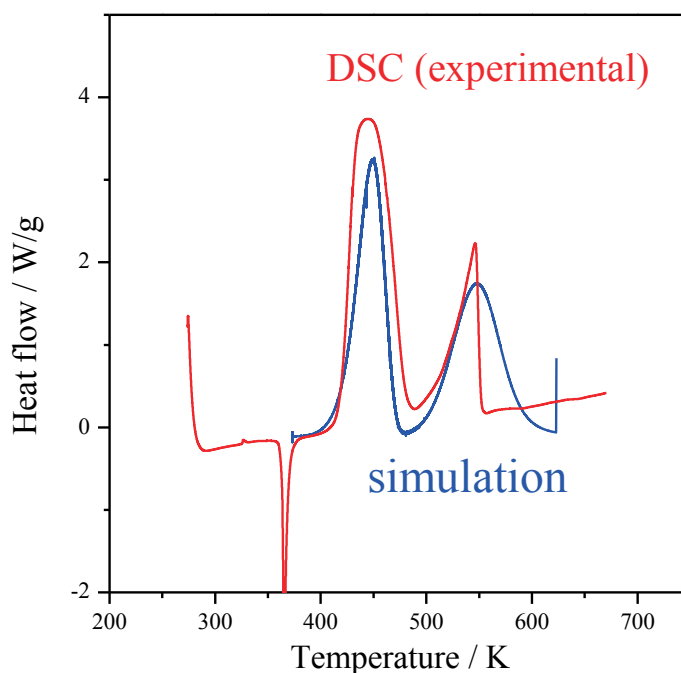


Fig. 3 Heat flow curves from YNU-L2.0 model (simulation) and DSC (experimental).

5. まとめ

第一原理計算を用いて新規ロケット推進剤酸化剤である ADN の凝縮相反応に関する詳細反応モデル (YNU-L 2.0 model) を構築した。第一原理計算より構築した詳細反応モデルを用いて、昇温条件下における ADN の熱分解をシミュレーションした。熱挙動を予測した結果、DSC 測定の結果をよく再現した。多くの改善点を有することは事実であるが、第一原理より ADN の分解挙動を予測可能な詳細反応モデル構築が達成できた。

参考文献

- 1) V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov, Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reaction, Combustion, Explosion and Shock Waves, 48, 2012, pp.81-99.
- 2) P. Thakere, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, Combustion and Flame, 161, 2014, pp.347-362.
- 3) 伊里友一朗, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの燃焼モデル構築とその課題, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.15-23.
- 4) 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. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. 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, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
- 5) 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.6615–6620.
 - 6) 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.2822-2827.
 - 7) P. Politzer, J. M. Seminario, M. C. Concha, Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 427 1998, pp.123-129.
 - 8) 伊里友一朗, 三宅淳巳, 硝酸アンモニウムの凝縮相熱分解に関する詳細反応モデル構築, 2017 年度火薬学会春季研究発表会講演予稿集, 講演番号 41, 東京
 - 9) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
 - 10) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126, 2007, pp.084108.
 - 11) A. Nikolaidis, A. Rauk, M. N. Glukhovtsev, L. Radom, Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, pp.17460-17564.
 - 12) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Pudukkum, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).

速度論的理論計算によるイオン性液体推進薬の組成評価

伊東山 登^{*1}, 伊里 友一朗^{*2,3}, 三宅 淳巳^{*3}, 羽生 宏人^{*4}

Chemical kinetics evaluation of ionic liquid propellant composition

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

ABSTRACT

From previous studies, it has been reported that ionic liquid based on ammonium dinitramide can be liquefied with a total of 4 combinations of two fuels and two melting point depressants. Calculation of specific thrust impulse and adiabatic flame temperature by equilibrium calculation is known, but kinetic parameters such as ignition and combustion delay are also important for composition evaluation or thruster design in the future. In this research, kinetic theoretic calculation using reaction simulation was performed and its usefulness was evaluated.

Keywords : Ammonium Dinitramide, Ionic liquid, CHEMKIN-PRO, Chemical kinetics, Laminar burning rate, ignition delay

概 要

既往の研究よりアンモニウムジニトラミドを基材とし、燃料2種と融点降下剤2種の計4個の組み合わせで液化可能であることが分かっている。NASA-CEAをはじめとする平衡論的計算により比推力や断熱火炎温度の計算は既知であるが、着火・燃焼遅れといった速度論パラメータもまた組成評価、ないしは将来的なスラスト設計において重要である。本研究では反応シミュレーションを用いた速度論的理論計算を実施し、その有用性を評価した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0005

^{*} 平成29年11月27日受付 (Received November 27, 2017)

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

^{*4} 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

宇宙機の小型化に対し、宇宙推進技術は簡素な運用性や一層の高性能化が求められる。とりわけパルス的に推力を発生させ姿勢制御を行う補助推進系(スラスト)に対して重要視されている。スラストでは液体推進薬が主に用いられ、一定の繰り返し動作が必須となる。一般に、推進系の高性能化は、構造機構系の軽量化と推進剤の高密度・高性能化(高密度比推力)により実現される。密度比推力であることは、小型高性能な推進システムの成立の必要条件である。小型化は、衛星質量における推進系の占める割合を下げることにつながり、また構造面では占有体積を小さくすることにつながるため、配置の自由度を高める。その結果、衛星設計の概念にも影響を与える可能性がある。

衛星やロケットの姿勢制御などに用いられる実用の液体推進薬は、ヒドラジンやその化合物が主流である。発癌性が高い物質として知られ、引火性があることから、取扱いには注意が必要である。安全に取り扱うための防護が必要なため、運用性の観点では不利で、管理コストが嵩んでしまう。現状を踏まえ、運用性向上や低コスト化の観点で、液体推進剤の低毒化に期待が寄せられている。

推進系の高性能化、低毒化による運用性の向上を実現させるため、推進剤への高エネルギー物質の適用が期待されている。エネルギー物質とは、分子内に化学エネルギーを貯蔵し、熱分解や燃焼によってこれを放出する物質の総称である。特に窒素骨格で構成されたものや分子ひずみを持つもの、硝酸系塩であるものなどは、高エネルギー物質と呼ぶ。一部の高エネルギー物質は、液体推進薬の組成として適用された研究事例があり、例えば JAXA のヒドロキシルアミン硝酸塩(HAN)系 1 液推進剤 (SHP163¹⁾) や NASA の HAN 系 1 液推進剤 (AF-M315E²⁾)、そして ESA によるアンモニウムジニトラミド(ADN)系 1 液推進剤 (LMP-103S³⁾) などが挙げられる。上述の SHP163 や AF-M315E は、ヒドラジンの密度比推力に比べ 1.7 倍程度の性能向上が期待されている¹⁾。しかし、これらの推進剤は、共通項としていずれも水溶液であることや触媒により着火、燃焼させることが前提である。水溶液であるために、蒸発潜熱の影響や、燃焼ガス温度が高いことなどが原因により、触媒寿命が短いなどの課題がある。

そこで先行事例で課題となっている、水などの溶媒を用いた液化による性能低下、高い火炎温度による触媒寿命短縮について、別の化学成分系で解決することを試みた。つまり、高エネルギー物質の無溶媒液化と非接触の着火、燃焼技術の成立性に関する検証である。本研究は解決策としてイオン性液体に着目した。

イオン性液体とは、イオン化合物である塩を基材とした複数の固体成分の共融により構成される非溶媒含有系液体の総称である。構成成分同士が、それぞれに対し融点降下させることで常温常圧下において液化する原理となっている。固体の混合のみで調整できることよりハンドリング性の改善が期待できる。

本イオン性液体では窒素、酸素、水素で構成される ADN を高エネルギー物質として適用

した。ADN は酸素バランス的にプラスの酸化剤であり、低毒且つ高分解熱を持つ物質である。ADN のほかに燃料成分となる物質および融点降下剤の役目を果たす物質の3成分で構成することにより、固体の混合物から直接液化させることについては、先行研究において確認されている⁴⁾。この組成で得られるイオン性液体の密度比推力は、ヒドラジンと比較すると約2倍に達することが化学平衡計算結果と密度の実測値から認められた⁴⁾。

当該イオン性液体は ADN と硝酸塩、そして融点降下剤で構成される。硝酸塩としてはモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)⁴⁾やモノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)⁵⁾、融点降下剤としては尿素⁴⁾とアセトアミド(AA)⁶⁾が挙げられる。スラスタシステムを考える場合、推進薬の性能がスラスタの動作に大きく影響を与えるため、推進薬の最適化は着火機構等の最適化よりも先に行われる必要がある。本研究においても着火機構の最適化を行う以前に、どの推進薬が最も適切なのか理解することが重要である。推進薬組成の最適性を判断する場合、様々な評価基準が存在する。性能のひとつである比推力の予測は平衡論的計算ツールである NASA-CEA⁷⁾で行うことができる。しかし、実際のスラスタにおいては比推力や燃焼温度だけでなく、着火遅れや燃焼遅れといった燃焼パラメータの理解も重要となる。着火遅れや燃焼遅れを理解することはスラスタ動作遅れを担保することに繋がる。スラスタ動作遅れに対する信頼性は搭載される宇宙輸送機の信頼性に影響する。着火・燃焼は気相ないしは気液界面における現象である。そこで推進薬の最適化を行うにあたり、イオン性液体由来の分解ガスを対象とした燃焼反応機構を構築し、CHEMKIN-PRO⁸⁾を用いた化学反応シミュレーションを行うことで着火遅れや燃焼遅れといった燃焼パラメータの予測ツールを作成することとした。燃焼反応機構の構築により、着火側の条件検討ツールや燃焼室内を模擬した数値流体力学計算といった応用も可能となる。

2. 詳細化学反応機構構築

CHEMKIN-PRO は 1) Reaction data, 2) Thermodynamic data, 3) Transport data の大きく3つのコンポーネントから成り立つ。とりわけ Reaction data に相当する詳細化学反応機構の構築が反応シミュレーションにおいて重要である。井出らにより報告されている ADN+MMAN+尿素の詳細化学反応機構⁹⁻¹³⁾に加え、本研究では MEAN とアセトアミドの気相反応機構を加味し拡張詳細化学反応機構を構築することとした。この反応機構は各構成成分が分解もしくは揮発した仮定で、各成分の気相反応機構を組み合わせることでトータルの詳細化学反応機構としている。

アセトアミドについては二量化を経由する分解反応¹⁴⁾、分解生成物である酢酸の分解反応¹⁵⁾が報告されている。MEAN ではエチレンオキシド+NH₃⇌エタノールアミン¹⁶⁾やエチレンオキシドの分解反応¹⁷⁾については既知である。また、エタノールアミンにおける OH ラジカルの水素引抜き反応が報告されている¹⁸⁾が、速度論的パラメータまでは言及していない。このように既往の研究報告だけでは詳細化学反応機構を構築できないため、本研究では

量子化学計算と速度論解析を用いて未報告の反応について速度論的パラメータを算出することとした．具体的にアセトアミドについては，1) 自己分解反応，2) 水分解反応，3) 異性化反応，MEAN については報告されている 1) 水素引抜き反応，2) エタノールアミンラジカルの分解反応，3) エタノールアミンラジカルの異性化反応について計算した．量子化学計算は，構造最適化と遷移状態策定を ω 97Bxd/6-311G++(d,p)¹⁹⁾，エネルギー計算を CBS-QB3²⁰⁾ で実施した．反応速度解析は三好らによって作成された GPOP²¹⁾ を用いて実施した．Thermodynamic data について報告されていないものは同条件で量子化学計算を用いて，G4 条件²²⁾ でエネルギー計算を行い，GPOP により算出した．Transport data は既知で構造が似ているものの値で置換した．

3. CHEMKIN-PRO を用いたシミュレーション結果

本計算では実験報告の多い，ADN:MMAN:尿素=40:40:20 wt.%(AMU) を基準に，ADN:MMAN:アセトアミド=40:40:20(AMA)，ADN:MEAN:尿素=40:40:20(AEU)，ADN:MEAN:アセトアミド=40:40:20(AEA) の計 4 種について検討した．計算条件として圧力条件を 10^3 ， 10^5 ， 10^7 [Pa] で設定した．

3.1 層流燃焼速度評価

層流燃焼速度の計算結果を Fig. 1 にまとめる．層流燃焼速度の大小は 1×10^5 Pa 以上では $AMU > AMA > AEU > AEA$ となり低圧側では $AMU > AEU > AMA > AEA$ となった．この時，同条件で NASA-CEA 計算により断熱火炎温度を算出すると，その大小関係は層流燃焼速度の大小と一致し，断熱火炎温度と層流燃焼速度の大小には相関があることが示唆された．

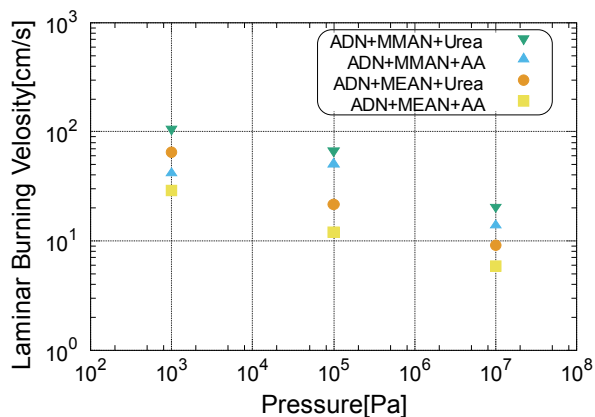


Fig. 1 イオン性液体分解ガスの層流燃焼速度

定常燃焼を仮定すると，液面付近における質量保存の法則より次式が成り立つ．

$$\rho_L \cdot r_L \cdot A_L = \rho_g \cdot r_g \cdot A_g \quad (1)$$

定常燃焼中の燃焼面は一定の面積を保存するため液体側も気体側も均一になる．イオン性液体の密度 ρ_L は組成によらず約 1.5 g/ml で一定と仮定できる．よって液体の燃焼後退速度 r_L は発生する分解ガスの密度に依存する．気体密度は状態方程式より温度に反比例するため反応表面温度を理解することで層流燃焼速度から液体後退速度を予想することが可能となる．

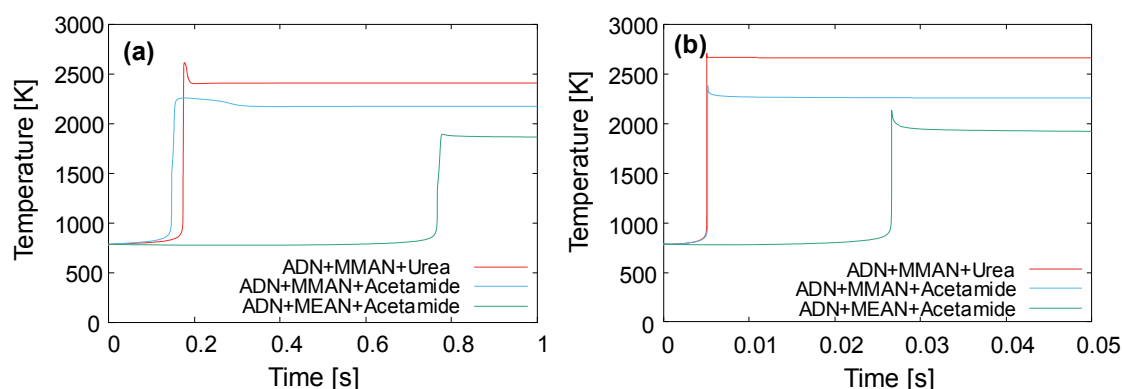


Fig. 2 (a) 1.0×10^3 Pa, (b) 1.0×10^7 Pa における各分解ガスの着火遅れ

3.2 着火遅れ評価

次に定積密閉モデルを用いて着火遅れを評価した．定積密閉モデルでは初期温度の設定を行う必要がある．今回，既往の研究より報告されている着火温度¹⁴⁾を参照し，確実にどの組成でも着火するであろう 500°C を選定した．実験結果を Fig. 2 に示す．高压条件である 10^7 Pa では着火遅れは AMU と AMA ではほとんど差がなく，AEU で非常に悪い値を示す結果となった．一方，低压条件となる 10^3 Pa では AMA の方が AMU より着火遅れが短いことがわかる．この結果は NASA-CEA の断熱火炎温度計算の大小と相関が一致しないこととなり，平衡論的計算だけでは実用的な推進薬性能評価が行えていない可能性が示唆される．

4. まとめと今後の展望

本研究より従来報告されてきた平衡論的計算だけでなく，速度論的計算による評価の推進薬組成検討の有用性が期待できることがわかった．実験結果との比較がいまだ不十分であるため，ストランド燃焼試験をはじめとする実験結果の取得及びモデル精度の向上が最重要課題である．

引用文献

- 1) 伊東山登, HAN 系推進薬の燃焼に関する研究, 東京大学修士論文 (2016).
- 2) R. A. Spores, R. Masse and S. Kimbrel, GPIM AF-M315E Propulsion System, Proceeding of 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA-2014-3482 (2014).
- 3) M. Persson, K. Anflo and A. Dinardi, A Family of Thrusters For ADN-Based Monopropellant LMP-103S, AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA-2012-3815 (2012).
- 4) 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.

- 5) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. 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, (2017) [In press].
- 6) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ADN 系イオン液体とセルロース誘導体混合系の熱特性解析, 平成 28 年度火薬学会春季大会, 8.
- 7) S. Gordon, and B. J. McBride, NASA Report NASA RP-1311-P2.
- 8) ANSYS Chemkin-PRO, <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>.
- 9) 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.
- 10) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low-Pressure Conditions, Combust., Explos., Shock Waves, 40 (2004), pp. 92–109.
- 11) Teresa Mendiara, Peter Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, Combust. Flame, 156 (2009), pp.1937–1949
- 12) 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.
- 13) M. Altarawneh and K. K. Altarawneh, A theoretical study on the bimolecular reactions encountered in the pyrolysis of acetamide, J. Phys. Org. Chem., 25 (2012) pp.431–436.
- 14) 井出雄一郎, ADN 系イオン液体の燃焼に関する実験研究, 総合研究大学院大学博士論文 (2017).
- 15) F. Battin-Leclerc, A. A. Konnov, J. L. Jaffrezo and M. Legrand, Modeling of the formation of short-chain acids in propane flames, Proceeding of the 3rd European Combustion Meeting (2007) 1-2.
- 16) G. Zahedi, S Amraei and M. Biglari, Simulation and optimization of ethanol amine production plant, Korean J. Chem. Eng., 26 (2009), pp.1504-1511.
- 17) A. Joshi, X. You, T. A. Barckholtz and H. Wang, Thermal Decomposition of Ethylene Oxide: Potential Energy Surface, Master Equation Analysis, and Detailed Kinetic Modeling, J. Phys. Chem. A, 109 (2005), pp.8016-8027.
- 18) 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.
- 19) J. D. Chai and M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008), pp. 6615-6620.
- 20) 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.
- 21) A. Miyoshi, GPOP software, rev.2013.07.15m8, available from the author. See

<http://akrmys.com/gpop/>.

- 22) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, J. Chem. Phys., 126 (2007), 084108.

ADN 系高エネルギーイオン液体のキャピラリーチューブ内における消炎

井出 雄一郎^{*1}, 高橋 拓也^{*2}, 岩井 啓一郎^{*2}, 野副 克彦^{*2}, 羽生 宏人^{*1}, 徳留 真一郎^{*1,*3}

Quenching of ADN-Based Energetic Ionic Liquid in the Capillary Tube

Yuichiro Ide^{*1}, Takuya Takahashi^{*2}, Keiichiro Iwai^{*2}, Katsuhiko Nozoe^{*2}, Hiroto Habu^{*1}
and Shinichiro Tokudome^{*1,*3}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant (ADN-based EILP) is studied as low-toxic and high performance monopropellant instead of hydrazine. It is made by mixing three solid powders of ADN, monomethylamine nitrate, and urea. The theoretical specific impulse is 1.1 times higher than that of hydrazine and the density is 1.5 times higher at a composition of ADN/MMAN/urea=40/40/20 wt.%. In the viewpoints of the effect of the viscosity to the propellant feed pressure and weight of the tank and atomization in the chamber of a thruster, there are some problems for application to the thruster due to the high viscosity. We focus the capillary tube has relatively high pressure drop in the propellant feed system. The objective of this paper is to confirm the realistic design of the capillary which prevent a flashback to the propellant tank. According to results of strand burning tests with SUS cylinder imitating capillary tube, it is deduced that the flashback can be prevented in the capillary tube after steady combustion of the thruster in case of capillary tube diameter of no more than 3mm and combustion pressure of 1MPa. Realistic design of capillary tube is confirmed in range of the diameter, around 1 to 2 mm, in the consideration that a total pressure drop of capillary tube and injector is restricted to be 10-30% of combustion pressure for pressure oscillation of combustion chamber.

Keywords: Ammonium dinitramide, capillary tube, flashback, EILPs

概要

ヒドラジンに替わる高性能な低毒性推進剤としてアンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体推進剤(ADN 系 EILP)が研究されている. 本推進剤は ADN, モノメチルアミン

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0006

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 宇宙科学研究所

(Institute of Space and Astronautical Science)

^{*2} カーリットホールディングス株式会社

(Carlit Holdings Co., Ltd.)

^{*3} 総合研究大学院大学

(SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies))

硝酸塩、尿素の固体粉末を混合することで生成される液体であり、配合比率 $\text{ADN/MMAN/urea}=40/40/20 \text{ wt.}\%$ において理論比推力と密度はそれぞれヒドラジンの 1.1 と 1.5 倍である。ADN 系 EILP は高粘性であることから、供給圧力や推進剤タンク重量、微粒化特性に対して影響することが考えられ、スラスタへの応用には多くの課題がある。本研究では、推進剤供給系において比較的高い圧力損失を生じるキャピラリーチューブに着目し、逆火防止可能な現実的な設計解が存在することを検証することを目的とした。キャピラリーチューブを模した SUS 円筒を用いてストランド燃焼試験を実施した結果、燃焼室圧力 1MPa においてキャピラリーチューブ内径が 3mm 以下であれば定常燃焼後にキャピラリーチューブで消炎可能であることが推定された。また、燃焼室における圧力振動を考慮して、キャピラリーチューブとインジェクタを合わせた圧力損失が燃焼室圧力の 10-30% とすることで、キャピラリーチューブ内径が 1-2mm 程度であることを推定し、現実的な設計解を示した。

1 はじめに

現在、宇宙機の軌道および姿勢制御用スラスタの一液式推進剤としてヒドラジンが使用されているが、発がん性や腐食性が高いことから低毒性推進剤に代替することで取扱性の向上と共に宇宙機の運用コストの削減が求められている¹⁾。高性能な低毒性推進剤としては、ヒドロキシルアンモニウム硝酸塩(HAN)やアンモニウムジニトラミド(ADN)などの高エネルギー酸化剤を水やメタノールなどの溶媒に溶かして生成した一液式推進剤が世界各国において研究されている^{2,3)}。一方、近年溶媒を用いずに ADN を液化することで従来の低毒性推進剤より高密度な一液式推進剤の生成が報告されている⁴⁾。この ADN 系高エネルギーイオン液体推進剤(ADN系 EILP)は、ADN、モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、尿素(urea)の固体粉末を混合することで生成され、 $\text{ADN/MMAN/urea}=40/40/20 \text{ wt.}\%$ において理論比推力と密度はヒドラジンに比べて 1.1 倍と 1.5 倍である⁵⁾。一般にイオン液体とは 100℃以下で融点を持つ塩のことであり⁶⁾、ADN 系 EILP は ADN や MMAN のイオンを含み高粘性かつ難揮発性であることからイオン液体と類似している。筆者らの既往研究によれば、窒素ガスの加圧環境下において ADN 系 EILP のストランド燃焼試験を行うことで自立燃焼性や線燃焼速度等の基礎燃焼特性を把握し、その温度分布と燃焼画像の比較から燃焼波構造を分析した^{5,7)}。しかし、ADN 系 EILP は高粘性であることから微粒化特性の低下やタンク圧力ひいてはタンク重量の増加などが懸念され、ADN 系 EILP をスラスタへ適応するには多くの課題がある。

本研究では、ADN 系 EILP の粘性が推進剤供給系へ与える影響を評価するため、供給系部品の中で比較的高い圧力損失を生じるキャピラリーチューブに着目し、逆火防止可能なキャピラリーチューブの設計解が存在することを検証する。スラスタの供給系単純計算モデルを Fig. 1 に示す。本モデルでは簡単なモデルとするためインジェクタはキャピラリーチューブと同じ内径を持つ単一孔ノズルとした。ここでキャピラリーチューブとインジェクタを合わせた長さとその内径を l_1 と d_1 とし、燃焼室圧力を P_c とする。Fig. 1 は定常燃焼後の状態を

示しており、推進剤の供給が停止することで燃焼室から火炎が逆火しインジェクタやキャピラリーチューブを通過して推進剤タンクへ伝播する可能性がある。そこで、定常燃焼後に逆火した火炎がキャピラリーチューブ内において消炎するように、キャピラリーチューブ内径 d_1 を定量評価する。ただし、逆火した際にインジェクタを通過することになるがこれは許容する。また、本モデルには次の仮定が含まれる。推進剤タンク温度は 0°C とし、比較的高い圧力損失が生じる厳しい条件とした。燃焼室からインジェクタヘッドへの熱移動は考慮せず、キャピラリーチューブとインジェクタおよびその内部の推進剤は推進剤タンクと同じ温度 0°C とする。ただし、キャピラリーチューブやインジェクタへ火炎が逆火した場合は火炎から管内壁面への熱損失は考慮する。定常燃焼後は推進剤の流量がゼロであることから、キャピラリーチューブとインジェクタの内部圧力は燃焼室圧力と同じであり、その圧力は燃焼室圧力の低下と追従して減少する。初期の燃焼室圧力はヒドラジンスラスタと同程度の 1MPa とする。

以上の供給系単純計算モデルにおいて定常燃焼後にキャピラリーチューブ内圧力は燃焼室圧力と共に減少しており、この圧力範囲 (1MPa 以下) において消炎するキャピラリーチューブ内径を推定する。そこで、最初に消炎直径の圧力依存性を実験的に把握し、消炎直径未満の内径を持つキャピラリーチューブの圧力損失を定量評価することで現実的な設計解が存在するかを検証する。

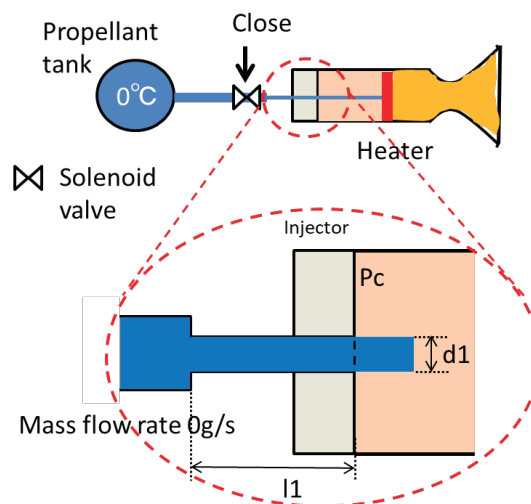


Fig. 1 定常燃焼後の供給系単純計算モデル

2 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料の配合比率は $\text{ADN/MMAN/urea}=40/40/20\text{ wt.}\%$ の 1 種類とした。筆者らの既往研究⁵⁾において有望な配合比率として $\text{ADN/MMAN/urea}=30/50/20\text{ wt.}\%$ を選定したが、これは推進剤の断熱火炎温度が SiC/SiC 複合材料を用いた燃焼器の耐熱温度 (約 1873K) を下回ることを選定条件に設けているためである。しかし、この配合比率に比べて

高比推力で断熱火炎温度が 1976K となる配合比率 ADN/MMAN/urea=40/40/20 wt.% においても、放射冷却により燃烧器の壁面温度は断熱火炎温度より低下することから実質的に使用可能であることが期待される。そこで、耐熱材料の高性能化も視野に入れて将来的に有望な配合として、ADN/MMAN/urea=40/40/20 wt.% を検討している。また、この配合比率は ADN/MMAN/urea=30/50/20wt.% に比べて高い燃烧速度を持つこと⁷⁾からより逆火しやすい厳しい条件となっている。

2.2 ストランド燃烧試験

ADN 系 EILP における消炎直径の圧力依存性を把握するため、圧力範囲 0.5-3MPa においてストランド燃烧試験を実施した。Fig.2 にストランド燃烧試験に用いたサンプルの概略図を示す。ガラス管の底に SUS 円筒をエポキシ樹脂で接着し、シリコンゴムで蓋をした。SUS 円筒の寸法に関しては、長さ 15mm、内径 1, 3, 5mm、外径 7, 15mm の計 6 パターンとした。推進剤は SUS 円筒の上面から 20mm の高さまで充填した。サンプルの温度は室温 23℃ 付近であり、上述したモデルの推進剤に比べて高温で逆火しやすい厳しい条件とした。このサンプルをストランド燃烧器内に設置し、窒素加圧環境下において推進剤の液面をニクロム線ヒータで着火した。燃烧の様子はストランド燃烧器の窓を通してビデオカメラで撮影し、燃烧室圧力も計測した。

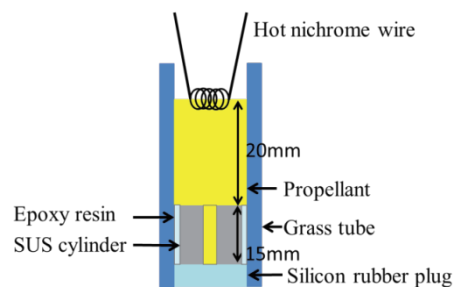


Fig.2 推進剤と SUS 円筒
付きガラス管

次に SUS 円筒内への火炎伝播の判定方法について説明する。液面で発生した火炎は後退し、SUS 円筒内径が消炎直径以上であれば火炎は SUS 円筒内部へ通過すると推測される。そこで、火炎が SUS 円筒の上面まで達した後、SUS 円筒内から内径程度の細い火炎が発生した場合、SUS 円筒内部を火炎伝播したと判定した。一方、SUS 円筒の上面で消炎した場合、SUS 円筒内へ火炎伝播しないと判定した。また、燃烧試験後に回収した推進剤残量を計測して SUS 円筒内の容積に対する推進剤充填率を算出したが、SUS 円筒内から細い火炎が観測された場合も 60% 以上の値を示すことがあった。これは SUS 円筒内の途中で消炎した可能性や SUS 円筒の底面とシリコンゴムの隙間に残留していた推進剤が見かけ上数値を大きくした可能性が考えられ、細い火炎の観測と推進剤充填率 100% 以上を同時に満たす場合が起こり得ることから推進剤充填率は SUS 管内への火炎伝播の判定基準にはならないと判断した。以上から、上述した火炎の観測に基づく方法で火炎伝播の有無を判定することとした。

3 結果と考察

3.1 火炎伝播条件の結果と考察

ストランド燃烧試験における火炎伝播の判定により、SUS 円筒の内径と圧力に関する火

炎伝播条件を取得した。SUS 円筒の外径における影響を考慮して外径 7mm および 15mm における火炎伝播条件をそれぞれ比較したところグラフの傾向が同様であったことから、双方の火炎伝播条件の結果をまとめて Fig. 3 に示した。SUS 円筒の内径と試験時の最大圧力において火炎が SUS 円筒内を伝播したかを判定した。赤及び青のプロット点は、それぞれ火炎伝播したことおよび火炎伝播しなかったことを示す。緑のプロット点は火炎伝播したか判定できなかった点である。その理由は、線燃焼速度が速く、SUS 円筒の上面での消炎と SUS 円筒内からの細い火炎を識別できなかったためである。

この実験条件の範囲内においては、ある圧力および内径において火炎伝播している場合、それ以上の圧力および内径においても火炎伝播している。また、ある圧力および内径において火炎伝播していない場合、それ以下の圧力および内径においても火炎伝播していない傾向がある。この考えを押し進めると、Fig. 3 のように赤及び青の領域はそれぞれ火炎伝播領域と非火炎伝播領域であると推定される。従って、消炎直径の圧力依存性はこの 2 つの領域の間に存在すると考えられる。供給系単純計算モデルにおいては、定常燃焼後にキャピラリーチューブ内圧力は燃焼室圧力と共に減少し、初期圧力 1MPa 以下となる。この圧力範囲において火炎伝播しないようにキャピラリーチューブ内径を設定すれば逆火した火炎は消炎可能であることから、Fig. 3 よりキャピラリーチューブ内径は 3mm 以下に設定することが求められる。また、このことは室温の推進剤において成立するが、本モデルの推進剤温度 0°C においては火炎による推進剤の予熱や壁面への熱損失の影響が大きくなり、消炎直径が拡大すると考えられることから、キャピラリーチューブ内径の上限を 3mm に設定することはより安全であると推察される。

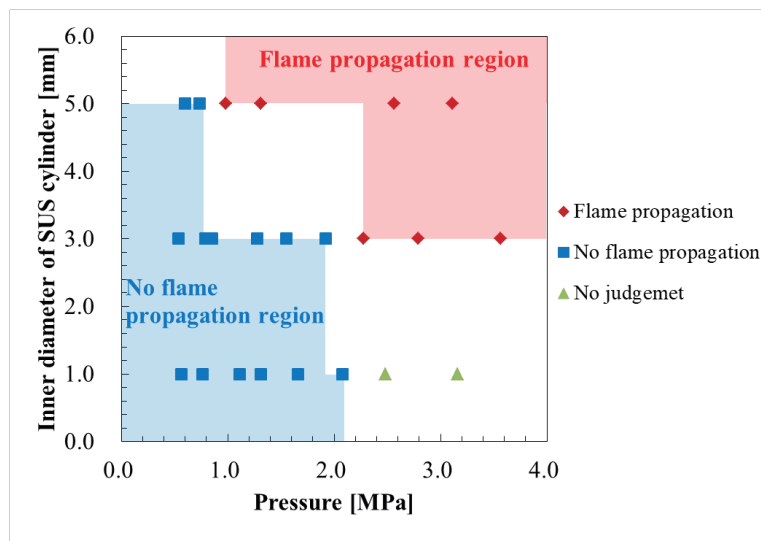


Fig. 3 外径 7mm と 15mm の SUS 円筒における火炎伝播条件

3.2 キャピラリーチューブ内径の推算

前節では消炎可能となるキャピラリーチューブ内径を推定した。ここでは、燃焼室圧力 1MPa においてスラスタが定常燃焼することを想定して、キャピラリーチューブとインジェクタを合わせた圧力損失を推算し、この結果に基づいて適切にキャピラリーチューブ内径を選定する。

以下、キャピラリーチューブとインジェクタを合わせた圧力損失 ΔP_1 を算出する。長さ l_1 の管内において ADN 系 EILP をニュートン流体と仮定すると、 ΔP_1 はよく知られるハーゲン・ポアズイユ流れの圧力損失となる：

$$\Delta P_1 = \frac{64}{\text{Re}_1} \frac{l_1}{d_1} \frac{\rho v_1^2}{2} \quad \cdots \text{Eq. 1}$$

$$\text{Re}_1 = \frac{\rho v_1 d_1}{\mu} \quad \cdots \text{Eq. 2}$$

ただし、管内流れは層流であるとする。ここで v_1 は管内の平均流速である。また、 ρ と μ はそれぞれ ADN 系イオン液体の密度と粘度である。 Re_1 はキャピラリーチューブからインジェクタまでの流路の内径 d_1 に対応するレイノルズ数である。 v_1 は比推力 I_{sp} の定義 (Eq. 3) と質量流量 m の式 (Eq. 4) から算出される。

$$F = I_{sp} mg \quad \cdots \text{Eq. 3}$$

$$m = \rho v_1 \frac{\pi d_1^2}{4} \quad \cdots \text{Eq. 4}$$

ここで、 F は推力、 g は海面上の標準重力加速度 (9.80665m/s²) である。ここで、推力については比較的小推力のスラスタへの応用を想定し、1, 3, 10N の 3 水準に設定した。以上により、Table 1 と Table 2 の計算条件および Eq. 1・Eq. 4 を用いることで、圧力損失 ΔP_1 を算出することができる。ただし、比推力 I_{sp} は化学平衡計算ソフト NASA-CEA⁸⁾ を用いて算出した。計算条件は、準一次元断熱凍結流、燃焼室圧力 1MPa、ノズル開口比 50 である。また、は現実的に取り得る長さを選定した。ただし、SUS 円筒長さ 15mm よりも長い値を 3 つパラメータに取った。一方、内径 d_1 は前節の結果に基づいて消炎可能となるキャピラリーチューブ内径となるように 3mm 以下とした。

Fig. 4 に各推力におけるレイノルズ数の計算結果を示す。この結果より Re_1 は円管内流れにおいて乱流に遷移する臨界レイノルズ数 2300 より低い値であることから、流れは層流であると判断できる。従って、ADN 系 EILP をニュートン流体と仮定すると、管内流れはハーゲン・ポアズイユ流れとなり、圧力損失 ΔP_1 は Eq.1 で表せる。

Table 1 計算条件 1：スラスタと推進剤の特性値

F	I_{sp}	P_c	ρ	$\mu@273\text{K}$
N	s	MPa	g/cc	mPa・s
1, 3, 10	249.9	1.00	1.49	332

Table 2 計算条件 2：推進剤供給系における配管サイズ

d_i	l_i
mm	mm
0.1-3.0	30, 50, 100

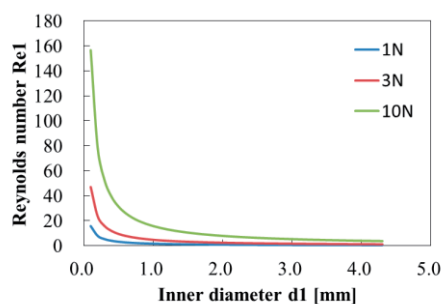


Fig. 4 各推力 1, 3, 10N でのレイノルズ数 の管内径 に対する依存性

推力 1, 3, 10N における計算結果を Fig. 5・7 にそれぞれ示す。各グラフに示された 3 つの曲線は $l=30, 50, 100\text{mm}$ における内径 d_i に対する圧力損失 ΔP_i の依存性を示している。推力 1, 3, 10N において、内径 d_i の減少に対して $d_i=1.5, 2.0, 3.0\text{mm}$ 付近から指数的に圧力損失 ΔP_i が増加していることが分かる。従って、この推力レベルでは内径 1・2mm 付近において比較的圧力損失が低く小型軽量のキャピラリーチューブであるといえる。一般に、燃焼室における圧力振動により推進剤供給系へ推進剤が逆流することを防止するため、インジェクタの圧力損失を燃焼室圧力の 10-30%程度となるように設定する。そこで、圧力損失 ΔP_i を 0.1・0.3MPa とすることで、Fig. 5-7 の関係から内径 d_i を選定する。Table 3 に $l_i=50\text{mm}$ におけるキャピラリーチューブ内径の取り得る範囲を示す。各推力において内径 d_i は 1・2mm 程度であることが分かり、逆火防止可能で現実的なキャピラリーチューブ内径の設計解が存在することが確認できる。

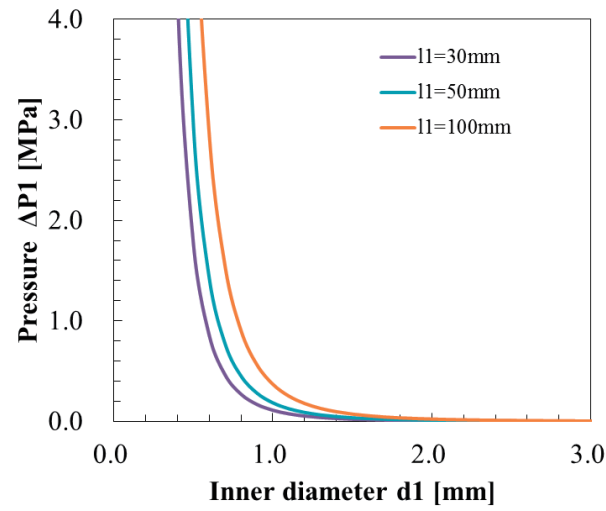
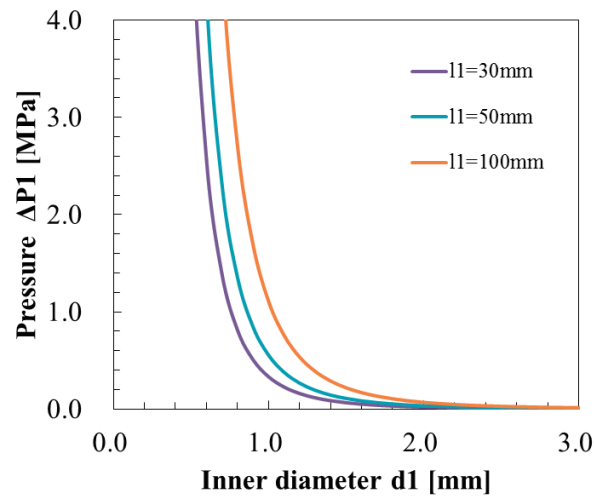
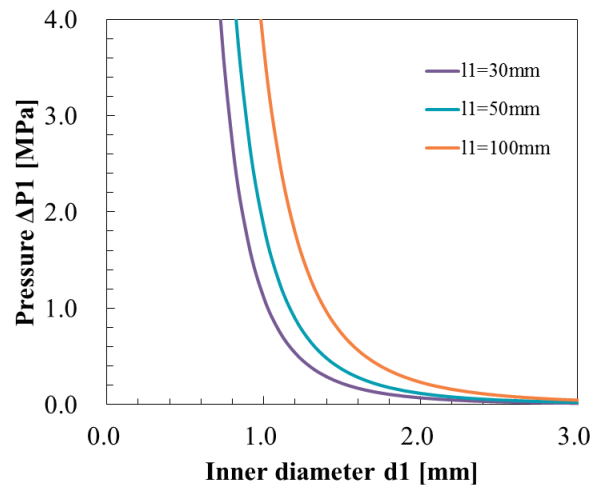
Fig. 5 推力 1N での内径 d_1 に対する ΔP_1 の依存性Fig. 6 推力 3N での内径 d_1 に対する ΔP_1 の依存性Fig. 7 推力 10N での内径 d_1 に対する ΔP_1 の依存性

Table 3 各推力における逆火防止可能な d_1 の範囲とそれに対応する ΔP_1 の範囲の推算結果 ($l_1 = 50\text{mm}$ の場合)

F	d_1	ΔP_1
N	mm	MPa
1	0.89 – 1.17	0.3 – 0.1
3	1.17 – 1.54	0.3 – 0.1
10	1.58 – 2.07	0.3 – 0.1

4 まとめ

ヒドラジンに替わる高性能な低毒性推進剤として ADN 系 EILP が研究開発されているが、イオン液体と同様に高粘性（室温で $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 程度）であることから粘性が推進剤供給系へ与える影響や微粒化特性の低下などスラストへの応用について多くの課題がある。本研究では、粘性が推進剤供給系へ与える影響を評価するため、高い圧力損失を生じるキャピラリーチューブに着目し、供給系単純計算モデルに基づいて逆火防止可能なキャピラリーチューブの設計解が存在することを定量的に評価した。逆火を防止するためにはキャピラリーチューブ内径を消炎直径未満に設定する必要がある、消炎直径の圧力依存性を把握するためストランド燃焼試験を実施した。キャピラリーチューブを模した SUS 円筒に ADN 系 EILP を充填し、ストランド燃焼試験を行うことで火炎伝播条件を把握した。この結果、キャピラリーチューブ内径を 3mm 以下に選定することで、燃焼室圧力 1MPa の定常燃焼後に推進剤タンクへの逆火を防止できることが推定された。また、キャピラリーチューブとインジェクタを合わせた圧力損失の内径依存性を理論解析し、比較的低い圧力損失を示す内径 d_1 が存在することを確認した。燃焼室内における圧力振動を考慮すると、この圧力損失は燃焼室圧力の 10-30% となることからキャピラリーチューブの内径 d_1 はおよそ $1 \sim 2\text{mm}$ であることが分かり、逆火防止可能で現実的なキャピラリーチューブの設計解が存在することを推定した。

参考文献

- 1) Bombelli, V., Simon, D., Marée, T. and Moerel, J. L., Economic Benefits of the Use of Non-Toxic Mono-propellants for Spacecraft Applications, Proc. 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2003-4783, (2003).
- 2) Larsson, A. and Wingborg, N., J. Hall (Ed.), Advances in Spacecraft Technologies, InTech, (2011), pp.139-157.
- 3) Katsumi, T., Kodama, H., Matsuo, T., Ogawa, H., Tsuboi, N. and Hori, K., Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium Nitrate Based Liquid Propellant. Combustion Mechanism and Application to Thrusters, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol.45, No.4 (2009), pp.442-453.
- 4) 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, 高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005, 2015, pp. 1-10
- 5) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H. and Tokudome, S., Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, Procedia Engineering, Vol.99, (2015), pp.332-337.

- 6) Wilkes, J. S., A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents, *Green Chem.*, Vol.4, (2002), pp.73-80.
- 7) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., et al., “Combustion Characteristics of ADN-based Ionic Liquid Propellant” , *Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan*, Vol. 14, No. ists30, pp. Pa_89-Pa_94.
- 8) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication, 1311, (1994).

アンモニウムジニトラミドを主剤としたイオン液体系ゲル推進剤

塩田 謙人^{*1,2}, 伊里 友一朗^{*1,3}, 松永 浩貴^{*4}, 羽生 宏人^{*3,5}, 三宅 淳巳^{*3}

Study on gel propellant of ionic liquid system based on ammonium dinitramide

Kento Shiota^{*1,2}, Yuichiro Izato^{*1,3}, Hiroki Matsunaga^{*4}, Hiroto Habu^{*3,5}, and Atsumi Miyake^{*3}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic-liquid propellants (EILPs) are expected to be used as replacements of hydrazine derivatives because the derivatives have high toxicity and volatility. For gel propellants (GPs), the propellants have been studied as future propulsion systems. Since GPs use liquid fuels such as hydrazine derivatives, GPs have same problem as liquid propellants. Therefore, we have focused on use the EILPs for ionic liquid gel propellants (ILGPs). Here, ADN based ILGPs were prepared and their thermal analysis of these samples were conducted to obtain a better understanding of their thermal properties.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Energetic Ionic Liquid, Gel Propellants

摘要

我々は、ヒドラジンに替わる液体推進剤として、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) に着目している。一方で、液体推進剤と固体推進薬の特長を有する推進剤として期待されるゲル推進剤においても、ヒドラジン誘導体がゲル化する液体推進剤として用いられている。そこで本研究では、ADN 系 EILPs のゲル推進剤への適用に向け、ADN 系 EILPs からなるイオン液体ゲル推進剤 (ILGPs) の調製と熱分析による熱特性の取得を行った。熱分析には示差走査熱量計 (DSC) を用い、ゲル化剤混合による熱挙動への影響を把握した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0007

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

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

^{*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 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*4} 福岡大学工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

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

1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる一液推進剤として、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。一方でゲル推進剤は、液体と固体の長所が合わさった推進薬である。ゲルは固相の骨格の中に液相を有したもので、液体推進薬と比較して金属を燃料の中に含有することができるため、エネルギー密度を高くすることが可能である。また、タンクに亀裂や穴が開いた場合、液体では漏出し爆発に至る危険性があるのに対して、ゲルプロペラントはその可能性が極めて低い⁴⁻⁵⁾。二液式推進剤の場合は、燃料と酸化剤をそれぞれゲル化する。燃料にはジェット燃料やケロシン、ヒドラジン誘導体など、酸化剤には赤煙硝酸、過酸化水素など、金属燃料としてアルミニウムやマグネシウム等が用いられる⁴⁾。ゲル化剤はセルロース誘導体、シリカなどが用いられている⁶⁻⁹⁾。ヒドラジン誘導体である非対称ジメチルヒドラジンは、アガロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロースのそれぞれのゲル化剤を 7-17% 混合しゲル化することが報告されている⁹⁾。液体推進剤の分野と同様にゲル推進剤においても、燃料として毒性の低いエタノールアミンにアガロースを混合しゲル化することが報告されている¹⁰⁾。そこで本研究では、我々が液体推進剤として研究開発を進める ADN 系 EILPs のゲル推進剤への適用に向け、ADN 系 EILPs からなるイオン液体ゲル推進剤 (ILGPs) の調製と熱分析による熱特性の取得を行った。熱分析には示差走査熱量計 (DSC) を用い、ゲル化剤混合による熱挙動への影響を把握した。

2. 実験

2.1 試料調製

液体試料として、ADN 系 EILPs で低融点組成を形成する三成分系 ADN/モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)/尿素 = 4/4/2 (質量比)²⁾(AMU442) および、二成分系 ADN/アセトアミド (AA) = 1/1 (質量比)³⁾(ADN/AA) の混合物を選定した。ADN は細谷火工製を用い、尿素、AA は和光純薬工業製を用いた。MMAN は、和光純薬工業製のメチルアミン水溶液 (40 wt%) と硝酸 (60 wt%) から合成した。ゲル化剤は、ゲル推進薬の既往研究^{4, 10)}で使用されているアガロース (agarose) およびセルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース (hpc) を用いた。ゲル化剤はすべて和光純薬工業製を使用した。ゲルの調製は、AMU442 および ADN/AA に対して外割 10 wt% を添加し、本検討では推進剤とゲル化剤の混合しやすさを把握するため、攪拌を行わない混合方法を選定した。50 °C の恒温槽で 24 時間静置した後試料を取り出し室温に戻し、試料のバイアル瓶を横に倒し流動性を観察することで試料のゲル化を確認した。

2.2 熱特性解析




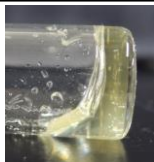

調製した試料の熱挙動の把握には、TA instrument 製 示差走査熱量計DSC Q200を用いた定速昇温試験を行った。測定条件は、試料量約1.5 mgをSUS303密閉セルに秤量し、昇温速度10 K min⁻¹、測定温度範囲を-30~400 °Cとした。

3. 結果と考察

3.1 ADN 系 ILGPs の調製

AMU442 および ADN/AA の液体に agarose, hpc の粉末試料を外割で 10 wt% 添加した際、agarose はどちらの液相にも分散したが、hpc は ADN/AA の液中には分散し、AMU442 では液上に浮き、液中に分散しなかった。すべての試料において、混合直後は粉末のゲル化剤が液中で溶けることはなかった。Table1 にゲル化剤を混合し 50 °Cの恒温槽で 24 時間静置した後、試料バイアル瓶を横に倒した際の写真を示す (AMU442_hpc は攪拌後の写真)。50 °Cの恒温槽で 24 時間貯蔵した後に室温に戻した結果、AMU442 の agarose 混合系 (AMU442_agarose), ADN/AA_agarose, ADN/AA_hpc の試料は透明となり、AMU442_hpc は透明な層と白濁相を形成した。ゲル化剤を混合する前は、Table1 の左端に示した ADN/AA のように流動性を示した試料は、ゲル化剤を加え加熱したことでバイアル瓶を横に倒しても流動性を示さなくなった。AMU442_hpc 以外のサンプルはガラス棒で攪拌したところイオン液体よりも粘性が高くなっており、ゲル化していることが分かった。しかし、AMU442_hpc は攪拌したところ白濁層は膜状となっており、Table1 に示すように透明な相は ADN 系イオン液体のような流動性を保持していた。hpc と接触した AMU442 界面のみゲル化したと考えられる。従って、今回 ADN 系 EILPs がゲル化すること明らかとなった。一方で、各 ADN 系 EILPs の構成成分に適したゲル化剤の選定や、ゲル化剤の混合方式については検討の余地があることが分かった。

Table1 Appearance of AMU mixtures and ADN/AA mixtures

ADN/AA	AMU442_agarose	AMU442_hpc	ADN/AA_agarose	ADN/AA_hpc
				

3.2 熱特性解析

Fig.1 に AMU442, ADN/AA とそれぞれのゲル化試料の DSC 曲線を示す。AMU442_hpc は薄膜を形成しゲル化した箇所からサンプルを秤量した。それぞれの ADN 系イオン液体ゲル試料において、-30 °Cから測定を行ったが、結晶化や融解などに伴う吸熱・発熱は、観測されなかった。

従って今回用いた有機物系のゲル化剤混合によって、ADN系 EILPs の構成成分の固体が析出するようなことは無いと考えられる。ゲル化試料の発熱挙動においても、ADN系 EILPs 単体と同様に 150 °C 付近から発熱が観測されたことから、ゲル化剤混合による大幅な熱安定性の低下は生じないことが示唆された。150 °C より高温側の挙動は、EILPs 単体と比較して異なるため、ゲル化剤が反応に寄与していると考えられた。

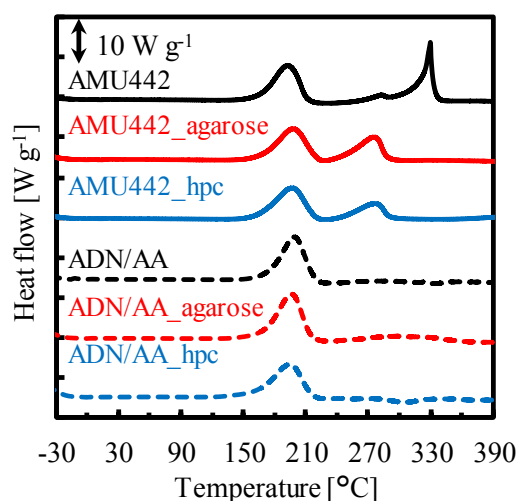


Fig.1 DSC curves of ADN, MMAN and Urea mixtures

4. まとめ

ADN系 EILPs の ILGs への適用検討のため、本研究では ADN系 EILPs にゲル化剤を混合し ILGs の試製を行った。有機物系のゲル化剤である agarose と hpc を用い、ADN系 EILPs を ILGs 化できることが明らかになった。また、ゲル化した試料の熱分析を行い、ゲル化剤による ADN系 EILPs の結晶の析出や熱安定性の大幅な低下が生じる可能性は低いと考えられた。今後は、ADN系 EILPs に適したゲル化剤の選定や ILGs の調製方法に関する知見およびゲル推進剤の重要な特性となる粘性データの取得が必要となる。

参考文献

- 1) H. Matsunaga, 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
- 2) H. Matsunaga, 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) B. Natan, S. Rahimi, The status of gel propellants in year 2000, Int. J. Energetic Materials Chem. Prop., 5, (2002), pp.172-194
- 5) S. Rahimia, D. Durbanb, S. Khosida, Wall friction effects and viscosity reduction of gel propellants in conical Extrusion, J. Non-Newtonian Fluid Mech, 165, (2010), pp.782-792
- 6) M. Padhwal, D.P. Mishra, Synthesis of Jet A1 gel fuel and its characterization for propulsion applications, Fuel Processing Technology, 106, (2013), pp.359-365
- 7) S. Feng, B. He, H. He, L. Su, Z. Hou, W. Nie X. Guo, Experimental studies the burning process of gelled unsymmetrical dimethylhydrazine droplets under oxidant convective conditions, Fuel, 111, (2013), pp.367-373
- 8) S. Rahimi, A. Peretz, On shear rheology of gel propellants, Propellants Explosives Pyrotechnics, 32, (2007), pp.165-174
- 9) T.L. Varghese, S.C. Gaindhar, D. John, J. Josekutty., Rm. Muthiah, S.S. Rao, K.N. Ninan, V.N. Krishnamurthy, Developmental studies on metallised UDMH and kerosen gels, Defense Science Journal, 45, (1995), pp.25-30
- 10) B.V.S.Jyoti, S.W. Baek, Preparation and rheological characterization of ethanolamine gel propellant, Proc. Asian Joint Conference on Propulsion and Power, AJCPP2014-0087 (2014)

蠕動運動型ラバー混合器の分散捏和効率に関する検討

岩崎 祥大^{*1}, 芦垣 恭太^{*2}, 松本 幸太郎^{*4}, 山田 泰之^{*3}, 中村 太郎^{*3}, 羽生 宏人^{*4}

Study of Convective Kneading Efficiency of Peristaltic Rubber Mixer

Akihiro IWASAKI^{*1}, Kyota ASHIGAKI^{*2}, Kotaro MATSUMOTO^{*3}, Yasuyuki YAMADA^{*4},
Taro NAKAMURA^{*4}, Hiroto HABU^{*3}

Abstract

To develop a safe and continuous composite kneading system, we have practically applied peristaltic rubber mixer (PRM). Its contractive kneading motion by a new soft actuator, air-driven artificial muscle, is so unique that the kneading has not been understood yet. In this paper, the convective kneading efficiency was discussed, pointing at the mixture extrusion by the PRM contractive motion.

概 要

安全かつ連続的なコンポジット推進薬捏和システムの実現に向け、我々は蠕動運動型ラバー混合器 (PRM) の実用化に取り組んでいる。PRM は空気圧駆動の人工筋肉という既存の混合器にはない新しいソフトアクチュエータによって収縮動作を行うため、収縮動作と捏和効率との関係は未解明である。今回は PRM セグメントの収縮動作による混合物の押し出し排除から混合器内分散捏和効率に関する考察を行った。

1. はじめに

ローンチビークル (Launch Vehicle, LV) 用固体ロケット推進系では固体ロケットモータ (Solid Rocket Motor, SRM) 内に硬化成形されたコンポジット推進薬が予め充填されており、推進薬の品質はモータ燃焼性能に直結する。加えて、LV 全体でみると重量の約 9 割が推進薬である。ペイロード打ち上げ市場の急速な拡大が目前に迫る中、十分な品質の固体推進薬を量産する技術は LV のコスト低減へ貢献度高い技術といえよう。

しかながら、実状に目を向けてみると、現在のコンポジット推進薬製造設備では量産

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0008

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 総合研究大学院大学 理工学研究科 宇宙科学専攻

(Department of Space and Astronautical Science, School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies)

^{*2} 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)

^{*3} 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)

^{*4} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系

(Division for Space Flight System, Institute of Space and Astronautical Science)

効果に限界が見えてしまっている¹⁾。過去の欧米の LV に用いられたコンポジット推進薬では単位体積当たりのコストが年間製造量増加と共に確かに 50 分の 1 以上低減したが、プラントの大型化・大小 SRM に充填する推進薬の共通化に伴って、この量産効果は頭打ちとなってしまう。需給バランスの中で頭打ちとなった量産効果を更に促進しようとも、現在のコンポジット推進薬製造プラントはバッチ式捏和器を軸としたバッチプロセスであるため、このままでは製造設備が遥かに大型化してしまうことが予想される。火薬製造プラント保安にも関わるため、プラント大型化は容易ではない。LV 用であるがゆえに求められる高い信頼性も、この場合プロセッシング変更による効率向上を阻害するように働いてしまう。製造プラントの製造効率と製造安全性を根本的に見直すことが肝要である。

このような背景の中、推進薬製造のプロセスコンセプトをバッチ式から連続式へ変え、長時間連続稼働でプラント敷地面積当たりの製造効率を向上させることは有効である。既にプリプラント開発も進んでいるが^{2,3)}、安全性と密接に関係するのが高エネルギー酸化剤粉体と液状ゴムプレポリマの連続捏和技術である。ロータ回転によって捏和搬送する既存の連続捏和装置では、高エネルギー粉体のロータ軸噛み込みや金属チャンバ接触発火事故への懸念が排除できず、効率と推進薬製造安全性の両立が難しい。そこで著者らはロータ回転に頼らない捏和を行う、新しい安全な連続捏和装置、PRM に関して研究を行っている。

PRM は二層ゴムチューブで構成され、外側は軸方向収縮人工筋肉、内側は推進薬材料との影響を考慮してニトリルブタジエンゴムとなっている。二層チューブ間のチャンバに空気圧を印加すると、PRM は人工筋肉によって軸方向に収縮しつつ、内側チューブが狭窄する（以下、この動作を PRM 収縮動作と呼ぶ）。ゴムで構成され、機械せん断に頼らず捏和を行うため、PRM は安全に推進薬捏和ができると示唆されている⁴⁾。PRM 収縮動作は生物の腸管の収縮動作を模擬するものであり、腸管内容物の攪拌搬送と同じように複数 PRM セグメントの収縮動作が連動することで、混合搬送操作を行うことができる。コンポジット推進薬も PRM で捏和できることが示されている⁵⁾。

このように PRM の有用性は示されたが、PRM は人工筋肉というソフトアクチュエータを用いた収縮動作で捏和を行う、これまでにない捏和機構を持つ。また、それがゆえに、PRM 操作パラメータも空気圧や収縮動作間隔、セグメント連動運動パターンと独特のものである。プラント構築を見据えると、操作パラメータの最適解探索のためには捏和機構が内部混合物に与える動きを理解することが重要となる。そもそも、捏和機構は一般的に、混合器内全体の大きな入れかわり（分配捏和）・個々の粒子入れかわりによる均一化（分散捏和）・結合力を持つ凝集体のせん断解砕（せん断捏和）の 3 要素に分類され、これらのうち 3 つないしは 2 つが並行して作用している。そこで、PRM 単一セグメントの収縮動作 1 回が内部混合物に与える作用（具体的には内部チューブ狭窄による圧縮および押し出し排除）に関して、要素ごとに検討を進めている。今回は主に PRM セグメント収縮動作による内部混合物の押し出し排除量の圧力依存性から、PRM の分配捏和要素とその効率に関して考察を行った。

2. 実験

2.1 模擬未硬化推進薬

実験に用いる模擬未硬化推進薬を複数の組成で作製した。材料には、末端水酸基ポリブタジエン (以下, HTPB; P-41, JSR), アルミニウム粉末 (以下, Al; TFH-A05P, 東洋アルミニウム), 塩化カリウム (以下, KCl; 精製塩化カリウム, ダイヤソルト) を用いた。KCl に関しては, 篩を用いて粒径 $\phi 425 \sim 300 \mu\text{m}$ のものを分粒して用いた。コンボジット推進薬で用いる過塩素酸アンモニウム粒子を KCl に置き換えた形である。

材料をそれぞれ 15 分真空脱気処理した後, HTPB と Al 粉末をプラネタリミキサで 10 分真空予捏和した。その後得られた予捏和スラリに KCl を投入してプラネタリミキサで 30 分真空捏和して模擬推進薬を作製した。プラネタリミキサのバッチ内は 65°C の温水で加温した。プラネタリミキサの攪拌ブレードは公転速度 7.8 rpm, 自転速度 15.0 rpm とした。

作製した模擬推進薬の組成は次の表 1 の通りである。

表 1 模擬推進薬の組成比

サンプル名	SP-1	SP-2	SP-3
HTPB	4	12	20
Al	6	18	30
KCl	90	70	50

※単位は wt%

2.2 模擬未硬化推進薬の X 線 CT スキャン / 流動性・塑性評価実験

気液固充填構造における各成分の連続性は混合物の流動性/塑性など物理特性に影響を及ぼすため, 湿式粉体の捏和では重要となってくる。推進薬捏和 (HTPB/Al 予捏和スラリと酸化剤粒子の捏和) の場合, 予捏和スラリと酸化剤粒子, 空隙の連続性を考えればよい。

模擬推進薬それぞれの内部を X 線 CT スキャンで可視化した。X 線 CT スキャンには TOSCANER 32300 μ FPD (TOSHIBA) を用いた。スキャン条件は, 管電圧 130 V, 管電流 300 μA , スライス厚 0.099 mm, ピクセル数は 1024 x 1024 pixel とした。この場合, 得られた CT 画像の画素サイズは $44.37 \mu\text{m}$ であった。輝度値のダイナミックレンジは 16 bit とした。

また, 充填構造と混合物流動性・塑性の相関で未硬化推進薬を対象としたものはこれまで報告されていない。そこで模擬推進薬各サンプルに対して流動性・塑性を判断する実験を行った。各サンプル 50 g をガラス板の上に 15 分静置し, 形状変化を調べた。また流動性があると判断できたものに関しては, 室温下, 振動式粘度計を用いて粘度の測定を行った。

2.3 PRM セグメント収縮動作実験

PRM セグメントを図 1 のように垂直に置き, 下端をフランジで閉塞, 上端をセグメントと内径を合わせたアクリルチューブを接続した。この PRM セグメントの中に 2.1 節で作製した模擬未硬化推進薬および乾式 KCl 粉体, HTPB 単体 (室温下 $4.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 振動式粘度計で

測定) をそれぞれ摺り切り投入し, PRM セグメントを収縮させた. 収縮させた際に押し出された PRM の内容物量および PRM の軸方向収縮長さを測定した. また, セグメント収縮の様子, 収縮によってセグメント内で圧縮された内容物の観察も行った. PRM 収縮の際の印加空気圧力は 10 – 80 kPa で変化させた.



図1 セグメント
収縮実験装置

3. 結果と考察

3.1 模擬未硬化推進薬の充填構造とその流動特性

撮像した X 線 CT スキャン画像の例として SP-2 のものを図 2 に示す. CT スキャン画像中で KCl 粒子, 予捏和スラリ, 空隙はそれぞれ別の輝度領域を持つ. これらと輝度値の関係は過去の報告書⁶⁾を参照されたい. CT 画像からそれぞれの成分の連続性をまとめると表 2 の通りである. また, 表 2 には形状変化や手触りから判断した流動性・塑性の有無も示している.

表 2 サンプルの流動性変化			
サンプル	SP-1	SP-2	SP-3
成分の連続構造			
KCl 粒子	無	無	無
HTPB/Al スラリ	無	有	有
空気	有	有	無
流動性	無	無	有 (85.3 Pa・s)
塑性	無	有	有

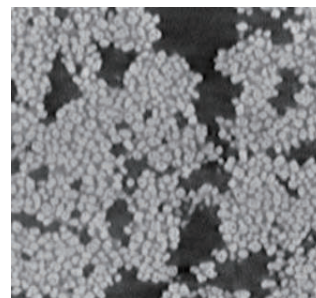


図2 X線CTスキャン画像 (SP-2)

SP-1 の連続構造は一般的にペンデュラ域とよばれ, 流動性も塑性も持たないとされる. また, 状態は粒状であった. SP-2 はファニキュラ域と呼ばれ, 塑性を持つとされる. また状態はペースト状であった. SP-3 はスラリ域と呼ばれ, 流動性と塑性を持つとされる. 実際に観察された物理特性と比較して, 一般的な分類⁷⁾と対応していることが確認された. 流動性・塑性の有無の判別は適切であると考えられる.

3.2 PRM 収縮動作による内容物の押し出しと圧縮

図 3 に今回の実験で用いた PRM の収縮動作に伴う PRM の軸方向長さ収縮率の圧力依存性を示す. 50 kPa において, 収縮率変化は小さくなっている. この圧力は内部チューブが完全に閉塞する圧力である. 内部チューブが完全に閉塞すると, 軸方向を繊維強化された人工筋肉は半径方向への伸張性が制限されるため, 圧縮空気印加チャンバの拡張も制限され, PRM の軸収縮率も小さくなると考えられる.

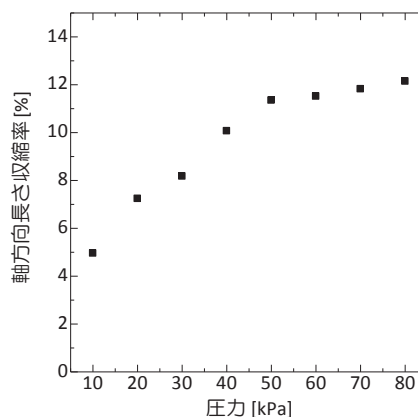


図3 軸方向長さ収縮の圧力依存性

図4はPRM収縮動作によって押し出し排除された内容物の排除率(排除された重量/PRMに投入した重量)である。特徴的であるのはSP-1, 2, KCl粒子である。流動性のあるサンプル(SP-3およびHTPB単体)と比較して50 kPaにおいて明確に排除率変化に違いが生じている。50 kPaまでは排除率が上昇し、50 kPa以降はほぼ変化がない。そのため、PRMの収縮動作および内容物の流動性と深く関係があると考えられる。

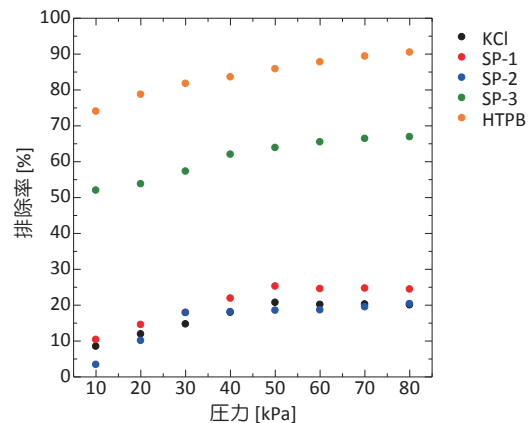


図4 内容物排除率の圧力依存性

チューブ狭窄に従い内部混合物は排除・圧縮されるが、内部混合物の流動性がない場合、特にチューブ狭窄部からPRM下端閉塞部にかけては上端開放部に向けて流動することができない。結果、内容物の排除はPRMの軸方向収縮による押し出しおよびチューブ狭窄部からPRM上端開放部に向けての排除が主となるため、50 kPa以上の圧力であっても約20%の排除率であり、軸方向収縮に依存した傾向を示していると考えられる。一方、SP-3やHTPBはその流動性によって大きな排除率となっているのであろう。

60 kPaの印加圧力で粒状のSP-1に対してPRM収縮動作を行ったところ、図5のような圧縮物が確認された。図5の圧縮物の上部は内側チューブの狭窄部に当たり、圧縮物下部はPRM下端閉塞部に当たる。上端開放側は粒子間凝集力が小さく崩れた。また20 kPaの印加圧力では同サンプルの場合、圧縮が十分ではなく凝集力が小さいため、図5のような構造は確認できなかった。



図5 SP-1 圧縮の様子

3.3 PRMの捏和効率

コンボジット推進薬の捏和を想定した場合、過去の研究においても捏和初期には混合物の多くに流動性がないことが明らかとなっている。今回の結果から、PRMの分配混合効率、すなわち収縮動作によって混合物を排除し隣のセグメントに搬送する効率をあげるためには、内部チューブが完全に閉塞する圧力が必要であると考えられる。PRMの良好な捏和効率には内部チューブの完全閉塞が重要であるとする山田らの考察⁴⁾とも合致しており、今回の結果は、それを支持する理由付けの一つとなると考えられる。さらに今後、圧縮によるPRMの分配混合要素に関して検証を行うことで、捏和効率と空気印加圧力に関する定量的な相関が得られると期待している。

4. SRM 製造実験の準備に関して

模擬推進薬を用いた PRM 捏和機構の研究と並行して、実際にメーカー協力の元、PRM を用いた SRM の製造実験を計画している。本年度 10 月末現在で、PRM 捏和装置を工室にインストールし、完成検査および予備実験へと進んでいる。SRM は推進薬約 5 kg 程度を想定しており、製造した SRM は地上燃焼試験を行う予定である。

謝辞

コンボジット推進薬の X 線 CT 撮像において、JAXA 航空技術部門構造・複合材技術研究ユニット 杉本直様に装置操作のご指導を賜りました。この場を借りて御礼申し上げます。

引用

- 1) Dietrich E. Koelle, *Handbook of cost engineering for space transportation systems with TRANSCOST 7.0*, Trans Cost Systems, 2000
- 2) C. A. Cervenka, *AIAA paper*, 1993, 93-2056
- 3) 例えば, D. Scoccimarro et al., *the proceedings of the 63rd International Astronautical Congress*, 2012, IAC-12.C4.9.4 など
- 4) 山田 泰之ら, *日本機械学会論文集*, 83 (2017), p.16-00576
- 5) A. Iwasaki et al., *the proceedings of the 67th International Astronautical Congress*, 2016, IAC-16.C4.2.7
- 6) 細見 直正ら, *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 28 年度研究成果報告*, 2017, JAXA-RR-16-006, pp. 63-68
- 7) N. Mitarai et al., *Advances in Physics*, 55 (2006), pp. 1-50

固体推進薬の捏和へ向けた 蠕動運動型混合搬送機 Mark. IIIの開発と性能評価

芦垣 恭太^{*1}, 山田 泰之^{*2}, 岩崎 祥大^{*3}, 松本 幸太郎^{*4}, 羽生 宏人^{*4}, 中村 太郎^{*2}

Development and performance evaluation of peristaltic mixing transporter Mark. III for continuous kneading of solid propellant

Kyota ASHIGAKI^{*1}, Yasuyuki YAMADA^{*2}, Akihiro IWASAKI^{*3}, Kotaro MATSUMOTO^{*4},
Hiroto HABU^{*4} and Taro NAKAMURA^{*2}

Abstract

We have studied the continuous mixing of propellant slurry with peristaltic mixing transporter to reduce the cost of a solid rocket motor. In the previous study, we confirmed that the propellant slurry mixed with peristaltic mixing transporter had the same performance as a planetary mixer in combustion experiment. The next target is the production efficiency, safety, and quality for actual rocket motor manufacturing. In this paper, as a first step of the target, we report that we developed a new peristaltic mixing transporter with improved motional speed, heating performance and material input. And we confirmed its performance improvement from mixing of simulated propellant slurry.

概 要

我々は固体ロケットモータの低コスト化に向け蠕動運動型混合搬送機による推進薬スラリの連続捏和に取り組んできた。これまでに本装置を用いて捏和した推進薬スラリーが従来のプラネタリミキサで捏和した推進薬と同等の性能であることを燃焼実験にて確認した。次の目標は実際のロケットモータ製造に向けた生産効率, 安全性, 品質である。本論文ではその第一段階として動作速度, 加温性能の向上, 材料投入方法の改善した新型蠕動運動型混合搬送機を開発し模擬推進薬スラリの捏和からその性能向上を確認した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0009

^{*} 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*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} 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)

^{*3} 総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻
(Department of Space and Astronautical Science, School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies)

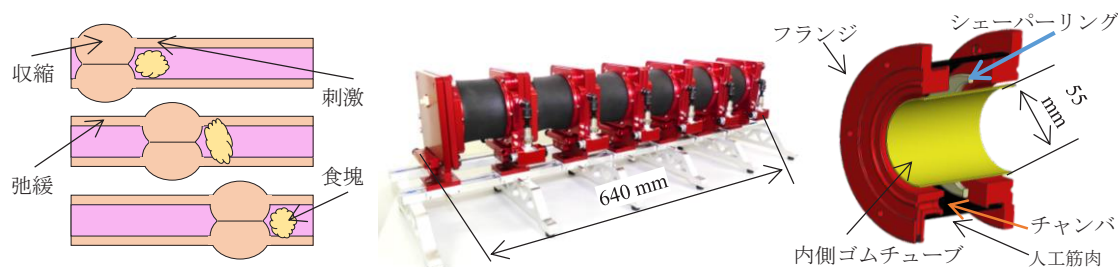
^{*4} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight System, Institute of Space and Astronautical Science)

1. 緒言

近年、社会インフラ等の宇宙利用に向けたロケットの低コスト、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比較的小型かつ安価で取り扱いが容易である¹⁾²⁾。しかし、その製造手法はプラネタリミキサと人の手によるバッチプロセスであるため設備・運用コストが生じている。これは推進薬原材料の高粘性かつ発火性を有する特徴により連続的なプロセスでの製造手法の実現が困難であったためである。プラネタリミキサによる高せん断力を生じる捏和方法は材料の発火の危険性から自動化、大量生産が難しい。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、空気圧人工筋肉を用いて蠕動運動を模擬可能な蠕動運動型混合搬送機を開発した。これにより高粘性流体の搬送や粉体の搬送に成功している³⁾。さらに、実際の推進薬を捏和しその燃焼性能より製品レベルの捏和性能を確認した⁴⁾⁵⁾。本装置を用いて実用可能なロケットモータの製造を実現するためには生産効率、安全性、品質の向上が必要である。そこで、第一段階としてkg級の連続捏和の実現とその推進薬の推力測定による捏和評価を目指す。しかし、現装置の単位時間毎の捏和量は少なくkg級のロケットモータ製造のために効率化が必要である。本論文では装置の性能向上、具体的には、動作速度、加温性能の向上、材料投入方法の改善するために効果的な排気を目的とした急速排気弁、ユニット間に配置可能な加温ディスク、捏和開始時の均一投入を促す材料投入装置を導入しこれまでの性能を上回る結果を示した。また、捏和動作の効率化を目標とした本装置による捏和時間計測実験を行い本装置の有用性を示す。

2. 蠕動運動型混合搬送機

図1(a)に腸の蠕動運動を示す。腸管は食塊の接触により、環状筋が収縮し食塊を押出す。腸管はこの動作を繰り返すことで食塊を搬送する⁶⁾⁷⁾。(b)に6ユニットの蠕動運動型混合搬送機 Mark.IIIを、(c)に単体ユニットの断面図を示す。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くメンテナンス性が高い。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して様々な物体の混合や搬送を行える。



(a) 腸の蠕動運動 (b) 蠕動運動型混合搬送機 Mark.III(6 ユニット) (c) 装置断面

図1 蠕動運動と蠕動運動型混合搬送装置

3. 蠕動運動型混合搬送機による生産性の向上

蠕動運動型混合搬送機の単位時間あたりの捏和回数を増加させるため動作周期の短縮を目指す。動作周期は空気の給排気時間により決まり主に排気時間に時間を要する。そこで、

図 2 (a)のように急速排気弁による効果的な排気を実施した。旧型の蠕動運動型混合搬送機である Mark. I に比べ新型の Mark.III が使用圧力 60 kPa にて排気時間の 55.2 %削減に成功した(図 2(b))。これにより単位時間あたりの捏和回数を約 2.2 倍にすることが可能となった。

図 3 (a)に水での加温ディスクを用いた加温実験環境(b)に結果を(c)に模擬固体推進薬捏和時管内のサーモグラフィーを示す。60 分経過後, Mark. I では管内温度が約 31 °C であった。一方, 加温ディスクを用いた Mark.III では 60 分経過後の水温が約 46 °C に上昇した。また Mark.III は模擬固体推進薬の加温にも成功し本装置の有用性を示した。

続いて投入手法の検討を行った。投入手法のパターンを図 4 (a), (b)に示す。Mark.III にて材料投入装置を導入し(a)のようにユニット間に投入が可能である。従来の投入手法は(b)に示す。各投入手法による性能変化を(c)に示す。なお, 本評価はガラスビーズとポリアクリル酸ナトリウムを計 800 g 用いて 60 分捏和を行った。(c)のように垂直投入における標準偏差が 2 程度になるのは 180 分のため, 材料投入装置により約 66 % の捏和時間が削減されることが分かった。投入装置の使用による効率的な捏和を確認した。

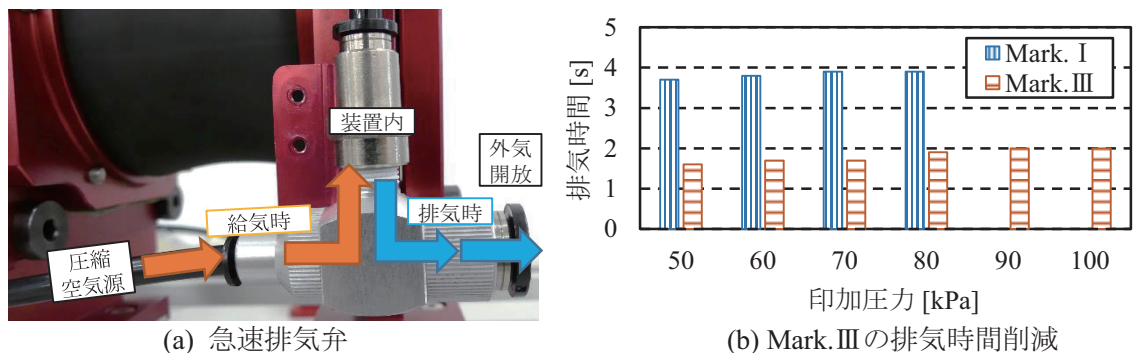


図 2 Mark.III の排気時間の改善

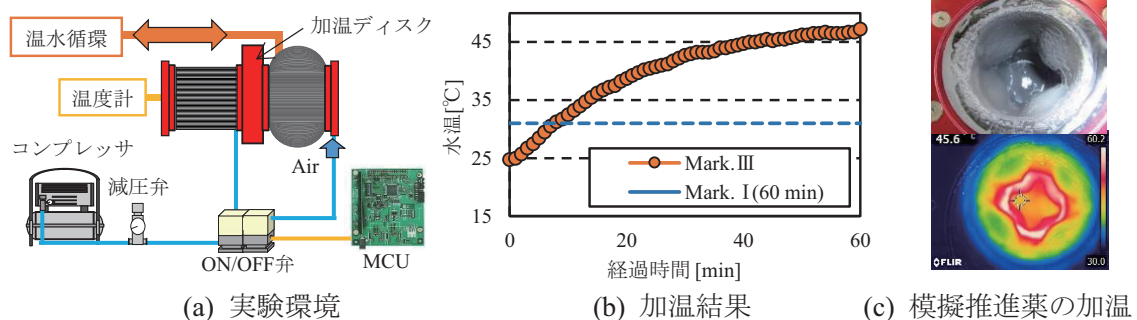


図 3 Mark.III の加温性能

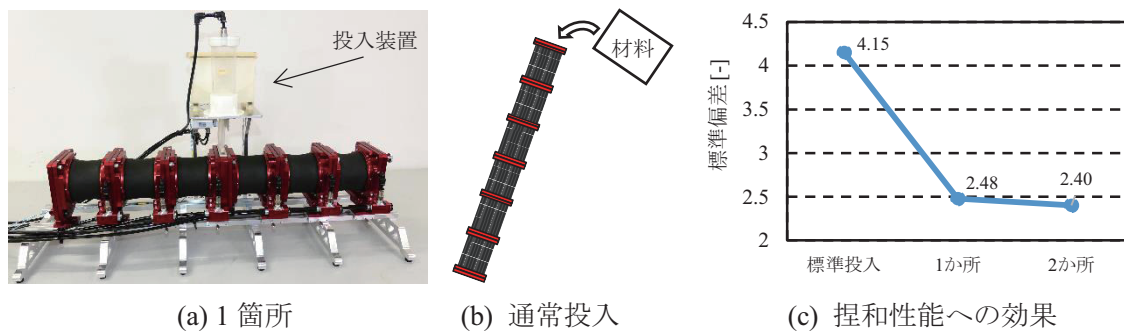


図 4 Mark.III の材料投入装置の性能確認

4. 固体推進薬の捏和による性能確認

捏和効率の向上を確認するため Mark.III による捏和実験を行う。図 5 (a)に実験環境を示す。捏和手法は 2 ユニットによる往復運動を用いる。動作周期は前章の改善から Mark. I の半分である 3 s を用い、加温装置は加温ディスクを使用する。捏和材料は AP 粉末の模擬材として粒径 400 μm の同密度の塩化カリウム粉末、50 μm のガラスビーズと実際の固体推進薬に使われる末端水酸基ポリブタジエン、アルミニウム粉末、アジピン酸ジオクチルを用いる。捏和確認は目視により行う。使用圧力は 60 kPa とする。図 5 (b)より本装置により捏和時間を 66 %削減することに成功した。一方、評価は目視による定性的評価のため今後は燃焼試験などによる定量的評価を行う必要がある。

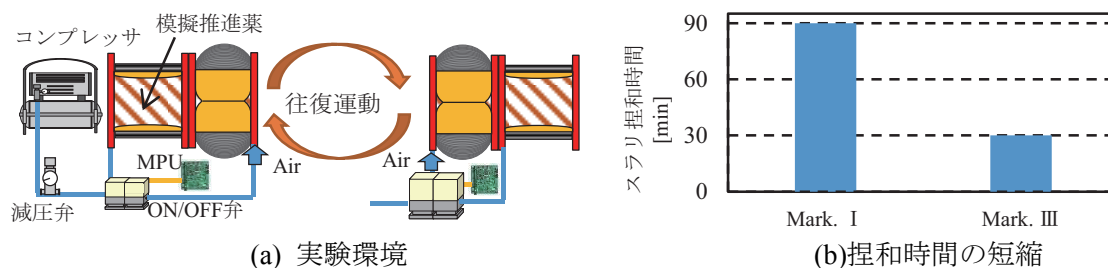


図 5 Mark.III による模擬推進薬の捏和実験

5. 結言

本研究では蠕動運動型混合搬送機によるロケットモータ製造に向けた捏和効率の改善のため排気、加温、材料投入性能の向上を行った。以下に得られた結果を示す。

- ・ 急速排気システムを改善して動作時間を 50 % 向上した。
- ・ 加温装置を実装し模擬固体推進薬を 45.6 $^{\circ}\text{C}$ まで加温可能とした。
- ・ 材料投入装置による分散投入で捏和時間を 66 % 削減することを確認した。
- ・ 本装置を用いた捏和実験を行い、捏和時間を 30 分とすることに成功した。

引用

- 1) Sutton, G. P (1995), Rocket Propulsion Elements, Sankaido
- 2) Suzuki, K., Rocket engine, Morikita, 2004
- 3) Hirayama, Y., Suzuki, K., and Nakamura, T., Development of a peristaltic pump based on bowel peristalsis verification of the basic characteristic considered change of motion patterns, Proceedings of IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics, Europa Congress Centre, Budapest, 2011, pp.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) 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”, 31st International Symposium on Space Technology and Science, Ehime Prefectural Cultural Hall, Ehime, 2017
- 6) R. Harada, S. Uchida, A. Suzuki, and Y. Sato, “Structure and function of human body,” 2nd ed. vol. 5, A. Sato and Y. Saeki, Ed. Tokyo: Ishiyaku Publishers, 2008, ch. 6.
- 7) Miyoshi, S., Ito, S. : Digestive tract contraction exercise detailed exposition, Gastrointestinal motility modifiers - basic and clinical -, Medicine and Drug Journal (1985), pp.193-212

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

寺嶋 寛成^{*1}, 細見 直正^{*2}, 岩崎 祥大^{*3}, 松本 幸太郎^{*4}, 羽生 宏人^{*4}, 山口 聡一郎^{*1}

Visualization of packing structure in kneading process of composite propellant by using X-ray CT

Kansei Terashima^{*1}, Naomasa Hosomi^{*2}, Akihiro Iwasaki^{*3}, Kotaro Matsumoto^{*4}, Hiroto Habu^{*4}
and Soichiro Yamaguchi^{*1}

Abstract

In order to put a peristaltic artificial mixer to practical use, it is necessary to understand the kneading mechanism at the same time as developing the device. However, the kneading mechanism by peristaltic motion has not been understood through various fields. In this study, the thickness of pre-blended slurry (mixture of terminal hydroxyl group polybutadiene, aluminum powder and small particle size ammonium perchlorate particles) wrapped around the oxidizer particles of the propellant in detail is visualized using X-ray CT scanning. When the thickness of the dispersion medium exceeds a threshold value in the range of 20 to 40 μm , the dispersion medium penetrates into the propellant.

Keywords: X-ray CT, composite propellant, packing structure, wettability

概要

蠕動運動型混合器を実用化するには、装置開発と並行して捏和メカニズムの詳細な解明が不可欠である。しかし、蠕動運動による捏和メカニズムは様々な分野を通して解明されていない。本研究では、X線CT撮像を用いて詳細に推進薬の酸化剤粒子に纏う予捏和スラリー（末端水酸基ポリブタジエン、アルミニウム粉末、小粒径の過塩素酸アンモニウム粒子の混合物）の厚さを可視化した。分散媒の厚さが20～40 μm の間にある閾値を超えると、推進薬内部に分散媒が浸透する。

1. 緒言

固体推進薬の連続捏和技術は、大量生産・製造性向上を目的としており、将来獲得すべき技術の一つとして挙げられている¹⁾。既存のニーダを用いたブリプラント開発が進む中²⁾、推進薬製造の安全性を抜

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0010

^{*} 平成29年11月27日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 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)

^{*2} 関西大学大学院 理工学研究科 システム理工専攻

(Engineering Science Major, Graduate School of Science and Engineering, Kansai University)

^{*3} 総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻

(Department of Space and Astronautical Science, School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies)

^{*4} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系

(Division for Space Flight Systems, Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

本的に改善するという新たな切り口で、蠕動運動型混合器を用いた連続製造システムの検討が進んでいる。既存のロータ回転による捏和では製造効率と推進薬製造の安全性はトレードオフの関係であったが、蠕動運動型混合器ではソフトアクチュエータとゴム伸縮(収縮動作)による捏和によってこれらの問題を解決できる³⁾。一方で、この全く新しい捏和機構を持つ蠕動運動型混合器を実用化するには装置開発と並行して、捏和による推進薬組成の分散過程を評価する技術と捏和メカニズムの詳細な解明が不可欠である。

捏和過程における推進薬中の成分分散を評価する手法として、我々は X 線 CT 撮像による推進薬内部の非破壊測定に着目して研究を行ってきた⁴⁾。X 線 CT 画像中の輝度値は構成材料の化学種や密度に依存するため、推進薬捏和における推進薬成分の分散を輝度値の分散と置き換えて評価できる。CT 撮像実験では、推進薬捏和において推進薬成分の分散が CT 画像から確認でき、また輝度値の分散も理論値とほぼ一致することが確認された。しかし、蠕動運動型混合器というアクチュエータや機構すら既存と異なった混合器の捏和メカニズム理解には、輝度値分散と組成分散の定性的な一致では不十分である。

蠕動運動型混合器の収縮動作によるコンポジット推進薬捏和の中でも、混合物が流動性を得るための酸化剤の粒子隙間へバインダ浸透は粉体に関する研究開発の分野でも解明されていない。消化管収縮動作およびその生体模擬動作による混合操作はロボティクス・医科工学に目を向けても対象は流動体に限られていたためである^{5) 6)}。粉体を対象としたものは Yoshioka ら⁷⁾の蠕動運動に乾式粉体の搬送のみであり、ポリマーバインダの湿式粉体が対象ともなれば、その捏和メカニズムの理解には、X 線 CT 撮像を用いて詳細に充填構造遷移を追っていく必要がある。X 線 CT 撮像技術を用いれば、推進薬中の酸化剤粒子のバインダ濡れ状態やバインダの厚さまで可視化し、定量評価することが期待できる。

2. 模擬推進薬充填構造に関するバインダ比率と物理特性の相関

2.1 模擬推進薬の作製

プラネタリミキサで模擬コンポジット推進薬を捏和した。模擬コンポジット推進薬の材料には、塩化カリウム (KCl) 粒子 (精製塩化カリウム, ダイヤソルト製), 粒径 5 μm アルミニウム (Al) 粉末 (TFH-A05P, 東洋アルミニウム製), 末端水酸基ポリブタジエン (HTPB, P-41, JSR 製)を用いた。KCl 粒子に関しては篩を用いて粒径 425 – 300 μm のものを分粒して用いた。まず、材料をすべて真空脱気処理し、HTPB と Al 粉末を 10 分真空予捏和した。得られた予捏和スラリと KCl 粒子を 30 分真空捏和した。プラネタリミキサのバッチ内は 65° C の温水で加温した。プラネタリミキサの攪拌ブレードは公転速度 7.8 rpm, 自転速度 15.0 rpm とした。予捏和スラリ : KCl の重量組成比が 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 の 3 組成を作製し、予捏和スラリにおける HTPB : Al 粉末の重量組成比は 2 : 3 の実用推進薬と同等比率で統一した。それぞれの模擬推進薬に関して流動性や塑性を調べた。

2.2 予捏和スラリの割合に依存した物理特性

各組成比に対して光沢、流動性、塑性の有無をまとめた表を Table.1 に示す。予捏和スラリ割合が高ければ液体の性質により光沢や塑性が生じ、予捏和スラリ割合が 30%程度では流動性は出なかった。

Table.1 予捏和スラリ組成比と推進薬の物理特性

予捏和スラリ : KCl	10:90	20:80	30:70
光沢	無し	無し	有り
流動性	無し	無し	無し
塑性	無し	無し	有り

2.3 X線CTを用いた充填構造の可視化

模擬推進薬はスライドガラス上にエポキシ接着剤を用いて固定した (Fig.1). これらのサンプルを TOSCANER 32300 μ FPD (TOSHIBA) を用いて X 線 CT 画像を撮像した. 撮像条件は Table.2 の通りである.

Table.2 TOSCANER 32300 μ FPD 撮像条件

管電圧	130	kV
管電流	300	μ A
画素数	1024 x 1024	pixel
画素サイズ	44.4	μ m
ダイナミックレンジ	16	bit

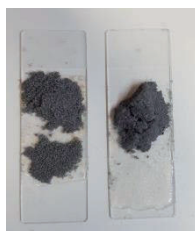


Fig.1 実験試料

撮像した CT 画像を Fig.2 に示す. CT 画像における明るく多角形に映る粒子は KCl 粒子, KCl 粒子周囲にある暗い領域が予捏和スラリ, 最も暗い領域が空気である. 予捏和スラリの割合が 10%の試料は粒子同士が粘結するほどの予捏和スラリが無い. また推進薬内外で空気成分が連続している. 20%の試料では粒子同士が粘結している部分もあるが, そうでない部分もあり, 空気成分が推進薬内外で連続している. 30%の試料では粒子同士が粘結し推進薬内外で空気成分が不連続である. このように予捏和スラリの割合が高くなると粒子同士が粘結するほど予捏和スラリが粒子に纏う.

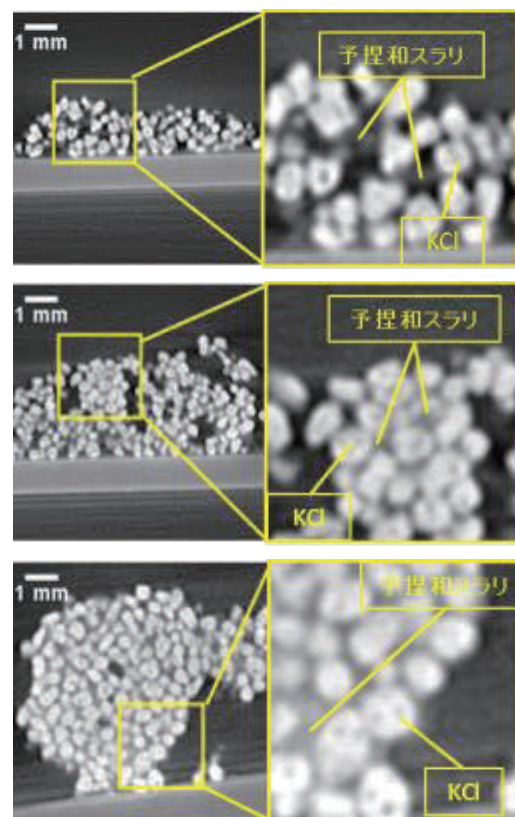


Fig.2 予捏和スラリ割合の異なる推進薬の CT 画像

(上)10%, (中央)20%, (下)30%

3. 蠕動運動型混合器による捏和

3.1 実験試料の作成方法

混合器に中央大学中村研究室が製作した蠕動運動型混合器 Mk. II を用いて, コンポジット推進薬を捏和した. 混合器のサーキュレータから温水 (サーキュレータ設定温度 80 $^{\circ}$ C) を供給することで温度調整を行い, 駆動用圧縮空気はコンプレッサから供給, 圧力調整弁を用いて 50 kPa に変圧し印加することで混合器を稼働させた. 混合器の駆動周期は 6 秒である.

捏和する推進薬材料には AP 粒子 (粒径 400, 200, 50 μ m), Al 粉末 (粒径 5 μ m), HTPB, アジピン酸ジオクチル(DOA), イソホロジイソシアネート(IPDI) を用いた. 組成は AP: Al: HTPB: DOA: IPDI = 68: 18: 12: 1: 1 である.

3.2 撮像試料の特徴と撮像条件

予捏和スラリ量の異なる試料を X 線 CT 撮像するために, 推進薬を 30 分捏和した推進薬から特徴的なサンプルを採取した. Fig.3 に採取したサンプルを示す. Fig.3(左)のサンプルは塑性, 流動性, 光沢といった物理特性を持たない. このサンプルは, Table.1 から HTPB(予捏和スラリ)量の少ないサンプルだと考えられる. 一方で, Fig.3(右)のサンプルにはこれらの物理特性

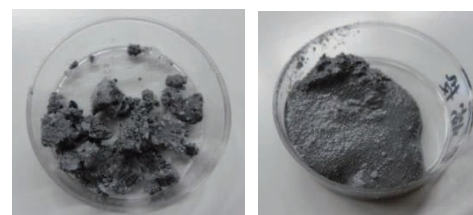


Fig.3 (左) 流動性/光沢が無い試料, (右) 流動性/光沢の有る試料

を持ち予捏和スラリ量の多いサンプルと考えられる。これらのサンプルにラウリン酸ジブチルスズ (DBTDL) を少量添加，急速硬化したものを一辺 4 mm 程度の立方体に加工し，X 線 CT 撮像試料を作製した。撮像条件を Table.3 に示す。撮像実験に用いた X 線 CT 装置は，高い分解能を持つ X 線顕微鏡 nano3DX (株式会社リガク) である。高分解能な X 線 CT 装置を用いることで，推進薬中の詳細な充填構造が可視化・分析ができる。

3.3 予捏和スラリ量の異なる推進薬 CT 画像と粒子間隙の予捏和スラリ厚さの計測

Fig.4, Fig.5 に予捏和スラリ量の異なる推進薬の気泡を映した CT 画像を示す。Fig.4 は予捏和スラリ量が多い試料である。この CT 画像は ImageJ を用いて粒子を強調するような画像処理を行った。Fig.4 において中央に映る黒い球形の部分は気泡である。球形であることは液状である予捏和スラリに対して空気と接触している表面積を小さくしようとする表面張力が働くためである。気泡の形状が球形であることでこの領域は予捏和スラリが浸透し，十分に流動性が有ると判断した。Fig.5 はバインダ量の少ない試料である。Fig.5 中の気泡の形状は多角形である。これは粒子に予捏和スラリが纏っておらず，気泡の形状が粒子の形状の影響を受けている。ポイドが多角形であることでこの領域は Fig.4 の領域に比べ予捏和スラリの浸透量が少ないと推測できる。

“AP 粒子が纏っている予捏和スラリの厚さ” (以下，予捏和スラリ厚さ) を濡れ状態の指標として定量的に測定する。三次元的に予捏和スラリ厚さを測るために三次元画像解析ソフト Vaa3D を用いた。Fig.6 は Vaa3D を用いた三次元画像である。Fig.6 中の白色のプロット間の距離で表されるような最近接粒子間の長さに関して，その半分を一つの粒子が纏う予捏和スラリの厚さとして算出した。なお白色プロットの位置は三次元画像の視点を変えて決めたため，算出された厚さは正確な値ではなく大まかな値である。Fig.4, Fig.5 を含む CT 画像に対して三次元的に粒子間の予捏和スラリの厚さを測定した大まかな数値を Table.4 に示す。

Table.4 光沢の有無と予捏和スラリの厚さ

光沢	有り	無し
粒子間の予捏和スラリの厚さ	40	20

光沢があり予捏和スラリ量の多いと推測される試料では各粒子は 40 μm 程度の厚さの予捏和スラリを纏っていた。それに比べ光沢のない試料では 20 μm 程度であり，各粒子に纏う予捏和スラリの厚さが薄いことがわかった。粒子が予捏和スラリを纏うことで推進薬に光沢が生じるような厚さの閾値があるはず

Table.3 nano3DX 撮像条件

管電圧	40	kV
管電流	30	mA
X 線エネルギー	8	keV
画素数	3.300 x 2500	pixel
画素サイズ	4.32	μm
ダイナミックレンジ	16	bit

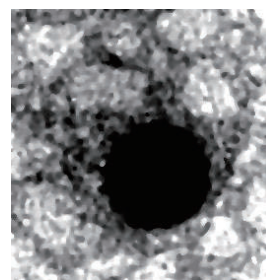


Fig.4 流動性をもつ試料の CT 画像

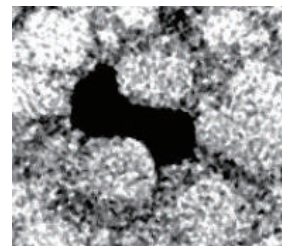


Fig.5 流動性を持たない試料の CT 画像

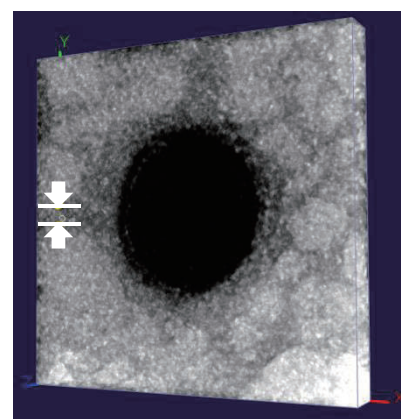


Fig.6 Vaa3D を用いた三次元画像

である。その閾値は20～40 μm の間にあると考えている。

4. まとめ

AP/HTPB系コンボジット推進薬において予捏和スラリの割合によって推進薬の物理特性が異なる。捏和途中の推進薬において流動性が異なる試料の分析を行った。CT画像を三次元的に解析することで粒子間にある予捏和スラリの厚さを測ることができた。気泡の形状が球形になるようなAP粒子(粒径400, 200 μm)に纏う予捏和スラリー(HTPB, Al粉末, 小粒径AP粒子)の厚さにおける閾値は20～40 μm の間にある。この値は粒子間の距離に置き換えると40～80 μm となる。この範囲は予捏和スラリー中で最も小さい粒径のAP粒子(粒径50 μm)の粒径を含む範囲である。粒子間距離が短いと大径AP粒子間を小径AP粒子が塞ぐ。そのためこの範囲は予捏和スラリーがAP粒子間を浸透できるかどうかを示す値であると考えている。

<謝辞>

X線顕微鏡 nano3DXの使用でお世話になりました関西大学 化学生命工学部 電気化学研究室の山縣雅紀准教授、および、山本博文研究員に感謝申し上げます。また、高分解能マイクロCT TOACANER-32300 μhd を使用した実験でご協力くださいましたJAXA航空技術部門構造/複合材技術研究ユニット杉本直様に感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) J. Guery, I. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury, E. Robert, J. Napier, R. Wardle, C. Perut, M. Calabro, R. Glick, H. Habu, N. Sekino, G. Vigier and B. Andera; “Solid propulsion for space applications: An updated roadmap”, Acta Astronautica, 66, 2010, pp.201-209
- 2) D. Soccimarro, P. Parugini and M. Fabrizi; “FUTURE LANCH – NEW TECHNOLOGIES FOR SOLID PROPULSION”, Proceedings of the 63rd International Astronautical Congress, IAC-12.C4.9.4 (October, 2012)
- 3) A. Iwasaki, S. Yoshihama, K. Otake, N. Hosomi, N. Uegaki, K. Matsumoto, Y. Yamada, S. Yamaguchi, T. Nakamura and H. Habu; “PERFORMANCE EVALUATION OF COMPOSITE PROPELLANT SLURRY MIXING BY PERISTALTIC CONTINUOUS MIXER”, Proceedings of the 67th International Astronautical Congress, IAC-16.C4.2.7 (September, 2016)
- 4) N. Hosomi, K. Otake, N. Uegaki, A. Iwasaki, K. Matsumoto, H. Habu and S. Yamaguchi; “Analyzing Dispersion of Particles and Void in AP/HTPB Composite Propellant by X-ray Computed Tomography”, Proceedings of the 31st International Symposium on Space Technology and Science, a-29 (June, 2017)
- 5) 梅谷陽二, 伊能教夫; 「蠕動運動の生物工学研究—腸管運動と内容物の関係—」, 20, 1984, pp.548-553
- 6) T. Miyagawa, Y. Imai, S. Ishida and T. Ishikawa; “Relationship between gastric motility and liquid mixing in the stomach”, American Journal of Physiology - Gastrointestinal and Liver Physiology, 311, G1114-1121
- 7) N. Yoshioka and H. Hayakawa; “Phase transition in peristaltic transport of frictionless granular particles”, PhysRevE, 85, 031302

硝酸グアニジン / 塩基性硝酸銅混合物の燃焼挙動に及ぼす組成比および 雰囲気ガス種類の影響

中島 美穂^{*1}, 松永 浩貴^{*2}, 東 英子^{*2}, 高木 聡介^{*3}, 加藤 勝美^{*2}

Effect of fuel-oxidizer ratio and atmospheric gas on combustion behavior of guanidine nitrate and basic copper nitrate mixture

Miho Nakashima^{*1}, Hiroki Matsunaga^{*2}, Eiko Higashi^{*2}, Sousuke Takagi^{*3}, Katsumi Katoh^{*2}

ABSTRACT

As a fundamental study for reducing toxic gases such as CO, NH₃, and NO_x in the combustion gas for gas generators in automotive airbags, the influence of composition ratio and type of atmospheric gas on the combustion behavior of a guanidine nitrate (GN) and basic copper nitrate (BCN) mixture was investigated using the chimney-type strand burner. The results indicated that the burning rate was highest at the molar ratio of GN/BCN = 7/4. However, the mixture with this molar ratio released the most amount of toxic gases among the other examined samples (GN/BCN = 12/4, 10/4, 9/4, 8/4). In addition, the results of combustion tests conducted under N₂, Ar, or He atmospheres revealed that the pressure index under He was higher than that under the other atmospheres. And, the amount of NO_x increased under the different atmospheres in the following order: Ar < N₂ < He. This may indicate that the thermal conductivity of atmospheric gases influences the combustion gas composition.

Keywords: Airbag, Gas generator, Guanidine nitrate, Basic copper nitrate, Combustion gas

概 要

自動車エアバッグ用ガス発生剤の燃焼ガスに含まれる有害ガス(CO, NH₃ および NO_x)を低減させるための基礎的研究として、硝酸グアニジン(GN)/塩基性硝酸銅(BCN)混合物に対してストランド燃焼試験を行い、燃焼速度および燃焼ガス組成に及ぼす試料組成および雰囲気ガス種類の影響について検討した。その結果、GN/BCN のモル比が 7/4 の際に燃焼速度が最大となった。一方、同組成の試料は、試験を実施したその他の試料(GN/BCN = 12/4, 10/4, 9/4, 8/4)の中で最も有害ガス発生量が多かった。また、N₂, Ar および He 雰囲気下において燃焼試験を実施したところ、He 雰囲気下の圧力指数はその他の雰囲気と比べ高くなっ

た．また、 NO_x の発生量は、 $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He}$ の順に増加する傾向が見られ、雰囲気ガスの熱伝導率の違いが燃焼ガス組成に影響を及ぼした可能性がある．

1. はじめに

自動車用エアバッグは、搭乗者がハンドルやフロントガラスなどに衝突するまでの短時間で展開が完了する必要があるため、燃焼速度が高い固体燃料であるガス発生剤の燃焼を利用したガス発生システムが採用されている．しかしながら、燃焼ガスには、ガス発生剤中の窒素や炭素に由来する CO 、 NH_3 および NO_x などの有害なガスが含まれている．近年、安全性を高めるため、運転席や助手席用エアバッグ以外にサイドエアバッグやニーエアバッグなど、自動車 1 台あたりに搭載されるエアバッグの種類や個数が増加しているため、これら有害ガスの発生を抑制する必要がある．

従来、ガス発生剤としてアジ化ナトリウムが一般的に使用された¹⁾が、物質自体に毒性があるため、近年では毒性が低く、かつガス転化率が高い硝酸グアニジン(GN)および酸化剤として塩基性硝酸銅(BCN)を混合したガス発生剤が多く使用されている^{2, 3)}．GN/BCN 混合物の燃焼性および熱分解挙動についての検討はすでに報告されているが³⁾⁻⁵⁾、燃焼ガス中に含まれる有害ガス量に着目した既往の研究は少なく、燃焼ガス組成に及ぼす燃焼条件の影響など、系統的に実施された研究は見当たらない．

このため、著者らは、GN/BCN 混合物の燃焼ガスに含まれる CO 、 NH_3 および NO_x などの有害ガス発生量を低減させるための最適な燃焼条件を把握することを目的とし、これまで、様々な燃焼条件における有害ガス発生量に関する検討を実施した．既報⁶⁾では、GN/BCN 混合物の燃焼ガス組成に及ぼす燃焼時の雰囲気圧力の影響について報告した．本稿では、GN/BCN 混合物の組成比および雰囲気ガス種類が燃焼ガス組成およびガス発生剤の基本性能である燃焼速度に及ぼす影響について検討した結果について記述する．

2. 実験

2.1 試料調製

可燃剤として GN(和光純薬工業製 粒径 100-212 μm)および酸化剤として BCN(日本化学産業製 粒径 10 μm 以下)を用いた．GN および BCN、合計 3.0 g を混合後金型に入れ、ハンドプレスにより 15-30 MPaG で圧縮成型し円柱状(ϕ 10 mm x 約 23 mm)の試料を調製した．調製した GN/BCN のモル比および酸素バランスを Table 1 に示す．各組成の酸素バランスは Cu が生成すると仮定した 1 式および Cu_2O が生成すると仮定した 2 式に基づいて算出した．

Table 1 調製した GN/BCN の組成

Sample name	Molar ratio [mol]		Oxygen balance [g 100g ⁻¹]	
	GN	BCN	Based on Eq. 1	Based on Eq. 2
GN/BCN 12/4	12	4	-4.0	-6.6
GN/BCN 10/4	10	4	-1.5	-4.4
GN/BCN 9/4	9	4	0	-3.1
GN/BCN 8/4	8	4	1.7	-1.7
GN/BCN 7/4	7	4	3.5	0



2.2 燃焼実験

チムニ型ストランド燃焼装置^{4,7)}内に調製した試料を設置し、N₂、Ar または He を流通させ雰囲気圧力を 0.5, 1, 3, 5 MPaG に調整した。試料上面に配したニクロム線に通電して着火させ、ブレイクワイヤ法^{4, 6)}により燃焼速度を測定した。測定した各雰囲気圧力における燃焼速度から Vieille の式⁸⁾(3 式)を用いて圧力指数 n を算出した。

$$r = aP^n \quad (3)$$

この式における r は燃焼速度、 a は燃焼定数、 P は雰囲気圧力、 n は圧力指数を示している。また、燃焼ガスおよび雰囲気ガスを 220 L のテドラバッグに全量捕集し、検知管(ガステック製 1La, 3L, 11S)を用いて、CO、NH₃ および NO_x の濃度を測定した。測定した濃度および捕集した全ガス量から試料質量あたりのガス発生量を算出した。また、燃焼残渣は、X 線回折(XRD、島津製作所製 XRD-6100、CuK α 線、電圧 40.0 kV、電流 30.0 mA)により同定した。

3. 結果と考察

3.1 組成比の影響

1 MPaG における各試料の燃焼速度を Fig. 1 に示す。図より、GN/BCN 7/4 の燃焼速度が最も高くなることが分かった。その他の試料 (GN/BCN 12/4, 10/4, 9/4, 8/4) では GN/BCN 9/4 の燃焼速度が僅かに高い結果となった。1 式および 2 式、それぞれの化学量論組成近傍で燃焼速度が高くなったものと考えられる。

1 MPaG における各試料の燃焼ガス組成を Fig.2 に示す。図より、酸素バランスがプラスであるほど CO および NH₃ の発生量が減少し、NO_x の発生量は増加する傾向が見られた。

CO および NO_x の発生量を合計すると、GN/BCN 12/4-8/4 では $1.6\text{--}2.0 \text{ L g}^{-1}$ で変化が小さいが、GN/BCN=7/4 では 4.0 L g^{-1} と著しく増加した。また、今回試験を実施した試料の中では GN/BCN 9/4 が最も有害ガスの発生量は少なかった。

GN/BCN 7/4 の燃焼残渣は粉末状であり、XRD 測定より候補として Cu_2O が検出された。一方、その他の試料の燃焼残渣は金属光沢、電導性および延性があることより金属 Cu であると考えられる。このことより、主として GN/BCN 7/4 では 2 式、その他の試料では 1 式の反応により燃焼していることが考えられる。また、1 式の反応における化学量論組成近傍で燃焼速度が極大となり、有害ガスの発生量は極小になったことより、完全燃焼に近い反応が起きたと推察される。

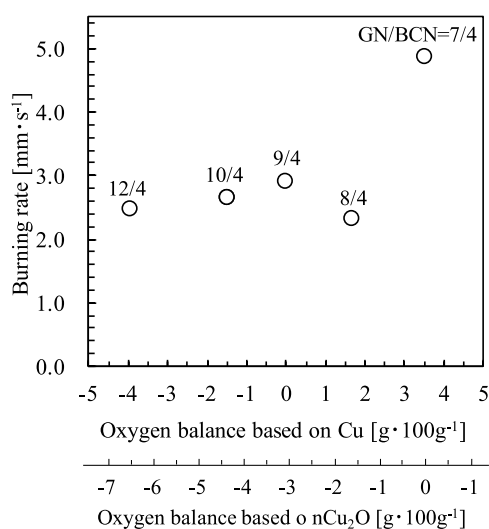


Fig.1 各組成の燃焼速度

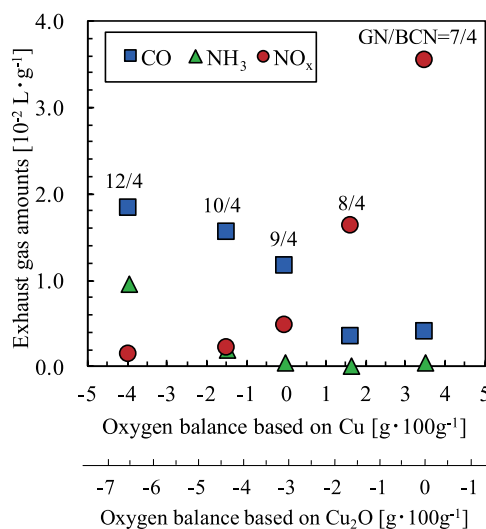


Fig.2 各組成の燃焼ガス組成

3.2 雰囲気ガス種類の影響

N_2 , Ar および He 雰囲気下、0.5, 1, 3, 5 MPaG における GN/BCN 9/4 の燃焼速度を測定し、Vieille の式における燃焼定数および圧力指数を算出した (Table 2)。He 雰囲気下の圧力指数は N_2 および Ar 雰囲気下に比べ高い結果となった。

Table 2 各雰囲気ガスにおける燃焼定数および圧力指数

Atmospheric gases	Combustion constant [-]	Pressure index [-]
N_2	2.76	0.48
Ar	3.28	0.51
He	2.85	0.59

同じ条件における CO, NH_3 および NO_x の発生量を観察したところ Fig. 5(a)–(c) に示す結果が得られた。図より、CO および NH_3 の発生量は、圧力および雰囲気ガス種類による変

化が小さいことが分かる。一方、 NO_x 発生量は、 $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He}$ の順に増加し、低圧下(0.5 および 1 MPaG)において、この傾向が強くなる傾向がある。発生した NO_x の一部は火炎における気相反応により発生することが考えられるため、雰囲気ガスの熱物性の影響を受ける可能性がある。各雰囲気ガスの熱伝導率は Ar ($17.8 \text{ mW (m} \cdot \text{K)}^{-1}$) $< \text{N}_2$ ($25.9 \text{ mW (m} \cdot \text{K)}^{-1}$) $< \text{He}$ ($152.7 \text{ mW (m} \cdot \text{K)}^{-1}$) の順であり、これは NO_x 発生量の順に等しい。このため、熱伝導率の差により火炎と雰囲気ガスとの界面の温度が変化した結果、火炎で生成される NO_x の発生量に差異が生じた可能性がある。

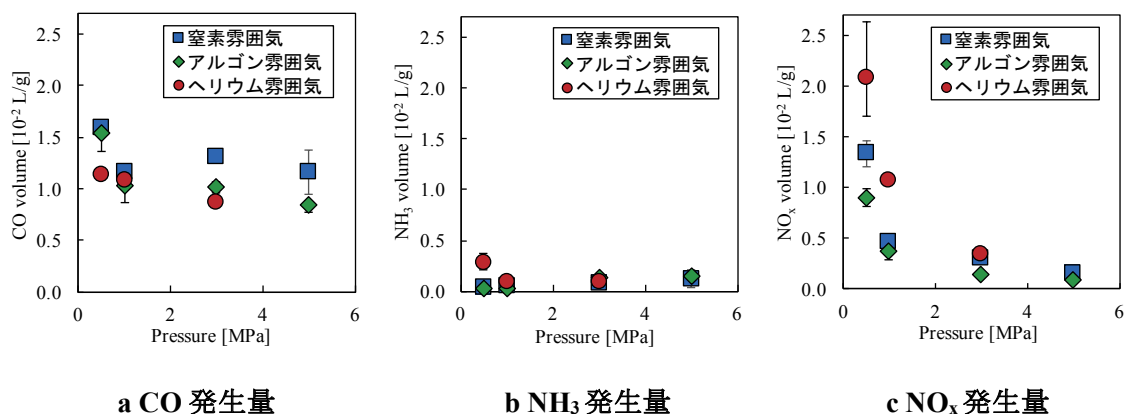


Fig.5 各雰囲気ガスにおける燃焼ガス組成

3. まとめ

本研究では、GN/BCN 混合物の燃焼ガス組成および燃焼速度に及ぼす組成比および雰囲気ガス種類の影響について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・ 本研究にて検討した試料(GN/BCN 12/4, 10/4, 9/4, 8/4)の中では、GN/BCN 7/4 の燃焼速度が最も高く、次いで GN/BCN 9/4 が高かった。GN/BCN 9/4 および 7/4 は、1 式および 2 式における化学量論組成であるため、燃焼速度が向上したと考えられる。
- ・ GN/BCN 7/4 は最も有害ガス発生量(CO , NH_3 , NO_x の総量)が多く、GN/BCN 9/4 で極小となった。1 式における化学量論組成近傍で完全燃焼に近い反応が起きる可能性がある。
- ・ He 雰囲気下の圧力指数は N_2 および Ar 雰囲気下に比べ高くなった。また、雰囲気ガスの熱伝導率が大きい順 $\text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar}$ に NO_x 発生量は増加する傾向が見られ、雰囲気ガスの熱物性が GN/BCN の燃焼性に影響を与える可能性がある。

参考文献

- 1) P. R. Donald, Azide-free gas generant composition with easily filterable combustion

products, US Patent 5035757A, (1991)

- 2) Y. D. Seo, S. H. Chung, and J. J. Yoh, Automotive airbag inflator analysis using the measured properties of modern propellants, *Fuel*, Vol.90, (2011), pp.1395-1401
- 3) X. Mei, Y. Cheng, Y. Li, X. Zhu, S. Yan, and X. Li, Thermal decomposition properties of guanidine nitrate and basic cupric nitrate, *J Therm Anal Calorim*, Vol.114, (2013), pp.131-135
- 4) Wada Y, Hori K, and Arai M, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, *Sci Technol Energ Mater*, Vol.71, (2010), pp.83-72
- 5) Hasue K, and Yoshitake K. Three-diagrams for burning rate and temperature sensitivity as a function of pressure and temperature for a guanidine nitrate / strontium nitrate / basic copper nitrate mixture, *Sci Technol Energ Mater*, Vol.76, (2015), pp.8-13
- 6) M. Nakashima, T. Itaura, H. Matsunaga, E. Higashi, S. Takagi, and K. Katoh, A fundamental study on the thermal decomposition and combustion behaviors of guanidine nitrate and basic copper nitrate mixture, *J Therm Anal Calorim*, (2017) in online published.
- 7) G. Gupta, J. Lalita, M. Mehilal, and B. Bhattacharya, Various methods for the determination of the burning rates of solid propellants - an overview, *Cent Eur J Energ Mater*, Vol.12, (2015), pp.593-620
- 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, 火薬学会 (2005), pp.128-129

平成 29 年度 研究発表実績一覧

表彰 (4 件)

- 1) 岩崎祥大, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会企業特別賞, 蠕動運動型混合器によるコンポジット推進薬捏和における可塑剤の効果, 2017 年 5 月.
- 2) 伊東山登, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会 優秀講演賞, 導電性液体推進薬の直接的着火エネルギー印加法の是非, 2017 年 5 月.
- 3) 伊東山登, Excellent Poster Award at 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017), “Ignition Characteristics of ADN-based ionic liquid propellant”, 2017 年 11 月
- 4) 塩田謙人, The excellent poster award of the 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, “Vapor pressure measurement of ammonium dinitramide binary mixtures using thermogravimetric analysis”, 2017 年 11 月

査読付投稿論文 (7 件)

- 1) Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Science and Technology of Energetic Materials, Vol. 78, 69-74 (2017).
- 2) Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Analysis of evolved gases during the thermal decomposition of ammonium dinitramide under pressure, Science and Technology of Energetic Materials, Vol. 78, 81-86 (2017).
- 3) 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, Vol. 83, 16-00576 (2017).
- 4) 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 (2017) (In press).
- 5) 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 (2017) (In press).
- 6) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Investigation for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with

Visible Pulse Laser, Transactions of Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan (2017) (In press).

- 7) 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 (査読中)

国際会議発表(23 件)

- 1) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Thermal study of ammonium dinitramide and acetamide binary mixture and their agarose mixture, 16th Internatinal Symposium on Fireworks (16th ISF), Omagari, Japan, April, 2017.
- 2) Mamoru Hayata, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Influences of chemical dyes on laser ignitionability and thermal stability of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid, 16th Internatinal Symposium on Fireworks (16th ISF), Omagari, Japan, April, 2017.
- 3) 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, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 4) Akihiro Iwasaki, Shun Yoshihama, Naomasa Hosomi, Kyota Ashigaki, Kana Otake, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yamada, Soichiro Yamaguchi, Taro Nakamura and Hiroto Habu, Continuous Kneading of AP Composite Propellant Slurry by a Peristaltic Artificial Muscle Mixer, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 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, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 6) 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, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 7) Kotaro Matsumoto, Akihiro Iwasaki and Hiroto Habu, High Density Composite Propellants for the upper stage rocket motor, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 8) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Thermal

- properties of ADN based ionic liquid gel propellants, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
- 9) Mamoru Hayata, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Laster 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, Matsuyama, Japan, June, 2017.
 - 10) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Investigation for Ignition of ADN-based Ionic Liquid with Visible Pulse Laser, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
 - 11) Masaya Furusawa, Toshiyuki Katsumi and Satoshi Kadowaki, Evaluation of laser ignition for HAN-based monopropellant of RCS thruster, Proc. 31st International Symposium on Space Technology and Science, Matsuyama, Japan, June, 2017.
 - 12) Noboru Itouyama and Hiroto Habu, Breakdown Ignition of Nonsolvent Ionic Liquid with Double Pulse Laser, The 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Boston, USA, August, 2017
 - 13) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda and Atsumi Miyake, Evolved gas analysis of thermal decomposition and combustion of high energetic ionic liquid based on ammonium dinitramide, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Chisinau, Moldova, August, 2017.
 - 14) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Thermal study on complex formation of ADN mixtures, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Chisinau, Moldova, August, 2017.
 - 15) Masaya Furusawa, Toshiyuki Katsumi and Satoshi Kadowaki, Laser ignition experiment of low-toxic monopropellants for thruster, International GIGAKU Conference in Nagaoka, Nagaoka, Japan, October, 2017.
 - 16) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda and Atsumi Miyake, Gas generation behavior of high energy eutectic mixtures of ammonium dinitramide and amine nitrates, The 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Fukuoka, Japan, November, 2017.
 - 17) Kotaro Matsumoto, Akihiro Iwasaki and Hiroto Habu, Agglomeration Characteristics of Metal Particles in AP Composite Propellants, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.
 - 18) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda and Atsumi Miyake, Thermal decomposition and combustion behavior of high energy ionic liquid based on ammonium dinitramide, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.

- 19) Toshiyuki Katsumi, Masaya Furusawa, Tsubasa Kitamura and Satoshi Kadowaki, Evaluation on ignition characteristics of green monopropellants using laser-induced breakdown plasma, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.
- 20) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Vapor pressure measurement of ammonium dinitramide binary mixtures using thermogravimetric analysis, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.
- 21) Mamoru Hayata, Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu and Atsumi Miyake, Gasification behavior of ammonium dinitramide based ionic liquid propellants under low pressure condition, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.
- 22) Akihiro Iwasaki, Kyota Ashigaki, Kotaro Matsumoto, Yasuyuki Yamada, Taro Nakamura and Hiroto Habu, Composite propellant kneading by peristaltic rubber mixer and improvement of its efficiency, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.
- 23) Noboru Itouyama, Mamoru Hayata, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake and Hiroto Habu, Ignition Characteristics of ADN-based ionic liquid propellant, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Sendai, Japan, November, 2017.

国内学会発表（18 件）

- 1) 芦垣恭太, 吉浜舜, 岩崎祥大, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, 固体推進薬連続混合に向けた加温機構の検討 ―蠕動運動型ポンプによるプロセス連続化技術を用いた固体推進薬の研究―, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2017, 郡山, 2017 年 5 月.
- 2) 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の連続的製造の提案, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2017, 郡山, 2017 年 5 月.
- 3) 羽生宏人, 固体ロケットシステムの低コスト化研究, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 4) 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分解・燃焼ガス発生挙動, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 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, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のガス化における雰囲気圧力依存性, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.

- 6) 塩田謙人, 伊里友一郎, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ラマン分光法を用いた ADN/硝酸塩混合系の分子構造解析, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 7) 松本幸太郎, 岩崎祥大, 羽生宏人, AP/HTPB 系コンボジット推進薬燃焼表面近傍での集塊 Al 粒子の燃焼特性, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 8) 井出雄一郎, 伊里友一郎, 越光男, 羽生宏人, 徳留真一郎, ADN 系イオン液体の気液界面における反応, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 9) 井出雄一郎, 伊里友一郎, 越光男, 三宅淳巳, 徳留真一郎, ADN 系イオン液体燃焼の気相反応, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 10) 岩崎祥大, 松本幸太郎, 山田泰之, 中村太郎, 羽生宏人, 蠕動運動型混合器によるコンボジット推進薬捏和における可塑剤の効果, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 11) 伊東山登, 羽生宏人, パルスレーザ/ブレイクダウンによる高エネルギーイオン液体推進薬への着火応用, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 12) 伊東山登, 羽生宏人, 導電性液体推進薬の直接的着火エネルギー印加法の是非, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会, 東京, 2017 年 5 月.
- 13) 芦垣恭太, 吉浜舜, 岩崎祥大, 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の検討, 第 61 回宇宙科学技術連合講演会, 新潟, 2017 年 10 月.
- 14) 寺嶋寛成, 細見直正, 岩崎祥大, 山本博文, 松本幸太郎, 山縣雅紀, 羽生宏人, 山口聡一郎, AP/HTPB 系コンボジット推進薬の捏和過程における粒子集塊・空隙の X 線 CT 画像分析, 第 61 回宇宙科学技術連合講演会, 新潟, 2017 年 10 月.
- 15) 松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 減圧条件における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熱分解生成ガス分析, 第 53 回熱測定討論会, 福岡, 2017 年 11 月.
- 16) 塩田謙人, 伊里友一郎, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 熱重量測定を用いたアンモニウムジニトラミド/アミド化合物混合系の蒸気圧算出, 第 53 回熱測定討論会, 福岡, 2017 年 11 月.
- 17) 松本幸太郎, 岩崎祥大, 羽生宏人, 固体ロケット推進薬における金属燃料の燃焼可視化に関する研究, 可視化情報全国講演会(室蘭 2017), 北海道, 2017 年 11 月.
- 18) 古澤 雅也, 北村 飛翔, 勝身 俊之, 門脇 敏, スラスタ用低毒 1 液推進剤を対象にしたレーザー点火特性の研究, 第 55 回燃焼シンポジウム, 富山, 2017 年 11 月.

招待講演(1)

- 1) 羽生宏人, 宇宙ロケットと科学, 第 53 回熱測定討論会, 日本熱測定学会, 福岡大学, 2017 年 11 月

特許 (1 件)

- 1) Noboru Itouyama, Low temperature gas generator composites, PCT/JP2017/19260. (出願中).

アウトリーチ (6 件)

- 1) 2017 国際ロボット展, 主催: 日刊工業新聞, 2012 年 11 月.
- 2) The 14th IEEE Transdisciplinary-Oriented Workshop for Emerging Researchers, 2017 年 11 月 4 日.
- 3) 宇宙開発フォーラム 2017, 2017 年 9 月.
- 4) 第 25 回フルードパワー国際見本市 主催: 一般社団法人日本フルードパワー工業会 2017 年 9 月.
- 5) International Fluid Power Exhibition 2017, 2017 年 9 月.
- 6) NHK World 番組「Rising」, 2017 年 1 月 30 日放送.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-17-008

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成29年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2017)

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30年1月10日
電子出版制作 松枝印刷株式会社

©2018 JAXA

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等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.

