

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28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

2017年3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 友一郎	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 聡一郎	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

参加大学院生／学部学生

井出 雄一郎	総合研究大学院大学
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
吉浜 舜	中央大学大学院
大竹 可那	関西大学大学院
細見 直正	関西大学大学院
早田 葵	横浜国立大学大学院
古荘 貴章	福岡大学大学院
芦垣 恭太	中央大学
上垣 那津世	関西大学

まえがき

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

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

今年度は上記の2つの研究テーマについて以下の課題を中心に検討を実施した。

（1）ADN系イオン液体推進剤の研究

レーザーによる推進剤の着火技術の実現に注力した。レーザーの波長、出力、ビーム径などをパラメータに、着火条件を探った。一方、液体推進剤については、基本組成の検討に加えて着色を目的とした微量添加剤のレーザー着火に及ぼす効果についても検証を行っている。

（2）固体推進薬連続捏和技術の研究

固体推進薬の捏和工程に人工筋肉のメカニズムの導入可能性を検証した結果、同規模のプラネタリミキサと同等の捏和状態になっていることが定性的に確認されたことを踏まえ、人工筋肉捏和装置の設計改良および連続製造を見据えた原料投入方法を検討した。合わせて捏和の程度と捏和操作時間の相関を理解するために、推進薬スラリを一定時間ごとに抽出し、AP大粒子のスラリ中での配置状態をX線CTの画像解析で調査した。

いずれの技術についても近い将来の開発およびシステム実装を目指して研究が進められている。そして、これらは現存しない新しい技術であることから、今後の成果は当該分野に大きな影響を及ぼすものと期待している。

平成29年3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. イオン液体を用いた新規ロケット推進剤の研究開発 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	1
2. イオン液体推進剤の研究動向 伊里 友一朗, 三宅 淳巳	7
3. パルスレーザーを用いた低毒一液推進剤の点火に関する実現可能性評価 勝身 俊之, 古澤雅也	13
4. ADN を基剤とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー点火検討 伊東山 登, 羽生 宏人	21
5. 熱特性解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の着火遅れ時間予測 早田 葵, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	31
6. 導電性を有するイオン液体推進薬の電氣的点火についての研究 伊東山 登, 羽生 宏人	37
7. アンモニウムジニトラミド系高エネルギー推進剤の最適組成探索手法 塩田 謙人, 早田 葵, 板倉 正昂, 伊里 友一朗, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	47
8. 蠕動運動型人工筋肉混合器による AP 系コンポジット推進薬の捏和 岩崎 祥大, 吉浜 舜, 大竹 可那, 細見 直正, 上垣 那津世, 芦垣 恭太, 松本 幸太郎, 山田 泰之, 田上 賢悟, 山口 聡一朗, 中村 太郎, 羽生 宏人	53
9. X線 CT を用いた AP/HTPB 系コンポジット推進薬の混合度の測定 細見 直正, 大竹 可那, 上垣 那津世, 岩崎 祥大, 松本 幸太郎, 羽生 宏人, 山口 聡一朗	63
10. レーザを用いた固体推進薬燃焼表面の可視化 松本 幸太郎, 岩崎 祥大, 羽生 宏人	69
11. 硝酸アンモニウム / 過塩素酸アンモニウム系スプレードライ粒子を用いた固体推 進薬の調製および燃焼性 古荘 貴章, 松永 浩貴, 東 英子, 渡部 裕平, 久保田 一浩, 加藤 勝美	75

イオン液体を用いた新規ロケット推進剤の研究開発

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

Research and development of new rocket propellants using ionic liquids

Hiroki Matsunaga^{*1}, Kento Shiota^{*2}, Yu-ichiro Izato^{*2},
Toshiyuki Katsumi^{*3}, Hiroto Habu^{*4,5}, Masaru Noda^{*1}, and Atsumi Miyake^{*2,5}

ABSTRACT

We have been focusing on use of ionic liquids as a new rocket propellant for a thruster based on high energetic materials in order to replace of hydrazine. Energetic ionic liquid propellants (EILPs) are expected to have high energy and low toxicity because EILPs are solvent-free and low-volatility liquid. On the other hands, there are many problems to development of EILPs due to characteristics of ionic liquids. The most important problem is ignition method. We are studying new method including laser ignition.

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としたイオン液体の推進薬への適用に着目した。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。一方、EILPsはイオン液体特有の物性により様々な要素技術の開発が必要とされる。特に重要な課題は点火手法である。我々はレーザー一点火をはじめとした新規点火手法の検討を進めている。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0001

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

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

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

^{*3} 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)

^{*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)

^{*5} 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の姿勢制御には、スラスタと呼ばれる小型エンジンが用いられる。1液スラスタ用の燃料としては、ヒドラジンが汎用であるが、毒性の高さや蒸気の可燃性などにより、特殊作業の介在や漏えい防止の監視が必須であり、その運用性低さがロケット打上げコストの増大を招いている。宇宙機の運用性向上のため、推進剤の低毒化が強く求められている。

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⁾を基剤とした推進剤によるヒドラジンの代替に着目した。ADNはヒドラジンと比較して毒性が低く、エネルギー密度が大きい物質であることから、実用化できれば推進剤の低毒化だけでなく、スラスタの小型・軽量化にもつながり、ロケット打上げコストの削減が期待できる。一方で ADN をはじめとした高エネルギー物質は、一般に室温で固体であり、何らかの方法で液体とする必要がある。現在の主流は、水やメタノールなどの溶媒を用いた液体化である²⁾が、筆者らは他の物質との共融による液体化に着目した。これは Deep Eutectic Solvents (DESs) と呼ばれるイオン液体の一種である³⁾。イオン液体は、低揮発性で室温付近の幅広い温度範囲で液体であるという特徴を持ち、一般には溶媒や電解質としての利用が期待されている。一方、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)」として適用できれば、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。

我々は ADN を基剤とした EILPs の実用化を目的として組成を探索し、ADN (融点 92-93 °C) にモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN, 110 °C) と尿素 (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、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 (Fig.1)⁴⁾。

EILPs はこれまでと全く異なる推進剤であるため、これを実用化することは推進剤の低毒化、高エネルギー化のみならず、スラスタに搭載される多くの要素技術を一新することを意味する。その中で特に重要となるのは EILPs の点火である。ヒドラジンを用いた現行の 1液スラスタでは触媒による分解を採用しているが、EILPs は溶媒を含まない酸化剤と可燃剤の混合物であり、火炎温度の高い燃焼反応が起こる (平衡計算では 2650 K) ため、触媒を用いるのは困難である。そのためイオン液体に適した新たな点火方法が必要である。触媒に代わる点火様式としてはスパーク放電、レーザー、マイクロ波、放電プラズマなどが候補である。筆者らはその中で、レーザーを用いた点火を第一候補として選定した⁵⁾。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。推進剤への高エネルギー物質の適用、スラスタ

へのレーザー点火の実装は世界中で注目が集まっており、EUにおける科学技術・イノベーション政策である Horizon 2020 でも重要課題として挙げられている⁶⁾。筆者が本年度参加したスウェーデン防衛研究所(FOI)主催の高エネルギー物質のワークショップ(New Energetics Workshop)でも関心の高いテーマであった⁷⁻¹⁰⁾。しかし、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。そこで筆者らは本年度、ADN系EILPsの点火を目標とし、EILPsの物性研究および液滴の着火性評価などにより、点火に適した条件を探索してきた。本稿では、ADN系EILPsのレーザー点火に向けた研究開発状況について述べる。

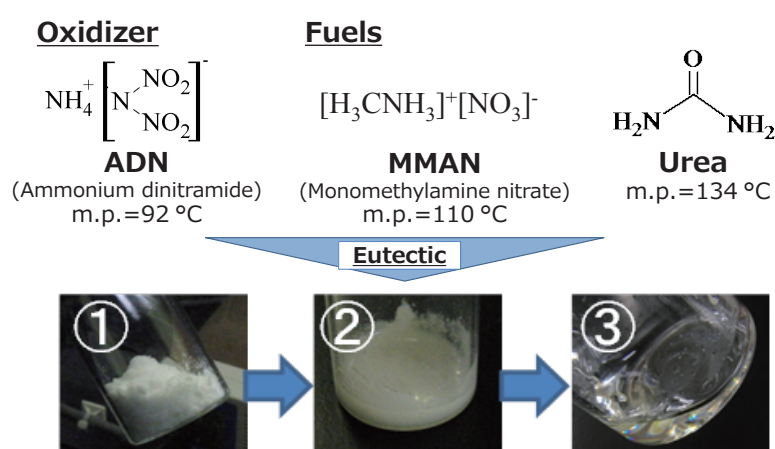


Fig.1 EILPs 調製の様子⁵⁾

2. ADN系EILPsのレーザー点火に向けた研究

2.1 EILPsの物性研究

推進薬として使用するイオン液体には、基礎特性（低融点、高密度、低粘度など）、安全性（低感度）、貯蔵安定性（長期間安定）、推進性能（高エネルギー、高比推力）、毒性（低毒性）といった性質が優れていることが望まれる。EILPsのデザイン段階において、これらが予測できれば、要求される性質を有したEILPsを調製することが容易になる。昨年度までの化学平衡計算による推進性能予測、熱分析や量子化学計算によるADNと共融し、低融点イオン液体となる物質の種類や特性把握などの成果^{4, 11)}を踏まえ、本年度は熱力学的なパラメータと化学的な分子間相互作用パラメータを組み合わせた予測式を用い、数点の熱分析試験からADNを含む任意組成の融点を予測可能になり、ADN/MMAN/尿素系では実験値とも概ね一致した。さらに、化学平衡計算による推進性能の計算結果と合わせることで、高性能、低融点なEILPsの組成探索を行うことができるようになった¹²⁾。

また、EILPsの着火性向上のため、添加剤の検討も進めている。添加剤の役割は、反応促

進（反応速度や発熱量の向上など）およびレーザー吸収率の向上（着色）である。本年度は熱分析，オープンカップ試験，分光分析などを通して添加剤の選定を進めた^{13,14)}。

2.2 レーザー点火試験

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（Fig.2）。光反応による点火では、ある特定の波長のレーザーを照射することでその波長に吸収波長をもつ分子が選択的に励起され、励起された分子が解離してラジカルを生成し、燃焼反応が促進されて着火に至る。ブレイクダウンによる点火では、パルスレーザーをレンズなどで微小面積に集光するとブレイクダウンを起こしてプラズマを生成し、そこで生じる衝撃波をきっかけに点火に至る。加熱による点火では、レーザー（主に連続光レーザー）を照射して試料を加熱と熱分解や気化が起こって高温の可燃性混合気を形成し、それが着火する。

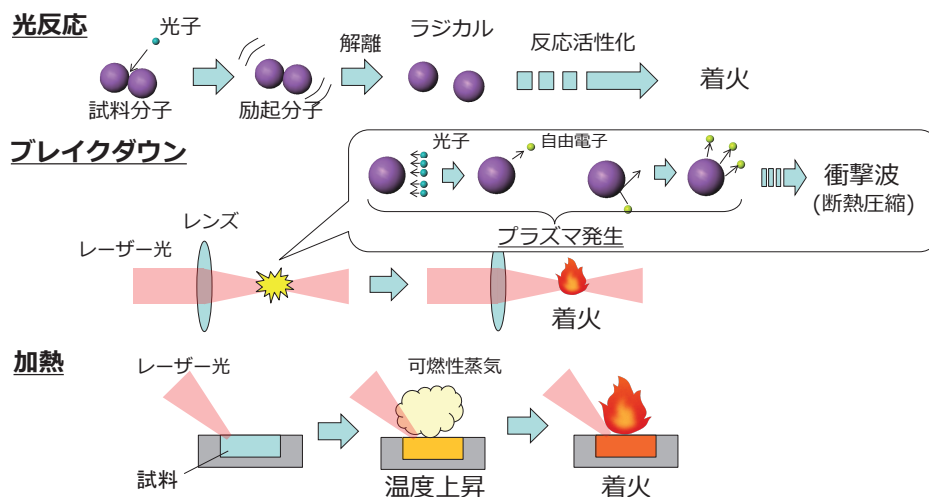


Fig.2 レーザーによる点火メカニズムの種類

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ため、現在はそれぞれの様式の実現可能性を検討している。着火性については2.1で見いだされた組成について、Fig.3に示すような密閉容器内でEILP液滴へのレーザー照射を行い、高速度カメラによる観察、生成ガスの同定および圧力測定により評価を行っている。現在までにブレイクダウンによる点火では、パルスレーザー照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^{15,16)}。加熱による着火については、Fig.4のような発光や圧力上昇を伴う反応（燃焼反応）が観測されるEILPの組成が存在することがわかった¹³⁾。以上の検討により、EILPのレーザー点火が実現可能であることが示された。現在は着火メカニズムの解析、組成や入熱量といった着火条件の定量化、そして運用環境に近い雰囲気における反応挙動の観測を進めている。

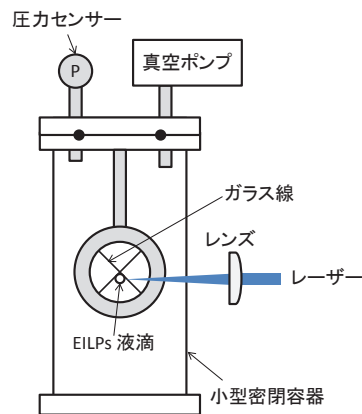


Fig.3 EILP 液滴のレーザー点火試験装置

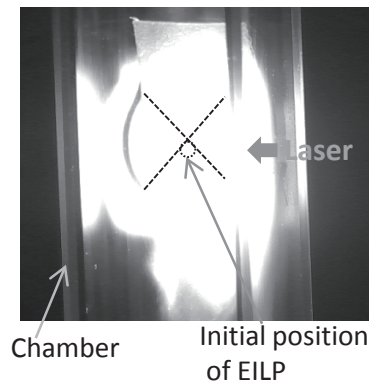


Fig.4 EILP 液滴点火の様子

3. まとめ

筆者ら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 EILPs に着目し、実用に向けた基盤研究を進めている。EILPs の実用化により推進剤の低毒化、高性能化の実現だけでなく点火方式などのシステムの一新も図る。本稿では、特に重要な要素技術である点火について、現在の研究開発状況をまとめた。これまでの物性研究や着火性の評価から EILPs 調製の指針およびレーザー点火の実現可能性を示した。今後は着火条件の詳細を明らかにし、新点火システムを実装したスラスタの設計・製作を進める。

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) 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) 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.
- 6) M. Negri, Replacement of Hydrazine: Overview and first results of the H2020 Project Rheform, Proc. 6th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS) (2015).
- 7) D. Fischer, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer and N. Szimhardt, Approaches toward the replacement of lead containing primary explosives a challenge, Proc. New Energetics Workshop (2016).
- 8) N. Wingborg, ADN propellant development at FOI, Proc. New Energetics Workshop (2016).
- 9) H. Matsunaga, K. Shiota, Y. Izato, T. Katsumi, H. Habu, M. Noda, and A. Miyake, Development of ionic liquid propellants based on high energetic materials, Proc. New Energetics Workshop (2016).
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) 塩田謙人, 早田葵, 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤の燃焼性能予測に向けた研究, 第 7 回イオン液体討論会 (2016).
- 13) 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宇宙機用高エネルギー推進剤の研究開発, 第 7 回イオン液体討論会 (2016).
- 14) 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レーザー着火性におよぼす色素混合の影響, 平成 28 年度火薬学会秋季研究発表会 (2016).
- 15) 勝身俊之, Hydroxylammonium nitrate 系一液推進剤のレーザー点火に関する研究, JAXA-RR-15-004 (2015), pp.9-14.
- 16) 伊東山登, 羽生宏人, イオン液体系推進薬のパルスレーザー点火に関する検討, 平成 28 年度火薬学会秋季研究発表会 (2016).

イオン液体推進剤の研究動向

伊里友一朗^{*1,2}, 三宅淳巳^{*2}

A review on research trend on energetic ionic liquid propellants.

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

ABSTRACT

The paper presents research trend on energetic ionic liquid propellants (EILPs) in the world. We reviewed the literatures and reviews on such fields. Recently, researchers has arrived at agreement on appropriate propertied of EILPs. There are two type of EILPs, monopropellants and bipropellants. For developing bipropellant, researches have explored the hypergolicity ionic liquid with nitric acid or N₂O₄. In fact, some types of ionic liquids have a hypergolicity and the mechanism have been investigated. Development of monopropellants has lagged behind that of bipropellants. However, the new promising EILPs for monopropellant, so called AF-315E, has been reported from U. S. researchers, recently. In this paper, we reported such trends on developing EILPs.

Keywords: Energetic ionic liquid propellants (EILPs), Required performances, monopropellants, bipropellants, hypergolic

概要

本稿の目的は、エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)に関する研究動向をレビューし、我々の研究の位置づけを再確認することである。世界的に EILPs に関する研究が進むにつれて、EILPs に対する要求物性も定まってきた。世界の EILPs 開発は 2 液推進系と 1 液推進系の 2 つの流れがある。2 液推進系開発においては、(発煙)硝酸や四酸化二窒素混合による自己着火(Hypergolic)組成の探索と評価が主な研究課題である。いくつかの Hypergolic 組成が既に報告されており、メカニズムの検討をなされている。1 液推進系開発は 2 液推進系に対して遅れていた。しかし、最近 AF-M315E と呼ばれる 1 液推進系 EILPs が報告され始めた。これら研究動向を本稿にまとめた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0002

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*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)

1. はじめに

近年、高エネルギー物質をイオン液体化した物質、もしくは高エネルギー物質と同様の分子構造を有したイオン液体(ここでは Energetic Ionic Liquids ; EILs と総称する)に関する合成と評価に関する研究が多く行われるようになってきた。それら研究は、イオン液体の有する低蒸気圧・高密度・高安定性・高デザイン性の利点を有した新たなエネルギー物質創造に関する研究である。EILs の用途としては、軍用・産業用の一次/二次爆薬やガンプロペラント、宇宙機推進剤など様々である。本稿では、宇宙機推進剤としての EILs すなわち Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs)の研究動向について、ここ最近の文献を調査してまとめた。

2. EILPs 種と EILPs の合成方法

EILPs を構成するイオン液体はアニオンとカチオンの組み合わせによって目的物性をデザインできることが魅力である。EILPs のカチオンとして多く使用されるのが N-ヘテロ芳香族環化合物、アンモニア誘導体であり、imidazolium, triazolium, tetrazolium, ammonium, iminium, triazanium, hydrazinium である。一方、アニオンは azolates, dicyanamides, dinitramides, nitrocyanimides, cyanoboronate, nitrocyanomethanides, methanesulfonates, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, picrates, nitrates, perchlorates, azides, borohydrides, cyanoborates, metallic nitro complexes などが選ばれる¹⁻⁴⁾。

EILPs の合成基本戦略としては、高エネルギー物質自体のイオン液体化である。これは硝酸、過塩素酸、ジニトラミド酸など種々の強酸に溶解させることでイオン液体化する方法である。酸に溶解しないイオン液体の場合はクロロメタンなどの極性溶媒に溶解させ、イオン交換する手法もある。これまで数多くの EILs が合成され、評価されてきた。合成法の詳細や各種物性値に関しては総説記事¹⁻⁴⁾を参照されたい。

これら既存の合成法の最大の問題点は、大量生産性にあると筆者は考える。EILs に限らず、イオン液体応用における最大のネックは、高純度のイオン液体をいかに大量生産するか、である。イオン性であるイオン液体は水や極性溶媒との親和性が高いため、精製が困難である。これがイオン液体全体の製造コストを増大させている。製造性の観点からすると、筆者らの高エネルギー物質研究会が実用化に取り組んでいる共融型イオン液体⁵⁾は有利である。原料は全て固体であり、それらを単純混合することでイオン液体を製造することができるからである。

3. イオン液体推進剤としての要求物性・性能

液体推進剤として利用するための望ましい物性として、融点、密度、粘度などの物理物性に加えて、着火感度や摩擦感度、熱安定性などのフィジカルハザード情報、および毒性情報も重要となる。これら物性に関して、世界の研究者間でマイルストーンとなる数値に関する合意がされつつある。一例を Table 1 に示した³⁾。着目すべきはフィジカルハザード情報である。これは推進剤輸送を考える際に重要であり、国連の危険物輸送基準をクリアできれば、通常の化学物質と同等の取り扱いが可能となり、ハンドリングコストが大幅に削減されるからである。このように EILPs 開発においては主用途の燃焼性能を向上させる一方で、安全物性の観点から研究が進められている。

Table 1. EILPs としての要求性能

物性	要求値
融点	< -40 °C
表面張力	< 100 dyne cm ⁻¹
密度	> 1.4 g cm ³
粘度	可能な限り低く
水との反応性	安定
打撃・衝撃感度	> 5J
摩擦感度	> 120 N
静電気感度	> 5000V at 0.25 J
分解温度	> 150 °C
75 °C 等温貯蔵安定性	< 1 % loss (24 h)
生成熱	可能な限り大きく
燃焼熱	> 25 kJ g ⁻¹
LD ₅₀ (Lethal dose 50)	> 0.5 g kg ⁻¹
AMES 活性	陰性

4. 2 液推進系の研究動向

2 液推進系は自己着火により高温ガスを生成し、推力を得る推進システムである。現在、酸化剤(四酸化二窒素や発煙硝酸など)との混合により自己着火性を示す高エネルギーイオン液体が多く発見されている^{2,3)}。自己着火性を有するイオン液体の多くはアニオンが dicyanamides, nitrocyamide, cyanoborohydrides によって構成される。例えば、文献⁶⁻⁹⁾などを参照されたい。

これら EILPs の自着火機構に関しても明らかになりつつある。上記 EILPs は分解過程でニトリルを生成し、これが重合することで多量の重合熱を放出する。この重合反応を酸化剤(硝酸など)が促進し、重合熱によって推進剤の分解がさらに加速され、自己着火に至ると一般的に考えられている²⁾。自己着火機構に関しては、理論・実験の両面からさらなる解析が試みられている。たとえば、Chambereau らの 2016 年の論文¹⁰⁾では、dicyanamide 系イオン液体を対象に、TOF-MS を使用した生成ガス挙動のリアルタイム計測に加えて、分子動力学計算や量子化学計算による反応機構解析を行っている。その結果、dicyanamide が硝酸による攻撃を受けて、HNCO, N₂O, H₂O に分解することを提案している。HNCO は重合により多量体を形成する。

最近では、これらメカニズムを基にした計算化学手法による自己着火性イオン液体のスクリーニング手法なども報告されるようになってきた。単純なものでは、燃料であるイオン液体の HOMO(最高占有軌道)と酸化剤である硝酸の LUMO(最低非占有軌道)の差と、イオン液体の生成熱および燃焼熱を組み合わせることで自己着火性イオン液体をスクリーニングするものがある¹¹⁾。本手法は、硝酸による酸化されやすさを HOMO-LUMO 間のエネルギー差で評価し、反応した際のエネルギー放出を生成熱もしくは燃焼熱で評価している。その他、種々の反応性を代表するパラメータを取り込んだ着火遅れ時間予測スクリーニング手法なども提案されている¹²⁾。このような研究例は自己着火メカニズムに関する詳細な理解が得られてきたことを意味する。

2 液推進系 EILPs 開発では、着火遅れ時間が最も重要な性能パラメータとなる。2 液系推進剤におけ

る着火遅れ時間とは2液を混合した時点から着火に至るまでの時間である。着火遅れ時間に関して、宇宙機制御を達成するための適切な遅れ時間として5 ms以内が要求されている³⁾。最適な物性値を有し、かつ5ms以内の着火遅れを達成するEILPs合成と評価に関する研究が世界中で進行している。

いくつかの自己着火性を有するdicyanamide, nitrocyanamide, cyanoborohydride系イオン液体で着火遅れ時間5 msを達成するものが報告されている。しかし、これらイオン液体の喫緊の課題は安定性である。高い自己着火性を有する半面、安定性がトレードオフで失われてしまっているのである。これらイオン液体の安定化に関する研究報告も多くされるようになってきている^{13,14)}。

ADNを構成するジニトラミド酸イオンから構成されるEILsで自己着火性のある組成は発見されておらず、その発見が求められている²⁾。しかし、ジニトラミド酸の分子構造から考えると、分解過程でニトリルが生成されにくいため、上記EILPsとは異なる自己着火性メカニズムを模索する必要があると筆者は考える。

5. 1 液推進系の研究動向

1液推進系EILPsの開発は2液推進系に比べて遅れてきた。その要因は、前項で述べた通り着火方式の開発が困難であるからである。また多くのEILPsは融点を下げるために分子の基本骨格に大きな置換基を導入した結果、単位質量当たりから得られるエネルギー量が低下してしまう。そのため単成分で必要な燃焼性能を得られないことも開発が遅れている一因である。単一物質で推進剤として有望な高エネルギー物質の多く(ADN, HANなど)は常温で固体である。しかし、先述の通り溶媒を用いて液化することは望ましくない。そこで本研究会は共融現象を応用した高エネルギー物質、特にADNの液体化に関する研究と1液推進系への展開に関する研究に取り組んできたのであった⁵⁾。

1液推進剤開発は2液推進系と比較して遅れていると述べたが、最近、アメリカの研究グループ(NASAなど)よりAF-M315Eと呼ばれる有望な1液推進剤が報告され始めた¹⁵⁾。AF-M315E推進剤は硝酸ヒドロキシエチルヒドラジン(HEHN; $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4]^+[\text{NO}_3]^-$)と硝酸ヒドロキシルアミン(HAN; $[\text{NH}_3\text{OH}]^+[\text{NO}_3]^-$)の混合物である。各種物性と性能値をTable 2と3に示した¹⁵⁾。これら単体の融点はそれぞれHEHN; 57 °C, HAN; 44 °C¹⁶⁾であり共融現象により液化していることが示唆される。現在はAF-M315Eを使用した推進システムは触媒燃焼器を採用している^{15,17)}。本推進剤に関する学術論文はまだ少ないが、今後の動向を抑えておく必要があると筆者は考える。

Table 2. AF-M315E とヒドラジンの比較

物性	AF-M315E	Hydrazine
真空比推力 [lbf-sec/lbm]	266	242
(ノズル開口比 = 50 :1, 圧力= 300 psi)	(理論値)	
密度 [g cm^{-3}]	1.465	1.021
蒸気圧 [torr]	< 0.1	14.3
融点 [°C]	< -22	1

Table 3. AF-M315E の物性・安定性

物性	
75 °C 等温貯蔵安定性	0.24 wt.% loss (24 h)
打撃・衝撃感度	60 kg-cm
摩擦感度	300 N
爆ごう性(カードギャップ試験)	なし(< 24 カード)
静電気感度	1 J
蒸気の毒性	低毒性

6. まとめ

高エネルギー物質を使用したイオン液体推進剤の研究動向について本稿にまとめた。研究を進める上では世界的な研究動向を抑え、その中における位置づけを常に確認する必要がある。

参考文献

- 1) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) pp.3584-3601
- 2) Q. Zhang, J. M. Shreeve, Energetic ionic liquid as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry, *Chemical Reviews*, 114 (2014) pp.10527-10574
- 3) E. Sevastiao, C. Cook, A. Hu, M. Murugesu, Recent developments in the field of energetic ionic liquids, *J. Materials Chemistry A*, 2 (2014) pp.8153-8173
- 4) Q. Zhang, J. M. Shreeve, Ionic liquid propellants: Future fuels for space propulsion, *Chem. Eur. J.*, (2013) 19, pp.15446-15451
- 5) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン液体を用いた高性能の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.1-6
- 6) T. Liu, X. Qi, S. Huang, L. Jiang, J. Li, C. Tang, Q. Zhang, Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels, *Chem. Commun.*, 52 (2016) pp. 2031-2034
- 7) V. K. Bhosale, P. S. Kulkarni, Hypergolic behavior of pyridinium salts containing cyanoborohydride and dicyanamide anions with oxidizer RFNA, (2016) online
- 8) R. Fareghi-Alamdari, F. Ghorbani-Zamania, N. Zekria, Synthesis and hypergolic activity evaluation of some new ammonium-imidazolium based ionic liquids, *international journal to further the chemical sciences*, 6, (2016) pp.26386-26391
- 9) H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou, J. M. Shreeve, Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation, *Angewandte Chemie*, 121 (2009) pp.2830-2833
- 10) S. D. Chambreau, C. J. Koh, D. M. Popolan-Vaida, C. J. Gallegos, J. B. Hooper, D. Bedrov, G. L. Vaghjiani, S. R. Leone, Flow-tube investigations of hypergolic reactions of a dicyanamide ionic liquid via tunable vacuum ultraviolet aerosol mass spectrometry, *J. Phys. Chem. A*, 120 (2016) pp.8011-8023

- 11) D. Sengupta, G. L. Vaghiani, Molecular orbital based design guideline for hypergolic ionic liquid, *Propellants Explos. Pyrotech.* 40 (2015) pp.144-149
- 12) D. A. Newsome, G. L. Vaghjiani, D. Sengupta, An ab initio based structure property relationship for prediction of ignition delay of hypergolic ionic liquids *Propellants Explos. Pyrotech.* 40 (2015) pp.759-764
- 13) W. Zhang, X. Qi, S. Huang, J. Li, Q. Zhang, Super-base-derived hypergolic ionic fuels with remarkably improved thermal stability, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) pp.20664-20672
- 14) D. Chand, J. Zhang, J. M. Shreeve, Borohydride ionic liquids as hypergolic fuels: a quest for improved stability, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) pp.13297-13301
- 15) P. Quach, A. Brand, G. Warmoth, Adiabatic Compression Sensitivity of AF-M315E, Briefing Charts presented at 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, (2015) 15402.
- 16) K. Fahrat, Y. Batonneau, R. Brahmi, C. Kappenstein, Application of Ionic Liquids to Space Propulsion *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, (2011) pp.447-466
- 17) R. A. Spores, R. Masse, S. Kimbrel, GPIM AF-M315E propulsion System, 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit AIAA 2014-28-30 July 2013, Cleveland, Ohio

パルスレーザーを用いた低毒一液推進剤の点火に関する実現可能性評価

勝身 俊之^{*1}, 古澤雅也^{*1}

Feasibility study on ignition of green monopropellant using a pulse laser

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

ABSTRACT

Monopropellant thruster has been widely used as a reaction control system of a satellite, spacecraft and so on. Currently, HAN-based and ADN-based green monopropellants have been researched and developed as an alternative of conventional hydrazine monopropellant because hydrazine has high toxicity. These monopropellants cause combustion because these contain an oxidizer and fuel, and flame temperatures are higher than the hydrazine. For a ignition and combustion methods, high resistance to such combustion environment as high temperature and oxidation atmosphere is necessary. We focused on laser ignition which has high durability in a combustion environment. As one of feasibility studies, ignition tests of a HAN-based monopropellant droplet were performed in a closed chamber using a pulse laser. We measured inside pressures of the chamber and analyzed product gases with several different laser energies. As the result, it was found that propellant droplet can decompose and gasify partially by pulse laser.

Keywords: Hydroxylammonium nitrate, Green monopropellant, Laser ignition, Droplet, Pulse laser

概要

宇宙機の姿勢制御などに用いられる 1 液スラスタでは、現在、推進剤としてヒドラジンが使用されているが、高い毒性を有することから、近年、Hydroxylammonium Nitrate (HAN) や Ammonium Di-nitramide (ADN) を主剤とする低毒 1 液推進剤の研究開発が活発に進められている。これらの低毒 1 液推進剤は酸化剤成分と燃料成分を含み燃焼を伴うことから、高温酸化雰囲気において高い耐久性を有する点火方法・燃焼制御方法が必要である。そこで、高温酸化雰囲気において劣化や損耗のほとんどないレーザー一点火に着目した。本研究

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0003

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*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)

では、HAN を主成分とする低毒 1 液推進剤を対象とし、パルスレーザーを用いた点火の実現可能性を評価することを目的とし、HAN 系低毒 1 液推進剤液滴の点火実験を実施した。実験では、レーザーのパルスエネルギーの測定、圧力測定、ガス分析により、点火特性の取得に取り組んだ。また、点火特性に基づき、パルスレーザーによる点火の実現可能性について検討を行った。

1. はじめに

宇宙空間においてロケットや人工衛星の姿勢や軌道の制御のため、RCS (Reaction Control System) として 1 液スラスタが使用されている。1 液スラスタでは、推進剤を触媒によって分解し、発生した高温ガスを噴射し推進力を得る。また、推進剤には、多くの実績があり信頼性が高いことから、専らヒドラジンが使用されている。しかし、ヒドラジンは高い毒性と発がん性を有するため、地上でヒドラジンを取り扱う作業においては、作業防護服の着用、空間濃度の監視、立ち入り制限など、厳重な安全管理が必要である。近年、ヒドラジンの高い毒性、および厳重な安全管理に要するコストが問題視され、世界的にヒドラジンに替わる低毒性 1 液推進剤の研究が進められている。さらに、ヨーロッパでは、欧州化学品庁が 2011 年にヒドラジンを高懸念物質リスト¹⁾に追加したことから、近い将来、ヒドラジンが使用できなくなることが懸念されている。

現在、ヨーロッパでは、ADN 系低毒 1 液推進剤の研究開発が進められており、2010 年には ADN 系 1 液推進剤を用いたスラスタを搭載した人工衛星 (PRISMA) が打ち上げられ、技術実証を果たした²⁾。アメリカでは、1980 年代より HAN 系低毒 1 液推進剤の研究開発が進められており^{3,4)}、2014 年に新しい HAN 系 1 液推進剤 AF-M315E を開発し、実用化に向けた検討を進めていることが報告されている⁵⁾。また、日本では、宇宙航空研究開発機構 (JAXA) が中心となり、日本独自の HAN 系 1 液推進剤や ADN 系 1 液推進剤の研究が進められている⁶⁻⁸⁾。これら多くの研究者によって低毒 1 液推進剤の燃焼に関する研究は進められているが、低毒 1 液推進剤を用いた 1 液スラスタは未だ開発途上である。現在、ヒドラジン 1 液スラスタに倣い、主に触媒を用いたシステムの研究開発が進められているが、化学反応を開始させるために 280 °C 以上の初期加熱が必要であることがわかっている^{2,5,6)}。ヒドラジン 1 液スラスタの場合、初期加熱は必要なく、室温においても触媒による発熱分解反応を生ずる。低毒 1 液推進剤のように初期加熱が必要であると、即時作動ができず、ヒータやバッテリーの搭載が必要であるため、ヒドラジン 1 液スラスタと比べて利便性、軽量性に欠ける。また、低毒 1 液推進剤が一般的に燃料と酸化剤の混合液であることから、燃焼反応を生じ、燃焼器内が高温 (約 2000 °C) かつ酸化雰囲気になるため、触媒は酸化しやすく、破碎されやすい。触媒の酸化や破損によってスラスタの性能は低下するため、ヒドラジン 1 液スラスタと比べて作動寿命が短くなる。このように、触媒を用いたスラスタ

には未だ課題が多く、現時点ではヒドラジンと同等以上の性能が達成されていない。上記のような触媒の課題を克服するため、日本国内では、HAN系低毒1液推進剤を対象とし、点火および燃焼制御方法について様々な取り組みが進められている。高い触媒効果と高い耐久性を有した触媒の研究開発が進められている⁹⁾とともに、触媒を使用しないスパーク放電やアーク放電を用いた点火についても検討が進められている^{10,11)}。これらの方法によってHAN系低毒性1液推進剤の点火および燃焼制御が可能であることが報告されているが、それぞれにまだ課題が残されており実用化には至っていない。

一方で、自動車用エンジンやガスタービンエンジンなどにおいて、近年、「レーザー点火」が注目されている。レーザー点火は、点火のタイミングと位置が任意に設定可能であることから、従来型のスパーク放電のような点火遅れ（電圧印加からスパークが生ずるまでの遅れ）がなく、燃焼室中心で点火したり、複数箇所点火したりすることによってエンジンの効率を向上させることが可能である。また、燃焼室内部に電極などの構造物がなく、劣化や損耗による性能低下がないため、スパークプラグより寿命が長いことも利点である。このようにレーザー点火は優れた長を有するが、レーザー装置は一般に大型であり振動に弱い精密な機器であるため、工業製品として実用化されることはなく、実験室レベルの研究にとどまっていた。しかし、近年のマイクロチップレーザー技術の発達により小型・軽量かつ高出力のレーザーが実現可能となり、2011年には自動車用エンジンのスパークプラグと同程度のサイズの多点点火可能なレーザープラグが開発され¹²⁾、実用化に向けた取り組みが進められている。

高温酸化雰囲気における耐久性の面から、我々はレーザーによる点火に着目した。HAN系1液推進剤のレーザー点火については、いくつか検討結果が報告されている^{13,14)}。しかしながら、日本国内での報告例はなく、日本独自のHAN系低毒1液推進剤（SHP163）を対象としたものは前例がない。そこで、我々は日本国内で入手可能なHAN系1液推進剤（SHP163）を対象とし、自動車用エンジンと同様、パルスレーザーを用いた点火方法の実現可能性評価に着手した。これまでに、入射レーザーのエネルギーが20 mJ以上の場合に顕著なガス化を確認しており、パルスレーザーによって化学反応を誘起できる可能性が示されている¹⁵⁾。本研究では、これまでの成果を踏まえ、レーザーエネルギーの影響およびレーザーの複数回照射の影響について評価することを目的として点火実験を実施した。

2. 点火実験の方法および条件

2.1 低毒1液推進剤

日本国内でJAXAによって独自に開発されたHAN系低毒1液推進剤（SHP163）¹⁶⁾を対象として点火実験を実施した。HAN系低毒性1液推進剤の組成をTable1に示す。また、Table2にSHP163とヒドラジンの各種特性値を示す。

Table1 SHP163 の組成 (質量比)

HAN	硝酸アンモニウム	H ₂ O	メタノール
73.6 mass%	3.9 mass%	6.2 mass%	16.3 mass%

Table2 SHP163 とヒドラジン (N₂H₄) 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 ₂ H 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

2.2 実験方法

スラスタにおいてインジェクタより噴射された推進剤の液滴に点火することを想定し、密閉容器中で単一液滴を対象とした点火実験を実施した。実験装置の概略を Fig.1 に示す。密閉容器内に 2 本の石英線 (直径 $\phi 0.1$ mm) を交差させて設置し、その交点に HAN 系 1 液推進剤 (SHP163) の液滴を懸垂させた。このとき、液滴のサイズは直径約 $\phi 1.5$ mm (約 1.8 μ L) とした。また、密閉容器内の雰囲気は空気、初期圧力を 101.3 kPa, 初期温度を 25 °C とした。

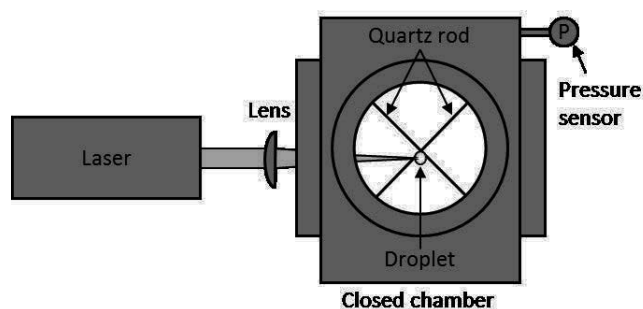


Fig.1 レーザー点火実験装置の概略図

また、点火用のパルスレーザーとして Quantel 製 EverGreen 145 (Nd:YAG) を用いた。レーザーの波長は 532 nm, パルス幅は 10 ns 以下である。実験では、Fig.1 に示すように、レーザー光を平凸レンズ (焦点距離: 170 mm) で絞り、SHP163 の液滴に照射した。それと同時に、密閉容器内の圧力とレーザーエネルギーを測定した。圧力センサ (Honeywell 製

FP2000 FPG2AN1AJ2G5G6A) とレーザーパワーセンサ (OPHIR 製 PE50BF-DIF-C) を用い、データロガー (National Instruments 製 NI 9205) によって周期 1 kHz で記録した。さらに、窒素酸化物用および二酸化炭素用のガス検知管 (窒素酸化物用 : GASTEC 11L, 二酸化炭素用 : GASTEC 2LC) を用い、実験後の密閉容器内のガスの簡易的な分析を行った。

3. 点火実験の結果および考察

3.1 パルスレーザーエネルギーの影響

パルスレーザーのエネルギーを 20, 30, 40, 50, 60, 80 mJ と変更して点火実験を行い、密閉容器内圧力の時間履歴を取得した。結果を Fig.2 に示す。 $t=0$ s のとき、パルスレーザーを SHP163 液滴に照射している。全ての条件において、レーザーを照射すると同時に急激に圧力が上昇していることがわかる。この急激な圧力上昇はレーザー誘起ブレイクダウンによるものと考えられる。その数秒後、圧力は安定し、およそ一定値を保っている。この一定な圧力は SHP163 液滴のガス化によって生じていると考えられる。パルスレーザーのエネルギーが 20 mJ から 40 mJ へ増加するにつれて最終的な圧力値は高くなっている一方で、エネルギーが 40 mJ 以上では大きな変化はないように見える。このことから、SHP163 液滴のガス化に寄与するパルスレーザーのエネルギーには上限があることが予想される。

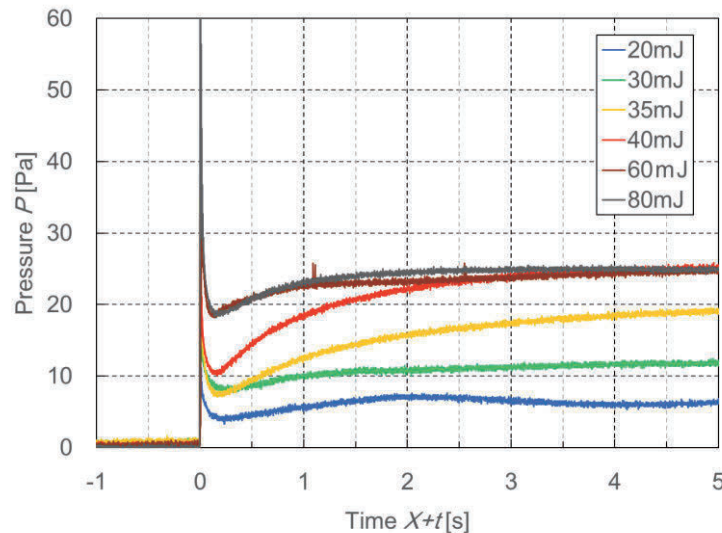


Fig.2 Time histories of chamber pressure

3.2 パルスレーザーの複数回照射の影響

パルスレーザーを連続して 2 回照射した場合の結果について示す。このとき、1 回あたりのパルスレーザーのエネルギーを 30 mJ とし、1 回目と 2 回目のパルスレーザーの時間間隔

は $20\ \mu\text{s}$ とした。パルスレーザーを2回照射した場合の密閉容器圧力の時間履歴を Fig.3 に示す。比較のため、1回照射の場合 (30 mJ, 60 mJ) も同時に示す。パルスレーザーを2回照射した場合 (Fig.3 中 30 mJ (Double)) の圧力上昇は、30 mJ のパルスレーザーを2回照射した場合の合計エネルギーと同じ 60 mJ のパルスレーザーを1回照射した場合よりも高いことがわかる。このことから、パルスレーザーを2回連続して照射することはガス化を促進する効果があることが伺える。

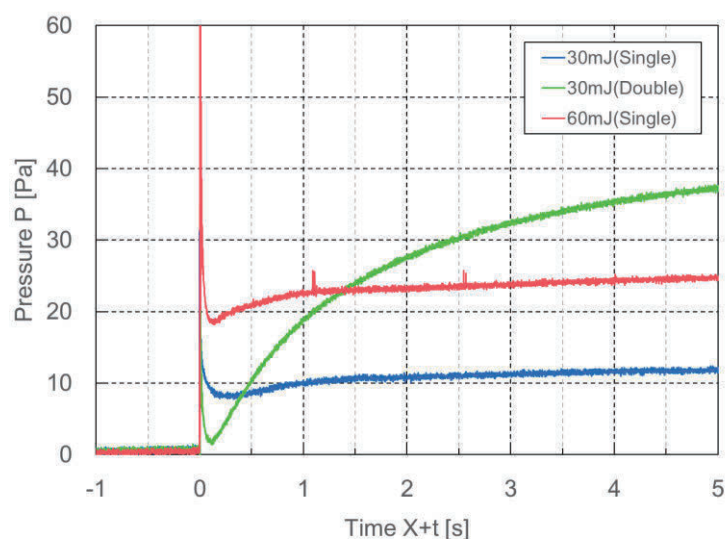


Fig.3 Pressure time histories in the cases of single and double pulse laser

SHP163 液滴の量より熱平衡状態における理論的な圧力上昇量を求めると、完全燃焼した場合には約 1.15 kPa、溶媒の蒸発のみの場合には約 248 Pa であるが、実験値は1回照射の場合に最大約 25 Pa、2回照射の場合に最大約 38 Pa であり、完全燃焼と溶媒の蒸発のどちらの場合よりも小さいことがわかる。過去に行った高速度カメラ撮影において、レーザー照射後に液のまま飛び散っている様子が観察されたことから、レーザー照射によるガス化は局所的であるということが言える。

3.3 簡易ガス分析

ガス検知管を用いて点火実験後の密閉容器内のガスを簡易的に分析した結果、二酸化炭素は検出できなかったが、窒素酸化物 (NO_x) は微量ながら検出された。パルスエネルギーが 30 mJ のときの密閉容器内ガスの NO_x 濃度を Table3 に示す。レーザーを照射することによって NO_x が生成していることから、SHP163 に含まれる HAN および AN の分解反応が生じていることが推測される。しかし、二酸化炭素が検出されなかったことから、SHP163 に含まれるメタノールの燃焼反応は生じなかった可能性がある。

Table3 NO_x concentration of product gas with laser energy of 30mJ

Single shot	Double shot
1.8 ppm	2.2 ppm

4. まとめと今後の展望

パルスレーザーによる HAN 系 1 液推進剤 SHP163 の点火の実現可能性を評価することを目的とし、点火実験を実施し、圧力測定および簡易的なガス分析を行った。その結果、パルスレーザーのエネルギーが 20 mJ~40 mJ の範囲では、エネルギーの増加とともにガス化量が増えることがわかった。一方、エネルギーが 40 mJ 以上においてはガス化量に大きな変化はみられなかった。また、パルスレーザーを 2 回連続で照射することによって、ガス化は促進されることがわかった。ただし、圧力上昇量は理論値に達しておらず、ガス化は局所的であることが推測された。さらに、簡易的なガス分析によって NO_x が検出されたことから、HAN もしくは AN の分解反応が生じていることが推測された。以上より、パルスレーザーによって化学反応を誘起し、ガス化させることは可能と言える。しかし、液滴を完全に燃焼させるには至っておらず、新たなパラメータの影響について検討し、完全燃焼する条件を明らかにする必要があると考える。

今後は、パルスレーザーを連続で 2 回照射する際の時間間隔の影響や雰囲気圧力の影響などについて評価を行い、これまでに実施している圧力測定やガス分析に加えて、発光の分光分析などを行うことによって、完全燃焼する条件について評価すると共に、着火特性や着火メカニズムを明らかにしたい。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K18282 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) European Chemicals Agency, Candidate List of substances of very high concern for Authorisation, <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>
- 2) K. Anflo, B. Crowe, In-Space Demonstration of an ADN-based Propulsion System, 47th Joint Propulsion Conference, AIAA 2011-5832 (2011).
- 3) S.R. Vosen, Hydroxylammonium nitrate based liquid propellant combustion interpretation of

- strand burner data and the laminar burning velocity, *Combustion and Flame*, Vol.82 (1990), pp.376–388.
- 4) Y. Chang, K. K. Kuo, Assessment of Combustion Characteristics and Mechanism of Hydroxylammonium Nitrate-Based Liquid Monopropellant, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, No. 5 (2002), pp. 1076-1085.
 - 5) R. A. Spores, R. Masse, S. Kimbrel, C. McLean, GPIM Propulsion System Development Status, 50th Joint Propulsion Conference, AIAA 2014-3482 (2014).
 - 6) T. Katsumi, T. Inoue, J. Nakatsuka, K. Hasegawa, K. Kobayashi, S. Sawai, K. Hori, HAN-based green propellant, application, and its combustion mechanism, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 48, No. 5 (2012), pp.536-543.
 - 7) 松尾哲也, 古川克己, 堀恵一, 澤井秀次郎, 中塚潤一, 岡範全, 前川和彦, 第 59 回宇宙科学技術連合講演会, No. 1B10, 2015 年 10 月.
 - 8) 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.
 - 9) R. Amrousse, T. Katsumi, A. Bachar, R. Brahmi, M. Bensitel, Keiichi Hori, Chemical engineering study for hydroxylammonium nitrate monopropellant decomposition over monolith and grain metal-based catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 111, Issue 1 (2014), pp.71-88.
 - 10) 飯塚俊明, 河端駿典, 進藤崇央, 青柳潤一郎, 竹ヶ原春貴, 長田泰一, 低周波プラズマによる HAN 系推進剤の反応誘起の基本特性, *プラズマ応用科学*, Vol.20, No.2 (2012), pp. 85-90.
 - 11) A. Kakami, N. Yamamoto, K. Ideta, T. Tachibana, Design and Experiments of a HAN-Based Monopropellant Thruster Using Arc-Discharge Assisted Combustion, *Trans. of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Tech. Japan*, Vol.10 (2012), pp.13-17.
 - 12) 高橋栄一, 古谷博秀, レーザー着火研究の基礎と最新動向, *日本燃焼学会誌*, Vol.57 (2015), pp.112-119.
 - 13) F.B. Carleton, N. Klein, F.J. Weinberg, K. Krallis, Initiating reaction in liquid propellants by focused laser beams, *Combustion Science and Technology*, Vol.88 (1993), pp. 33-41.
 - 14) A.J. Alfano, J.D. Mills, G.L. Vaghjiani, Resonant laser ignition study of HAN-HEHN propellant mixture, *Combustion Science and Technology*, Vol.181 (2009), pp.902-913.
 - 15) 勝身俊之, Hydroxylammonium nitrate 系一液推進剤のレーザー点火に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004 (2016), pp.9-14.
 - 16) S. Togo, H. Shibamoto, H. Hori, Improvement of HAN based liquid monopropellant combustion characteristics, *Proc. International workshop HEMs 2004* (2004).
 - 17) S. Gordon, B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311 (1996).

ADN を基剤とした非溶媒系イオン液体のパルスレーザー点火検討

伊東山 登^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Study for Ignition of ADN-based Solvent-free Ionic Liquid with Pulse Laser

Noboru Itouyama^{*1}, Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

ADN-based three-component non-solvent ionic liquid has good characteristics, low toxicity and high stability, and is suitable to apply for liquid propellant. On the one hand, its flame temperature is too high. In the case of contact-ignition, for example heater or catalyst, it is easy to break the engine system. From these reason, we focused on the laser ignition. It can achieve high energy density and non-contact energy input. In this study, we evaluated the possibility of combination ADN-based ionic liquid propellant and Laser ignition. As the result, it was found that propellant became gas compound from droplet with pulse laser.

Keywords : Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Ammonium Dinitramide, Pulse Laser, Breakdown

概 要

現在まで低毒性や貯蔵性に優れるといったメリットからアンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤とした 3 成分系無溶媒イオン液体の液体推進薬応用が検討されてきた。しかし、イオン液体推進剤は非常に高い断熱火炎温度を持つことから従来の接触的着火では耐久性に問題が有る。そこでエネルギー密度の高さや非接触的なエネルギー入射が可能なレーザーを用いた点火に注目した。本研究ではイオン液体の特徴である極低揮発性を踏まえ、ADN を基剤とした 3 成分系無溶媒イオン液体推進剤のパルスレーザー点火の可能性評価を実施した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0004

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*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, University of Tokyo)

^{*2} 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

近年、様々なところで Green Propellant が研究されている¹⁾。Green Propellant に対する要求項はその用途によって様々であるが、高い取扱い性、燃焼性の改善、高密度比推力化などいずれの研究についてもロケットエンジンや人工衛星の運用性の向上、また低コスト化に大きく貢献するものとなる。このような背景から本研究では ADN を基材とした 3 成分系無溶媒イオン液体の液体推進薬への応用を検討してきた²⁻⁴⁾。従来使用されている液体推進薬の代表である Hydrazine と本研究で取り扱っているイオン液体推進薬の物性値を Table 1 にまとめた。

Table 1 各推進薬の物性値まとめ

	Hydrazine	ADN-ELIPs(442)	ADN-ELIPs(631)
Density[g/cc] @20°C	1.0	1.5	1.5
Freezing Point [°C]	1.4	0	25
Specific Impulse [s]*	233	250	285
Adiabatic Flame Temperature [K]*	871	1986	2640
Toxicity	LD50 Oral [mg/kg]	60	-
	LD50 Transdermal [mg/kg]	91	-

*Calculation Condition : $P_c = 0.7$ [MPa], $A_c/A_t = 50$

イオン液体を推進薬に応用する研究はいくらか報告されている。これらは Electricspray Thruster⁵⁾や Electric propulsion mode と Chemical propulsion mode 両方の動作が可能である Dual mode Thruster⁶⁾などの推進薬として検討されている。これらイオン液体推進薬の殆どは既成のイオン液体、特にイミダゾール塩系に高エネルギー物質である硝酸ヒドロキシルアミンや ADN を溶かしたものである。そのためイオン液体は溶媒として使用されており、推進薬の物性は使用するイオン液体に大きく依存する。加えてこれらのイオン液体溶媒は比較的融点が高いことや、構造の複雑さ故の燃焼性の問題、また非塩素フリーであることなどのデメリットを含む。その点、本研究で取り扱う無溶媒イオン液体は 0°C 近い融点や塩素フリーであることなど応用性に優れると言える。しかし、Table 1 の NASA-CEA による計算⁷⁾から分かる通り、断熱火炎温度が非常に高い。比推力は断熱火炎温度の $\sqrt{2}$ に比例するため、断熱火炎温度が高いことは推進薬性能の向上を意味する。しかし従来の触媒着火やスパークプラグ着火、ヒーター着火を行う場合、この断熱火炎温度により高温酸化条件下に晒されるため、接触的な着火では耐久性に問題がある。人工衛星の寿命はスラスタの寿命に直結するため、長寿命な点火方法の検討は必須である。

そこで本研究では非接触で且つエネルギー密度が高い、加えて減衰の少ないパルスレーザーによる点火に着目した。レーザー点火の場合、その機構は主に 2 つ考えられる。一つはラジカル生成による燃焼^{8, 9)}、一つはブレイクダウンによるプラズマ生成が起こす燃焼¹⁰⁻¹²⁾である。ラジカル発生には主にエキシマレーザーなど紫外領域のパルスレーザーが使用

される。エキシマレーザーは気体レーザーで不安定且つサイズが大きいデメリットがあり本研究目的には向かない。加えて紫外領域の発生を固体レーザーで起こす場合は3~4次もしくはそれ以上の非線形光学効果によって獲得する他ない。この場合、得られる高次高調波の強度は使用する結晶の光学特性や位相整合の度合いに依存する¹³⁾ため、基本波からのエネルギー減衰は避けられず結局のところ大規模なレーザーが必要となり応用が難しい。一方ブレイクダウンでは波長依存性はさほど大きく効果を持たないため、応用性が高い。ブレイクダウンによる点火はすでにレシプロエンジン^{14, 15)}やガスタービンエンジン¹⁶⁾などの内燃機関や、液体酸素/液体水素¹⁷⁾もしくは液体酸素/メタン¹⁸⁾などの2液ロケットエンジンなどへの応用例が報告されている。本研究ではこれらの背景よりパルスレーザーを用いたブレイクダウンによる点火をゴールとした。

しかし、ブレイクダウンによる点火の報告例は殆どがガスをターゲットとしている。本研究で使用しているイオン液体はその代表的な特徴として極低揮発性を有する。そのため、実際のスラスタの動作を考慮するとインジェクタなどによる噴霧を経た液は気化することなくレーザーが照射され何かしらの現象を起こすこととなる。液滴に対するブレイクダウンの報告は非常に少なく、宇宙推進系でもHAN^{19, 20)}などを基材とした推進薬の点火として報告されているが、ガス化などに留まっており未だ点火の報告はない。そこで本研究ではパルスレーザーを入射した場合のイオン液体推進薬液滴の挙動を観察することにより、パルスレーザーによる点火の実現可能性を検討した。

2. 実験条件

今回使用したレーザーはPIV-400 ($\lambda = 532$ [nm], $f = 10$ [Hz], パルス幅= 8 [ns], (株Spectra Physics)である。PIV-400 から出射されたレーザーはミラーを通り、集光レンズ $f=100$ [mm] に経てアクリルセル (40×40×40 [mm]) の中へ集光される。詳細な光路図を Fig. 1 に示す。

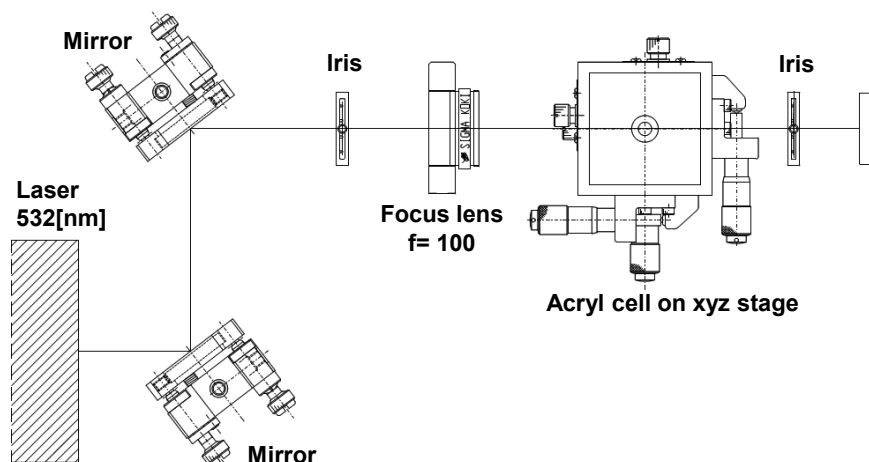


Fig. 1 光学系構成図

スラスタへの応用を考慮し、液滴を対象とした点火試験を行った。初期液滴径 1.13 [mm] (液量 1[μ L]) の推進薬を石英ロッド 0.1 [mm] を交差させたものの交点に懸垂し、そこにレーザーを照射した。本実験では ADN:モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN):尿素 = 4 : 4 : 2 組成推進薬を使用した。窒素雰囲気中で初期圧力 1 [atm]、初期温度 23°C とした。レーザー照射による液滴の振舞いはハイスピードカメラ FASTCAM Mini AX200 (100000 [fps], shutter speed : 1/100000 [s], (株)フォトロン) で記録した。圧力測定は XT-140 (Kulite Co.Ltd.) と増幅アンプ AM32 (株)ユニパルス) を使用し、NR-600 (10 [μ s] サンプリング, (株)キーエンス) にて記録した。

3. パルスレーザー点火試験

3.1 $f=100$ [mm] 完全集光における各レーザーエネルギーにおける液滴の振舞い

まず完全集光点である $f=100$ [mm] の位置に液滴が来るようにレンズを設置し、レーザーエネルギーを上げながらレーザー照射時に液滴がどのように振る舞うかを測定した。

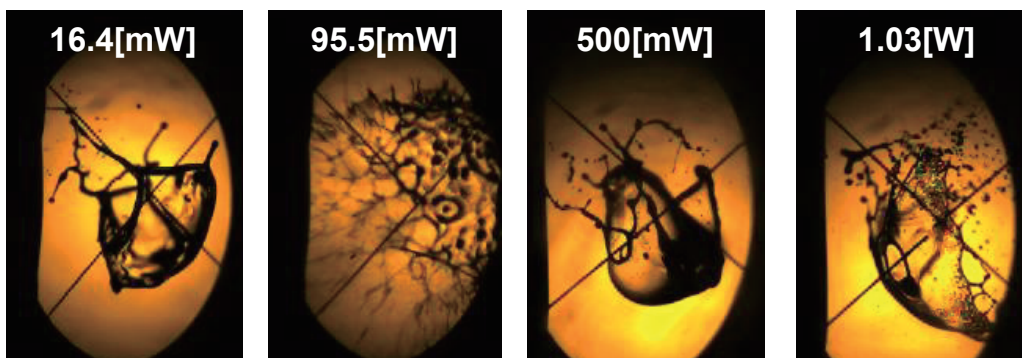


Fig. 2 各レーザーエネルギーにおける液滴の振舞い ($f=100$)

$E=11.4$ [mW] まではどれだけレーザーを照射しても液滴に変化はなかった。 $E=16.4$ [mW] 前後から液滴の飛散が確認されたが、飛散の程度は大きくなかった。さらに強度を上げていくと 100 [mW] 前後からより細かい飛散状態となった。これは 1st pulse で励起され 2nd pulse で微粒化していることが示唆される。この場合、pulse to pulse の時間間隔は周波数の逆数であるため、 $1/10$ [Hz] = 0.1 [s] となり比較的遅い現象となる。更にエネルギーを上げ 500 [mW] から飛散の程度は 16.4 [mW] 前後の場合と同程度となった。この場合、1st pulse で飛散のレベルに達しており、一方で 16.4 [mW] の場合は 2nd pulse で飛散した可能性が考えられた。エネルギーが 1.5 [W] を上回ると、液滴の飛散以前に発光現象が確認された。フィルタで 550 [nm] 以上の光のみを通過させているため、レーザー散乱光よりプラズマ由来と推測した。以上をまとめると $f=100$ [mm] における入力エネルギーの差異と液滴の飛散状態に相関がみられることが分かった。

3.2 ビーム径>液滴条件における各レーザーエネルギーにおける液滴の振舞い

着火に至るには、液滴から一部がガス化することが必要であり、その後燃焼へ移行させることになる。そのため液滴を燃焼させるには、初期に液滴の成分の一部をガス化させ、そこにレーザーを照射してガスブレイクダウンを発生させることが有効と考えた。この場合、液滴からのガス化やアトマイズ過程が迅速な反応進行の律速過程となる。次に液滴を効率良くガス化・アトマイズ化させるため、ビーム径と初期液滴径の相関について調べた。完全集光における理論上の集光ビーム径は以下の式で算出可能である。

$$d = \frac{4M^2\lambda f}{\pi d_0} \quad (1)$$

d_0 は初期ビーム径、 M^2 はビームモード定数、 f はレンズ焦点距離、 λ はレーザー波長を指す。単色レーザーの使用よりレンズの色収差は無視できるものの、他のサイデル収差は無視できないため実測による集光径の把握が必要である。カメラ用フィルムと顕微鏡を用いて実測した結果、完全集光するとビーム径は 100 [μm] 程度となり、液滴径に比べビーム径は小さいことが分かった。よって、ブレイクダウンが発生する部位は狭くなる。効率的に液滴全体で現象を発生させるためには、液滴径と同等もしくはそれより大きいビーム径とすることで、ブレイクダウンを液滴全域で発生させることが可能となる。ビームのエネルギー密度は単位面積に基づいて評価するため、同エネルギー密度でビーム径を変化させた場合について液滴の飛散状態を比較することとした。Fig. 3 にレーザー照射後同時間におけるそれぞれの飛散の様子写真を示す。ビーム径は集光レンズと焦点距離の関係をパラメータに設定可能である。実験の結果、液滴よりも大きいビームを使用すれば効果的に液滴を飛散させることが可能であることを確認した。また、光学観察した際にガス発生と思われる現象を確認した。

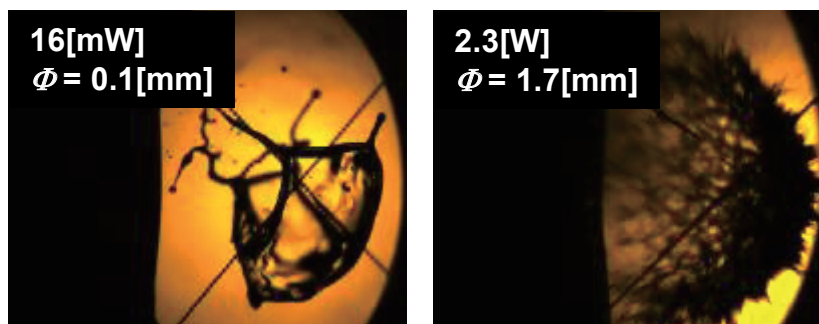


Fig. 3 同エネルギー密度レベルでのビーム径の違いによる液滴の振舞い

3.3 圧力測定による現象理解

3.1, 3.2 を踏まえ、実際にガスの生成がどの程度起こっているかを測定することでガス化・アトマイズ効果の評価を行った。上記のハイスピードカメラ測定から分かる通り、極短時間での反応進行が考えられるため圧力センサにはローパスフィルタは入れず、生データとして取り扱うこととした。飛散レベルの低い完全集光 $f=100[\text{mm}]$ の場合とビーム径>推進薬液滴径の場合において記録したものを Fig. 4 に示す。Fig. 4 ではハイスピードカメラから観察されたレーザー照射のタイミングを $t=0[\text{s}]$ と設定している。グラフから分かる通り、完全集光の場合では $1[\text{kPa}]$ に満たない圧力上昇であるのに対し、ビーム径>推進薬液滴径の場合では $5[\text{kPa}]$ 近い圧力上昇が見られた。そのため、ガス化・アトマイズを目的とする場合、ビーム径を液滴サイズより大きくしエネルギー量を上げることが重要であることが分かる。この差がどういった機構の上になり立っているかの説明が今後の課題である。

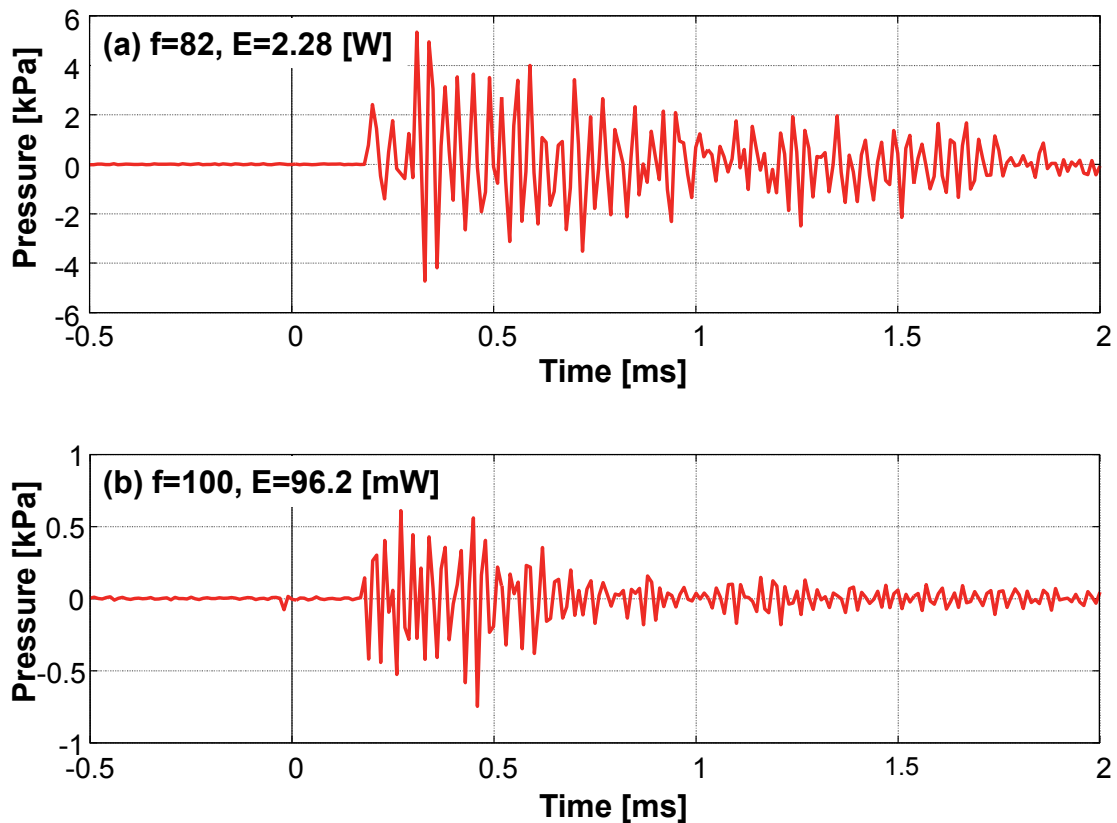


Fig. 4 各条件における圧力プロファイル

4. まとめと今後の展望

焦点距離の調整によるビーム径制御から、推進薬初期液滴径とビーム径が推進薬のアトマイズ・ガス化過程と相関があることが示唆された。ビーム径>液滴サイズ且つレーザーエネルギーが一定以上ある場合、高い飛散効果とガス化を発生させることが出来た。これにより1回目の入射でガス化、2回目で点火させるダブルパルスの使用が着火に有効である可能性が示唆された。今後は上述の現象に基づき着火させるための条件を検討する予定である。

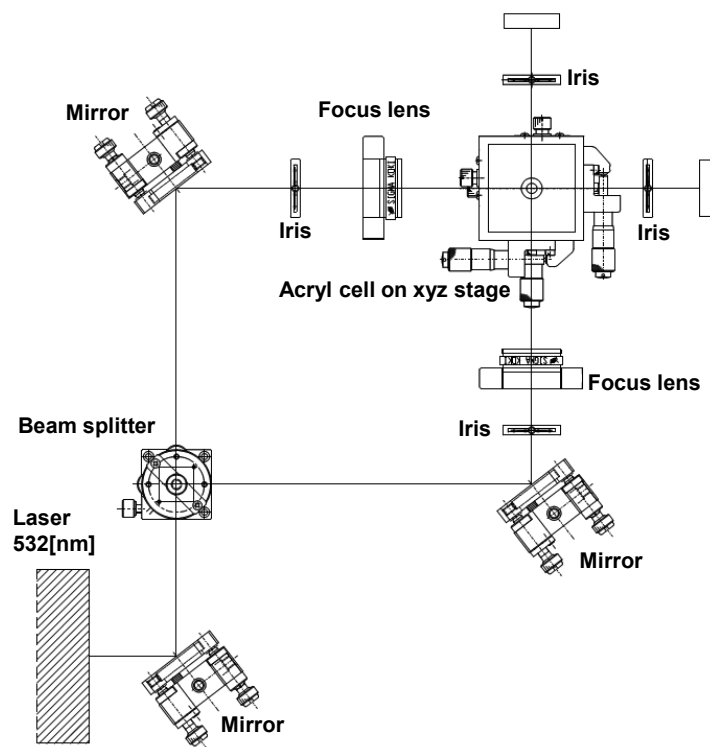


Fig. 5 ダブルパルス点火にむけた新規光学系構成図

謝辞

本研究は長岡技術科学大学 勝身俊之助教及び福岡大学 松永浩貴助教のご協力をいただきました。この場を借りて謝意を示させていただきます。

引用文献

- 1) V. Bombelli, Non-Toxic Liquid Propellant Selection Method – A Requirement-Oriented Approach, 41th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit (2005),

AIAA-2005-4453.

- 2) 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-RR15-005 (2015), pp.1-10.
- 3) 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-RR15-004 (2016), pp.1-8.
- 4) 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, 高エネルギーイオン液体推進剤の研究開発, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会 (2016), No.5.
- 5) L. F. Velasques-Garcia, A. I. Akinwande, Member IEEE and M. Martinez-Sanchez, A Planar Array of Micro-Fabricated Electrospray Emitter for Thruster Applications, Journal of Microelectromechanical Systems, 15-5 (2006) pp.1272-1280.
- 6) S. P. Berg and J. L. Rovey, Assessment of Imidazole-Based Ionic Liquids as Dual-Mode Spacecraft Propellants, Journal of Propulsion and Power, 20-2 (2013) pp.339-351.
- 7) S. Gordon and B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 8) 齋藤剛, 三浦聡, 古谷博秀, 高橋三餘, 濱純, 急速に圧縮されたメタン-空気混合気の ArF エキシマレーザによる着火に関する研究, 日本機械学会論文集 (B 編), 69-680 (2003), pp.1009-1016.
- 9) M. Lavid and J. G. Stevens, Photochemical Ignition of Premixed Hydrogen/Oxidizer Mixtures with Excimer Lasers, Combustion and Flame, 60 (1985), pp.195-202.
- 10) H. Furutani, K. Kawana, N. Shimoura, M. Nishioka and E. Takahashi, Influence of Preliminary Electron Feeding on Breakdown of Air by Laser, Proceedings of Advanced Solid-State Photonics 2009 (2009), MB20.
- 11) T. X. Phuoc, Laser-induced spark ignition fundamental and applications, Optics and Lasers in Engineering, 44 (2006), pp.351-397.
- 12) H. Furutani and T. Saito, 3. Ionization Dynamics and Structures in Laser Produced Plasmas 3.2 Dynamics of Laser Ignition and Combustion of Engine, Journal Plasma and Fusion Research, 84-6 (2008), pp.362-368.
- 13) M. Yoshimura and Y. Mori, 1.2 Basis of Harmonic Generation in Nonlinear Optical Crystal, Journal Plasma and Fusion Research, 85-5 (2009), pp.239-242.
- 14) McIntyre DL, Woodruff SD and Ontko JS, Lean-burn stationary natural gas reciprocating engine operation with a prototype laser spark plug, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 132 (2010), pp.1-6.
- 15) T. Taira, M. Tsunekane, K. Kanehara, S. Morishima, N. Taguchi and A. Sugiura, 7. Promise of Giant Pulse Micro-Laser for Engine Ignition, Journal Plasma and Fusion Research, 89-4 (2009), pp.238-241.

- 16) J. Griffiths, C. Dowding, M. J. Riley and Bickerton, Gas Turbine Laser Ignition via Solid Core Optical Fiber? A Photon Flux Density Approach, OSA/Laser Ignition Conference (LIC) 2015 (2015), Th3A-3.
- 17) C. Manfretti, Laser Ignition of a Research 200N RCS LO_x/CH₂ and LO_x/GCH₄, 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit (2012), AIAA-2012-4132.
- 18) L. C. Liou, Laser Ignition in Liquidrocket Engines, 30th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit (1994), AIAA-94-2980.
- 19) A. J. Alfano, J. D. Mills and G. L. Vaghjiani, Resonant Laser Ignition Study of HAN-HEHN Propellant mixture, Combustion Science and Technology, 181 (2009), pp.902-913.
- 20) 勝身俊之, Hydroxylammonium nitrate 系一液推進剤のレーザー一点火に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR15-004 (2016), pp.9-14.

熱特性解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の着火遅れ時間予測

早田 葵^{*1}, 塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一郎^{*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 have been studied as monopropellant in terms of high specific impulse, low melting point and low toxicity. The purpose of this study is construction prediction method of ignition delay and combustion temperature against heating rate of propellants for establishment of combustion control technique. The prediction method of ignition delay and combustion temperature is constructed by combination of thermal analysis method and combustion simulation. From the result of prediction, ignition delay is 0.5-4.5 s and combustion temperature is around 2000 °C in the case of heating rate is 50-600 K s⁻¹.

Keywords: Ammonium dinitramide, Energetic ionic liquid, Ignition delay, Kinetics analysis

概 要

アンモニウムジニトラミド系イオン液体(ADN系 EILPs)は比推力の高さ, 融点, 毒性の低さから次世代のスラスタ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。本研究の目的は燃焼制御技術確立に向け ADN系 EILPsの加熱速度に対する着火遅れ時間と燃焼温度予測手法を構築することである。着火遅れ時間および燃焼温度予測手法は各種熱分析手法と燃焼シミュレーションとの組み合わせより構築した。本研究の予測結果から, 着火遅れ時間は 50-600 K s⁻¹で加熱した場合 0.5-4.5 s, 燃焼温度は約 2000 °Cとなった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0005

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*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

ADN系EILPsは現在までに、物性の把握、組成、点火方式に関する検討などが行われてきた¹⁾。実用化を見据え、次の段階として燃焼制御技術の確立に向けた検討が必要となる。具体的には、ロケットの制御性の観点から着火遅れ時間、スラスタ耐熱性の観点から燃焼温度の予測が重要である。推進剤加熱速度に対する着火遅れ時間、燃焼温度が予測可能となれば燃焼制御技術確立に向け有益な情報となる。本研究では、燃焼制御技術確立に向け熱分析手法と燃焼シミュレーションを組み合わせ、着火遅れ時間、燃焼温度予測手法を構築した。着火遅れ時間に関しては、加熱開始からガス化までの時間（ガス化時間）とガス化から着火までの時間（生成ガス着火時間）の和と定義した。

予測するパラメータはガス化時間、生成ガス着火時間、燃焼温度である。その内、ガス化時間に関しては重量変化を測定対象とした速度論解析により予測を行った。生成ガス着火時間、燃焼温度に関しては燃焼シミュレーションにより予測を行った。燃焼シミュレーションを行うには燃焼初期組成、即ち推進剤ガス化時の分解率と熱分解生成ガス種を決定する必要がある。ガス化時の分解率は熱量を測定対象とした速度論解析により予測し、熱分解生成ガス種は生成ガス分析によって求めた。

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/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.%）を室温で混合、一時間程攪拌の後、減圧乾燥することで合成した。

2.2 ガス化・熱分解速度解析

ガス化・熱分解速度算出のため Friedman 法²⁾を用いた速度論解析を行った。重量変化は Netzsch 製 TG-DTA STA2500 を用いて、発熱量は Mettler 製 DSC HP827e を用いて測定した。ガス化率 α_{TG} 、分解率 α_{DSC} は次式(1)、(2)より定義した。

$$\alpha_{TG} = (m_0 - m) / (m_0 - m_f) \quad (1)$$

m_0 :反応前質量, m :任意時間の質量, m_f :反応後質量

$$\alpha_{\text{DSC}} = Q/Q_{\text{total}} \quad (2)$$

Q :任意時間までの発熱量, Q_{total} :総発熱量

TG, DSC 測定では、試料量 5 mg を Al 開放セルに秤量し、昇温速度 1, 2, 4, 8 K min⁻¹, 温度範囲は 50-350 °C, TG では特に宇宙空間を想定し、真空状態に近い低圧条件下（試料室圧 8×10⁻³ mbar）, DSC では 50 mL min⁻¹ の流量で Ar をフローさせ測定を行った。Friedman 法による速度論解析結果を基に、任意の液相昇温速度に対するガス化速度および分解速度をサーモキネティクスソフトウェア AKTS prediction モードを用いて予測した。

2.3 熱分解生成ガス分析

熱分解生成ガス同定を目的とし、熱重量-示差熱-質量-赤外分光分析(TG-DTA-MS-IR)複合測定を行った。試料量, セル, 測定温度範囲は TG と同条件, 昇温速度は 5 K min⁻¹, キャリアガスは He, イオン化手法は EI 法（イオン源は 300 °C）を用いた。MS, IR ヘガスを輸送するためのトランスファーチューブの温度は 230 °C とした。

2.4 燃焼シミュレーション

燃焼シミュレーションには詳細化学反応解析支援ソフトウェア CHEMKIN-PRO を用いた。2.2, 2.3 の結果から決定した燃焼初期組成で満たされた空間を想定し、反応器モデルとして密閉系完全混合型反応器, 初期温度は 3.1 で後述するガス化完了温度の 250°C, 圧力一定(真空中にガス化した成分が存在すると想定して低圧の 0.01 atm) の条件, 断熱状態をシミュレーション条件とした。燃焼モデルとして, ADN は Ermolin³⁾, Daimon ら⁴⁾, MMAN より生じるメチルアミンは Mendiara ら⁵⁾, Urea⁶⁾に関しては Alzueta らの報告を参考に構築した。

3. 結果・考察

3.1 ガス化・分解速度予測

速度論解析結果を基に AKTS prediction モードにより予測した液相昇温速度に対するガス化時間 ($\alpha_{\text{TG}}=1$ に達する時間) と分解率の関係を Fig.1 に示す。予測結果からは、液相昇温速度が高くなるほどガス化時間は短縮され、分解率は低くなった。解析昇温速度範囲ではガス化時の分解率は約 0.1-0.2 であるため、燃焼初期組成として未分解気化成分が主成分となることが明らかとなった。そのため、ガス化には熱分解による自己発熱以外に外部から熱の供給が必要になる。また、予測結果からはいずれの液相昇温速度範囲においてもガス化完了温度は 250 °C となった。

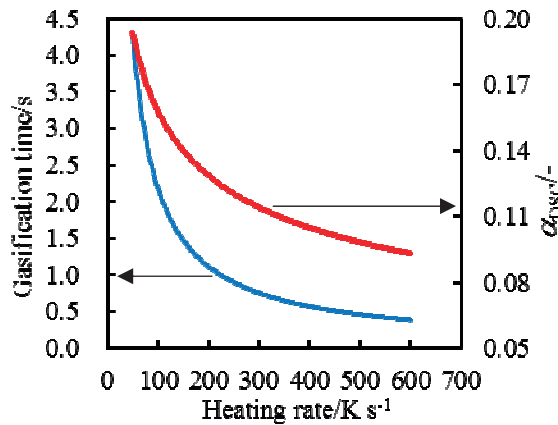


Fig.1 任意の昇温速度に対する分解率とガス化時間予測

3.2 熱分解生成ガス分析・燃焼初期組成決定

TG-DTA-MS-IR の測定結果を Fig.2 に示す。MS, IR の結果より ADN 系 EILP の熱分解により NH₃, H₂O, HCN, N₂, CO₂, N₂O, NO₂ が生成することが示された。MS の結果を基にフラグメントに比率を考慮して熱分解生成ガス強度に変換し、熱分解生成ガス強度と 3.1 で決定した分解率 (α_{DSC}) から燃焼初期組成を決定した。Fig.3 に燃焼初期組成決定方法の模式図を示す。燃焼初期組成は熱分解生成ガス (α_{DSC}) と未分解気化成分 ($1-\alpha_{DSC}$) より構成されるとした。未分解気化成分の内 ADN については NH₃ と HN(NO₂)₂(HDN) に MMAN は CH₃NH₂ と HNO₃ に解離した状態で気化, Urea はそのまま気化すると仮定した。任意の分解率における燃焼初期組成を Fig.5 に示した。

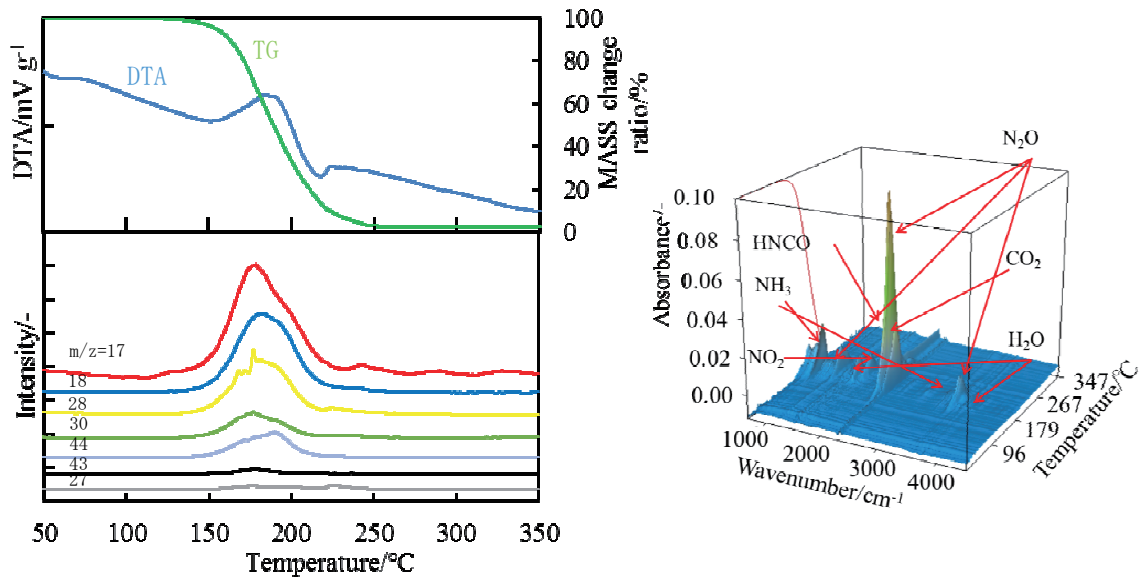


Fig.2 TG-DTA-MS-IR 測定結果

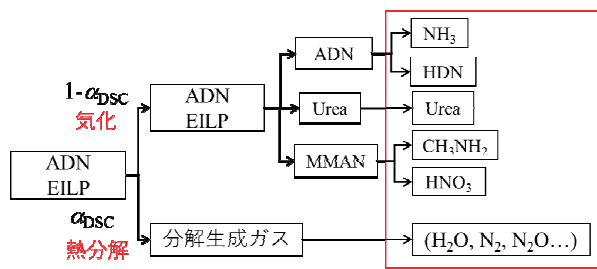


Fig.3 燃焼初期組成算出方法

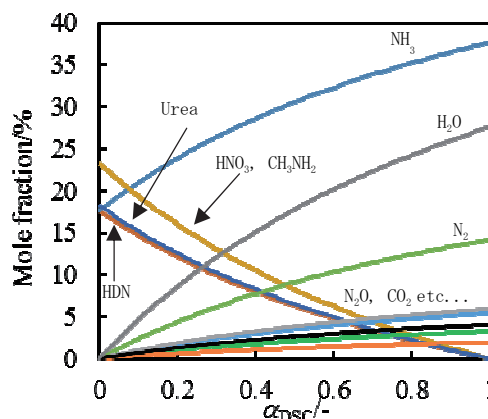


Fig.4 分解率に対する燃焼初期組成

3.3 生成ガス着火時間および燃焼温度予測

推定した燃焼初期組成に基づき、燃焼シミュレーションを行い、生成ガス着火時間と燃焼温度の予測を行った。液相昇温速度に対する着火遅れ時間（ガス化時間と生成ガス着火時間の和）および燃焼温度の予測結果を Fig.5 に示した。燃焼温度は約 2000 °C 付近であり、昇温速度が速いほど高くなる傾向が得られた。これは昇温速度が速いほど液相分解率が低下し、未分解気化成分の割合が高くなるためと考えられる。着火遅れ時間は昇温速度が速いほど短縮され、50-600 K s⁻¹ の昇温速度範囲で約 0.5-4.5 s となった。ガス化時間に比べ、生成ガス着火時間は 1 オーダー近く短いことから、着火遅れ時間はガス化時間が支配的であることが明らかとなった。着火遅れ時間の短縮にはガス化時間の短縮が有効であり、効率良く液相を加熱するシステムの構築が重要であると考えられる。

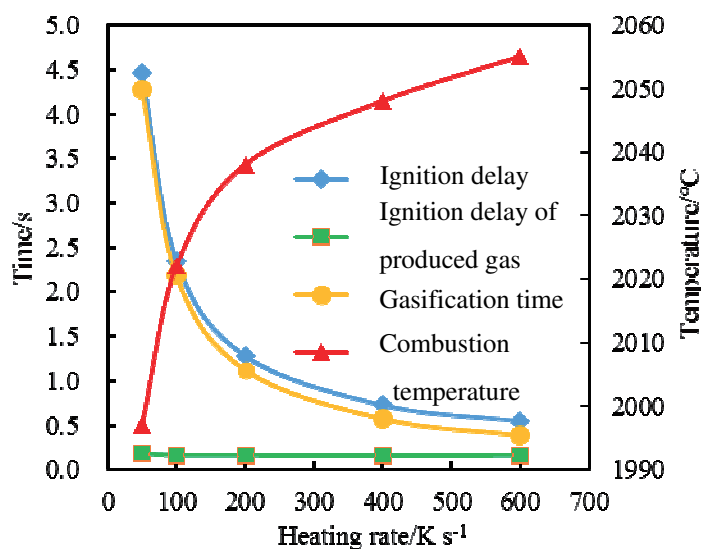


Fig.5 着火遅れ時間と燃焼温度予測結果

4. まとめ

燃焼制御技術確立に向け、ADN系EILPsの着火遅れ時間および燃焼温度予測手法の構築を行った。予測結果から、ADN系EILPの着火遅れ時間は $50\sim 600\text{ K s}^{-1}$ で加熱した場合 $0.5\sim 4.5\text{ s}$ 、燃焼温度は約 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ となった。本解析昇温速度範囲において分解率はガス化時の分率は約 $0.1\text{-}0.2$ であり、未分解気化成分が主成分となることが明らかとなった。そのため、ガス化には熱分解による自己発熱の他に外部からの熱の供給が重要となることが考えられた。また、着火遅れ時間はガス化時間が支配的であることから、着火遅れ時間の短縮にはガス化時間の短縮が有効であり、効率良く液相を加熱するシステムの構築が重要となることが考えられた。

参考文献

- 1) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一郎, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン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) H. F. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, Journal of polymer science, part C, 6, (1963), pp.95-183
- 3) N. E. Ermolin, Modeling of pyrolysis of ammonium dinitramide sublimation products under low-pressure conditions, Combustion explosion and shock waves, 40, (2004), pp.92-109
- 4) Y. Daimon, H. Terashima, M. Koshi, Chemical kinetics of hypergolic ignition in $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}-\text{NO}_2$ gas mixtures, Journal of propulsion and power, 30, (2014), pp.707-716
- 5) T. Mendiara, P. Glaborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, Combustion and flame, 156, (2009), pp.1937-1949
- 6) M. U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Olivia, J.C. Ibanez, Impact of new findings concerning urea thermal decomposition on the modeling of the Urea-SNCR process, 14, (2000), pp.509-510

導電性を有するイオン液体推進薬の電氣的点火についての研究

伊東山 登^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Research of Conductive Ionic Liquid Propellant with Electric Ignition

Noboru Itouyama^{*1}, Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN)-based ionic liquid is possible to substrate hydrazine, it is conventional liquid propellant. In considering the construction of propulsion system, it is important how to ignite this propellant. In case of conventional ignition, there are energy loss on the energy conversion and it is demerit. In this study, we focused on ionic conductivity and evaluated the possibility of electric ignition with direct electricity input to propellant from battery. As the result, we measured the combustion of ADN-based ionic propellant with CuO and pressure profile.

Keywords : Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Ammonium Dinitramide, Electric ignition

概 要

アンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤とした 3 成分系のイオン液体 (以下 ADN 系イオン液体) はヒドラジン代替の高性能低毒性推進剤として期待されている。この推進薬をいかに点火するかが最終的なシステム構成を考える上で重要であり、従来の着火方式ではエネルギー変換時に発生するエネルギーロスが課題である。そこで本研究ではイオン液体の特徴であるイオン伝導性に着目し、イオン液体推進剤に直接電気を印加することで着火させる電氣的点火の可能性を評価するとともにイオン液体推進剤の電氣的特性を調査した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0006

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

*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, University of Tokyo)

*² 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

近年、液体推進薬は低毒性や高密度高比推力化などが求められている。これらの研究はすべてがロケットエンジンや人工衛星の高い運用性担保、低コスト・高性能化に寄与する。これらの背景を踏まえ、高エネルギー物質研究会では ADN 系イオン液体推進薬の研究を進めてきた¹⁻³⁾。ADN 系イオン液体推進薬は従来の液体推進薬に比べ高密度比推力化を達成している (Table 1)。イオン液体は様々な特徴を持っており^{4,5)}、その一つが極低揮発性である。これにより従来の推進薬と比べて貯蔵性に優れるという利点を有する。

Table 1 各物性値まとめ

	Hydrazine	ADN-ELIPs(442)	ADN-ELIPs(631)
Density[g/cc] @20°C	1.0	1.5	1.5
Freezing Point [°C]	1.4	0	25
Specific Impulse [s]*	233	250	285
Adiabatic Flame Temperature [K]*	871	1986	2640
Toxicity	LD50 Oral [mg/kg]	60	-
	LD50 Transdermal [mg/kg]	91	-

*Calculation Condition : $P_c = 0.7$ [MPa], $A_e/A_t = 50$

この ADN 系イオン液体推進薬をいかに点火させるかがその先の推進システムを考える上で重要となる。従来の点火システムとしては触媒着火⁶⁻⁸⁾、ヒーター着火などがある。システムの複雑さやサイズにも影響されるが、限られた電力で実施するミッション内で点火時のエネルギーロスがあることは芳しくない。例えば触媒着火の場合、電池（電気エネルギー）⇒ ヒーター（熱エネルギー）⇒ 触媒（熱エネルギー）⇒ 反応（化学エネルギー）の複数のステップを経る流れでエネルギーが輸送される。電気エネルギーから熱エネルギーの転換、ヒーターから触媒の伝熱といった過程で発生するエネルギー失活は避けられない。そこで本研究ではイオン液体の特徴である電気伝導性に着目した。こういった背景よりイオン液体は近年電池への応用が期待されている⁹⁾。元のエネルギー源は電池由来の電気エネルギーであるため、これをそのまま推進薬に印加することでエネルギー輸送時のステップを最小化することでエネルギーロスを最小限することが可能となる。点火の可能性としても、電気の印加によりイオン液体自身が電気分解することやイオン液体自身にジュール熱を発生させることで分解や着火を実現させることが期待できる。しかし、導電性を始めとする ADN 系イオン液体推進薬の電気的特性などの報告はなく、電氣的点火についても未だ報告はない。本研究ではスタートアップとして ADN 系イオン液体推進薬液滴を対象とした電氣的点火の検討と推進薬の電気的特性の評価を行った。

2. 電氣的点火の検討と推進薬の電氣的特性の評価

2.1 電圧印加試験

2.1.1 実験方法

外径 30 [mm], 内径 20 [mm], 厚み 1 [mm] のアルミリングにニクロム線 0.2 [mm] を 2 本 90 度の位置で先端を 1 [mm] 程度間隔を開け固定し試料懸垂台とした. この台のニクロム線先に ADN:モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN):尿素 = 4 : 4 : 2 組成推進薬 2 [μL] を懸垂させ, 40×40×40 [mm] の密閉セル内に固定した. 密閉セルの雰囲気は空気, 初期圧力は 101.3 [kPa], 初期温度は 23℃ とした. 点火は直流電源を用いた. 圧力測定は XT-140 (Kulite Co. Ltd.) と増幅アンプ AM32 (株ユニパルス) を使用し, 記録は NR-600 (10 [μs] サンプルング, 株キーエンス) にて行った.

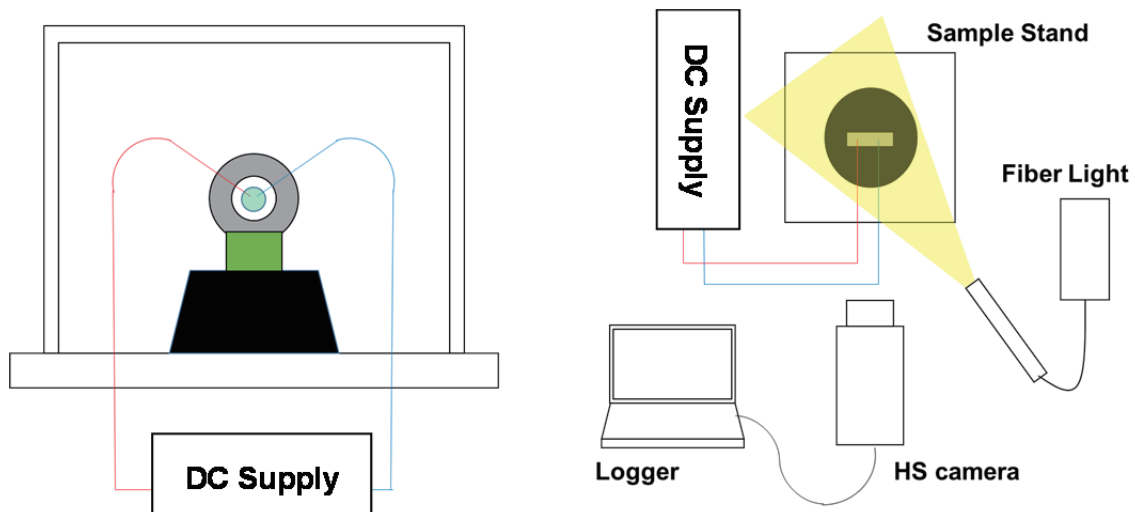


Fig. 1 実験装置図

実験時は液滴の振舞いを取得するため, 高速度カメラ測定を実施した. 高速度カメラは FASTCAM Mini AX200 (1000 [fps], shutter speed : 1/10000 [s], 株フォトロン) を使用した.

2.1.2 実験結果

まず印加する電圧値に対する効果を観察した. 電圧印加時間を $t = 0$ [s] とし, 各電圧 (10 [V], 20 [V], 30 [V]) における振舞いを Fig. 2 に示す.

10 [V] 印加の場合, バブルの形成と消失を繰り返しながらガス化していく様子が観察された. このバブル形成と消失の繰り返し周波数は徐々に増加していき, ある領域を超えた瞬間一気に全体がガス化した. この時, 電極はプラスマイナスどちらにも残渣らしきものが見られる. しかし, 発炎や輝炎は確認されなかった. 次に 20 [V] 印加を行った. 10 [V] 印加の場合と同様, 電圧印加とともにバブルを伴いながらガスが発生するのを確認した. ただしこの条件では完全なガス化にはいたらず, 1.35 [s] 付近でバブルの破泡により懸垂させ

た液滴が前方に飛散する形で終わった．続いて 30 [V] の印加では印加後 0.1 [s] で液滴が＋方向の電極に移動し，現象が停止する結果となった．そこで電圧印加を止めたところ，液滴は一方向に戻るという動きが観測された．(Fig. 3) 電圧印加の ON/OFF を繰り返しながら反応の変化を確認したところ，最終的には液滴が＋方向に移動したままとなった．

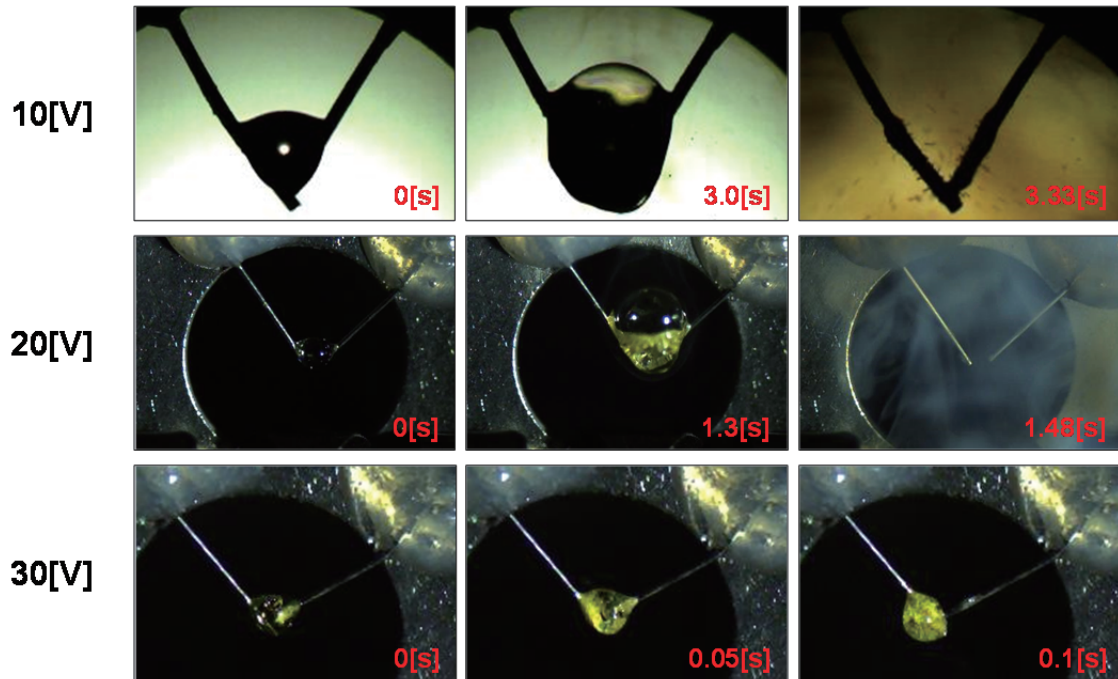


Fig. 2 各電圧における液滴の振舞い

まとめると，印加する電圧値を変えることでその影響を調査したが，いずれの場合も着火らしき現象は見られずガス化に留まるのみであった．ガス化に着目すると電圧値を上昇させると反応の進行速度は急激に上がるため電圧値の効果は高いと言える．一方で，ある程度高い電圧を印加してしまうとバブル破泡を始め物理的な効果で飛散してしまい，十分な測定が出来なかった．

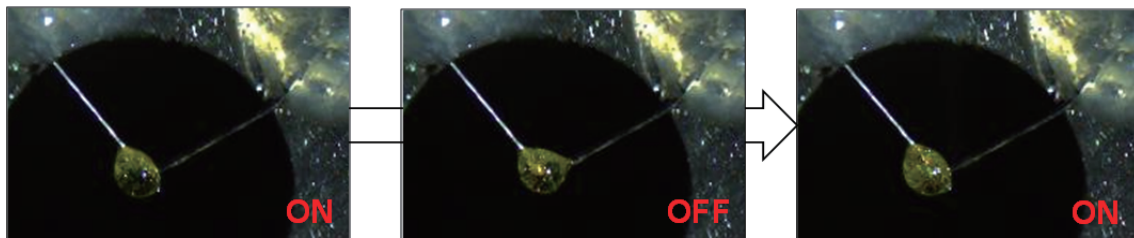


Fig. 3 DC30[V] 印加 ON/OFF による液滴の振舞い変化

2.1.3 点火機構の予測と方針

2.1.2 で観測された液滴振舞いを基に電圧印加による点火機構を考えると大きく 2 つの可能性が挙げられる。一つが電気分解によるもの、一つがジュール熱によるものである。電気分解の場合、陽極陰極において電荷移動が行われることで対象物質の化学反応、つまりは酸化還元反応が発生する。本イオン液体推進薬においても鍵となる反応を電氣的に活性化させ分解させることで全体の反応を促進させることが期待できる。同じようにある抵抗の物体に定常電流を一定時間流すことで発生するジュール熱がイオン液体推進薬の分解に必要な熱量を十分に担保出来る場合、これは熱分解と同等の反応であるため分解さらには燃焼の期待が出来る。しかし、現状の結果だけではどちらが本研究の機構に適合するかを考えるのは難しい。

ここでそれぞれの機構において電圧や電流の大きさが反応にどう寄与するのかを考える。まず電気分解については最も基礎的なものであるネルンストの式¹⁰⁾で考察する。ネルンストの式は電池の電極電位 E について述べた式であるが、電池反応の逆にあたる電気分解における必要電圧の導出も可能とする。以下に酸化還元におけるネルンストの式を示す。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a[Ox]}{a[Red]} \quad (1)$$

E^0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は温度、 n は電子数、 F はファラデー定数、 a は各側の活量を指す。この式を 298 [K] 条件で簡略化した式があり、

$$E = E^0 + \frac{0.0592V}{n} \ln \frac{a[Ox]}{a[Red]} \quad (2)$$

と電圧を加味した式となる。

次にジュール熱による効果を考えていく。抵抗 $R[\Omega]$ の物体に定常電流 $I[A]$ を $t[s]$ 流す場合に発生するジュール熱は、

$$Q = RI^2t = EIt = \frac{E^2}{R}t \quad (3)$$

となる。いずれも共通して言えるのは、電圧が一定の場合電流が流れやすい方が電気分解的にもジュール熱的にも獲得できる利得は大きいということである。ここで必要になるのがイオン液体の電氣的特性である。これらについての研究は未だ報告例が無く、検討の余地がある。電氣的特性の中でも特に必要なのが導電率である。よって次に本イオン液体の導電率を調査することとした。

2.2 導電率測定と点火に向けた添加物による低抵抗化案

電気をどれだけ流すかの指標として導電性がある。導電性の定義は様々だが、この評価は導電率の値で議論することが出来る。導電率測定はいくらか方法が存在するが、どれも多量の試料が必要となり、本イオン液体推進薬を測定することが難しい。そこで電気をどれだけ流すかという導電性ではなく、電気をどれだけ流しにくいかに着目し

た．導電率 σ と電気抵抗率 ρ には以下の関係式が成り立つ¹¹⁾．

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

ここで示した電気抵抗率 ρ は電気の通しにくさの指標であり，よく知られる電気抵抗 R に測定するターゲットの形状（体積）効果を加味したものになる．この電気抵抗率 ρ は以下の式で表すことが出来る．

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (5)$$

この時， L はターゲット導体長さ， A はターゲット導体断面積を指す．この式を電気抵抗率 ρ について変形すると，

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (6)$$

この電気抵抗率 ρ についての式(6)を式(4)に代入すると，

$$\sigma = \frac{L}{RA} = C \frac{1}{R} \quad \left(C = \frac{L}{A} \right) \quad (7)$$

となり，導電率 σ と電気抵抗 R の関係を書くことが出来る．電気抵抗は温度依存性のあるパラメータであるため，試料形状や体積が一定で且つ一定温度条件の場合，試料の電気抵抗の比較を行うことで，これらの導電性の評価が可能である．

電気抵抗測定法とその原理を Fig. 4 に示す．

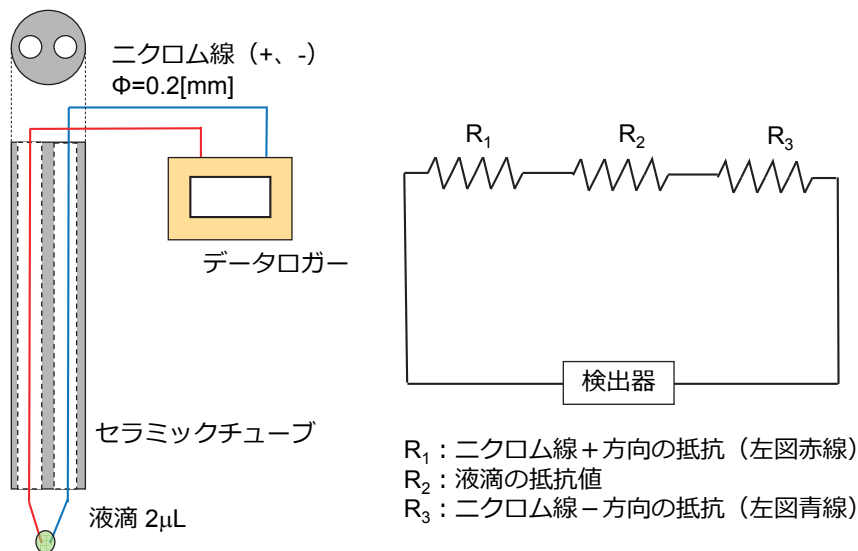


Fig. 4 電気抵抗測定原理と回路図

検出器はKT-2011 (株カイセ) を使用した．検出される電気抵抗値は Fig. 4 の回路図の回路線抵抗を 0 [Ω] と仮定した場合，大きく 3 つの電気抵抗の和と同等になるはずである． R_1 及び R_3 はニクロム線の電気抵抗値であり，それぞれ $R_1=2.53$ [Ω]， $R_3=2.35$ [Ω] となった． R_2 が今回測定したい対象の電気抵抗値になる．そのため，検出器で測定される電気抵抗値

よりニクロム線由来の抵抗値 R_1 , R_3 を差し引いたものが R_2 の値となる. 以下に ADN 系イオン液体 4:4:2 の実際の電気抵抗値測定結果を示す.

Table 2 4:4:2 組成の室温における電気抵抗値

抵抗値[$\times 10^6 \Omega$]	51.8	47.4	48.7
-----------------------------	------	------	------

※ $n=3$, $T=297$ [K], 試料体積 $V=2$ [μL]

R_1 , R_3 に比べ推進薬液滴の抵抗値は非常に大きいため, 本実験系では R_1 と R_3 は無視することが出来る.

ここで 2.4 の各機構における式を抵抗値に関する式に変換する. 電子数 n は電流 I に関連を持つ変数であり, 電流は電荷がどの程度流れているかを指すため,

$$I = e \times n \quad (8)$$

と書き表すことができる. これとオームの法則を基に式(2)を書き換えると,

$$E = E^0 + \frac{0.0592R}{e} \ln \frac{a[\text{Ox}]}{a[\text{Red}]} \quad (2')$$

となる. この式より抵抗値の増加は必要電位の上昇に繋がるため, 容易な分解ないしは点火を行うには抵抗値 R は低いほうが良い.

同様にジュール熱に関する式についても式(3)の通りオームの法則を用いて変形するといくらかの形に展開できる.

$$Q = EIt = RI^2t = \frac{E^2}{R}t \quad (3)$$

本実験では電圧一定であるため, 印加時間を一定とすると抵抗値が低いほど発生するジュール熱は大きくなる. これらの式から分かる通り, どちらの機構にせよ抵抗値の低下は反応の加速に繋がると期待できる. そこで触媒として, 導電性付加剤としてよく使用されるカーボンブラック (CB) ¹²⁾, また ADN の分解触媒として報告されており ¹³⁻¹⁵⁾ 金属成分を有する CuO を選定, これらを外割 5parts 加えた試料を作成し同様の抵抗値測定 ($n = 3$) を行った. 結果を Fig. 5 に示す. CB 及び CuO の添加によりイオン液体推進薬の抵抗値を抵抗させることができた. これにより分解速度の改善や点火の可能性が期待できる. 次にこれらの触媒加味のイオン液体推進薬の電圧印加点火試験を行った.

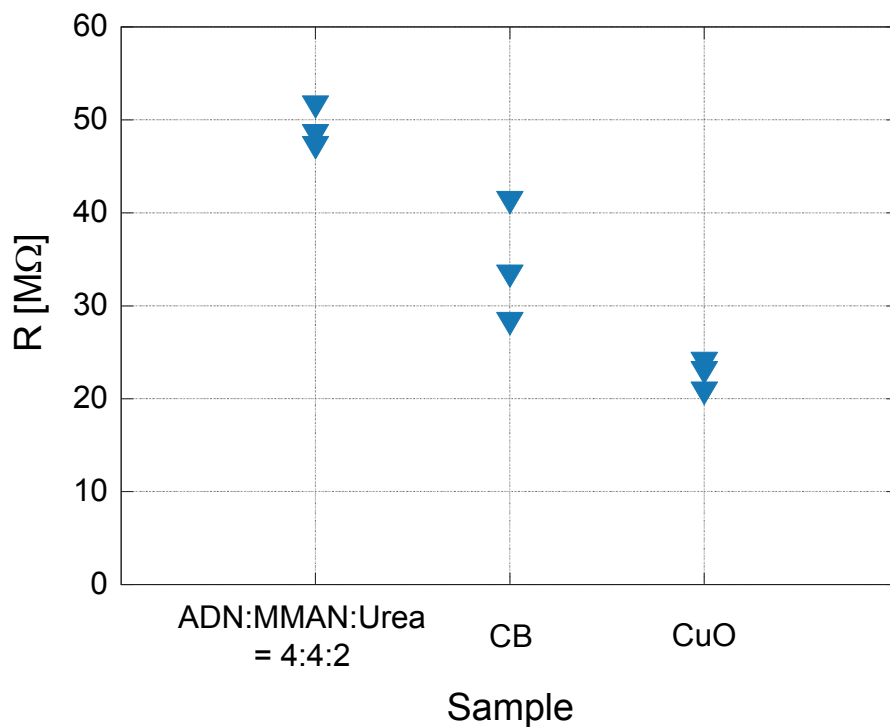


Fig. 5 各組成の室温における電気抵抗値

2.3 触媒点火による点火の可否評価

2.2の実験より印加電圧が高すぎると反応完結に至るまでに飛散してしまう恐れがあった。そこで本実験では印加電圧は10 [V] に設定した。CB 及び CuO を添加した推進薬液滴の振舞いを Fig. 6 にまとめる。

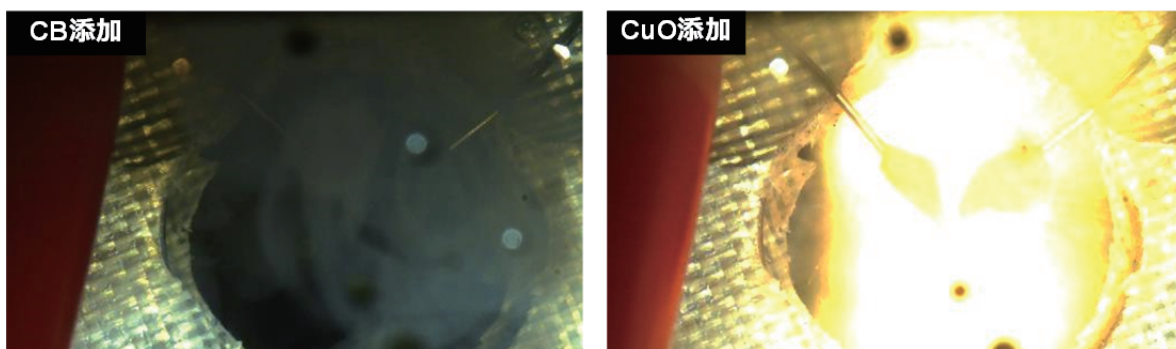


Fig. 6 10 [V] 印加条件における CB 添加及び CuO 添加イオン液体液滴の振舞い

CB 添加のものでは 4 : 4 : 2 組成の電圧印加試験と同じくガス分解のみが確認された。一方で CuO 添加の推進薬液滴は途中までの分解過程は 4 : 4 : 2 やカーボンブラック添加のものと変わらないが、最終的な分解の段階で輝炎と燃焼音を確認することが出来た。目視においてガス化発生が加速した地点を x-mark = 0 とした圧力変化を以下に示す。

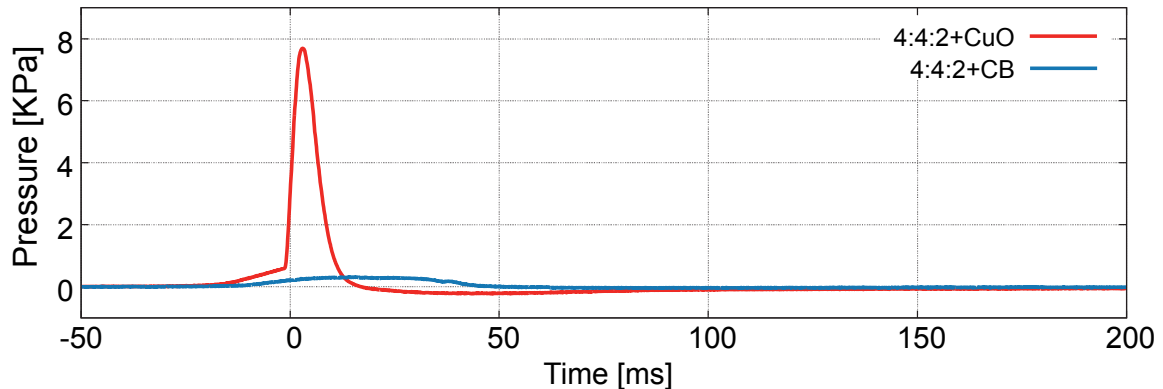


Fig. 7 各組成における圧力プロファイル

急激な圧力上昇より CuO 添加推進薬では着火に至っていることが分かる。これらより CuO 添加推進薬液滴においてでは DC10 [V] を印加することで着火させることが可能であるといえる。カーボンブラック添加ではイオン液体の分解の後、電極に付着した残渣が発火する現象が見られた。そのためカーボンブラックの添加においても推進薬に対する分散性や粒子径などを制御することによりカーボンブラックが着火源として使用できる可能性がある。以上、抵抗値の低減による着火の可能性評価を行った。その結果、CuO の添加が効果的であった。現状では定量的な議論に至っておらず電流値測定や抵抗値の経時変化測定などを行い、着火の有無に寄与する現象の把握が必須である。また、本実験は空气中 1 気圧で行っているため、他の圧力域や不活性ガス中における振舞の把握が今後の課題となる。

3. まとめと今後の展望

イオン液体の特性の一つである電気伝導性を利用した点火法の可能性評価として数パターンの電圧を印加することで液滴の挙動観察を行った結果、ガス化は確認されたが点火らしき現象は見られなかった。電気的な点火に向けた電気的特性として電気抵抗測定を実施した。考えられる反応機構とその電圧・抵抗値依存性を議論し、導電性の向上や分解触媒効果としてカーボンブラック、CuO を添加剤として加えた推進薬の電圧印加試験を行った。その結果、CuO 添加推進薬において輝炎と燃焼音を観測することが出来た。

今後は他物質との抵抗値比較より電気的特性を客観的に評価するとともに、電圧印加による着火の機構やその応用性の評価を行っていく予定である。

謝辞

本研究は(株)カーリットホールディングス 高橋拓也様のご協力・助言を頂きました。この場を借りて謝意を示させていただきます。

参考文献

- 1) 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-RR15-005 (2015), pp.1-10.
- 2) 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-RR15-004 (2016), pp.1-8.
- 3) 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, 高エネルギーイオン液体推進剤の研究開発, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会 (2016), No.5.
- 4) 酒井俊人, 臼井政利, 山田好美, イオン性液体, 住友化学 2003-II (2003), pp.26-34.
- 5) Hajime Matsumoto, Naohiro Terasawa, Tatsuya Umecky, Seiji Tsuzuki, Hikari Sakaebe, Kinji Asaka and Kuniaki Tatsumi, Low Melting and Electrochemically Stable Ionic Liquids Based on Asymmetric Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide, Chemistry Letters, 37-10 (2008), pp.1020-1021.
- 6) K. Anflo, S. Moore and P. King, Expanding the ADN-based Monopropellant Thruster Family, 23th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellite (2009), SSC09-II-4.
- 7) K. Neft, P. King, K. Anflo and R. Mollerberg, High Performance Green Propellant for Satellite Applications, 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit (2009), AIAA2009-4878.
- 8) R. Amrousse, T. Katsumi, N. Itouyama, N. Azuma, H. Kagawa, K. Hatai and K. Hori, New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications, 162-2 (2015), pp.2686-2692.
- 9) A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, Journal of Power Sources, 194 (2009), pp.601-609.
- 10) R. A. Day, Jr. and A. L. Underwood, Quantitative analysts 4th edition, Prentice-Hall, Inc. (1982).
- 11) K. Yamada, Measurement of Electric Conductivity Using Complex Impedance Method, Journal of the Society of Inorganic Materials, 14 (2007), pp.171-176.
- 12) 丹羽利夫, 一色節也, 導電性ポリマー, 48 (1975), pp.409-422.
- 13) P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko and E. N. Volkov, “Combustion of Ammonium Dinitramide /Polycaprolactone Propellants”, Proceedings of the Combustion Institute, 29 (2002), pp.2955-2961.
- 14) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu and A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide ADN copper (II) oxide, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 121-1 (2015), pp.319-326.
- 15) K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori and A. B. Vorozhtsov, Role of Additives in the Combustion of AmmoniumDinitramide, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 39-4 (2014), pp.518-525.

アンモニウムジニトラミド系高エネルギー推進剤の最適組成探索手法

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

Searching method of optimum composition ratio for ADN-based ionic liquids propellants

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

ABSTRACT

Energetic ionic-liquid propellants (EILPs) are expected as liquid rocket propellant for next generation. We focus on EILPs which are made of deep eutectic ionic liquid. We selected ammonium nitrate (ADN) based EILPs (ADN-EILPs) for model EILPs. ADN is high energetic material. Melting point of ADN is 92 °C. The low melting point is suitable for preparation the EILPs. Preparation of the EILPs is easier than other EILPs. Performance and melting point of the EILPs depend on mixing ratio of EILPs component. It is necessary to predict ideal mixing ratio the EILPs which have competent performance and melting point for efficient EILPs design. In this paper, we show screening method for searching compositions of the EILPs on thermal analysis.

Keywords: Ammonium Dinitramide, melting point prediction, CALPHAD method

摘要

アンモニウムジニトラミド(ADN)から構成される高エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)は、構成成分の混合による共融現象の融点降下を利用した液体である。そのため、EILPsの構成成分や組成比を変化させることで、推進剤の融点や性能のデザインが可能である。一方で、その組み合わせが膨大であるため構成成分を決定した後に、十分な燃焼性能と運

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0007

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*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} 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 System, Institute of Space and Astronautical Science)

^{*5} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

用可能な融点を有するバランスの取れた組成比探索のスクリーニング手法が必要となる。

そこで本研究では、ADN系EILPs(ADN-EILPs)の最適組成探索手法の提案を目的とし、任意の組成比における融点予測結果と比推力の計算結果を三角組成図にマッピングした。その結果、熱分析データから算出した融点予測結果は、実測値と良い相関を示し、三角図から最適組成探索に向けたスクリーニングが可能となった。

1. はじめに

近年ヒドラジン系推進剤の代替として、高エネルギーイオン液体液体推進剤(EILPs)の利用が期待されている¹⁾。イミダゾール、トリアゾール、テトラゾールなどのアゾール系を利用したEILPsは、 HNO_3 や N_2O_4 と二液式推進剤への利用が期待されている。しかし、いくつかのアゾール系EILPsは爆発感度が高く、複雑な合成が必要な場合がある¹⁻³⁾。一方で我々が実用化に向けて検討を進めているEILPsは、高エネルギー物質であるADNを主剤として、構成成分同士の共融現象を利用し液化したADN系EILPs(ADN-EILPs)である。アゾール系EILPsと比較して、混合のみであるため調製が容易であること、構成成分単体と比較して爆発感度が低い⁴⁾ことがADN-EILPsの利点として挙げられる。ADN-EILPsの特長は、構成成分や組成比を変えることで融点や比推力(I_{sp})等の性能を調整可能なことである⁵⁻⁶⁾。膨大な組み合わせを有するEILPsに対して、十分な燃焼性能と運用可能な融点を有するバランスの取れた組成探索のスクリーニング手法が必要となる。そこで本研究では、ADN-EILPsの最適組成探索手法の提案を目的とし、任意の組成比における融点予測結果と比推力の計算結果を三角組成図の作成を試みた。

2. 実験

2.1 試薬

ADN-EILPsの構成成分として、実用化に向けた検討が進んでいるADN、モノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、尿素(Urea)の三成分系を用いた。試薬は細谷火工製のADN、和光純薬工業製のUreaおよびモノメチルアミン水溶液(40 wt%)と硝酸(60 wt%)から合成したMMANを用いた。それぞれの構造式、分子量、融点をTable1に示す。

Table1 Properties of ADN, MMAN and Urea

Chemical formula	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$	NH_2CONH_2
Molecule weight [-]	124.06	94.07	60.06
Melting point [°C]	93	108	133

2.2 融点予測および融点測定法

融点予測手法として CALPHAD(Calculation of Phase Diagram and Thermodynamics)法⁷⁾を適用した。本法では、任意温度 T [K]における系の融点に関するギブズエネルギー変化 ΔG を次式で与える。

$$\Delta G = x_1 T (\Delta h_1) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + x_2 T (\Delta h_2) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) + x_3 T (\Delta h_3) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3} \right) + x_1 x_2 \omega'_{1,2} + x_2 x_3 \omega'_{2,3} + x_3 x_1 \omega'_{3,1} + x_1 x_2 x_3 \omega'_{1,2,3} \quad (1)$$

ここで x_i :成分 i のモル分率, T :混合系の共融点[K], T_i :成分 i の融点[K], Δh_i :成分 i の融点における融解熱[kJ mol⁻¹], $\omega'_{i,j}$:液相における相互作用ポテンシャル[kJ mol⁻¹]である。前三項までは温度 T における融解 ΔG を表し, 後四項は分子間の相互作用による ΔG に相当する。本稿では, 単体および混合試料の融点, 融解熱を示差走査熱量測定(DSC)の結果から求めた。2成分, 3成分系各1点のDSC測定より得られた融点下で, ΔG がゼロになるように $\omega'_{i,j}$ を定めた。単体のDSCの測定条件は, TA Instruments製DSC Q200を用いて, アルミ製パンに試料を約4mg入れ, 50℃から10K min⁻¹の定速昇温を行った。混合系では以下の条件で行った。混合比を2成分系では質量比で1:1, 三成分系では, ADN:MMAN:Urea=2:2:1となるようにした。それぞれの粉末試料をアルミパンに混合系が4mgとなるように入れ, 前処理として10K min⁻¹の定速昇温で100℃まで加熱し溶融混合させた後に, -35℃まで冷却し100℃まで同昇温速度で加熱した。融解ピークのオンセットから融点を, 積分値から融解熱を算出した。

2.3 比推力計算

比推力計算にはNASA-CEAを使用した。初期圧10[bar], 開口比50[-], 凍結流の条件下で各組成の I_{sp} を計算した。化学量論比におけるヒドラジン(N₂H₄)/四酸化二窒素(NTO)の I_{sp} との比較を行った。

3. 結果と考察

単体の融点と融解熱はそれぞれ, ADNが $T_{ADN}=364.8$ K, $\Delta h_{ADN}=18.8$ kJ mol⁻¹, MMANが $T_{MMAN}=381.2$ K, $\Delta h_{MMAN}=18.6$ kJ mol⁻¹, Ureaが $T_{Urea}=407.2$ K, $\Delta h_{Urea}=14.5$ kJ mol⁻¹となった。混合系の融点, 相互作用ポテンシャルをTable2に示す。混合系の融点はFig.1のDSC結果から算出し, その値を基に式(1)を用いて相互作用ポテンシャルを求めた。

Table2 Melting point and interaction potential of mixtures

	ADN/MMAN	ADN/Urea	MMAN/Urea	ADN/MMAN/Urea
T_{mp} [K]	274.5	342.6	297.9	264.5
ω^i [kJ mol ⁻¹]	-19.8	-9.2	-16.3	-5.6

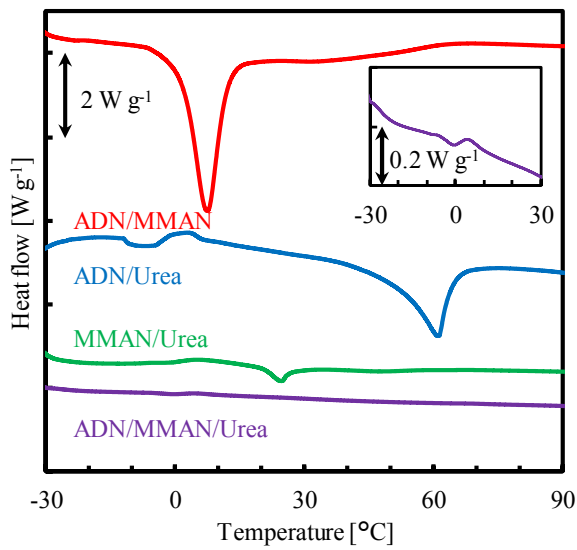


Fig.1 DSC curves of ADN, MMAN and Urea mixtures

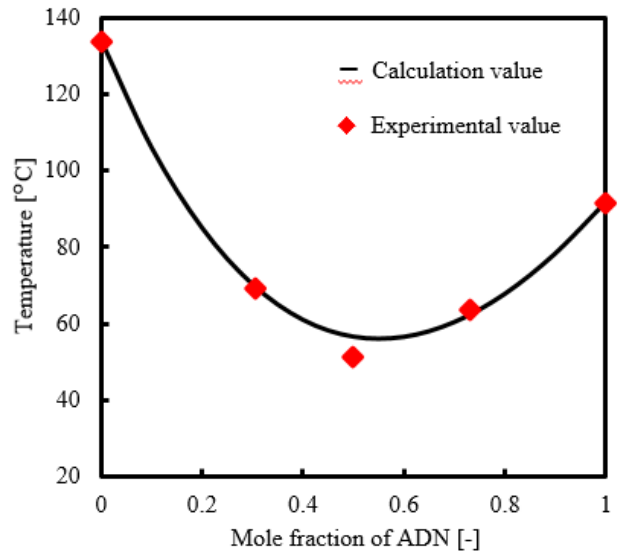


Fig.2 Experimental and calculation value of ADN/Urea mixture melting point

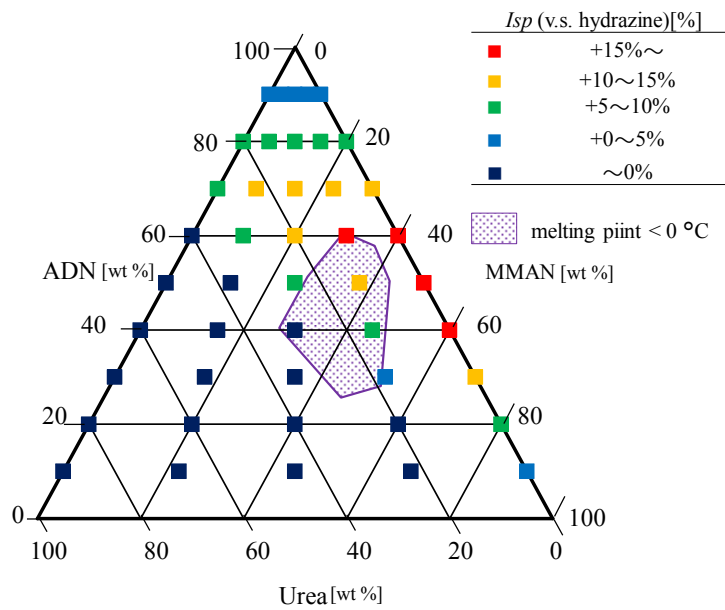


Fig.3 Melting point and Isp mapping of ADN/MMAN/Urea mixture

Fig.2 には、ADN/Urea=1:1(質量比)から算出した相互作用ポテンシャルを基に式(1)より各組成比での融点予測値と融点実測値である。ADN/Urea の二成分系において、予測した融点曲線は実測した融点の結果と良い相関を示した。同様にして、三成分系における融点の算出を行った。各組成比の Isp と N₂H₄/NTO の Isp の比を取った ADN/MMAN/Urea の組成比の三角図に、ADN-EILPs の融点が 0 °C 以下になる範囲をマッピングした結果を Fig.3 に示す。Fig.3 より、現行の推進剤よりも高比推力組成であるのは ADN と MMAN が多く、Urea が少ない組成比であることが分かる。一方で、融点が 0 °C 以下の組成比は、Urea が 10 wt%以上の限られた組成比である。以上の結果より、数点の熱測定データを用いることで推進剤のおおよその融点を予測する

ことができた。本手法より、運用温度に適用できる組成比の中から推進性能の高い組成比から実験的検証ができ、効率的な推進剤設計が可能となる。

4. まとめ

膨大な組成比の組み合わせを有する ADN-EILPs に対して、十分な燃焼性能と運用可能な融点を有するバランスの取れた組成探索のスクリーニング手法の検討を行った。スクリーニング手法として、構成成分単体と混合系の数点の熱測定データから求めた ADN-EILPs の融点予測結果と比推力をマッピングした三角図を提案した。本手法は、目的の性能と融点を併せ持つと予測された組成比に対して、優先的に実験を行う、効率的な推進剤開発に有益な手法となる。

参考文献

- 1) Q. Zhang, J.M. Shreeve, Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry, *Chemical Reviews*, 114 (2014), pp.10527-10574
- 2) T.M. Klapötke, P. Mayer, A. Schulz, J.J. Weigand, 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium Dinitramide, *Journal of American Chemical Society*, 127 (2002), pp.2032-2033
- 3) T.M. Klapötke, J. Stierstorfer, Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide—two highly energetic isomers with a balanced oxygen content, *Dalton Transactions*, 643 (2009), pp.643-653
- 4) T. Takahashi, H. Hata, K. Iwai, K. Nozoe, Y. Ide, H. Habu, S. Tokudome, Physical properties of liquid propellants based on ammonium dinitramide (ADN), *Abstract book of annual conference of Japan Explosive Society*, (2014), pp.57-58
- 5) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Study on ionic liquid propellants using high energetic materials, *JAXA Research and Development Report*, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10
- 6) 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
- 7) N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD*, Elsevier Sice. Japan (1998)

蠕動運動型人工筋肉混合器による AP 系コンポジット推進薬の捏和

岩崎 祥大^{*1}, 吉浜 舜^{*2}, 大竹 可那^{*3}, 細見 直正^{*3}, 上垣 那津世^{*4}, 芦垣 恭太^{*5},
松本 幸太郎^{*6}, 山田 泰之^{*5}, 田上 賢悟^{*7}, 山口 聡一朗^{*4}, 中村 太郎^{*5}, 羽生 宏人^{*6}

Kneading of AP Composite Propellant by Peristaltic Muscle Mixer

Akihiro IWASAKI^{*1}, Shun YOSHIHAMA^{*2}, Kana OTAKE^{*3}, Naomasa HOSOMI^{*3},
Natsuyo UEGAKI^{*4}, Kyota ASHIGAKI^{*5}, Kotaro MATSUMOTO^{*6}, Yasuyuki YAMADA^{*5},
Kengo TAGAMI^{*7}, Soichiro YAMAGUCHI^{*4}, Taro NAKAMURA^{*5}, Hiroto HABU^{*6}

概要

我々は固体ロケットモータの抜本的な低コスト化に向けて、蠕動運動型人工筋肉混合器を用いたコンポジット推進薬スラリの連続捏和技術の実現に取り組んできた。今回は連続捏和システム構築の初期検討としては最も重要な混合器の捏和性能の評価を行った。本混合器は捏和操作における遮蔽効果乗り越えて推進薬スラリを捏和でき、プラネタリミキサで混ぜたものと同程度の燃焼速度であった。これは、本混合器は高いスラリ捏和性能を持ち、かつ投入した酸化剤粒子の粒度分布を過度に損ねない推進薬が得られることを示している。

Abstract

We have tried to realize a continuous kneading technique of composite propellants with a peristaltic artificial muscle mixer, aiming at a drastic cost reduction of solid rocket motor systems. In this paper, the propellant slurry kneading performance of the peristaltic mixer was estimated, which is one of the most important as the elementary consideration for the continuous kneading. The mixer can knead the propellant slurry through the mask effects in the powder and the slurry systems. Moreover, the propellant had the same combustion rate as the one kneaded by a planetary mixer. These results indicate that the peristaltic mixer has both a high slurry mixing performance and a soft mixing.

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0008

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*1} 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)

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

^{*4} 関西大学 システム理工学部 物理・応用物理学科
(Department of Pure and Applied Physics, Faculty of Engineering Science, Kansai University)

^{*5} 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)

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

^{*7} プログレステクノロジーズ
(Progress Technologies)

頭字語/略語

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

Aluminum (Al): アルミニウム

Ammonium Perchlorate (AP): 過塩素酸アンモニウム

Diocetyl Adipate (DOA): アジピン酸ジオクチル

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

1. 緒言

今後来る高頻度宇宙輸送に向けて、コンポジット推進薬製造プロセスは固体ロケットの抜本的なコスト低減を目指し、既存のプロセスイメージに囚われることなく高安全性と高製造効率双方の両立を実現させていくべきである。なぜなら、固体推進薬組成は固体ロケットモータ推進性能の大元を司っており、固体推進薬製造は固体ロケットモータ製造の主軸を担っているからである。一方で、金属燃料および酸化剤の高分率な粉体成分と高粘性バインダを捏和し、モータケースへ注型・硬化させるプロセスは高度な技術力と徹底した安全性を求められる。結果として、未だにモータの信頼性はバッチ管理に依存したままであり、有効なコスト低減策に窮している。

そこで、我々が提案しているのは、蠕動運動型人工筋肉混合器による安全な推進薬の連続捏和システムである。コンポジット推進薬の連続捏和そのものは古くから存在している。1960年にAerojet社が取り組み始めて以降、2005年までにフランスのSNPE社も加えた2社が大型固体ロケットモータ用の推進薬を対象としたパイロットプラントのデモンストレーションまで行われた¹⁻⁴⁾。その後も将来固体ロケットが獲得すべき技術の一つとして挙げられている⁵⁾重要な技術となっている。一般的にプロセス単位操作の連続化そのものが大量生産・製造効率向上を目指した概念である。加えて、固体推進薬製造の場合、コスト低減の本質は連続プロセス概念に従った新規プロセス構築による、プロセス信頼性担保手法と推進薬製造安全性の根本的な見直しこそにある。我々の提案する蠕動運動型人工筋肉混合器を用いた推進薬の連続捏和は、これら抜本的なコスト低減要素を既存の推進薬連続捏和プロセスより更に高めることができる。

蠕動運動型人工筋肉混合器は、ゴムを主な材料とし数10 kPaの空気圧で駆動し、安全な推進薬取り扱いとスラリ捏和操作を両立させていることは前回の高エネルギー物質研究会研究報告書の通りである⁶⁾。流体の高い搬送性能に関しても報告されており⁷⁾、安全な連続捏和が高く期待される。それに止まらず、蠕動運動型人工筋肉混合器は連続プロセスの概念すらも既存のものを覆すことができる。本混合器は、セグメント連結させて蠕動波を伝達させることで推進薬の連続捏和、捏和と搬送を兼ねた機能を持つ。一方で、セグメント単体はフランジと空気圧駆動式人工筋肉(軸方向炭素繊維強化ゴム)チューブ・ゴムチューブのみで構成されている。すなわち、安価・簡素な消耗品でありながら、それらをカートリッジ方式で連結させるだけでポンプ機能まで兼ね備えた連続捏和装置となる。我々の提

案する連続捏和システムは、もはやプロセス運用方法まで含めて、既存とは全く違うプロセス概念を創出することが可能である。この研究開発活動こそが、抜本的な固体ロケットコスト低減への寄与となる。

2. 研究目的

本研究の目的は蠕動運動型人工筋肉混合器の推進薬スラリ捏和性能評価である。実際の推進薬スラリの蠕動運動型連続捏和システム構築には、本混合器の捏和性能を把握することが重要となってくる。

そこで、蠕動運動型人工筋肉混合器の最短波長、すなわち捏和操作のみを行う 2 セグメント連結式の混合器を用いて、コンポジット推進薬スラリ捏和性能を評価する。特に推進薬の粒子充填状態の遷移と捏和した推進薬の燃焼速度に着目して評価を行う。

3. 粒子充填状態

3.1 粒子充填状態の分類

一般的に、推進薬スラリのような高粒子分率の気液固分散系に関しては、表 1 のように分類されている⁸⁾。比較的液体量の少ない粉体系、比較的液体量の多いスラリ系があり、その中間の液体量、すなわち粉体の充填間隙を丁度満たす程度の液体量のものを練り土系に分かれる。それぞれの充填形態は固体粒子成分・膜液成分・自由液成分・空気成分の連続・不連続で決定される。粉体系であり、液体成分が少なく、固体粒子が接していて連続的、空隙も連続的であるものをペンデュラ域と呼ぶ。練り土系であり、液体成分は連続的でありつつも粒子間隙すべてを埋めるほどは存在しないものがファニキュラ域である。また、キャピラリ域では、粒子間隙を埋める成分はすべて液体成分であり、その液体成分の一部が粒子表面を覆う膜液ではなく自由液としてふるまう。この自由液が増え、連続的になったものがスラリ域である。ファニキュラ域とキャピラリ域の境界に塑性限界、キャピラリ

表 1 高粒子分率気液固分散系の分類

充填形態	ペンデュラ域	ファニキュラ域	キャピラリ域	スラリ域
レオロジー系	粉体系	練り土系	練り土系	スラリ系
混合	乾式	半乾式	湿式	スラリ
固体粒子	連続	連続	不連続	不連続
膜液	不連続	連続	連続	不連続
自由液	—	—	不連続/連続	連続
空気	連続	連続/不連続	—	—

域とスラリ域の境界に液性限界が存在する。

3.2 レオロジー系間の遮蔽効果

現実の捏和操作では、粉体系・スラリ系において粒子間隙の毛細管現象に起因する次のような遮蔽効果が働く。

(ア) 粉体系における遮蔽効果 (造粒・造塊現象)

粉体系では、液体成分は粉の一部を捕捉して造粒 (塊) 体を作る。中に取り込まれた液体は周りの粉に影響を及ぼすことができない。

(イ) スラリ系における遮蔽効果 (凝集体现象)

スラリ系においても同様に毛管凝縮により自由液が凝集体内に捕捉され (部分的なキャピラリ域の形成)、凝集体の流動化に対して影響を及ぼさない。

以上に示される液体成分を捕捉した粒・塊・凝集体は、液架橋力によって粒子間結合力がより強くなっている。そのため、混合器の捏和要素・混合器への固液投入比率によってはこれらを解砕することができず捏和不能になることもある。そのため、実際にはこれらの遮蔽効果を乗り越える混合器の混合性能が必要となる。

4. 実験

4.1 推進薬スラリの捏和

用いた推進薬成分の用途と重量比率を表 2 に示す。推進薬全量で 400 g とした。混合器は図 1 に示す 2 セグメント連結式蠕動運動型人工筋肉混合器を用いた。混合器の作動ガス圧は 50 kPa とし、コンプレッサより供給した。セグメント間には混合器内加温ディスクを挟み、ディスク内を流れる 80°C の温水で加温した。蠕動運動波の周期は 12 秒とした。

捏和手順に関しては、まず HTPB と Al 粉末を予捏和する (予捏和段階)。HTPB と Al 粉末が全体的にスラリとなり液性を持ったことを確認した後、3 つの流動分布を持つ AP を全量入れ、90 分捏和し (AP 捏和

表 2 推進薬成分

成分	用途	重量比率 [wt%]	投入段階
HTPB	バインダ	12.09	予捏和
Al 粉末	金属燃料	18.00	予捏和
AP	$\phi 400 \mu\text{m}$	40.80	AP 捏和 I
	$\phi 200 \mu\text{m}$	10.20	AP 捏和 I
	$\phi 50 \mu\text{m}$	17.00	AP 捏和 I
DOA	可塑剤	1.00	AP 捏和 II
IPDI	硬化剤	0.91	最終捏和

I 段階), その後 DOA を入れてさらに 60 分捏和した (AP 捏和 II 段階). 最後に IPDI を添加し, ヘラで数回手捏和した (最終捏和段階). 捏和した推進薬スラリは 60°C に設定した真空恒温槽内で真空脱気処理した後, 60°C の常圧恒温下で 7 日間硬化させた.

粒子充填状態を詳細に評価するため, AP 捏和 I 段階途中 (捏和時間 30 分) および終了時の推進薬混合物と全捏和操作を終了して脱気処理まで行った推進薬について, ϕ 12 mm, 高さ 10 mm のサンプルを作成し, これらを X 線 CT ス

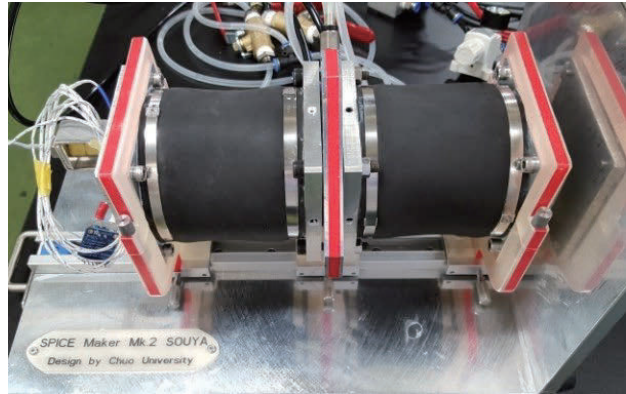


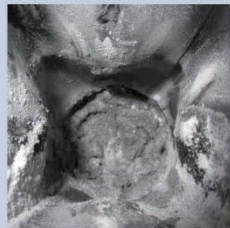


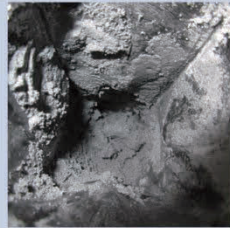



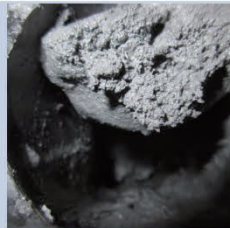


図 1 蠕動運動型人工筋肉混合器

表 3 推進薬混合物の遷移

捏和段階	AP 捏和 I 10分	AP 捏和 I 20分	AP 捏和 I 30分	AP 捏和 I 40分
				
	粉・粉塊	粉・粉塊	粉・粉塊	粉・粉塊
流動性	×	×	×	×
捏和段階	AP 捏和 I 50分	AP 捏和 I 60分	AP 捏和 I 70分	AP 捏和 I 90分 AP 捏和 II 開始
				
	粉塊・ペースト	粉塊・ペースト	ペースト	ペースト
流動性	×	×	×	△
捏和段階	AP 捏和 II 30分	AP 捏和 II 60分		
				
	スラリ	スラリ		
流動性	○	○		

キャンした。X線CTスキャンにはTOSCANER-30000(東芝製)を用いた。管電圧は100 kV, 管電流は200 μ Aに設定した。

4.2 コンポジット推進薬スラリの燃焼速度測定

硬化させた推進薬をチムニ型ストランドバーナで燃焼させた。バーナ内は高圧窒素ガスで5 MPaに加圧した。燃焼速度測定にはブレイクワイヤ法を用いた。ヒューズ線は ϕ 0.3 mm, ヒューズ間隔は10 mmとした。推進薬は端面燃焼させるために表面をエポキシ樹脂で被覆した。

5. 結果

5.1 推進薬混合物の性状変化

表3にAP捏和I, IIに行った際の推進薬混合物の遷移と流動性の有無を示す。AP捏和I段階初期では混合物はAPの乾いた粉が多く確認された。またAP捏和I段階開始から40分後まで乾いた粉が粉塊を形成していつている様子が確認できる。その後、粉塊はさらにペーストへと変化し、AP捏和II段階開始時には全体的にペーストとなっている。その後、DOAを加えて更に捏和を進めることで、ペーストは十分に流動性のあるスラリと変化した。

AP捏和I30分のX線CTスキャン画像を図2に示す。図2(a), (b)はともに同一サンプル中の別の位置をスキャンしたものである。(c),

(d)はこれらのスキャン画像中の拡大図である。(a)には(c)で示す、HTPB/Al粉末の予捏和スラリ(以下、予捏和スラリ)がAP粒子を捕捉して粉塊を所々で形成していることが分かる。また一方で図2(d)のように粒子が連続的に凝集している部分も複数確認できる。(b)に関しても、予捏和スラリによる粉塊や粒子凝集体がみられる上に、全体的に大きな粉塊に分かれている。AP捏和I30分では、混合物は全体的に粉体系ペンデュラ域にあり、混合物内の成分分散も空隙、粉塊や凝集体が多いため、偏りが大きくなっている。

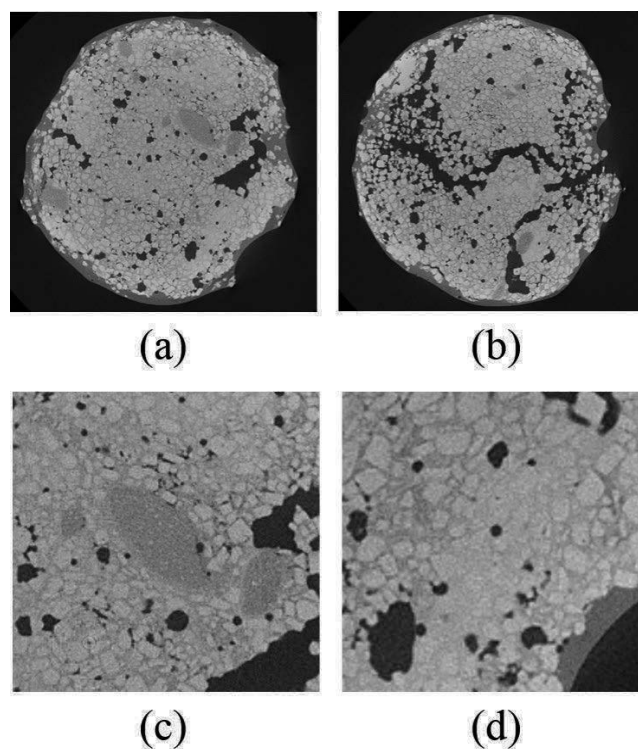


図2 AP捏和I30分の推進薬混合物のX線CTスキャン画像

AP 捏和 I 終了時の推進薬混合物 X 線 CT スキャン画像を図 3 に示す。(a) では、図 2 でも見られたような予捏和スラリを捕捉する粉塊・粒子が連続的な凝集体が確認され、全体的に空隙も分散している。粉塊・凝集体以外の部分に関しては、粒子間隙は空隙と予捏和バインダが埋めており、ファニキュラ域練り土系を形成している。(b)

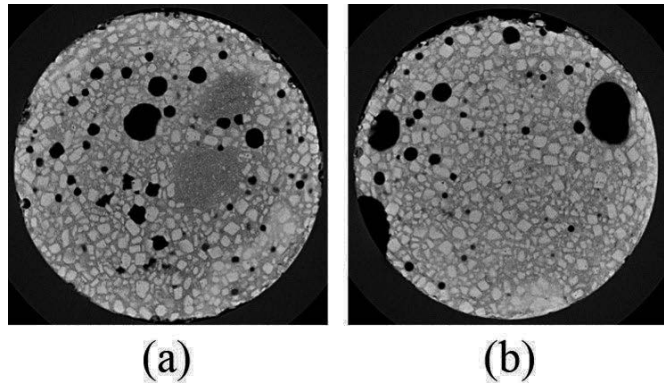


図 3 AP 捏和 I 終了時の推進薬混合物の X 線 CT スキャン画像

では粉塊は確認されず、空隙が少ない部分が増え、AP 粒子間隙を予捏和バインダが連続的に存在している領域、キャピラリ域練り土系もしくはスラリ域スラリ系を形成している部分が存在する。400 – 50 μm の 3 つの粒度分布を持つ AP 粒子に関しては、大粒径のものが局在化しているなど、混合が十分ではないものの、図 2 と比較して確実に予捏和バインダの濡れは進行しており、ペンデュラ域からスラリ域まで様々な粒子充填状態が混在している。

図 4 では脱気処理まで行った推進薬混合物の X 線 CT スキャン画像である。(a) が蠕動運動型人工筋肉混合器を用いて捏和した推進薬であり、(b) がプラネタリミキサで捏和した推進薬である。

(a) には、AP 粒子の粉塊も凝集体も確認されず、予捏和スラリは全体的に連続的に分散している。分散状態もプラネタリミキサのものと似ている。表 3 で示しているように、AP 捏和 II 段階を終えた時点で流動性のある推進薬スラリを得ることができているため、(a) の粒子充填状態はスラリ域スラリ系である。

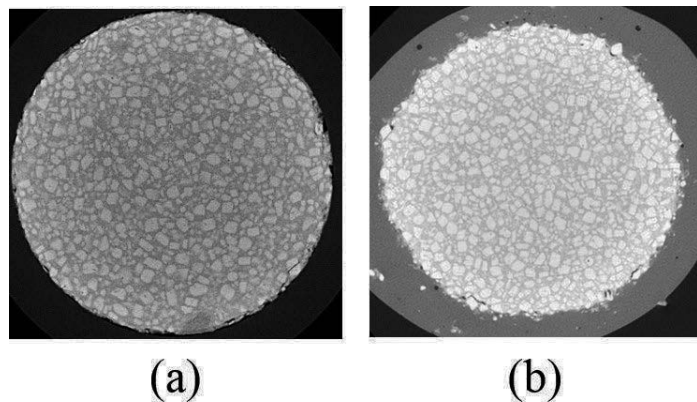


図 4 全捏和および脱気処理後の推進薬混合物比較
(a: 蠕動運動型人工筋肉混合器, b: プラネタリミキサ)

5.2 推進薬の燃焼速度

推進薬の燃焼速度は表 4 のようになった。10 回燃焼速度測定を行い、その平均値と分散値を示している。蠕動運動型混合器とプラネタリミキサで平均燃焼速度 \bar{v}_p の差は 0.05 mm/s である。燃焼速度の偏差はどちらも平均燃焼速度に対して約 3% であり、双方の差も 0.16×10^{-1} と小さい。すなわち、本混合器で捏和した推進薬はプラネタリミキサで捏和した推進薬

と燃焼速度は同等である。

表4 5 MPa における推進薬の燃焼速度

サンプル	平均燃焼速度 \bar{r}_p [mm/s]	燃焼速度偏差 σ_r [mm/s]
蠕動運動型混合器	6.95	2.21×10^{-1}
プラネタリミキサ	6.90	2.37×10^{-1}

6. 考察

AP 捏和 I 段階で予捏和バイндаと AP 粒子によって形成されるペンデュラ域粉体系の凝集塊は捏和操作における遮蔽効果を生む。AP 捏和 I 段階終了時にはこの遮蔽効果乗り越えて、キャピラリ域・スラリ域の粒子充填状態を取っていることから、蠕動運動型人工筋肉混合器は、捏和不可能ともなりうるペンデュラ域粉体系の遮蔽効果乗り越えて捏和を進めることができる。また、キャピラリ域に関しても予捏和スラリを膜液内部に捕捉して遮蔽効果を生むが、AP 捏和 I 段階終了時に確認されたキャピラリ域も最終的には解消され、流動性のあるスラリとなっている。推進薬混合物が液性を持った後の捏和進行、粒子分散均一化に関しては、推進薬の燃焼速度比較から考察することができる。推進薬の燃焼速度偏差が既存のプラネタリミキサで捏和したものと同等であることから、成分分散は同等とみなすことができる。蠕動運動による圧縮流動捏和が進行し、良好な粒子成分の分散が得られたためである。

燃焼速度に関してもプラネタリミキサと比較して差が小さい。これは AP 粒子の粒度分布が既存の推進薬と同等であることを示している。捏和操作や粉体投入において、せん断・摩擦によって大粒径の AP 粒子が解砕され小粒径の AP 粒子となると、推進薬中における酸化剤粒子成分の比表面積が大きくなるため、燃焼速度が増大する。この現象は、大量の推進薬混合物に対してスクリーナー等を用いる、既存の押し出し式連続捏和方式では問題となっている²⁾。一方、蠕動運動型人工筋肉混合器の場合、AP 捏和段階 I においては、混合物はペンデュラ域粉体系であり粒子同士の接触も確認されているが、AP 粒子の濡れと分散を進行させ、粒度分布を損ねること無くスラリを得ることができている。本捏和方式では大量の乾式 AP 粒子を取り扱うにも関わらず、小さい粒度分布への影響と高いスラリ捏和性能も両立させていることが示されている。

7. まとめ

蠕動運動型人工筋肉混合器で AP 系コンポジット推進薬の捏和を行った。推進薬混合物をサンプリングし、X 線 CT スキャンして、AP 粒子充填状態に着目して考察を行った。予捏和スラリを捕捉して AP 粒子が粉塊を形成する遮蔽効果が確認されたが、その遮蔽効果に乗

り越えてスラリとなるまで、混合物を捏和することができた。また捏和の際に過度に AP 粒子の分散を損ねる粒子への強いせん断や摩擦も少なく、プラネタリミキサと同等の燃焼速度とその偏差を持つ推進薬が得られた。本混合器は捏和効率が良くせん断や摩擦は少ないため、推進薬連続捏和装置として有用な候補である。

8. 今後の計画

本研究で明らかになった凝集状態の遷移を元に、粒子充填状態に関する定量的な考察を進め、コンポジット推進薬スラリ連続捏和に適したシステムと操作手法を検討していく。並行して、本知見に基づいて、来年度には推進薬スラリの捏和・搬送の同時操作を実行して連続捏和達成へ進めていく計画である。

謝辞

コンポジット推進薬の 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) A. Davenas, “Development of Modern Solid Propellants”, *Journal of Propulsion and Power* 2003, 19, pp.1108-1128
- 2) C. A. Cervenka, “The Development of a Continuous Mix Process for ASRM Propellant Production”, *AIAA/SAE/ASME 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 93-2056
- 3) Y. Levy, C. Bonnal, L. Bouaziz, J. Lonchard, D. Vuillamy, F. Wahl, D. Boury, P. Greco, “A Perspective on New Generation of Launcher Work in Europe: the Expendable Alternative”, *The proceedings of 55th International Astronautical Congress*, 2004, IAC-04-V.4.01
- 4) J. Guery, G. Chounet, M. Gaudre, J. Tauzia, P. Greco, “A New Continuous Mixing Facility for the Demonstration of Solid Propulsion Technologies of Future ELV”, *The proceedings of 56th International Astronautical Congress*, 2005 IAC-05-C4.2.02
- 5) J. Guery, I. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury, E. Robert, J. Napior, R. Wardle, C. Pérut, M. Calabro, R. Glick, H. Habu, N. Sekino, G. Vigier, B. d'Andrea, “Solid propulsion for space applications: An updated roadmap”, *Acta Astronautica*, 2010, 66, 201-219
- 6) 岩崎 祥大, 吉浜 舜, 松本 幸太郎, 中村 太郎, 羽生 宏人, “蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬連続捏和に関する研究”, *宇宙航空研究開発機構開発報告書高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告*, 2016, JAXA-RR-15-004, 41-48
- 7) R. Ban, Y. Kimura, T. Nakamura, “Development of insertion-type peristalsis pump using pneumatic artificial muscles”, *Advanced Robotics*, 2015, 29, 877-888
- 8) K. Umeya, “The Role of Rheology on the Shaping Technology of Ceramic Materials”, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 1985, 13, 145-165

X線CTを用いたAP/HTPB系コンポジット推進薬の混合度の測定

細見 直正^{*1}, 大竹可那^{*1}, 上垣那津世^{*2}, 岩崎祥大^{*3}, 松本幸太郎^{*4}, 羽生宏人^{*4}, 山口聡一郎^{*2}

Measurement of the degree of mixedness of AP/HTPB composite propellant by X-ray CT

Naomasa Hosomi^{*1}, Kana Otake^{*1}, Natsuyo Uegaki^{*2}, Akihiro Iwasaki^{*3},
Kotaro Matsumoto^{*4}, Hiroto Habu^{*4} and Soichiro Yamaguchi^{*2}

概要

AP/HTPB系コンポジット推進薬のX線CT撮像による輝度ヒストグラムを用いて、AP粒子の分散状態やボイドの含有が混合度として定量評価される。捏和中の推進薬スラリーからサンプルを抽出しCT撮像することで、その混合状態が分かる。

Abstract

Dispersion of the Ammonium Perchlorate (AP) particles and air voids is measured as degree of mixedness from a brightness histogram of X-ray computed tomography of AP/HTPB composite propellants. The mixture state of the propellant slurry is shown by drawing its sample and obtaining tomographic images.

Keywords

X-ray CT, composite propellant, slurry, particle dispersion, mixture state

1. 緒言

宇宙航空産業の成長発展と高度化に向けて固体燃料ロケットの低コスト化/信頼性向上が重要な課題となっている。固体燃料ロケットモータの製造プロセスを刷新し、固体ロケットの低コスト化/信頼性向上を目的とした蠕動運動型混合器によるAP/HTPB系コンポジット推進薬の連続製造に関する研究が行われている¹⁾。その研究の中で重要となっているのはプロセスを構成する各操作、特に推進薬の捏和操作におけるAP粒子/ボイドの分散状態を評価することや混合度(捏和の進行状態を巨視的に評価する指標)を測定することである。なぜならAP粒子/ボイドの分散状態が固体ロケットモータの燃焼制御や製造性に直結するからである。また、連続捏和プロセスにおいて推進薬の混合度が測定可能ならば品質基準を作ることができ、製造された推進薬の安全性や信頼性の向上にも繋がる。混合過程における推進薬のAP粒子/ボイドの分散状態

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0009

* 平成28年11月24日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*1} 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)

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

^{*3} 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 宇宙飛行工学系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

を把握し、混合度を測定するために推進薬内部の粒子状態を可視化する必要がある。このような要件を満たす診断手法として X 線 CT を用いた固体推進薬の内部撮像がある²⁾。先行研究として X 線 CT を用いて推進薬内部の AP 粒子の可視化³⁾が報告されるようになり、有効な画像診断法として認められつつある。

固体推進薬の X 線 CT を撮像して断層像(CT 画像)上において輝度と画素数(セル数)を集計すると、輝度ヒストグラムが得られる。推進薬の構成成分比に応じてヒストグラムは分布曲線を変化させる⁴⁾。本研究では、推進薬原料の配合比率から理想的な分布曲線を描画し、推進薬の各部分における分布曲線との相違から AP 粒子/ボイドの分散状態を分析する方法を提案する。また、輝度ヒストグラムにおける理想曲線と実測曲線の差を用いて混合度を求めれば、混合が進むほどゼロに近づく指標として混合度が定量評価される。このような X 線画像診断法と連続捏和システムを組み合わせることで、工業用製品としてのロケットモータの低コスト化と安全性/信頼性の向上が高い次元で両立される。

2. 輝度ヒストグラムを用いた混合度の算出手法

CT 画像の輝度は推進薬成分の構成情報を含んでおり、各セルにおける線吸収係数 μ (cm^{-1})を示す。図 1 のように入射強度 I_0 の X 線が、長さ Δx 、線吸収係数 μ のような X 線吸収物体の中を透過すると、透過強度 I は次式(1)で表される。

$$I = I_0 e^{-\mu \Delta x} \quad (1)$$

式(1)を変形すると次のように線吸収係数 μ が得られる。

$$\mu = \frac{-\ln(I/I_0)}{\Delta x} \quad (2)$$

Δx をセルの一辺長さに選ぶと、各セルの輝度が線吸収係数 μ となる。

セルに含まれる構成物質の体積分率と X 線吸収特性に応じて、そのセルが示す線吸収係数 μ すなわち X 線 CT 画像の輝度が決まる。そのため CT 画像に内部形状の輪郭が見えなくても、セルの輝度には構成物質の情報が含まれている。画像の平均輝度(平均線吸収係数) $\bar{\mu}$ 、各成分の輝度(線吸収係数) μ 、各成分の体積分率 ρ の関係は式(3)で表される。

$$\bar{\mu} = \rho_{AP} \mu_{AP} + \rho_{Al} \mu_{Al} + \rho_{HTPB} \mu_{HTPB} \quad (3)$$

推進薬の各成分の体積分率 ρ に応じた平均輝度 $\bar{\mu}$ が各セルに表される。これを部分体積効果⁵⁾という。ここで図 2 に示すように模式的に 2 つの AP 粒子を捉えた CT 画像について考える。セルサイズを小さく指定した場合(図 2 左)、部分体積効果によって AP 粒子の輪郭線が少しぼやけるものの、高い空間分解能を持つため AP 粒子の位置形状がおおよそ見える。一方、セルサイズを大きく指定した場合(図 2 右)、部分体積効果がさらに強く表れ粒子全体がぼやけて位置形状さえ判別できなくなる。しかし、各セルの輝度には上式(3)に従ってセル内の推進薬成分の構成情報が含まれている。

各輝度に対するセル数を集計したものを輝度ヒストグラムと呼ぶ。その分布形状は構成粒子やボイドの分散に応じて変化する⁴⁾。理想的な粒子分散に対する輝度ヒストグラムは、原材料の線吸収係数 μ と体積分率 ρ から算出される。先行研究より、AP 粒子の分布と分散媒成分の分布はガウス分布で良く近似できることが報告されている³⁾。AP/HTPB 系コンポジット推進薬の輝度ヒストグラムは、AP 粒子のガウス分布と分散媒のガウス分布の足し合わせとなり、推進薬の理想曲線 $f_{\text{calc}}(\mu)$ は次式(4)で表される。



図 1 X 線吸収と CT 画像輝度との関係

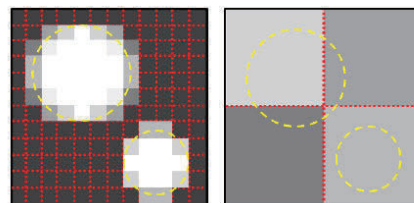


図 2 セルサイズの指定が異なる場合の CT 画像
(左：セルサイズ小、右：セルサイズ大)

$$f_{calc}(\mu) = \frac{A_{AP}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{AP}} \exp\left(-\frac{(\mu - \mu_{AP})^2}{2\sigma_{AP}^2}\right) + \frac{A_{分散媒}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{分散媒}} \exp\left(-\frac{(\mu - \mu_{分散媒})^2}{2\sigma_{分散媒}^2}\right) \quad (4)$$

係数比 $A_{AP} : A_{分散媒}$ は、原料の体積分率比から求められる。各成分の線吸収係数 $\mu_{AP}, \mu_{分散媒}$ とその標準偏差 $\sigma_{AP}, \sigma_{分散媒}$ は各成分の単体試料を用いて X 線 CT 撮像実験により得られた実測値を使用する。また、輝度ヒストグラムの分布曲線の面積は各成分の体積分率 ρ に比例しているため、次式(5)に示す画素数の関係式から A_{AP} と $A_{分散媒}$ が決まる。

$$\sum_{k=1}^N f_{calc}(\mu_k) = \text{総画素数} \quad (5)$$

ただし、輝度の階調数 N とする。

輝度ヒストグラムにおいて、理想的な分布曲線と実推進薬における分布曲線との平均二乗誤差 δ は次式(6)より求められる。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (f_{exp}(\mu_k) - f_{calc}(\mu_k))^2} \quad (6)$$

平均二乗誤差 δ は理想的な構成成分の分散と実推進薬での構成成分の分散とのずれを表している。CT 画像内を小領域 (i, j) ($i, j=1, 2, \dots, n$) に区分し、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} を計算する。平均二乗誤差 δ_{ij} のバラつきを混合度とすると次式(7)で表される。

$$C_p = \sqrt{\frac{1}{n \times n} \sum_{i,j=1}^n (\delta_{ij} - \delta)^2} \quad (7)$$

ただし、 δ は各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} の平均値である。混合度 C_p は値が小さいほど良好な混合状態を示す。このように輝度ヒストグラムから推進薬の混合を測定することができる。

3. 特性 X 線 CT による固体推進薬の CT 撮像

特性 X 線を光源とする生体用 X 線 CT 装置を用いて固体推進薬の混合度を測定した。特性 X 線の場合、照射 X 線エネルギーが一定なので、異なる化学成分が持つ線吸収係数を特定しやすい点で有利である。測定実験には X 線顕微鏡 nano3DX (株式会社リガク) を使用した。測定条件は管電圧 40 kV、管電流 30 mA、画素数 3,300×2,500 pixel、画素サイズ 4.32 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、ダイナミックレンジ 16bit である。ターゲット電極が銅(Cu)であるため、X 線エネルギー 8 keV の特性 X 線が光源となる。推進薬試料は、過塩素酸アンモニウム(AP)粒子 (粒径 $\phi 400, 200, 50\mu\text{m}$)、アルミニウム(Al)微細粉末(粒径 $\phi 5\mu\text{m}$)、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の各成分をそれぞれ重量比率 AP 68%、Al 18%、HTPB 14% で配合して手で捏和し、硬化剤を入れて作製した⁶⁾。nano3DX は生体組織用 CT 装置であるため、照射 X 線エネルギーが非常に低く X 線透過が弱い。推進薬試料を薄く小さく加工し、ラミネートパックすることで、低エネルギー X 線源でも X 線 CT 撮像を可能にした。

図 3 に推進薬の X 線 CT 画像(左図)とその輝度ヒストグラム(右図)を示す。CT 画像内において明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒である。Al 微細粉末の輪郭は明確に映っていないが、部分体積効果によって各セルの輝度に寄与している。輝度ヒストグラムにおいて AP 粒子と分散媒(HTPB と Al の混合)の二つの分布が重なる。CT 画像内を小領域(1400×1400 μm)に区分し(左図)、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} を計算してマッピングすると、粒子分散のバラつきが画像表示される(右図)。図 4(左)は推進薬の CT 画像とその平均二乗誤差 δ_{ij} をマッピングしたものの(右)である。 δ_{ij} は理想曲線との差が大きいくほど明るく表示される。図 4 左図の右上の小領域のように大きなボイド

を含む領域では分布図が明るく映る。このような画像分析法によって推進薬中の AP 粒子/ボイドの分散状態を数値評価できる。

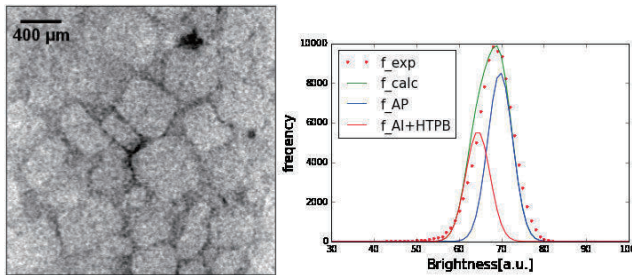


図3 推進薬の X 線 CT 画像(左)と輝度ヒストグラム(右)
(明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒(HTPB と Al の混合))

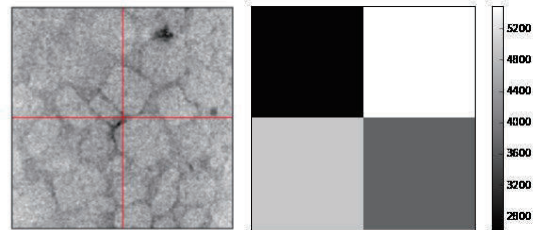


図4 理想的な分散状態からのずれを示す平均二乗誤差 δ_{ij} マッピング(左図:CT 画像, 右図: δ_{ij} 分布図)

4. 連続 X 線 CT による推進薬スラリの CT 撮像

次に、X 線エネルギーに連続スペクトルをもつ工業用 X 線 CT 装置を用いて、捏和途中における推進薬スラリの混合度を測定した。高い管電圧による高エネルギーの X 線源が使えるので、無機塩類や金属物体にする透過性に優れ、3 次元的な粒子分散を診るのに適している。測定実験には高分解能マイクロ CT TOACANER-32300phd(東芝 IT コントロールシステム株式会社)を使用して撮像した。測定条件は、管電圧 100 kV、管電流 200 μ A、画素数 1,024 \times 1,024 pixel、画素サイズ 35 μ m/pixel、ダイナミックレンジ 16 bit である。実験試料は、nano3DX で撮像した試料と同じ配合比で作製した。ただし、捏和は蠕動運動型混合器を用いて混合し、混合時間が 30 min, 70 min, 150 min のものを撮像した。各混合時間における CT 画像とその輝度ヒストグラムを図 5 に示す。今回の実験条件/試料サイズでは、ビームハードニング現象(CT の撮像領域において、撮像中心から外周に向かうにつれて CT 画像の輝度が低下する現象)の影響が無視できるほど小さかった。

CT 画像内において明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり、その周囲にあるやや暗い領域が分散媒、暗い領域がボイドである。ただし、分散媒成分には部分体積効果によって輪郭が映っていない粒径 50 μ m の AP 粒子が含まれている。また、混合時間 30 min の CT 画像内において、AP 粒子の集塊が可視化されている。集塊部分は AP 粒子同士が接触しているため、部分体積効果によって個々の AP 粒子の輪郭が映らず画像上では一つの大きな塊として明るく表示される。

CT 画像において、混合時間が長くなるにつれて AP 粒子の集塊やボイドが少なくなり、AP 粒子が分散していく過程が確認される。輝度ヒストグラムにおいて AP 粒子 (粒径 ϕ 400, 200 μ m) と分散媒(粒径 50 μ m の AP 粒子, HTPB と Al の混合)の二つの分布が重なる。混合時間が長くなるほど実測曲線は理想曲線に近づいていくことが確認される。CT 画像内を小領域(945 \times 945 μ m)に区分し、各小領域における平均二乗誤差 δ_{ij} をマッピングしたものを図 6 に示す。

AP 粒子の集塊やボイドが多く存在する混合時間 30 min と 70 min の試料では、 δ_{ij} マッピングにおいて、明るく表示される部分が多く存在する。一方で混合時間 150 min の試料では明るさがほぼ一様な分布図が得られた。 δ_{ij} マッピングから各混合時間における混合度を計算したものを表 1 に示す。ただし、混合度の算出には、各混合時間における推進薬試料の CT 画像から 5 枚のスライス画像をサンプリングし、そのスライス画像から得られる混合度の平均値を、各混合時間における推進薬の混合度とした。

表 1 各混合時間における推進薬スラリの混合度測定結果

混合時間[min]	30	70	150
混合度Cp	5.2 \pm 1.35	3.7 \pm 0.52	2.4 \pm 0.48

混合時間が長くなるにつれて混合度が小さくなり理想的な AP 粒子の配合比率に近づくことを示している. このように推進薬スラリから抽出したサンプルを CT 撮像することで, スラリの混合状態が定量的に評価される.

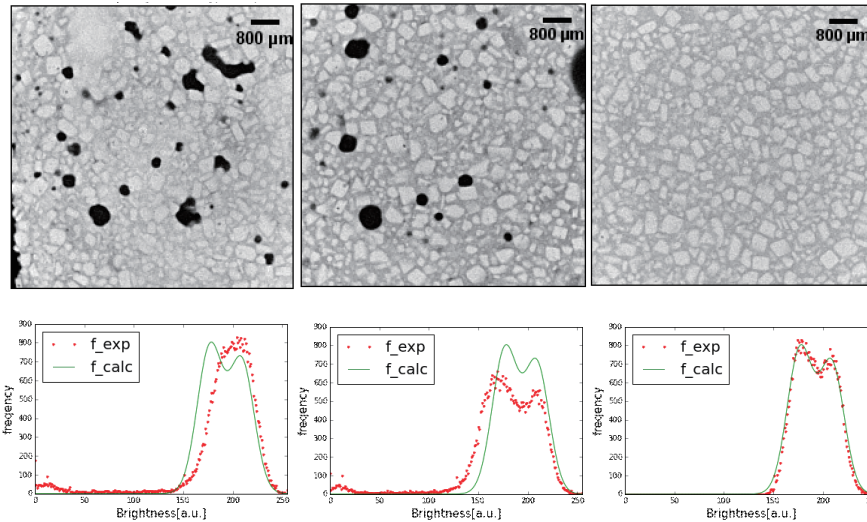


図 5 各混合時間における推進薬の X 線 CT 画像とその輝度ヒストグラム(左から混合時間 30 min, 70 min, 150 min)
 (明るく多角形に見えるものは AP 粒子であり, その周囲にあるやや暗い領域が分散媒(粒径 50 μm の AP 粒子, HTPB と Al の混合), 暗い領域がポイド)

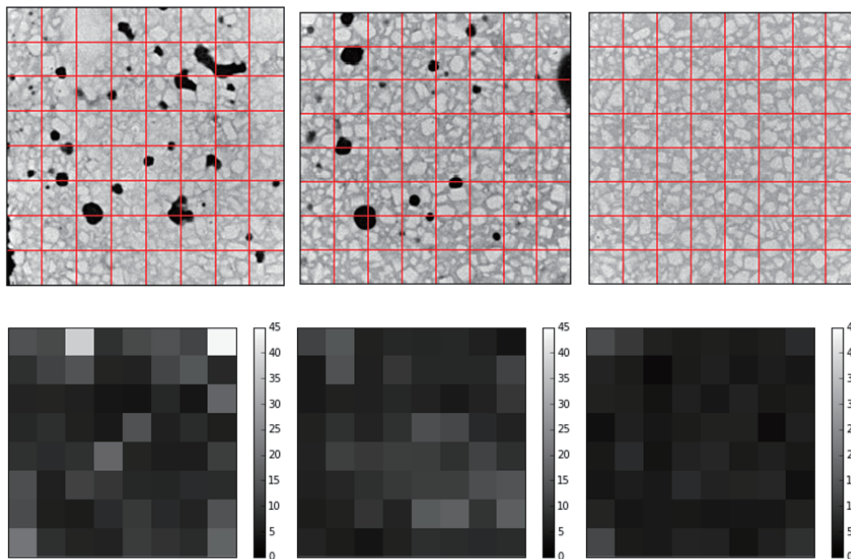


図 6 各混合時間における平均二乗誤差 δ_{ij} マッピング
 (上図:CT 画像, 下図: δ_{ij} 分布図)

5. 結言

X線CT装置を用いて推進薬を撮像し、その輝度ヒストグラムを解析することで混合度を測定することができた。特性X線CT(分解能 4.32 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)を用いて固体推進薬を撮像した場合、輝度ヒストグラムの分布は一つのピークを持つ。一方で、連続X線CT(分解能 35 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)を用いた場合、輝度ヒストグラムの分布は二つのピークを持つ。装置や実験条件により分布曲線が異なるが、それぞれのじから算出できる理想的な分布曲線との相違から AP 粒子/ボイドの分散状態を分析することができた。つまり、異なる空間分解能や光源(特性 X 線、連続 X 線)を用いた場合でも、輝度ヒストグラムを解析することで推進薬中の AP 粒子/ボイドの分散状態や混合状態を分析することができることが示された。蠕動運動混合器によって作製した推進薬試料は、混合時間が長くなるにつれて、CT 画像から AP 粒子が分散しボイドが減少することを確認することができた。また混合度が小さくなり良好な混合状態になることが確認できた。この手法により測定した混合度を評価することで、固体推進薬製造プロセスにおける捏和操作の評価基準を作ることができる。

〈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. 岩崎祥大, 吉浜舜, 松本幸太郎, 中村太郎, 羽生宏人: “蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬連続捏和に関する研究”, 宇宙航空研究開発機構開発報告書高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告, 2016, JAXA-RR-15-004, pp. 41-48
2. S. Gallier, F. Hiernard: “Microstructure of Composite Propellants Using Simulated Packinigs and X-Ray Tomography”, *Journal of Propulsion and Power*, 24 (2008), 147-150
3. 長谷川宏, 加藤一成, 宮地英生, 小林敏彦, 福永美保子, 矢島雄三, 平岡克己, 坪井伸幸, 大門優, 嶋田徹: “固体推進薬内部の AP 粒子分布の可視化”, 平成 21 年度 宇宙輸送シンポジウム講演集録(2010)
4. 岩崎祥大, 細見直正, 大竹可那, 松本幸太郎, 山口聡一朗, 羽生宏人: “X線CTを用いた固体推進薬中の AP 粒子 /ボイドの分散評価”, 宇宙航空研究開発機構開発報告書高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告, 2016, JAXA-RR-15-004, pp. 49-54
5. 山口功, 市川勝弘, 辻岡勝美, 宮下宗治: “放射線技術学シリーズ CT 撮影技術学 (改訂 2 版)”, オーム社 (2005), pp. 25
6. プロペラント専門部会: “プロペラント・ハンドブック”, 社団法人 火薬学会(2005), pp. 106-108

レーザーを用いた固体推進薬燃焼表面の可視化

松本 幸太郎^{*1}, 岩崎 祥大^{*2}, 羽生 宏人^{*1}

Visualization of combustion surface of solid propellants using laser

Kotaro Matsumoto^{*1}, Akihiro Iwasaki^{*2}, Hiroto Habu^{*1}

ABSTRACT

The diameter of agglomerated Al particles is over 100 μm . To improve the performance of solid propellants, the method to control the agglomeration is required. In this study, combustion surface of solid propellants is visualized by high-speed camera using laser systems, in order to clarify the agglomeration mechanism of Aluminum (Al) particles. As a result, Al particles is collected around Ammonium Perchlorate (AP) particles at 1 MPa. Al particles that collected around AP particles formed the agglomerate at combustion surface and ignited as the agglomerated particle above combustion surface.

Keywords : Solid propellant, Aluminum, Agglomeration, Visualization, Laser

概要

多段式固体燃料ロケットの衛星輸送能力を増強させるためには、上段用固体推進薬の高性能化が最も有効である。さらに、固体燃料ロケットが潜在的に有する推進性能を十分に発揮させるためには、推進薬燃焼表面におけるアルミニウム(Al)粒子の集塊を抑制する必要がある。集塊 Al 粒子径の分布は主にサブミクロン、数 μm 、百～数百 μm の3つのピークを持つことが知られており¹⁾、100 μm 以上の集塊 Al 粒子を微粒化することが重要である。集塊 Al 粒子の微粒化を検討するためには、固体推進薬燃焼表面近傍における詳細な集塊過程の観察が必要である。本研究では、固体推進薬燃焼表面にレーザーを照射することで、固体推進薬燃焼表面近傍における Al 粒子集塊過程の可視化実験を行った。可視化実験より、1MPa 下の固体推進薬燃焼表面において、AP 粒子の周囲に Al 粒子が蓄積して Al 粒子塊となり、集塊 Al 粒子を形成することが得られた。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0010

^{*} 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

^{*1} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

^{*2} 総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻
(The Graduate University for Advanced Studies, School of Physical Sciences, Space and Astronautical Science)

1. はじめに

固体ロケットの総合性能を評価する指標の一つが衛星輸送能力である。固体ロケットは科学探査衛星を宇宙空間へ投入するために、固体ロケットモータを計 3 段用いている。このような多段式固体ロケットによる衛星輸送能力増強に対して最も有効な手段は、上段固体ロケットモータ用固体推進薬の高性能化である。固体推進薬には、過塩素酸アンモニウム(AP)を主成分とした AP 系固体推進薬が用いられている。AP 系固体推進薬の主成分は、3 種類の粒径の異なる AP 粒子、Al 粒子、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)バインダである。固体推進薬の高性能化手法として、金属燃料である Al 粒子混合量を増大させることによる、密度比推力増加が有効である。

AP 系固体推進薬中には HTPB バインダに AP 粒子及び Al 粒子が不均一に分散する(Fig. 1)。Fig. 1 枠内に示すように、AP 粒子間に微小な Al 粒子が多量に含まれる。固体推進薬に含まれる Al 粒子は、推進薬燃焼表面において凝集・集塊し、数百 μm という非常に大きな集塊粒子となる。集塊した Al 粒子は燃焼室内

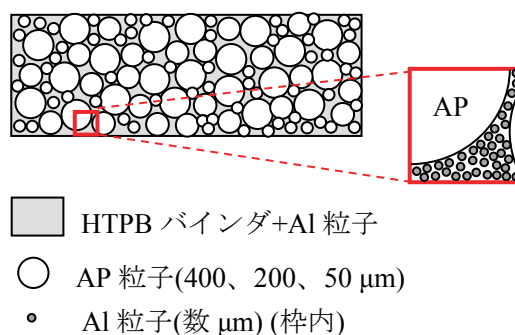


Fig. 1 固体推進薬中の粒子分散イメージ

で燃焼を完結出来ずにノズルから排出されるため、固体ロケットが潜在的に有する推進性能を発揮することが出来ない。よって、上段用固体ロケットモータの高性能化には、固体推進薬の高密度化及び集塊 Al 粒子の微粒化が必須である。

現状の集塊 Al 粒子に対する研究¹⁻⁵⁾は、観察の容易さから大きな Al 粒子(数十 μm)を用いて観察が行われている。また、低圧下(1 MPa 未満)での観察やそれに基づくモデル構築が多く、現実のロケット燃焼圧力下(5 MPa 以上)に対するアプローチは少ない。上段用高性能固体推進薬を開発するためには、実用レベルの固体推進薬組成を用いて、推進薬組成を決定する要因となる高圧燃焼下での Al 粒子の集塊過程を明らかにしなければならない。

本研究では、固体推進薬燃焼表面へレーザを照射することで、Al 粒子の集塊過程の可視化を行った。

2. 固体推進薬燃焼表面の可視化

2.1 実験方法

上段用高性能固体推進薬を開発するためには、実用レベルの固体推進薬組成を用いて、推進薬組成を決定する要因となる Al 粒子の集塊過程を明らかにしなければならない。将来の固体ロケットへの適用を目指すために、現行の固体ロケットに用いられている固体推進薬と同等の AP 系コンジット推進薬組成(Table 1)を用いて研究を行う。酸化剤である AP は 400, 200, 50 μm の粒子を 60 : 15 : 25 wt%の割合で組み合わせた。金属粒子には、Al 粒子(平均粒子径 5 μm)を用いた。推進薬試験片には 2×5×5 mm (厚さ×横×高さ)の固体推進薬

を用いた。燃焼実験には、チムニ型ストランドバーナ(Fig. 2)を用いた。ストランドバーナ内は N_2 ガスで加圧し、燃焼圧力 0.1~1 MPa で実験を行った。レーザーは Cavitar Ltd.製 CAVILUX smart(スポット径:14 mm、出力: 400 W)を用いた。ハイスピードカメラには、Photron 製 FASTCAM MINI AX200 を用いた。撮影速度は5,000~40,000 fps で実験を行った。

Table 1 AP 系コンポジット推進薬組成.

Sample	AP [wt%]	HTPB [wt%]	Al [wt%]
Prop. 1	85	15	0
Prop. 2	68	12	20



Fig. 2 実験系外観図

2.2 実験結果及び考察

2.1.1. 集塊 Al 粒子の燃焼

Fig. 3 に集塊 Al 粒子を可視化した結果を示す。可視化実験より、Al 粒子は固体推進薬燃焼表面で凝集した後に燃焼表面から離脱し、集塊し着火する様子が確認された。着火後の集塊 Al 粒子は回転を伴い燃焼を継続する。このとき、Fig. 3-③~⑥のように集塊 Al 粒子はアルミナキャップから微小なアルミナ粒子を周囲に飛散させていることが得られた。

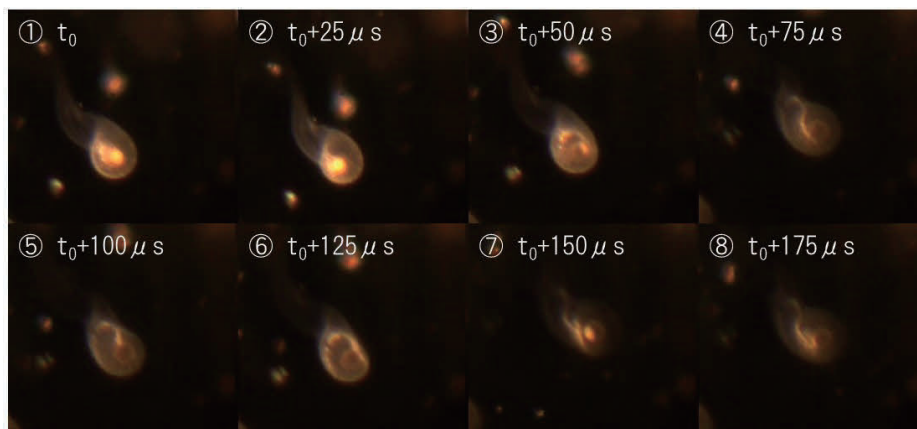


Fig. 3 集塊 Al 粒子の燃焼の様子

2.2.2 推進薬燃焼表面の可視化

Fig. 4 に Prop. 1 の燃焼表面の可視化結果を示す。Fig. 4-①より、0.1 MPa 下では AP 粒子周囲に HTPB バインダのものと思われる凝縮相が確認された。また、Fig. 4-②より、1 MPa 下においては、燃焼表面に露出する AP 粒子が凝縮相を形成して分解していることが得られた。このように、燃焼圧力が異なることで AP 粒子の分解の様子が異なることが得られた。

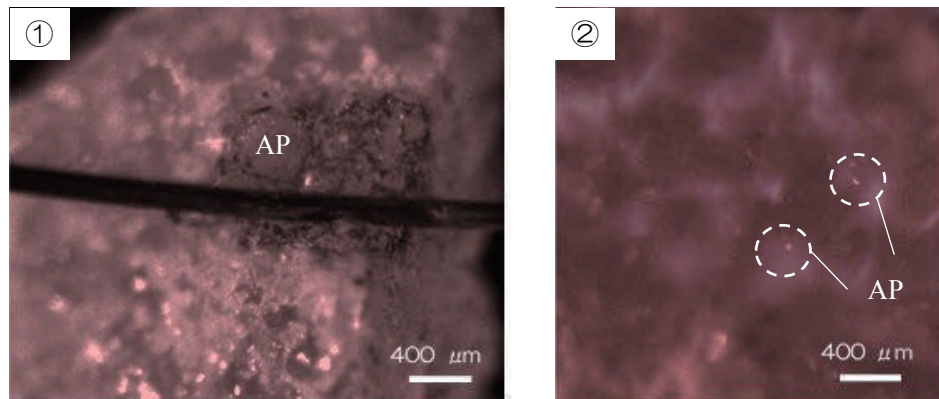


Fig. 4 Prop. 1 燃焼表面における AP 粒子挙動 (①: 0.1 MPa、②: 1 MPa, 倍率 4 倍)

Fig. 5 に Prop. 2 の燃焼表面可視化結果(燃焼表面強調)を示す。可視化実験結果より、レーザを用いることで燃焼表面の可視化と集塊 Al 粒子の同時観測が可能であることが得られた。Al 粒子を混合した固体推進薬の場合、AP 粒子の凝縮相は確認できなかった。また、AP 粒子が存在する箇所から集塊 Al 粒子が形成されることが確認された。このことから、AP 粒子と Al 粒子の集塊過程が関係していると考えられる。そこで、AP 粒子と Al 粒子の集塊の関係を求めるために、高倍率での可視化を行った。Fig. 6 に倍率 11 倍における Prop. 2 の燃焼表面可視化結果を示す。

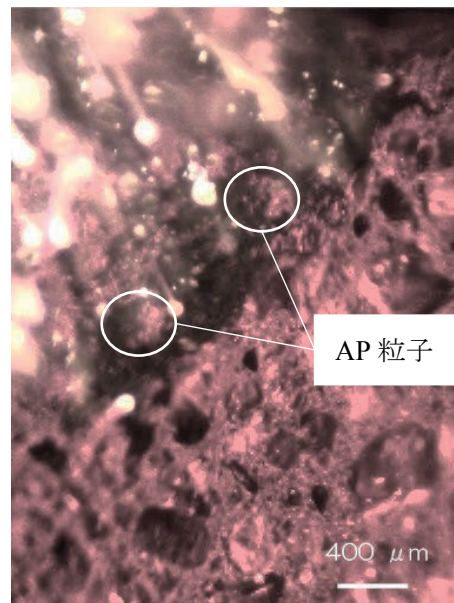


Fig. 5 Prop. 2 燃焼表面の可視化 (@1 MPa, 倍率 4 倍)

Fig. 6 より、固体推進薬燃焼表面上では、AP 粒子の凝縮相周囲に Al 粒子が蓄積し、蓄積した Al 粒子の塊が集塊 Al 粒子となることが得られた。

集塊過程としては、① AP 粒子が燃焼表面に露出する。② 露出した AP 粒子周囲に Al 粒子が蓄積する。このとき、AP 粒子上部より、AP 分解ガスが噴出口より噴出する様子が得られた。③ AP 粒子に蓄積し続けた Al 粒子が Al 粒子塊となり、燃焼表面から剥離する。④ 剥離した Al 粒子塊が燃焼表面より離脱し、集塊後着火する。AP 粒子に蓄積した後に集塊した集塊 Al 粒子径は約 120 μm となった。以上より、固体推進薬の高性能化のためには、AP

粒子に蓄積する集塊過程によって生じる集塊 Al 粒子の微粒化手法の検討が必要である。

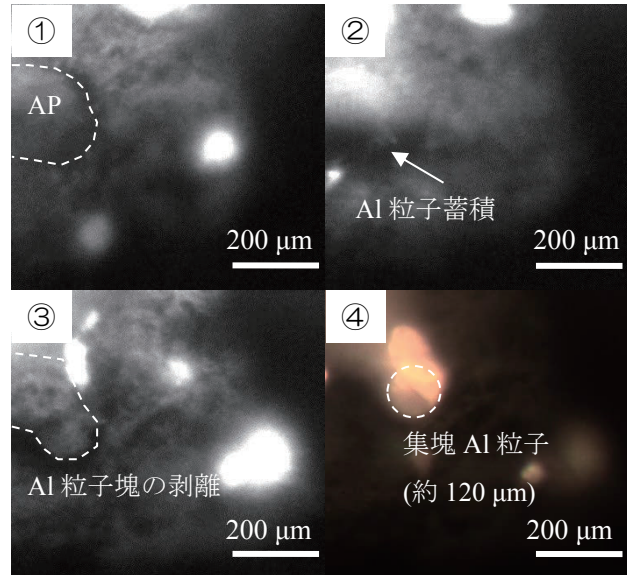


Fig.6 AP 凝縮相への Al 粒子蓄積(@1 MPa, 倍率 11 倍)

3. まとめ

固体推進薬燃焼表面を観察するために、レーザを用いた可視化実験を行った。可視化実験の結果、AP 粒子の分解挙動は燃焼圧力によって異なり、1 MPa 下では凝縮相を形成して分解することが得られた。Al 粒子の集塊過程として、AP 粒子の凝縮相の周囲に Al 粒子が蓄積することで集塊 Al 粒子となる過程が観察された。固体推進薬高性能化のためには、AP 粒子周囲への Al 粒子蓄積を考慮した集塊 Al 粒子の微粒化手法の検討が必要である。

参考文献

- 1) V. E. Zarko, and O. G. Glotov, Formation of Al oxide particles in combustion aluminized condensed systems, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 74, No. 6 (2013), pp. 139-143.
- 2) G. Glotov, and V. A. Zhukov, Evolution of 100- μm Aluminum Agglomerates and Initially Continuous Aluminum Particles in the Flame of a Model Solid Propellant. I. Experimental Approach, Combustion, Explosion, and Shok Waves, Vol. 44, No. 6 (2008), pp. 662-670.
- 3) F. Maggi, and L. T. DeLuca, Pocket Model for Aluminum Agglomeration Based on Propellant Microstructure, AIAA Journal (2010).
- 4) N. S. Cohen, A Pocket Model for Aluminum Agglomeration in Composite Propellants< AIAA Journal, Vol. 21, No. 5 (1983), pp. 720-728.
- 5) J. C. Mullen, and M. Q. Brewster, Reduced Agglomeration of Aluminum in Wide-Distribution Composite Propellants, Journal of Propulsion and Power, Vol. 27, No. 3 (2011), pp.650-661.

硝酸アンモニウム / 過塩素酸アンモニウム系スプレードライ粒子を用いた 固体推進薬の調製および燃焼性

古荘 貴章*¹, 松永 浩貴*², 東 英子*², 渡部 裕平*³, 久保田 一浩*³, 加藤 勝美*²

Preparation and combustion characteristics of a solid propellant comprising spray-dried ammonium nitrate/ammonium perchlorate mixture

Takaaki Furusho*¹, Hiroki Matsunaga*², Eiko Higashi*², Yuhei Watanabe*³, Kazuhiro Kubota*³,
Katsumi Katoh*²

ABSTRACT

In this study, we prepared solid propellants of spray dried particles (diameter: approx. 34 μm) with mixed ammonium nitrate (AN), ammonium perchlorate (AP), and polymer. And we evaluated the viscosity of the mixtures of the spray dried particles and the binder (Hydroxyl-terminated polybutadiene) as an index of miscibility and the combustion characteristics of the prepared propellants. The spray dried particles of a water-soluble polymer easily mixed with HTPB, and the viscosity of the resulting mixture was low. This phenomenon was possibly related to the smooth surface of the particles, as observed by SEM. The results of the combustion test conducted under 3 MPa of pressurized condition show that the combustion of the prepared propellants with the AN mass ratio ≤ 20 wt.% (in AN/AP) was successfully completed without any misfiring. In addition, the pressure dependency of the burning rate was lower than that of the propellant prepared from commercial AN and AP.

Keywords: Ammonium nitrate, Potassium nitrate, Spray dry, Solid propellants, Combustion

概 要

本研究では、硝酸アンモニウム(AN)、過塩素酸アンモニウム(AP)およびポリマーが混合した粒子(粒径約 34 μm)をスプレードライにより造粒し、同粒子を酸化剤とする推進薬を調製した。また、推進薬調製時のスプレードライ粒子とバインダ(末端水酸基ポリブタジエン)との混合性および調製した推進薬の着火性について検討した。その結果、ポリマーに水溶性ポリマーを用いて調製したスプレードライ粒子は粒子表面が平滑であり、また、バインダと混合した際の粘度が低く混合性が高い傾向が見られた。また、酸化剤(AN/AP)中の AN 比を $\leq 20\text{wt.}\%$ とした推進薬は、燃焼中断することなく燃焼が持続し、また、市販の AN および AP を酸化剤とする推進薬と比較して圧力指数が低下することが明らかになった。

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-006/0011

* 平成 28 年 11 月 24 日受付 (Received 24 November, 2016)

¹ 福岡大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Fukuoka University)

² 福岡大学工学部 (Faculty of Engineering, Fukuoka University)

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

1. はじめに

固体ロケット推進薬は、酸化剤である過塩素酸アンモニウム(AP)と燃料兼結合剤(バインダ)である末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の混合物から成る¹⁾。一方、AP系推進薬は燃焼時に塩化水素などの有害ガスを生成することから環境への悪影響が懸念されており、環境負荷の低減を目的として、APに代わる酸化剤として硝酸アンモニウム(AN)の利用が検討されている¹⁾⁻⁶⁾。

ANは国内で安価に調達可能な物質であり、また、構造式中にハロゲンを含まないことから燃焼ガスがクリーンになることが期待されているが、ANは吸湿性が高く凝集や固化を容易に起こすなど、工業利用に向けて解決すべき課題がある。また、ANは助焼性が低いことからAPの代替としての利用は難しいとされている²⁾。

ANの問題である吸湿性の改善を目的として、永山ら⁷⁾は、AN水溶液に水分散性あるいは水溶性ポリマーを添加してスプレードライ処理を行いANとポリマーが混在した粒子を調製した。調製した粒子はポリマーの作用によりANの吸湿を低減できることが明らかされた。この技術を応用して、AN、APおよびポリマーの三成分系におけるスプレードライを実施し、調製した粒子の種々の熱物性評価を実施した⁸⁾。AN/AP/ポリマー粒子を推進薬の酸化剤として使用することができれば、ANの吸湿性に関する問題を解決し、ANの助焼性の低さをAPにより補い、さらにはAP単独時と比べて有害ガスの排出等に関する環境負荷の低減が見込まれる。

本研究では、AN/AP/ポリマー粒子の推進薬組成物としての利用を目的として、AN/AP/ポリマー粒子をスプレードライ処理により造粒し、これを酸化剤とする推進薬を調製した。また、推進薬調製時のAN/AP/ポリマー粒子とHTPBとの混合性および推進薬燃焼時の着火性について検討した。

2. 実験

2.1 スプレードライ粒子調製

AN, AP(共に和光純薬工業製), ポリマーとして水分散性および水溶性ポリマーを用いて、AN/AP/ポリマー/水(重量比 60/40/3/412) 溶液を調製し、スプレードライヤ(中部熱工業社製)により溶液を噴霧乾燥させた。以後、水分散性ポリマーを含むスプレードライ粒子をSDA、水溶性ポリマーを含む粒子をSDBと表記する。スプレードライの条件は、装置内部温度90°C、噴霧ディスク回転数18,000 rpmとした。造粒後、SDAおよびSDBの表面を走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6060, JOEL製)により観察した。

また、比較試料として粒径調整した市販のAN(粒径212 μm以上)およびAP(粒径200 μm, カーリットホールディングス提供)を乳鉢にて混合した粒子(PB)を調製した。

2.2 推進薬調製

2.1 で調製した SDA および SDB をそのまま使用する, あるいは AP(粒径 200 μm)を追添加し AN/AP 比を 60/40, 40/60, 20/80 に調整した。比較試料の PB についても同じ比率に調製した。酸化剤(SDA, SDB, PB の内, 何れか 1 種類), バインダ(カーリットホールディングス提供 末端水酸基ポリブタジエン, HTPB), 可塑剤(カーリットホールディングス提供 アジピン酸ジオクチル, DOA), 硬化剤(東京化成工業製 イソホロンジイソシアネート, IPDI)をそれぞれ 70.8/23.6/3.54/1.98 の重量比で混合し, 脱泡および硬化させて, Table1 に示す推進薬を調製した。SDA-60/40 および SDB-60/40 については, 推進薬を調製する際, 硬化剤添加前の酸化剤/HTPB/DOA 混合物の粘度を動的粘弾性装置(Rheosol-G2000, UBM 製)により測定し, 酸化剤と HTPB の混合性を評価した。

Table1 調製した推進薬の組成

Propellants	Mass ratio [-]		
	AN	AP	HTPB
SDA-60/40	60	40	33
SDA-40/60	40	60	33
SDA-20/80	20	80	33
SDB-60/40	60	40	33
SDB-40/60	40	60	33
SDB-20/80	20	80	33
PB-60/40	60	40	33
PB-40/60	40	60	33
PB-20/80	20	80	33

2.3 燃焼試験

調製した推進薬を 6×6×90 mm(約 4 g)サイズに切り燃焼試験に供した。燃焼試験は, チムニ型ストランド燃焼装置を用いて実施した。各試料に対して, 窒素雰囲気, 圧力 3MPa の条件下で燃焼試験を 3 回実施し, 燃焼中断および不着火がなく燃焼が完結した回数から着火性を評価した。また, 高い着火性を示した推進薬に対し, 雰囲気圧力 1.5~6MPa で燃焼試験を実施し, ブレイクワイヤ法⁹⁾により燃焼速度を測定した。得られた燃焼速度および雰囲気圧力の関係から Vieille の式¹⁰⁾(1 式)を用いて圧力指数 n を算出した。なお, 1 式における r および P は, それぞれ燃焼速度および雰囲気圧力である。

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

3. 結果と考察

3.1 スプレードライ粒子の表面状態

2.1 で調製した SDA および SDB の SEM 画像を Fig.1 に示す。SDA には多くの凹凸が観察

されたが SDB には凹凸が見られず平滑な表面状態であった。表面状態に差が生じた原因は、ポリマーの物性の違いによるものと考えられる。即ち、SDA に含まれるポリマーは水分散性のポリマーであるため、スプレードライに供する液はエマルジョンである。このため、スプレードライ中にポリマーが粒子として AN/AP に付着して、粒子表面に凹凸が生じた可能性がある。一方、SDB に関しては、含まれるポリマーが水溶性であるため、AN/AP/ポリマーが全て溶解した水溶液に対してスプレードライを実施している。このため、スプレードライ後の粒子中においても各成分が均一に混合し平滑な表面状態を与えている可能性がある。

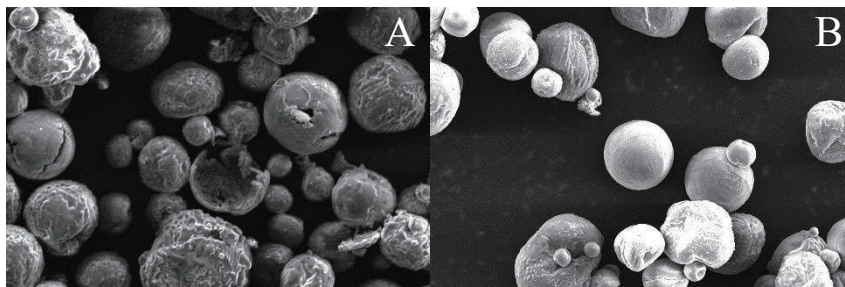


Fig.1 スプレードライ粒子の SEM 画像(A: SDA, B: SDB)

3.2 酸化剤と HTPB の混合性

推進薬調製時のスプレードライ粒子とバインダ(HTPB)との混合性を検討するため、酸化剤(SDA, SDB の内, 何れか 1 種類)/HTPB/DOA 混合物の粘度を動的粘弾性装置により測定した。

Figure 2 に同混合物の動的粘弾性測定結果を示した。図より、SDB は一見して SDA よりも粘度が低いことが分かる。捏和時の所感からも SDB は SDA と比べて混ぜやすく、容易に捏和することができた。SDB の粘度が低くなった要因として、Fig.1 に示したように、SDB 粒子は平滑な表面状態を有するため、HTPB と混合する際、HTPB の分子間に粒子が入り込みやすくなり、粘度が低下した可能性がある。

実際の推進薬は、捏和した推進薬を型に流し込み成型される。推進薬硬化前の粘度が低い場合、この成型作業が容易となるため、SDB 系推進薬は調製の容易さの観点から利点を有すると考えられる。

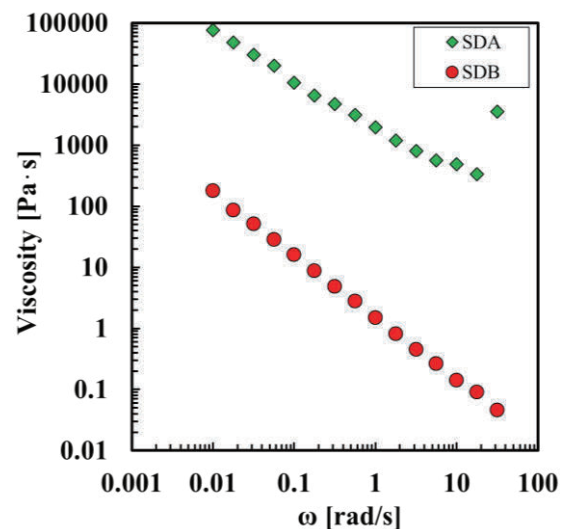


Fig.2 動的粘弾性測定結果

一方、粘度が高かった SDA は、本研究で実施した限りにおいては、推進薬調製時の脱泡が上手くできず推進薬中に気泡が入る等して推進薬調製自体が困難であった。このため、以降の燃焼試験は実施していない。

3.3 燃焼試験

Table1 に示した推進薬のうち、SDB 系および PB 系推進薬に対して雰囲気圧力 3 MPa 下において燃焼試験を実施した。その結果、Table 2 に示すように、SDB 系および PB 系推進薬は共に、AN を多く含む場合、3 回の実験で燃焼が完結した回数は 1 回以下であり、その他は全て着火しないあるいは燃焼が中断する結果であった。一方で、市販 AP を追添加して酸化剤中の AN 比を 20wt.%以下にすると、3 回の実験中全ての推進薬で燃焼が完結し、着火性が向上することが確認された。

着火性が良好であった SDB-20/80 および PB-20/80 に対して、1.5~6MPa の範囲で雰囲気圧力を変えて燃焼試験を実施し、燃焼速度の圧力依存性について検討した。圧力と燃焼速度の関係を Fig.3 に示した。この図から、SDB 系推進薬の燃焼速度は、PB 系と比較して総じて低いが、特に高压側の燃焼速度が抑制されており、その結果 SDB の圧力指数($n=0.18$)は、PB-20/80($n=0.43$)と比較して、約半分に低下している。圧力指数が低い推進薬は、燃焼制御が容易であり実際のロケットへの適用を考えた場合に優位性がある。本研究において、SDB 系推進薬の圧力指数が低下した要因については現状把握できていないが、SDB と PB の違いとして、含まれる酸化剤の粒子形状、粒子径(SDB: 30 μm , PB: 200 μm)およびポリマーの有無が主なものとして考えられることから、今後、これらの観点から要因を検討することを計画している。

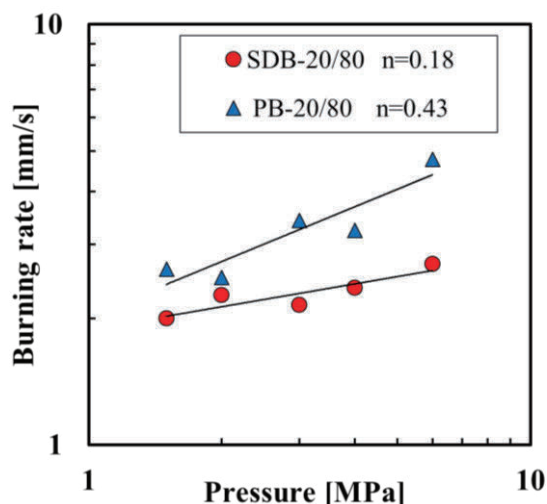


Fig.3 燃焼速度と圧力指数

Table 2 調製した推進薬の着火性および燃焼性

Propellants	Ratio of combustion	Combustion rate
	completion [-]	[mm/s]
SDB-60/40	0/3	—
SDB-40/60	0/3	—
SDB-20/80	3/3	2.14
PB-60/40	1/3	0.98
PB-40/60	3/3	1.66
PB-20/80	3/3	3.42

4. まとめ

本研究では、AN、AP およびポリマーをスプレードライ処理した AN/AP/ポリマー混合粒子を酸化剤とした推進薬を調製し、推進薬調製時の粒子と HTPB との混合性および推進薬燃焼時の着火性について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・ 水溶性ポリマーを含むスプレードライ粒子(SDB)と HTPB の混合物の粘度は低く、容易に捏和して推進薬を調製することができた。一方、水分散性ポリマーを含むスプレードライ粒子(SDA)の場合、粘度が高く推進薬調製自体が困難であった。
- ・ SDB 系推進薬および市販の AN および AP を酸化剤とする PB 系推進薬ともに AN を多く含む系では着火性が低くなる傾向が見られたが、酸化剤(AN/AP)中の AN 比を 20wt.% 以下にすることで燃焼中断および不着火することなく燃焼が完結した。
- ・ SDB 系推進薬は PB 系推進薬と比較して圧力指数が低下しており、スプレードライ粒子を用いることの優位性が確認できた。

参考文献

- 1) 羽生宏人, 加藤勝美, 藤里公司, 永山清一郎, 田中邦翁, 小駒益弘, 徳留真一郎, 堀恵一, 低コストガスジェネレータ推進薬の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-12-005, pp.41-42 (2013)
- 2) 羽生広人, 固体ロケット推進薬の方向性, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-10-015, pp.1-7 (2011)
- 3) 和田祐典, 和田有司, 羽生宏人, 微粒相安定化硝酸アンモニウムの試製と燃焼性に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-10-015, pp.35-45 (2011)
- 4) 荒川洋一, 甲賀誠, 都筑寛達, 萩原豊, 硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性, 火薬学会誌, Vol.58, No.2, pp.76-82 (1997)
- 5) 寺田秀一, 甲賀誠, 萩原豊, 高分子でコーティングされた AN を用いた AN 系コンポジット推進薬の燃焼特性, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.64, No.1, pp.9-15 (2003)
- 6) 吉田冴子, 甲賀誠, 微粒 AP と粗粒 AP を用いた AN/AP 系推進薬の燃焼特性, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.67, No.4, pp.117-123 (2006)
- 7) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Masahiko Hayashi, Kosuke Kumagae, Hiroto Habu, Yuji Wada, Katsuyuki Nakano, Mitsuru Arai, Moisture Proofing of Spray Dried Particles Comprising Ammonium Nitrate/Potassium Nitrate/Polymer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.40, Issue 4, pp.544-550 (2015)
- 8) 永山清一郎, 加藤勝美, 田中公基, 東英子, 中野勝之, 羽生宏人, スプレードライ法により調製した AN/AP 粒子の表面状態および熱的挙動の観察, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005, pp19-25 (2015)
- 9) Yusuke Wada, Keiichi Hori, Mitsuru Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate and basic copper nitrate, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.71, No.4, pp.83-87 (2010)
- 10) 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, pp.128-129 (2005)

平成 28 年度 研究発表実績一覧

表彰 (2 件)

- 1) 松本幸太郎, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会 優秀講演賞, 上段高性能コンポジット固体推進薬に関する研究, 東京, 2016 年 5 月.
- 2) Shun Yoshihama: IEEE AIM 2016 Best Student Paper Award Finalist “Powder Conveyance Experiments with Peristaltic Conveyor using a Pneumatic Artificial Muscle”, 2016.

査読付投稿論文 (3 件)

- 1) Y. Izato, H. Habu, M. Koshi, A. Miyake, “Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN)”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2016) Online published.
- 2) K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, “Effects of amino acids on solid-state phase transition of ammonium nitrate”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2016) Online published.
- 3) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, “A detailed chemical kinetics of gas-phase decomposition of hydroxylamine”, *Science and Technology of Energetic Materials* (2016) Accepted.

国際会議発表(13 件)

- 1) H. Matsunaga, K. Shiota, Y. Izato, T. Katsumi H. Habu, M. Noda, A. Miyake, “Development of ionic liquid propellants Based on high energetic materials”, 2nd New Energetics Workshop, Stockholm, Sweden, 18, May, 2016.
- 2) T. Katsumi, Y. Miyajima, S. Kadowaki, “Laser ignition experiment of HAN-based monopropellant”, 4th Laser Ignition Conference 2016, LIC5-3, Yokohama, Japan, May, 2016.
- 3) S. Yoshihama, S. Takano, Y. Yamada, T. Nakamura, K. Kato, “Powder conveyance experiments with peristaltic conveyor using a pneumatic artificial muscle”, 2016 IEEE International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics in Banff, Alberta, Canada, July, 2016.
- 4) Y. Izato, M. Hayata, M. Itakura, H. Habu, A. Miyake, “A screening method for searching high performance and low melting point compositions of ADN based Deep-Eutectic Energetic Ionic-Liquid Propellants”, The Seventy First Calorimetry Conference (CALCON2016), P43, Oahu, USA, August, 2016.
- 5) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, A. Miyake, “Effects of 1, 2, 4-triazole derivatives on solid state phase transition of ammonium nitrate”, The Seventy First calorimetry conference (CALCON2016), P46, Oahu, USA, August, 2016.
- 6) K. Katoh, S. Nagayama, E. Higashi, M. Noda, H. Habu, “Thermal decomposition behavior and

- mechanical sensitivity of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{KNO}_3$ /Polymer-mixed particles prepared by spray drying”, The 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), EM-14, Florida, USA, August, 2016.
- 7) Y. Izato, M. Hayata, H. Habu, A. Miyake, “Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium-dinitramide (ADN)-based-ionic-liquid propellant”, The 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), EM-16, Florida, USA, August, 2016.
 - 8) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, “Gas generation behavior of thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide”, The 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), EM-17, Florida, USA, August, 2016.
 - 9) K. Shiota, Y. Izato, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, “Thermal properties of energetic ionic liquid propellant based on ammonium dinitramide with cellulose derivatives”, The 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), EM-25, Florida, USA, August, 2016.
 - 10) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, “Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN) based ionic liquid propellant”, The 2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC2016), P-11, Florida, USA, August, 2016.
 - 11) T. Katsumi, M. Furusawa, S. Kadowaki, “Feasibility study on laser ignition of HAN-based monopropellant”, 12th International conference HEMS-2016, Tomsk, Russia, September, 2016.
 - 12) A. Iwasaki, S. Yoshihama, K. Otake, N. Hosomi, N. Uegaki, K. Matsumoto, Y. Yamada, S. Yamaguchi, T. Nakamura, H. Habu, “Performance evaluation of composite propellant slurry mixing by peristaltic continuous mixer”, 67th International Astronautical Congress, IAC-16.C4.2.7, Expo Guadarrajara, Guadarrajara, Mexico, September, 2016.
 - 13) M. Furusawa, T. Katsumi, S. Kadowaki, “Laser ignition experiment of low-toxic monopropellants for thruster”, 5th International GIGAKU Conference in Nagaoka, P-13, Niigata, Japan, October, 2016.

国内学会発表 (29 件)

- 1) 岩崎祥大, 吉浜舜, 松本幸太郎, 山田泰之, 中村太郎, 羽生宏人, “コンポジットロケット推進薬の連続捏和装置”, 化学工学会第 81 年会, B305, 大阪, 2016 年 3 月.
- 2) 大竹可那, 細見直正, 上垣那津世, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎, “固体燃料ロケット推進薬における X 線 CT の統計的分析法”, 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会, 21p-P12-52, 東京, 2016 年 3 月.

- 3) 上垣那津世, 細見直正, 大竹可那, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎, “固体燃料ロケット推進薬における酸化剤粒子の規則配列”, 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会, 21p-P12-51, 東京, 2016 年 3 月.
- 4) 伊里友一朗, 板倉正昂, 羽生宏人, 三宅淳巳, “共融型 ADN 系イオン液体推進剤の組成探索スクリーニング手法”, 2016 年度火薬学会春季研究発表会, 1, 東京, 2016 年 5 月.
- 5) 岩崎祥大, 吉浜舜, 松本幸太郎, 山田泰之, 篠原裕和, 寺嶋隆史, 中村太郎, 羽生宏人, “蠕動運動型混合器のコンポジット推進薬スラリ捏和性能”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 2, 東京, 2016 年 5 月.
- 6) 松本幸太郎, 岩崎祥大, 羽生宏人, “上段高性能コンポジット固体推進薬に関する研究”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 3, 東京, 2016 年 5 月.
- 7) 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, “高エネルギーイオン液体推進剤の研究開発”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 5, 東京, 2016 年 5 月.
- 8) 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の分解・燃焼生成ガス分析”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 6, 東京, 2016 年 5 月.
- 9) 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ズ誘導体混合系の熱特性解析”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 8, 東京, 2016 年 5 月.
- 10) 伊東山登, 堀恵一, 今坂藤太郎, 小嶋健太郎, 池田博英, 小林秀行, 畑井啓吾, “HAN 系水溶液の燃焼ガスリアルタイム分析における検討”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 20, 東京, 2016 年 5 月.
- 11) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “熱特性解析による ADN 系イオン液体推進剤の着火遅れ時間予測”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 40, 東京, 2016 年 5 月.
- 12) 古荘貴章, 松永浩貴, 東英子, 渡部裕平, 久保田一浩, 加藤勝美, “硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム スプレードライ粒子を原料とする推進薬の調製と物性評価”, 火薬学会 2016 年度春季研究発表会, 41, 東京, 2016 年 5 月.
- 13) 吉浜舜, 高野傑, 加藤弘一, 山田泰之, 中村太郎, “空気圧人工筋肉を用いた粉末搬送用蠕動運動型コンベアの開発”, ロボティクス・メカトロニクス講演会 2016, 2A2-11b4, 神奈川, 2016 年 6 月.
- 14) 大竹可那, 細見直正, 上垣那津世, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎, “AP/HTPB 系コンポジット推進薬における粒子分散の統計的分析”, 第 60 回 宇宙科学技術連合講演会, 2A01, 北海道, 2016 年 9 月.
- 15) 上垣那津世, 細見直正, 大竹可那, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎, “AP/HTPB 系コンポジット推進薬における粒子間結合モデル”, 第 60 回 宇宙科学技術連合講演会, 2A02, 北海道, 2016 年 9 月.

- 16) 吉浜舜, 加藤弘一, 山田泰之, 中村太郎, “蠕動運動型コンベアによる粉末搬送技術の研究”, 日本機械学会 2016 年度年次大会, S1510104, 福岡, 2016 年 9 月.
- 17) 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宇宙機用高エネルギー推進剤の研究開発”, 第 7 回イオン液体討論会, 2001, 石川, 2016 年 10 月.
- 18) 塩田謙人, 早田葵, 板倉正昂, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “高エネルギーイオン液体推進剤の燃焼性能予測に向けた研究”, 第 7 回イオン液体討論会, 2002, 石川, 2016 年 10 月.
- 19) 勝身俊之, 古澤雅也, 門脇敏, “低毒性 1 液推進剤のレーザー点火に関する実現可能性評価”, 第 54 回燃焼シンポジウム, D232, 宮城, 2016 年 11 月.
- 20) 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推進剤の調製と熱挙動の解析”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 1, 長崎, 2016 年 11 月.
- 21) 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レーザー着火性におよぼす色素混合の影響”, 2016 年度秋季研究発表会, 2, 長崎, 2016 年 11 月.
- 22) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “速度論解析によるアンモニウムジニトラミド系イオン液体/色素混合系の熱安定性解析”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 3, 長崎, 2016 年 11 月.
- 23) 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構造の熱力学的解析”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 4, 長崎, 2016 年 11 月.
- 24) 伊東山登, 羽生宏人, “イオン液体系推進薬のパルスレーザー点火に関する検討”, 平成 28 年度火薬学会秋季研究発表講演会, 5, 長崎, 2016 年 11 月.
- 25) 古荘貴章, 松永浩貴, 東英子, 渡部裕平, 久保田一浩, 加藤勝美, “硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム スプレードライ粒子を原料とする推進薬の燃焼性”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表講演会, 10, 長崎, 2016 年 11 月.
- 26) 岩崎祥大, 吉浜舜, 芦垣恭太, 松本幸太郎, 山田泰之, 中村太郎, 羽生宏人, “蠕動運動型混合器を用いて捏和した AP 系コンポジット推進薬の燃焼特性”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 11, 長崎, 2016 年 11 月.
- 27) 松本幸太郎, 岩崎祥大, 羽生宏人, “レーザを用いた固体推進薬燃焼面近傍の可視化”, 火薬学会 2016 年度秋季研究発表会, 19, 長崎, 2016 年 11 月.
- 28) 伊里友一朗, 越光男, 三宅淳巳, “Ab initio 計算を用いたカリウムジニトラミドの熱分解機構解析”, 2016 年度火薬学会秋季研究発表会, 30, 長崎, 2016 年 11 月.
- 29) 伊里友一朗, 越光男, 三宅淳巳, “硝酸ヒドロキシルアミンの燃焼反応モデル”, 2016 年度火薬学会秋季研究発表会, 31, 長崎, 2016 年 11 月.

特許 (1 件)

- 1) 伊東山登, “低温ガス発生剤組成物”, 特願 2016-114936, 2016 年 6 月.

アウトリーチ (3 件)

- 1) 日本経済新聞, “JAXA と中央大、ポンプでロケット燃料製造”, 2016 年 6 月 19 日.
- 2) 宇宙開発フォーラム 2016, 2016 年 9 月 17-18 日.
- 3) 日本経済新聞, 2016 年 10 月 23 日.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-16-006

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成28年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2016)

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29年3月10日

電子出版制作 松枝印刷株式会社

©2017 JAXA

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

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

