

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], $A_e/A_t = 50$

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。

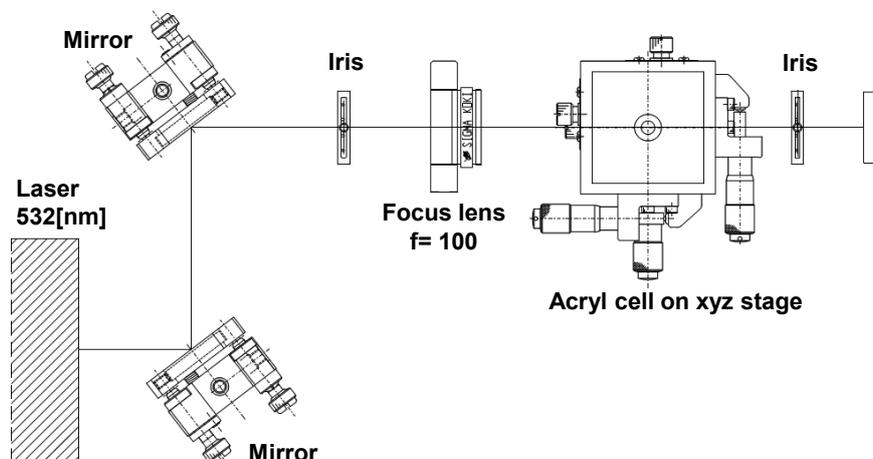


Fig. 1 光学系構成図

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。

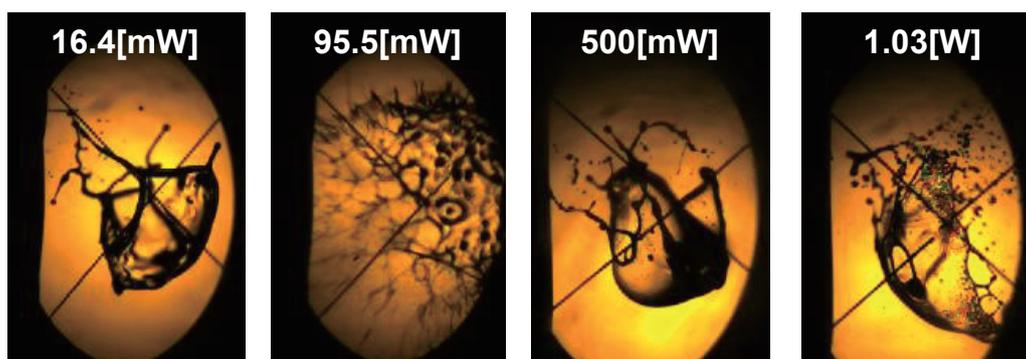


Fig. 2 各レーザーエネルギーにおける液滴の振舞い ($f=100$)

$E=11.4$ [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、その後に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。

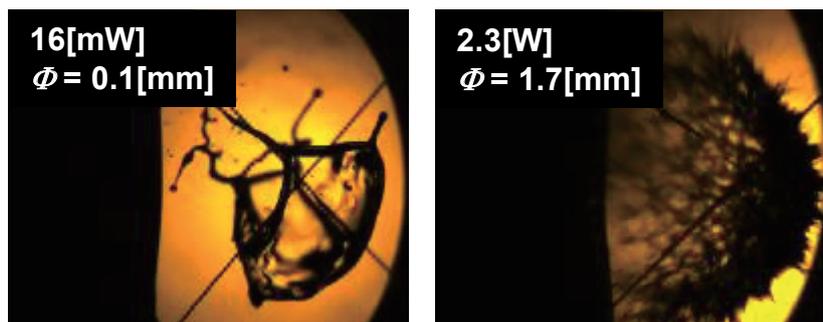


Fig. 3 同エネルギー密度レベルでのビーム径の違いによる液滴の振舞い

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。この差がこういった機構の上に成り立っているかの説明が今後の課題である。

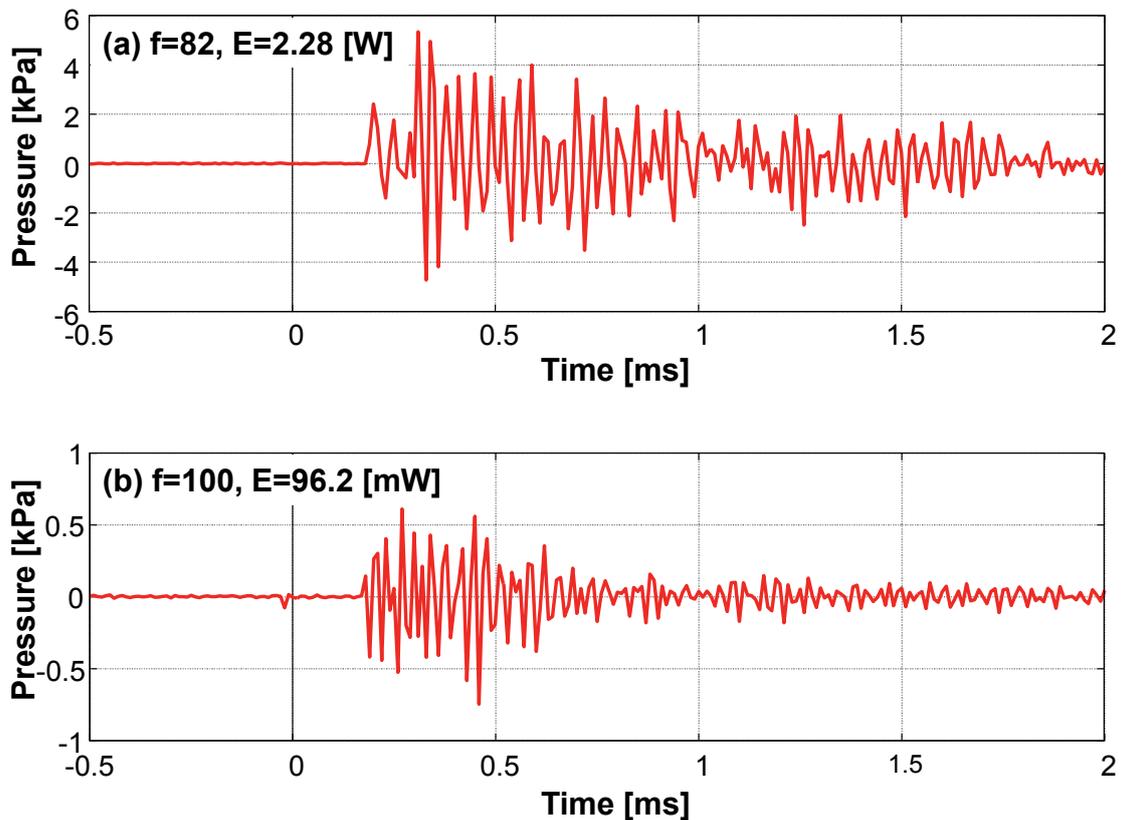


Fig. 4 各条件における圧力プロファイル

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。

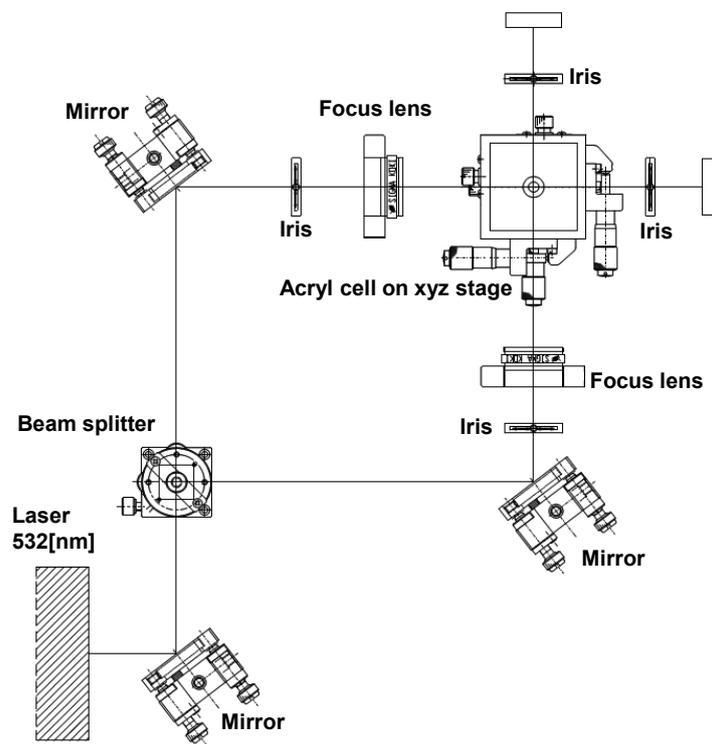


Fig. 5 ダブルパルス点火にむけた新規光学系構成図

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.