

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

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

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

ABSTRACT

Ammonium dinitramide based ionic liquid propellants 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ー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 宇宙飛翔工学研究系
(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 热分解生成ガス分析

热分解生成ガス同定を目的とし、热重量-示差热-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 へ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⁾の、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。

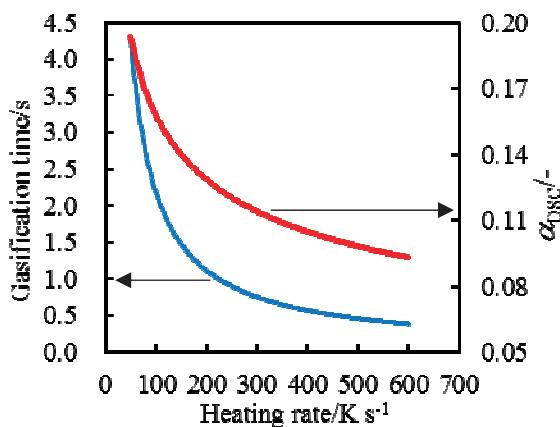


Fig.1 任意の昇温速度に対する分解率とガス化時間予測

3.2 热分解生成ガス分析・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 NH_3 , H_2O , HCN , N_2 , CO_2 , N_2O , NO_2 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 ($1-\alpha_{\text{DSC}}$) 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 NH_3 と $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (HDN) に MMAN は CH_3NH_2 と HNO_3 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。

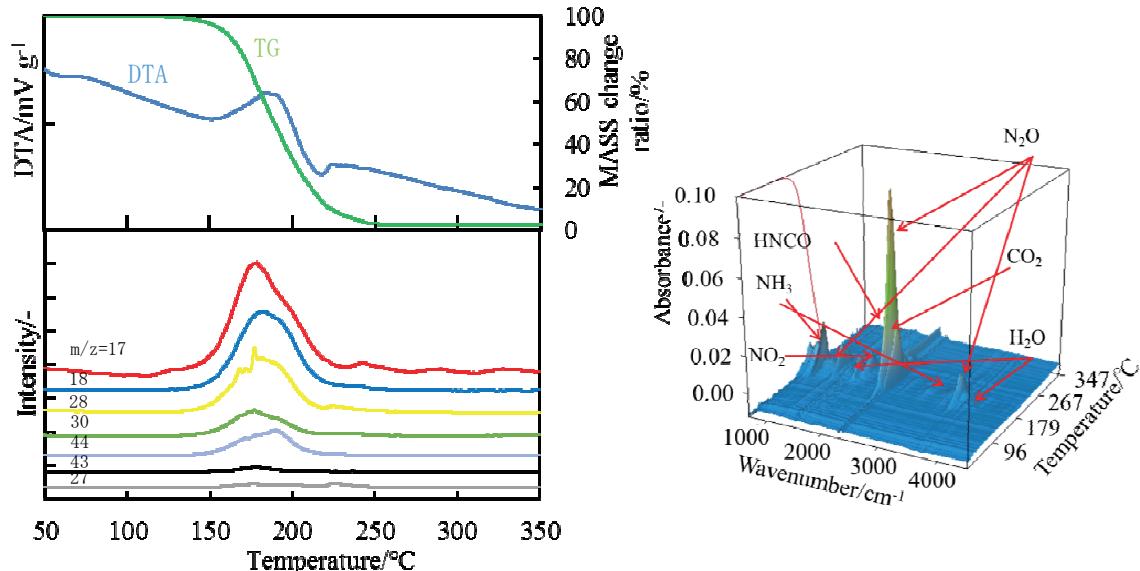


Fig.2 TG-DTA-MS-IR 測定結果

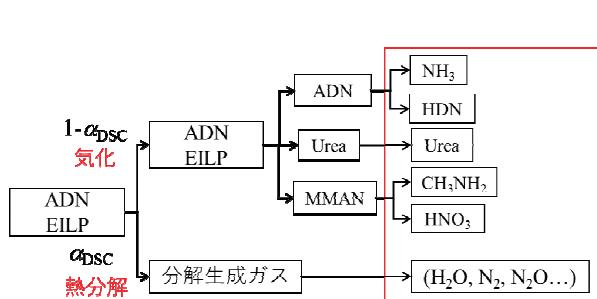


Fig.3 燃焼初期組成算出方法

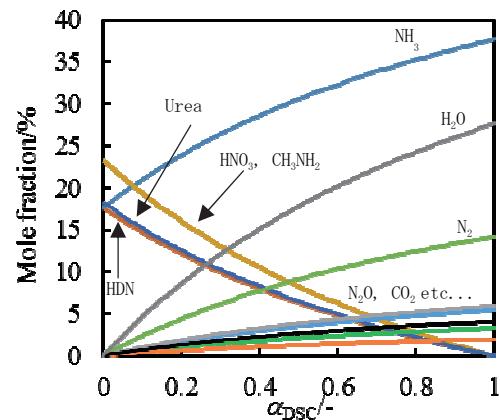


Fig.4 分解率に対する燃焼初期組成

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。

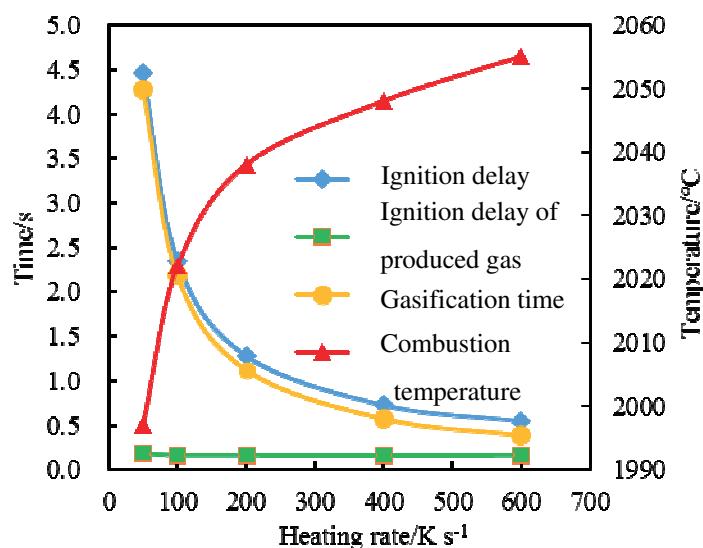


Fig.5 着火遅れ時間と燃焼温度予測結果

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 $50\sim600 \text{ K s}^{-1}$ で加熱した場合 $0.5\sim4.5 \text{ s}$ 、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 0.1-0.2 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なことが考えられた。

参考文献

- 1) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-15-004,(2016), pp.1-8
- 2) 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 N₂H₄/N₂O-NO₂ 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