

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4 mg 入れ, 50 °C から 10 K 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4 mg となるように入れ, 前処理として10 K min⁻¹ の定速昇温で100 °C まで加熱し溶融混合させた後に, -35 °C まで冷却し100 °C 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

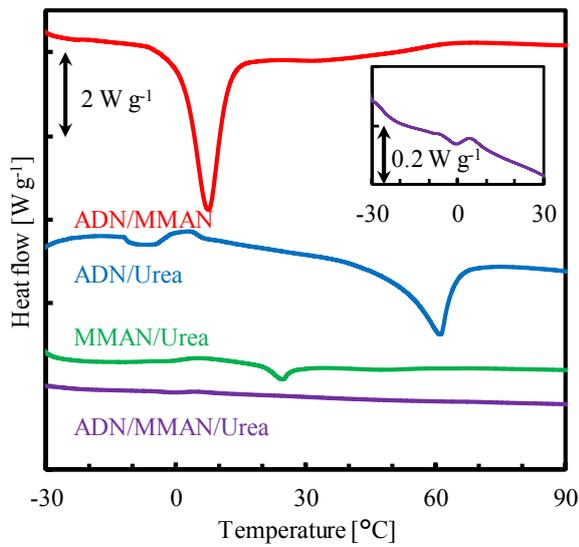


Fig.1 DSC curves of ADN, MMAN and Urea mixtures

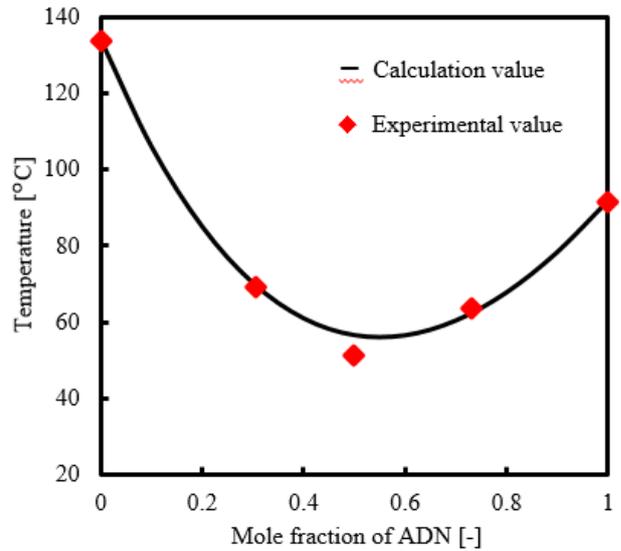


Fig.2 Experimental and calculation value of ADN/Urea mixture melting point

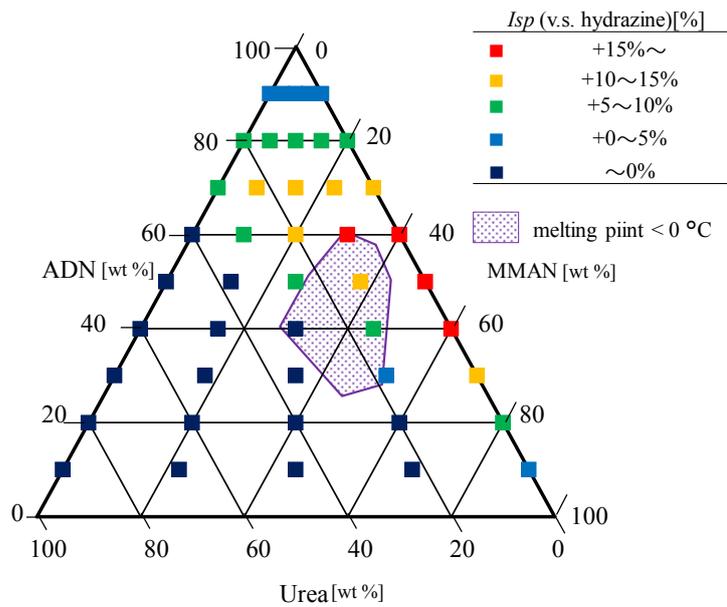


Fig.3 Melting point and Isp mapping of ADN/MMAN/Urea mixture

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)