

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27年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会
松永 浩貴 勝身 俊之 松本 幸太郎 羽生 宏人

2016年3月
March 2016

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	横浜国立大学大学院
松永 浩貴	福岡大学
和田 有司	産業技術総合研究所
熊崎 美枝子	横浜国立大学大学院
小駒 益弘	上智大学
田中 邦翁	上智大学
桑原 卓雄	日本大学
高橋 賢一	日本大学
吉野 悟	日本大学
加藤 勝美	福岡大学
勝身 俊之	長岡技術科学大学
和田 英一	宇宙航空研究開発機構
松本 幸太郎	宇宙航空研究開発機構

参加大学院生／学部学生

伊里 友一郎	横浜国立大学大学院
永山 清一郎	福岡大学大学院
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
板倉 正昂	横浜国立大学大学院
田中 公基	福岡大学大学院

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。本年より研究課題の一部は、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ることとなった。具体的には、ADN系イオン液体推進剤および固体推進薬連続捏和技術の研究である。

我々が考案した、ADN系高エネルギーイオン液体推進剤(Energetic Ionic Liquid Propellants/EILPs)は、液体推進剤の低毒化によりヒドラジンの置き換えを目指すものではなく、着火の仕組みを始めとして、スラストの仕組みを抜本的に変える革新的な宇宙推進技術の提案を行うものであり、実運用の在り方を変えることが狙いである。一方、固体推進薬の連続製造技術として提案している人工筋肉を用いた推進薬スラリの捏和技術は、固体推進薬の製造プロセスの革新的技術として取り組んでいるものである。

我々が取り扱ういずれの研究も従来の宇宙関連技術分野に留まっただけではない。広く理工学分野と接し、新たな技術開発研究を行う姿勢を強く打ち出している。イオン液体の場合、主には電池・電源や医療・医薬分野と密接で、人工筋肉はロボティクス分野で高度化しており、いずれの分野もこれまで全く宇宙推進分野と接点を持たなかった。我々の研究活動は、これらの異分野と新たな接点を持たせることにより、新規性の高い研究課題として提案するものである。そして、上述のように技術的な側面での新規性だけでなく、共通プロトコルを持たない異分野が一体化し、かつ複数組織が一つの目標を共有して研究活動で協働するという研究開発活動自体が革新的である。

本年から各研究プロジェクトを連動させたプログラムの研究開発を推進している。高エネルギー物質研究会に参加する多くの研究者の皆様と共に、設計した工程表に沿って着実に技術構築を進める所存である。

平成28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高性能低毒性推進剤の研究開発.....	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	
2.	Hydroxylammonium nitrate 系一液推進剤のレーザー点火に関する研究.....	9
	勝身 俊之	
3.	アンモニウムジニトラミドの燃焼モデル構築とその課題.....	15
	伊里 友一朗, 三宅 淳巳	
4.	ADN 系高エネルギーイオン液体の燃焼波構造に関する研究.....	23
	井出 雄一郎, 高橋 拓也, 岩井 啓一郎, 野副 克彦, 羽生 宏人, 徳留 真一郎	
5.	アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析.....	33
	塩田 謙人, 伊里 友一朗, 板倉 正昂, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	
6.	蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬スラリ連続捏和に関する研究.....	41
	岩崎 祥大, 松本 幸太郎, 吉浜 舜, 山田 泰之, 中村 太郎, 羽生 宏人	
7.	X線CTを用いた固体推進薬内のAP粒子/ボイド分散評価手法.....	49
	岩崎 祥大, 松本 幸太郎, 細見 直正, 大竹 加那, 山口 聡一郎, 羽生 宏人	
8.	AP系コンポジット推進薬の燃焼速度制御 -TiO ₂ 添加の効果.....	55
	松本 幸太郎, 岩崎 祥大, 羽生 宏人	

イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発

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

Research and development of high energy and low toxic propellant using ionic liquids

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

ABSTRACT

We focused on ionic liquids for rocket propellant based on high energetic material, ammonium dinitramide (ADN). Energetic ionic liquid propellants (EILPs) are promising new liquid propellant for thruster which have high energy and low toxicity because EILPs are solvent-free and low-volatility liquid. On the other hands, there are many problems to realization of EILPs due to characteristics of ionic liquids. We firstly researched on energy source for ignition and are developing thruster system and studying the properties of EILPs.

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

概 要

我々は高エネルギー物質アンモニウムジニトラミド (ADN) 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、ヒドラジンに代わる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特徴を持つため、様々な要素技術に関する検討が必要である。まずは EILPs の点火のエネルギーソースを選定し、それに基づいたスラスタシステムの開発および EILPs の物性研究を進めている。

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

*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は、スラスタと呼ばれる小型のロケットエンジンにおける推進剤の分解・燃焼により行われる。ヒドラジンは貯蔵性に優れ、触媒により容易に分解することから、スラスタ用液体推進剤として広く用いられている。しかしヒドラジンは発がん性などの毒性、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といった作業や設備の複雑化を招いている。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。また、姿勢制御系のシステムはロケットの上段や搭載の衛星に用いる。システムは小型で軽量であることが要求され、液体推進剤はより高性能（高比推力、高密度）であることが望ましい。

現在は高エネルギー物質であるヒドロキシルアミン硝酸塩 (HAN)¹⁻³⁾ やアンモニウムジニトラミド (ADN)⁴⁻⁶⁾ を水やメタノールといった溶媒に溶解させた液体推進剤の研究が世界中で進行しており、実用化に近い段階にある。しかし、これらの液体推進剤には着火や燃焼の過程でいくつかの技術的な課題があり、実用化に向けた検討が進められている。

一方、火薬学会高エネルギー物質研究会では上記の液体推進剤とは全く異なる概念の液体推進剤の開発を目指し、イオン液体の推進剤への適用に着目した。イオン液体とは一般に「融点 100°C 以下の塩」のことを指す⁷⁾。特に室温で液体として存在できるものは、新たな液体として創薬、バイオ、電池などへの実用化が進んでいる。これはイオン液体の多くが持つ特徴「低揮発性で難燃性である」ことを利用したものである。筆者らは高エネルギー物質を基剤としたイオン液体を構成し、燃焼させることが可能となれば、イオン液体の長所を持った新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」が実現すると考えた。EILPs は溶媒を用いないため高性能な推進剤であり、燃料タンクの小型・軽量化につながる。また EILPs は低蒸気圧であることが見込まれ、蒸気の吸引や爆発の危険性が非常に低くなることから、推進剤取扱い時の作業や設備の簡略化および運用性向上も可能となる。

イオン液体は 1914 年に融点 12°C のエチルアミン硝酸塩 ($C_2H_5NH_3NO_3$) が発見⁸⁾ されて以降、現在までに多様なイオン液体が報告されてきた。その多くがイオン間の静電相互作用を弱め、かつ結晶化しにくいようにデザインされた塩である。一方、2003 年には Abbott ら⁹⁾ により 2 種類以上の物質を混合した際の共融による凝固点降下を利用したイオン液体 (Deep Eutectic Solvent, DES) が報告され、融点 133°C の尿素と融点 302°C の塩化コリンを混合すると室温で液体となることが見出された。DES は物質同士を混合するだけで形成されるため、エネルギー物質を用いた場合でもイオン液体を安全に調製できる。そこで、高エネルギー物質研究会では ADN を主剤とした DES を開発し、一液式スラスタへ適用することを目標とした。これまでに ADN にメチルアミン硝酸塩 (MMAN, 融点 110°C) と尿素を混合すると Fig.1 のように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¹⁰⁻¹²⁾。現在はこの組成をベースとして要素技術に関する検討を進めている。

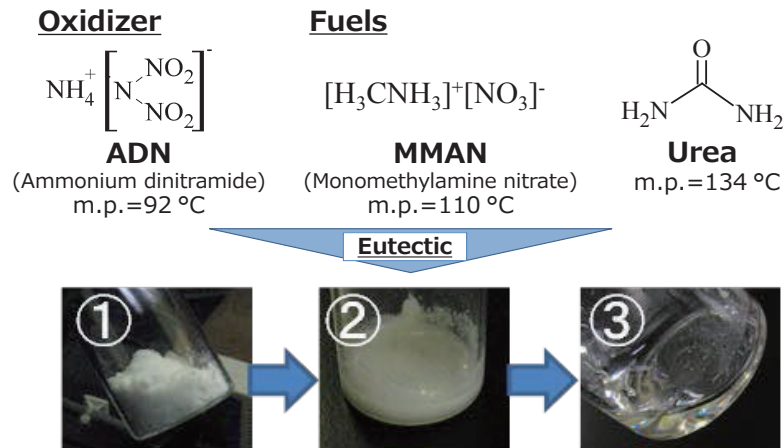


Fig.1 EILPs 調製の様子

2. 要素技術の検討

EILPs 実用化のためには、イオン液体の持つ特殊な物性ゆえに各種要素技術の革新が求められる。中でも特に重要となるのが推進剤の点火である。スラスタでは推進剤にエネルギーを与えてから着火するまでの時間（遅れ時間）が数 ms 以内であることが要求される。また、EILPs は溶媒を用いないため火炎温度が高く（平衡計算では 2650 K）、現行のスラスタのように触媒を用いることは困難である。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。そこで本年度は、点火のためのエネルギーソースを選定して、それに基づいたスラスタの設計および EILPs の物性研究（最適組成の検討）を行い、地上燃焼試験を行うための基盤を構築することを目的とした。

2.1 エネルギーソースの選定

一液式スラスタへの点火様式としては触媒の他にもスパーク放電、レーザー、マイクロ波、放電プラズマなどが候補である。本研究ではその中で、レーザーを用いた点火を候補として選定した。レーザー点火の大きな利点は推進剤とスラスタ材が非接触でも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。

2.2 スラスタの設計

スラスタの設計で特に重要となるのは、燃焼室においてレーザーのエネルギーを効率よく EILPs に伝え、点火させることである。そこで、EILPs の微粒化、レーザーの集光、点火様式について検討している。

微粒化については、EILPs の特性を考慮した手法が求められる。EILPs は溶媒を含まず高粘度であるため、現行スラスタのように燃焼器にインジェクターを用いて噴射するには高い圧力が必要になる。そこでインジェクターの改良または、レーザーのエネルギーによる微粒化を候補とし

て検討を進めている。集光についてはレンズを使用する。レーザーのエネルギーを効率よく推進剤に与えられるかが重要である。点火様式の候補は、レーザーによる直接点火または加熱点火である。直接点火では微粒化した推進剤にレーザーを集光して点火する。レーザーによる点火の種類としては液滴内部の光反応の励起、加熱、レーザー誘起プラズマがあり、それに応じたレーザーの選定が求められる。加熱点火では、スラスタ内部に加熱点を設置してレーザーによりそこを予備加熱し、そこに推進剤を噴射することで点火する。直接点火に比べるとスラスタの製作は容易であるが、レーザーの照射や推進剤の燃焼により加熱点の劣化が懸念される。以上より考えられるスラスタの模式図を Fig.2 に示す。今後はこれらの点火様式を用いたスラスタを試作し、地上燃焼試験を行う計画である。

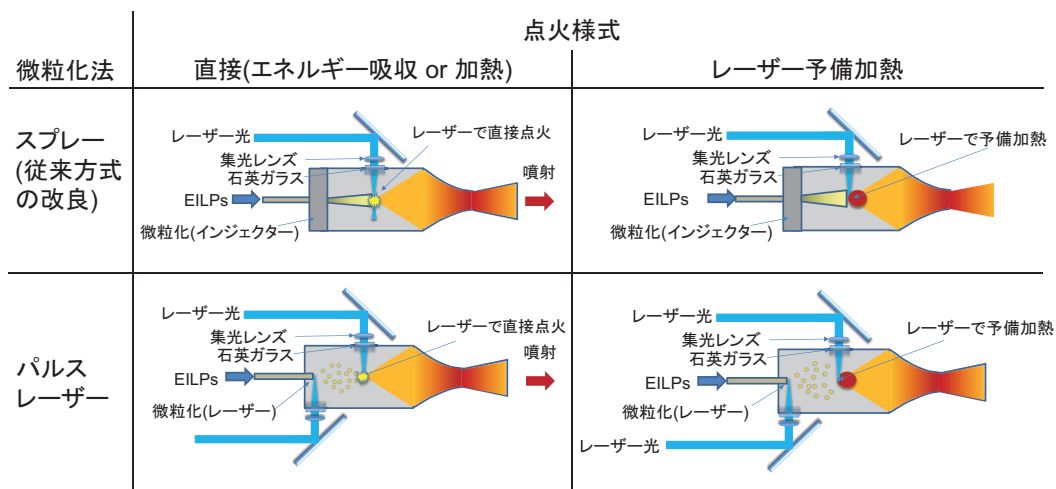


Fig.2 レーザーを用いたスラスタの模式図

2.3 EILPs の物性研究

物性研究では、ADN を用いた EILPs の最適組成を定めるため、EILPs の分解・燃焼メカニズムの解析、低融点 EILPs の調製、高エネルギー組成の構築を進めている。

熱分解・燃焼メカニズムの解析についてはこれまで本研究会で蓄積してきた ADN の熱分解、燃焼に関する実績¹³⁻²⁰⁾をベースにして、まずは ADN/MMAN/尿素系 EILPs に関する解析を進めている。EILPs の熱分解は示差熱 - 熱重量 - 質量分析 (TG-DTA-MS)、示差熱 - 熱重量 - 赤外分光分析 (TG-DTA-IR) による熱挙動と分解生成ガスの同時測定を行い、尿素的熱分解から反応が開始し、ADN の熱分解、ADN と MMAN の反応へと続く反応機構が推定された²¹⁾。また、燃焼については、既往の研究²²⁻²⁵⁾で提案されている反応モデルを用いることで、EILPs の燃焼モデルを構築し、燃焼温度の実験値²⁶⁾を再現することができた²⁷⁾。

低融点 EILPs の調製では、ADN の融点降下に影響する添加剤の特性について検討を進めている。液化の因子が解明すれば、より高エネルギーな物質で構成される EILPs の調製が可能になる。現在の候補組成 (ADN/MMAN/尿素) や DES に関する既往の研究⁹⁾から添加剤を探索し、アミン硝酸塩^{21, 28)}、アミド²⁹⁻³¹⁾、カルボン酸^{29, 30)}は ADN と共融することがわかった。また、これらの化

合物のうち、分子が小さいものほど融点の低下が顕著である傾向が得られ (Fig.3), 分子間相互作用が ADN の融点降下に影響することが考えられた。以上を基に今後は低融点 EILPs が得られる高エネルギー物質を探索し、試製を行う。

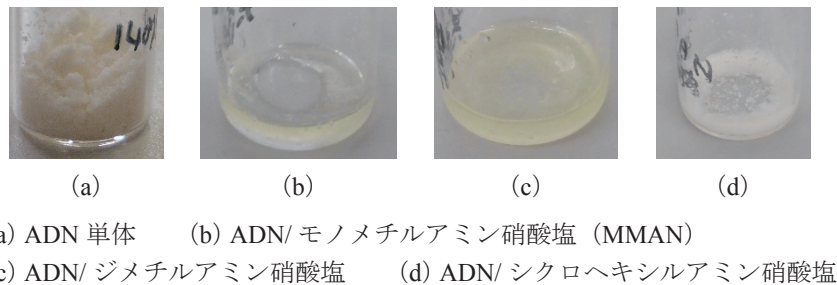


Fig.3 ADN/アミン硝酸塩混合物

高エネルギー組成の構築では、EILPs の反応性向上およびレーザーエネルギーの吸収効率向上を目指し、添加剤の探索や組成の調整を進めている。添加剤については主に金属化合物について検討している。金属化合物はエネルギー物質の燃焼触媒として広く用いられており、添加により反応性向上が期待できる。同時に溶液の着色も可能であり、レーザーエネルギーの吸収効率の向上も予想される。これまでに銅化合物 (塩基性硝酸銅, BCN) を ADN/MMAN/尿素系 EILPs に溶解させることに成功し、熱分解反応を促進させることがわかった (Fig.4)。また、現 EILPs の反応性向上のためには尿素有必要とされる³²⁾。上述の低融点 EILPs で見出した添加剤を尿素有りに代わり用いることで、EILPs 中の高エネルギー物質の割合を高めることができ、性能の向上につながると思われる。

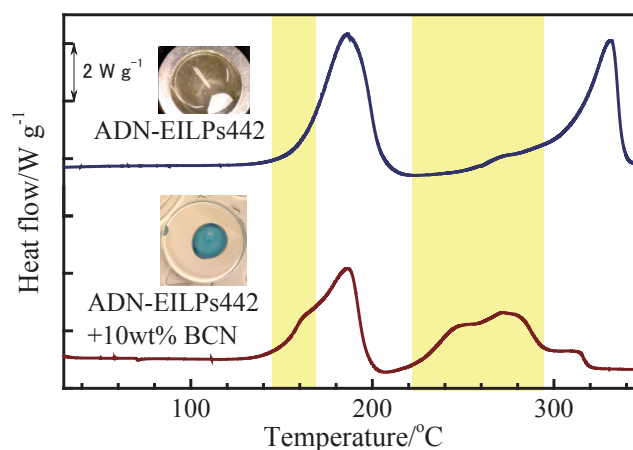


Fig.4 ADN系 EILPs/BCN 混合系の DSC 測定結果
(SUS303 密封セル, 5 K min⁻¹ で昇温)

3. まとめ

ヒドラジンに代わる高性能低毒性液体推進剤開発に向け、高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs) に着目した。EILPs によりロケットや衛星の小型軽量化、推進剤充填等の作業性向上が可能になり、将来的には運用コストの大幅削減が実現し、宇宙利用のさらなる拡大が期待できる。EILPs の実用化のためには様々な要素技術、特に点火手法の開発が求められる。高エネルギー物質研究会では ADN 系 EILPs をレーザーで点火するスラスタをターゲットとし、それに向けたスラスタシステム開発と EILPs 物性研究を進めている。今後はこれらの研究で得られた情報を基にスラスタの製作および燃焼試験を実施し、性能の評価を行う。

参考文献

- 1) E. J. Wucherer, S. Christofferson, Assessment of high performance HAN-Monopropellants, Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 2) L. Courthéoux, R. Eloirdi, S. Rossignol, C. Kappenstein, D. Duprez, N. Pillet, Catalytic decomposition of HAN-water binary mixtures, Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2002).
- 3) T. Katsumi, T. Inoue, K. Hori, Mechanism of high burning rate of HAN-based solution. Sci. Tech. Energ. Matter. 74 (2013), pp.1-5.
- 4) K. Anflo, T. A. Grönland, N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines. Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 5) N. Wingborg, C. Eldsäter, H. Skifs, H. Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (2004).
- 6) N. Wingborg, J. de Flon, J. Characterization of the ADN-based liquid monopropellant FLP-106, Proc. Space Propulsion 2010 (2010).
- 7) J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chem., 4 (2002), pp.73-80.
- 8) P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg, 8 (1914), pp.405-422.
- 9) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
- 10) 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薬に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.53-54.
- 11) 高橋拓也, 秦啓晃, 岩井啓一郎, 野副克彦, 井出雄一郎, 羽生宏人, 徳留真一郎, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の物性, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.57-58.

- 12) 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.
- 13) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, 72 (2011), pp.131-135.
- 14) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
- 15) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
- 16) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116 (2014), pp.1227-1232.
- 17) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121 (2015), pp.319-326.
- 18) K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori, A. B. Vorozhtsov, Role of additives in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.518-525.
- 19) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.714-722.
- 20) Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Condensed phase decomposition mechanism of ammonium dinitramide, *Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2015-a-06 (2015).
- 21) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Decomposition characteristics of energetic ionic liquid propellants based on dinitramide salts, *Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2015-a-73 (2015).
- 22) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of ammonium dinitramide sublimation products under low-pressure conditions, *Combust. Explos. Shock Waves*, 40 (2004), pp.92-109.
- 23) Y. Daimon, H. Terashima, M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic ignition in $N_2H_4/N_2O_4-NO_2$ gas mixtures, *J. Propul. Power*, 30 (2014), pp.707-716.
- 24) T. Mendiara, P. Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, *Combust. Flame*, 156 (2009), 1937-1949.
- 25) M. U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Oliva, and J. C. Ibañez, Impact of new findings concerning urea thermal decomposition on the modeling of the urea-SNCR process, *Energ. Fuels*, 14 (2000), pp.509-510.
- 26) Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion, *Procedia Engineering*, 99 (2015), pp.332-337.
- 27) 板倉正昂, 塩田謙人, 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の宇宙輸送機用推進剤の実現に向けた要素技術研究, 第6回イオン液体討論会, 1010 (2015).
- 28) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures, *Proc. 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis*

and Calorimetry (CEEC-TAC3), OP1.04 (2015).

- 29) 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの共融に及ぼす水素結合供与体の影響, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.11-17.
- 30) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Eutectic mechanism of energetic ionic liquid propellants based on ammonium dinitramide, Proc. 30th Int' l Symp. Space Technology and Science (ISTS), 2015-a-06 (2015).
- 31) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal properties of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide mixtures, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, (CEEC-TAC3), PS1.12 (2015).
- 32) 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, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体を用いた宇宙機用推進剤の研究, 第6回イオン液体討論会, 1009 (2015).

Hydroxylammonium nitrate 系一液推進剤のレーザー点火に関する研究

勝身 俊之^{*1}

Laser ignition of hydroxylammonium nitrate based monopropellant

Toshiyuki Katsumi^{*1}

ABSTRACT

In most researches on a green monopropellant thruster, a catalyst is employed in order to initiate the chemical reaction in the monopropellant thruster as is the case with a conventional hydrazine thruster. In the case of Hydroxylammonium nitrate (HAN) based monopropellant, SHP163, the catalyst is easy to be degraded and/or broken because its flame temperature is too high for the catalyst. In order to extend the lifetime of the thruster, we evaluated experimentally a laser ignition method for HAN based monopropellant. As one of feasibility studies, ignition tests of a propellant droplet were carried out in a closed chamber. We measured inside pressure of the chamber and obtained shadowgraph movie by using high speed video camera at several different laser energies. As the result, it was found that HAN-based monopropellant gasified at more than approximately 20mJ of laser energy. And, the behavior of a droplet was observed successfully by high speed shadowgraph when a laser was irradiated.

Keywords: Hydroxylammonium Nitrate, Monopropellant, Laser Ignition, Droplet

概 要

現在、宇宙機の姿勢制御に用いられる1液スラスタでは、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、低毒性推進剤が注目を集めている。日本国内では、入手性が高いことから、主に Hydroxylammonium nitrate (HAN) 系低毒性1液推進剤の実用化に向けた研究開発が進められている。また、従来のヒドラジン一液スラスタでは、触媒によって化学反応を誘起し、生成したガスを噴射し推力を得ているが、HAN系低毒性1液推進剤の断熱火炎温度が高いことによる触媒の劣化が課題となっている。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点火に着目した。本研究では、HAN系低毒性1液推進剤のレーザー点火の実現可能性を評価することを目的とし、HAN系低毒性1液推進剤液滴のレーザー点火実験を行った。

* 平成27年12月9日受付 (Received December 9, 2015)

*1 長岡技術科学大学大学院 機械創造工学専攻
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

1. はじめに

現在、ロケットや人工衛星などの姿勢制御用スラスタの推進剤として、多くの実績があり信頼性の高いヒドラジンが広く用いられている。しかし、ヒドラジンは発がん性および高い毒性を有するため、取り扱い時に防護服の着用が必要であったり、作業区域の立ち入り制限が必要であったりなど、取扱性が悪い。取扱性の向上および時間・コストの削減のため、ヒドラジンに替わる低毒性の1液推進剤の研究が国内外で活発に行われている。さらに、近年、ロケットや人工衛星運用の簡素化・低コスト化が求められているとともに、有害物質や環境負荷物質の規制強化の動きもあり、無害かつ低環境負荷の取扱性に優れた高性能推進剤を求める気運が高まっている。

そこで、取扱性に加え、貯蔵性、国内での入手性および推進性能に優れたHANを主成分とした低毒性1液推進剤に注目した。HAN系1液推進剤については1980年代より国内外で研究が進められており^{1,2)}、国内では低毒性かつ高性能な推進剤組成(SHP163: HAN / 硝酸アンモニウム(AN) / H₂O / メタノール(MeOH) = 73.6mass% / 3.9mass% / 6.2mass% / 16.3mass%)が開発され³⁾、1液スラスタの実用化に向けた研究が進められている^{4,5)}。Table 1にSHP163とヒドラジンの各種特性値を示す。

Table 1 SHP163とヒドラジン(N₂H₄)の各種特性値の比較
※ 計算条件(NASA-CEA⁶⁾): 圧力 $P_c=0.7\text{MPa}$, 推力係数 $C_f=1.875$

		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

HAN系1液スラスタの点火方法については、ヒドラジン1液スラスタに倣い、触媒を用いるシステムが主流である。しかしながら、ヒドラジンと比べてHAN系1液推進剤の断熱火炎温度が高く(Table 1)、高温酸化雰囲気における触媒の劣化や破砕が懸念されると共に、触媒の予熱が必要であることから即時に作動させることが難しい。特に、耐久性については、人工衛星の寿命はスラスタの寿命に依存するため、劣化や破砕を克服し、長寿命の点火方法を実現する必要がある。

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。レーザー点火では、点火のタイミングと位置、数を任意に設定できることから、熱損失や点火遅れを抑制することができると共に、燃焼室内部に構造物がないため、燃焼による劣化や損耗が生じない。これらの特長より、レシプロエンジンやガスタービンエンジンなども含む幅広い内燃機関への適用が期待され、活発に研究が進められている⁷⁾。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^{8,9)}。しかしながら、日本国内での報告例はなく、SHP163を対象としたものは前例がない。したがって、本研究では、日本国内で入手可能なHAN系1液推進剤SHP163のレーザー一点火の実現可能性を評価することを目的とし、点火実験を実施した。

2. レーザー一点火実験

2.1 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。

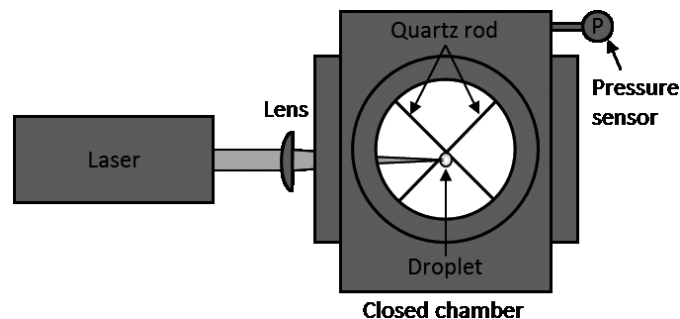


Fig.1 レーザー一点火実験装置の概略図

密閉容器内に2本の石英線(直径 $\phi 0.1\text{mm}$)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、レーザー光を凸レンズで絞り照射した。このとき、液滴のサイズは直径約 $\phi 1.0\text{mm}$ (約 $0.5\mu\text{L}$)とした。また、密閉容器内の雰囲気は空気、初期圧力を 101.3kPa 、初期温度を 25°C とした。

また、実験では、レーザーによるHAN系1液推進剤の着火特性を取得するため、密閉容器内における圧力測定とシャドウグラフ法による高速度撮影をそれぞれ実施した。装置の都合上、圧力測定と高速度撮影とではレーザー装置を変更した。圧力測定では、点火用レーザーにQuantel製EverGreen 145(波長: 532nm)を用い、圧力センサ(Metrodyne Microsystem Corp.製MIS-2500-015G)とデータロガー(National Instruments製NI 9205)によって周期 1kHz でデータ収録を行った。一方、高速度撮影では、点火用レーザーにContinum製Powerlite DLS 8000(波長: 1064nm)を用い、高速度カメラ(島津製作所製HyperVision HPV-2A)によって $250,000\text{fps}$ (露光時間: $2\mu\text{s}$)で撮影を行った。

2.2 実験結果および考察

まず、レーザーのエネルギーを変化させて実験を行い、圧力上昇の生ずるエネルギーについて検討した。実験で得られた入射レーザーエネルギー $E \doteq 15\text{mJ}$, 20mJ , 25mJ の場合の圧力履歴をそれぞれ Fig.2 に示す。図中では、レーザーを照射した時を時刻 $t=0\text{s}$ とした。これらの圧力履歴より、 $E \geq 20\text{mJ}$ において明かに圧力が上昇していることがわかる。一方、液滴は、これら全ての条件において、実験後には石英線から消失していた。これらのことより、 $E \doteq 15\text{mJ}$ では、レーザーによって液滴が液のまま飛び散り消失したことが推察される。また、 $E \geq 20\text{mJ}$ では、ただ飛び散るだけではなく、なんらかのガス化が生じ、圧力が上昇したと考えられる。

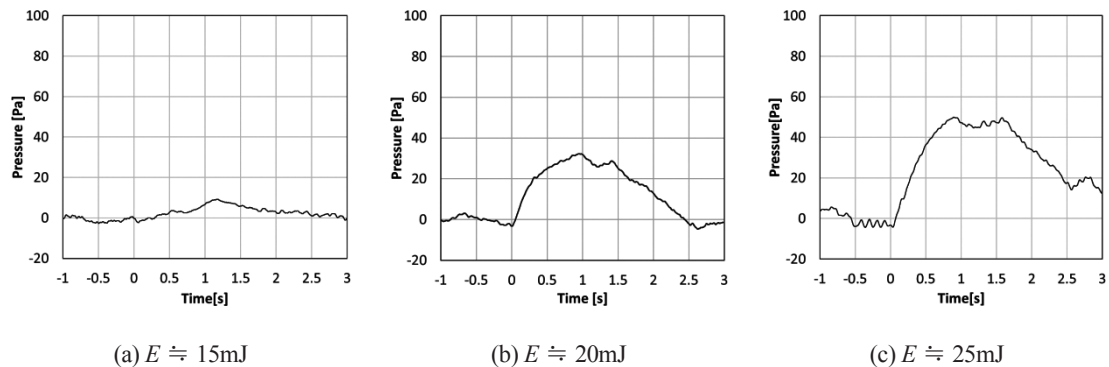


Fig.2 レーザー照射時の圧力履歴

シャドウグラフ法によって高速度撮影した画像を Fig.3 に示す。入射レーザーエネルギー $E \doteq 15\text{mJ}$, 20mJ , 25mJ のそれぞれの場合における $4\mu\text{s}$ 間隔の液滴の様子である。このとき、レーザー光は図の左側より入射した。また、Fig.3 中の時刻は、レーザーを照射した時を時刻 $t=0\text{s}$ とした場合の時刻である。 $E \doteq 15\text{mJ}$ の場合 (Fig.3a), レーザー光の出口側 (液滴右側) から液が噴き出し、その後、レーザーの光路に沿って液滴が変形する様子が見られた。次に、 $E \doteq 20\text{mJ}$ の場合 (Fig.3b) には、レーザーを照射した直後は $E \doteq 15\text{mJ}$ の場合と同様にレーザー光の出口側から液が噴き出したが、レーザーの航路に沿って液滴が変形するのではなく、出口側から噴き出した液が膨張する様子が観察された。さらに、 $E \doteq 25\text{mJ}$ の場合 (Fig.3c), $E \doteq 20\text{mJ}$ の場合と全く同様に、出口側から噴き出した液が膨張する様子が観察された。圧力測定の結果を考慮すると、密閉容器内の圧力が上昇する条件では、レーザー光の出口側から噴き出した液が膨張して見えることがわかる。このことから、液滴のレーザー光の出口側でブレイクダウン、もしくは何らかのガス化が生じていることが推測される。ただし、液のまま飛び散る様子も見られることから、ガス化は部分的なものと考えられる。

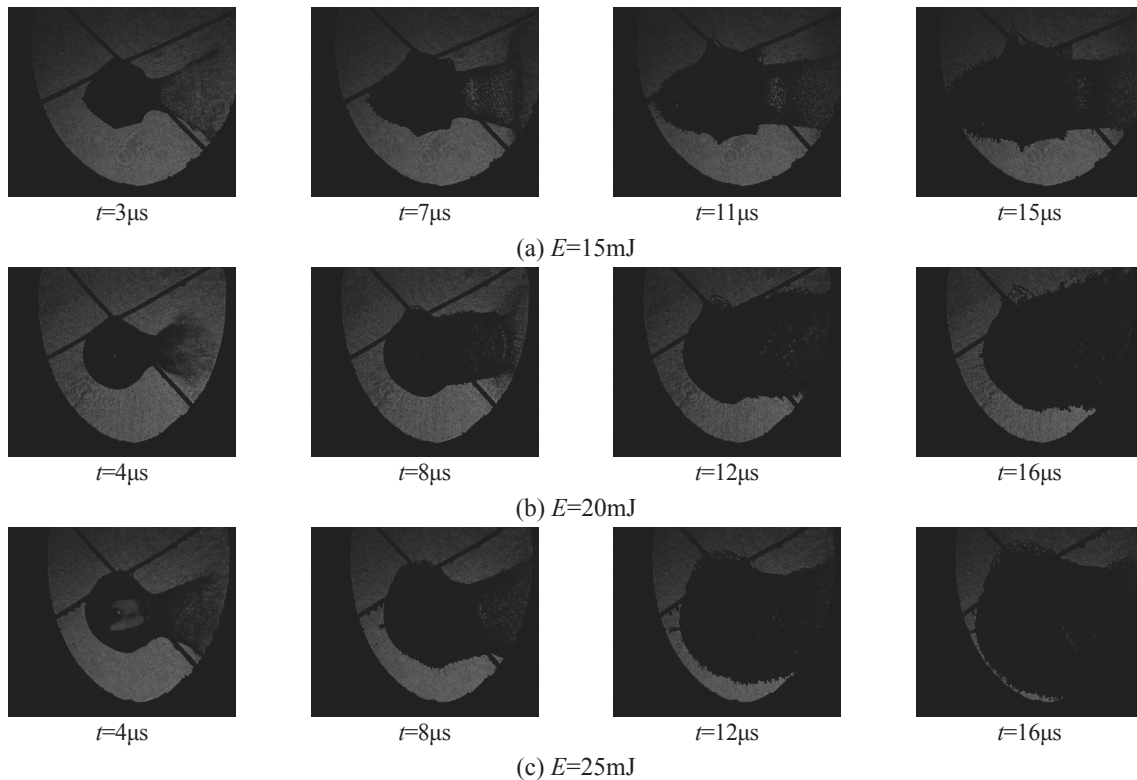


Fig.3 レーザー照射時の液滴の様子 (シャドウグラフ法)

3. まとめと今後の展望

HAN系1液推進剤 SHP163 のレーザー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、圧力測定およびシャドウグラフ法による高速度撮影を行った。その結果、入射レーザーエネルギー $E \approx 20\text{mJ}$ 以上において、圧力上昇が確認され、なんらかのガス化が生じたことが推測された。また、シャドウグラフ法による高速度撮影により、レーザー光の出口側においてブレイクダウンもしくはガス化が生じていることが示唆された。

今後は、温度計測やガス分析、レーザー吸収エネルギーの測定などを行い、着火条件について定量的に評価すると共に、実現可能性について評価したい。

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) Vosen, S.R., 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.
- 2) Chang, Y.P. and Kuo, K.K., Assessment of combustion characteristics and mechanism of a HAN based liquid monopropellant, *Proc. of 37th AIAA/ASME/ SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, AIAA 2001-3272 (2001).
- 3) Togo, S., Shibamoto, H. and Hori, H., Improvement of HAN based liquid monopropellant combustion characteristics, *Proc. International workshop HEMs 2004* (2004).
- 4) Katsumi, T., Kodama, H., Matsuo, T., Ogawa, H., Tsuboi, N. and Hori, K., Combustion characteristics of a hydroxylammonium nitrate based liquid propellant -Combustion mechanism and application to thrusters-, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol.45 (2009), pp.442-453.
- 5) Katsumi, T., Inoue, T., Nakatsuka, J., Hasegawa, K., Kobayashi, K., Sawai, S. and Hori, K., HAN based green propellant -Application and its combustion mechanism-, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol.48 (2012), pp.536-543.
- 6) S. Gordon and B. J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 7) 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.
- 8) Carleton, F.B., Klein, N., Weinberg, F.J. and Krallis, K., Initiating reaction in liquid propellants by focused laser beams, *Combustion Science and Technology*, Vol.88 (1993), pp. 33-41.
- 9) Alfano, A.J., Mills, J.D. and Vaghjiani, G.L., Resonant laser ignition study of HAN-HEHN propellant mixture, *Combustion Science and Technology*, Vol.181 (2009), pp.902-913.

アンモニウムジニトラミドの燃焼モデル構築とその課題

伊里 友一朗^{*1}, 三宅 淳巳^{*1,2}

Modeling of ammonium dinitramide (ADN) combustion and its problems

Yu-ichiro Izato^{*1} and Atsumi Miyake^{*1,2}

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop a combustion model of ammonium dinitramide (ADN). The combustion model include the elementally reactions, rate coefficients for every reactions, and thermodynamic data of corresponding chemical compounds. Combustion reaction of ADN can be divide two part, gas-phase (flame) and condensed-phase reaction. Past-study models for gas-phase reaction have many estimate values and amount of elementally reactions are lacked. In condensed-phase reaction, there are no elementally reaction models. A combustion model is improved on the basis of *ab-initio* calculation. The heats of formation for both gas and aqueous-phase were calculated by quantum chemical calculation with SCRF and the traditional atomization method.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Combustion Model, Reaction Mechanism, *Ab-Initio* Calculation

概 要

本研究の目的は、次世代ロケット推進薬酸化剤であるアンモニウムジニトラミドを含んだエネルギー物質一般の燃焼反応モデルを構築することである。燃焼反応モデルとは、素反応式・速度パラメータ・化学種の熱力学データの3点データの組み合わせことを指す。アンモニウムジニトラミドの燃焼反応は火炎に代表される気相反応と燃焼表面付近の凝縮相反応に大別される。既往の気相燃焼モデルは速度パラメータに推定値を多く含み、素反応式も十分とは言えない。凝縮相反応に関しては反応モデルの報告例がない。本研究では量子化学計算を用いて、速度パラメータの修正および反応式の追加を行った。さらに我々は SCRF を取り入れた量子化学計算および ARM-1 法を用いて、気相化学種に加えて水溶液中化学種の熱力学データ算出を試みた。

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

*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 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、高エネルギー物質の凝縮相（液相，固相）中の反応機構に関する注目が高まっている。それは高エネルギー物質の燃焼特性が、特に低圧燃焼領域において、凝縮相の反応によってキャラクターライズされていることが明らかになりつつあるからである^{1,2)}。我々はエネルギー物質一般の燃焼反応機構モデルを構築することを目的として研究を行っている。本稿では、高エネルギー物質研究会として実用化を目指す新規推進剤の一つであるアンモニウムジニトラミド（ADN）系推進薬の燃焼反応モデル構築の課題と研究成果について報告する。

ADNの燃焼は、異なる反応相（固相＋液相＋気相）における化学反応とそれらを結ぶ輸送現象が複雑に相互作用する反応性熱流体としてモデル化する必要がある。反応性熱流体シミュレーションは、エネルギー物質研究のみならず、例えば自動車エンジンや新規材料合成など多くの工学分野で必要とされているにも関わらず、世界的にみても未成熟な領域である。その原因として、解くべき方程式の数が化学種数に応じて膨大になることや反応方程式の剛直性の問題があることなどが挙げられるが、特に対象となる系に関する詳細な反応機構の理解がなされていないことが問題である。自動車エンジン研究分野を中心に炭化水素系の燃焼反応理解はここ数年で大きく前進している一方で、エネルギー物質で対象となる窒素系無機化学物質を含んだ反応機構の理解は特に未成熟といえる。さらに気相反応に関しては、高精度の解析法とモデル化技術が整備され理解が進んでいるが、凝縮相（液相，固相）理解に関しては世界的にも最先端課題の一つである。エネルギー物質を含め工業的に重要な反応は液相反応である。これらを解析する実用的な反応シミュレーションにおいては液相も考慮した二相系の反応シミュレーションが必要であるが、世界的にもほとんど実施されていない。これを解決するためにも気相反応に加えて凝縮相反応を理解することが必要である。そこで本稿では特に化学反応モデル構築の観点に絞って、ADNの燃焼反応モデル構築に関して議論する。反応シミュレーションに必要な反応機構とは、素反応式・速度パラメータ・化学種の熱力学データの3点データの組み合わせことを指す。本研究はADNの気相および凝縮相それぞれの反応について、これら3点データを収集し、組み合わせることで反応モデル構築を目指す。

2. ADNの気相燃焼モデル改良

近年、Ermolin³⁾、Thakereら²⁾、Linら⁴⁾によるADNの燃焼モデルが報告されている。これらモデルは実験結果をよく再現していると言えるが、精度に関してさらに改善の余地がある。具体的には、これら燃焼反応モデル中の多くの素反応モデルにおいて反応パラメータに推定値が多く含まれること、およびADNに関連する反応モデルが不足していることである。

Fig.1は既往の燃焼反応モデル³⁾を用いて燃焼反応をシミュレーション（CHEMKIN PRO⁵⁾使用）した結果に対して、各素反応のHDN消費に対する感度解析を行ったものである。ADNの燃焼反応におけるジニトラミド酸HDNの消費に対する各素反応の感度解析結果である。既往のモデル

では、感度第2位の反応 $\text{HDN} + \text{NH}_3 = 2\text{NH}_2\text{NO}_2$ の反応パラメータは

$$k = 1.00 \times 10^9, \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

と設定されている³⁾。しかし、これは根拠を持たない推定値である。このように、現状のモデルでは根拠に乏しい反応パラメータを使用した素反応が散見される。それらの影響が計算結果に対してトリビアルであれば許容できるが、上記のように感度の高い反応に関しては修正が必要である。我々の研究では、これら推定パラメータを含み、かつ、シミュレーション結果への感度が高い反応に関して、*ab-initio* 計算による速度パラメータの算定を行っている。

計算は Gaussian 社製 Gaussian 09⁶⁾ を用いた。密度汎関数法 $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{++G (d,p)}$ レベル⁷⁾ で分子の構造最適化および振動解析を行った。エネルギーはより精度の高い CBS-QB3 法⁸⁾ により求めた。量子化学計算の結果を基に各素反応の速度パラメータを GPOP⁹⁾ を用いて算出した。

上記反応の解析結果を示す。反応 $\text{HDN} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{NHNO}_2\text{H}$ のエネルギーポテンシャルを Fig.2 に示した。内部反応座標計算によって、本反応は生成物が2分子ともに NH_2NO_2 でなく NHNO_2H が生成することが示された。遷移状態理論により、この反応の速度定数は

$$k = 1.77 \times T^{2.96} \exp(13484/T), \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

と求めた。本速度定数は、推定値を用いた速度定数と比較して活性化エネルギー、頻度因子、温度定数ともに異なる値をとる。このように、結果に対して高感度かつ推定パラメータを含む素反応速度モデルは修正される必要がある。

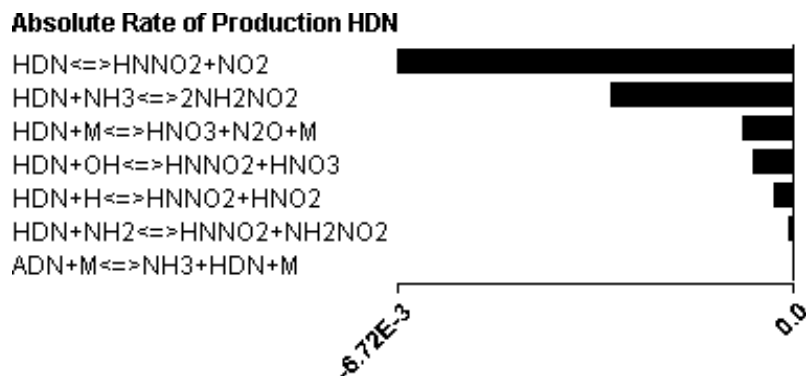


Fig.1 ADN 燃焼波中における HDN 消費反応の感度解析結果

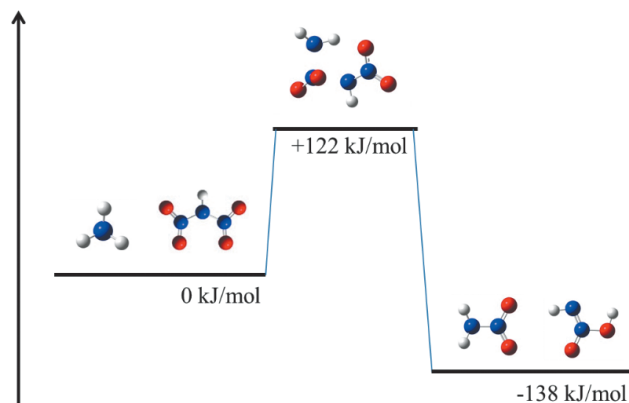


Fig.2 $\text{HDN} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{NHNO}_2\text{H}$ のエネルギーポテンシャルプロファイル

続いて不足している素反応モデル追加に関する検討について説明する。既往の報告で考慮されていないのが ADN および HDN の異性体である。HDN は Fig.3 に示すように異性体構造を持つ。これら異性体はそれぞれ反応性が異なることが報告されており¹⁰⁾、これら異性体を考慮したモデル化が、より高精度な ADN 燃焼モデルを構築する上で必要である。Fig.4 は HDN_I と HDN_{IIb} の解離反応 HDN → HNNO₂ + NO₂ の高圧極限における速度定数の温度依存性である。この解離反応は ADN の初期分解反応として重要な反応である。量子化学計算結果により解離反応のポテンシャルエネルギー表面を求め、変分型遷移状態理論を用いて反応速度パラメータを算出した。Fig.4 より既往モデルで考慮されていない HDN_{IIb} の解離速度は HDN_I よりも 1 桁以上大きいことがわかる。このことから異性体を考慮したモデル化が必要であることがわかる。これら不足反応を補い、反応モデルを洗練化することが今後の課題である。

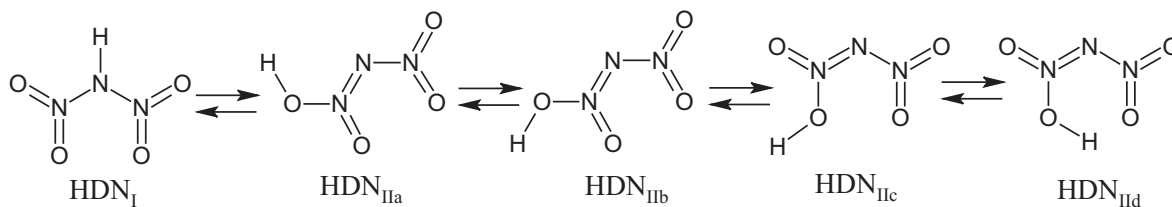


Fig.3 HDN の異性体構造

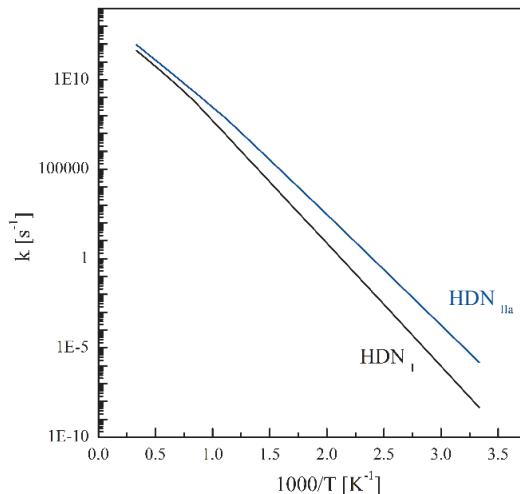


Fig.4 HDN → HNNO₂+NO₂ の速度定数の温度依存性

3. ADN の凝縮相反応モデル構築

既往の報告などで反応モデルが提案されている気相（火炎）における反応と異なり、凝縮相反応モデル構築は特に未成熟である。第一に液相中における熱力学データは気相に比べて圧倒的に不足しており、精度よく予測するシミュレーション手法も存在しない。本研究では、まず液相中

における化学種の熱力学データの予測方法について、SCRFを用いた量子化学計算を行った。

計算は Gaussian 社製 Gaussian 09 を用いた。SCRF=(Solvent=water) の下で高精度エネルギー計算手法である CBS-QB3⁸⁾, G3¹¹⁾, G4 法¹²⁾ を用いて化学種の熱力学データを算出した。気相化学種の生成エンタルピーは量子化学計算結果から ARM-1 (Atomization reaction method)¹³⁾ を用いて求めた。水溶液中化学種の生成エンタルピーは次の式より算出した。

$$\Delta_f H_{aq}^\circ = \Delta_f H_{gas}^\circ + \Delta_{solv} H^\circ \quad (3)$$

$$\Delta_{solv} H^\circ = H_{calc,aq} - H_{calc,gas} \quad (4)$$

ここで $\Delta_{solv} H^\circ$ は、水への溶解熱であり $H_{calc,aq}$ および $H_{calc,gas}$ は計算により求めた水溶液中および気相中化学種の生成エンタルピー (298 K) である。Table 1 および 2 は気相・水相中の化学種それぞれの熱力学データである。気相の化学種に関して計算値は良好な予測を与えるが、水相の化学種に関しては実験値との差異が大きい。この原因はいくつか考えられるが、最大の要因は水溶液中化学種のエンタルピーが SCRF 計算では正しく評価できないことと考えられる。これは実際の系では、溶媒の相互作用により並進や振動運動が阻害されているにも関わらず、SCRF 計算ではこの効果を再現できない点にある。液相中化学種の正確な熱力学データ予測方法は世界的にも最先端課題であり、今後のさらなる発展が期待される。

Table 1 化学種 (気相) の熱力学データ

	$\Delta_f H_{gas,calc}^\circ$ [kJ/mol]			$\Delta_f H_{gas}^\circ$ [kJ/mol]
	CBS-QB3	G3	G4	Experiment
H ₂ O	-243.6	-240.5	-240.1	-241.8 ¹ -241.3 ²
NO	86.7	91.3	89.0	90.25 ¹ 90.29 ²
NO ₂	25.0	34.1	29.4	33.18 ¹ 33.10 ²
NO ₃	58.4	91.5	70.8	71.13 ²
N ₂ O	76.8	89.4	79.6	82.05 ^{1,2}
N ₂ O ₅	-12.4	7.9	2.3	11.3 ^{1,2}
HNO ₃	-147.4	-132.5	-137.3	-135.06 ¹ -134.31 ²
NH ₃	-43.9	-42.5	-42.6	-46.11 ¹ -45.90 ²
NH ₄ NO ₃	-242.6	-225.7	-229.3	NA
O ₂	-3.5	4.7	1.0	0
Cation				
H ₃ O ⁺	600.6	603.2	603.0	NA
NO ₂ ⁺	952.9	961.5	950.9	967.8 ¹
NH ₄ ⁺	632.1	634.9	636.8	NA
Anion				
NO ₂ ⁻	-194.3	-185.9	-192.0	NA
NO ₃ ⁻	-324.3	-309.5	-314.3	NA
OH ⁻	-133.6	-136.3	-144.7	-143.5 ¹

¹ Reference [17]

² Reference [18]

Table 2 化学種（水相）の熱力学データ

	$\Delta_f H_{aq,calc}^\circ$ [kJ/mol]			$\Delta_f H_{aq}^\circ$ [kJ/mol]
	CBS-QB3	G3	G4	Experiment
H ₂ O	-262.0	-259.0	-257.6	-285.83 ¹
NO	85.9	90.2	88.1	NA
NO ₂	22.1	31.1	26.6	NA
NO ₃	54.2	86.2	67.0	NA
N ₂ O	71.7	84.4	74.6	56.1 ¹
N ₂ O ₅	-20.9	1.8	-6.2	NA
HNO ₃	-165.1	-150.4	-154.4	-49.6 ¹
NH ₃	-57.8	-56.3	-55.8	-80.29 ¹
NH ₄ NO ₃	-299.4	-280.4	-281.9	-339.87 ¹
O ₂	-3.7	4.4	0.7	-2.8 ¹
Cation				
H ₃ O ⁺	276.7	279.1	279.1	NA
NO ₂ ⁺	651.8	659.9	649.7	NA
NH ₄ ⁺	328.7	331.2	333.3	-31.7 ^{1,2}
Anion				
NO ₂ ⁻	-466.1	-456.9	-461.3	-104.6 ^{1,2}
NO ₃ ⁻	-581.8	-566.7	-570.3	-205.0 ^{1,2}
OH ⁻	-478.6	-479.0	-482.8	-229.994 ^{1,2}

¹ Reference [17]

² The experimental values for ions assume $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 0$. To compare with the calculated values, the estimated absolute value for $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+)$ must be added to (cations) or subtracted from (anions) the given experimental heats of formation. This is required to properly calculate deviations for ions. For example, calculated $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = 386.3$ kJ/mol¹⁹⁾.

凝縮相反応のモデル化を達成する上での第二課題は、素反応式とその速度パラメータの決定である。従来、気相反応と比べて凝縮相反応における素反応式モデルはほとんど存在しなかった。しかし近年、Ashcraft ら¹⁴⁾ はヒドロキシルアミン水溶液系の反応モデルを、Kumbhakarna ら^{15,16)} はアゾール系の反応モデルを SCRf を取り入れた量子化学計算を用いて求めており、今後はこのような報告例が増加すると考えられる。我々の研究においても、SCRf を用いた反応速度パラメータの決定を行っている。上述の HDN 解離反応 $\text{HDN} \rightarrow \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$ について、SCRf=(solvent=water) を用いて水溶液状態を模擬して計算を行い、反応速度パラメータを求めた。Fig.5 に水溶液中における HDN 解離反応の速度定数を示した。HDN 解離反応の場合、気相反応に比べて、水溶液中の反応速度定数が約 1 桁小さいことがわかる。このように、気相反応の速度パラメータをそのまま凝縮相反応に転用することは不可能であり、それぞれ個別に算出する必要がある。また、凝縮相反応にはおいては、気相反応と比較してイオン反応の影響が大きいことが予想される。気相中では不安定であるイオンも、高誘電率溶媒中では安定化するためイオン反応が有利となるからである。そのため、気相反応では考慮されていなかったイオン反応が重要な役割を担うと考えられ、これらのモデル化が今後の課題である。

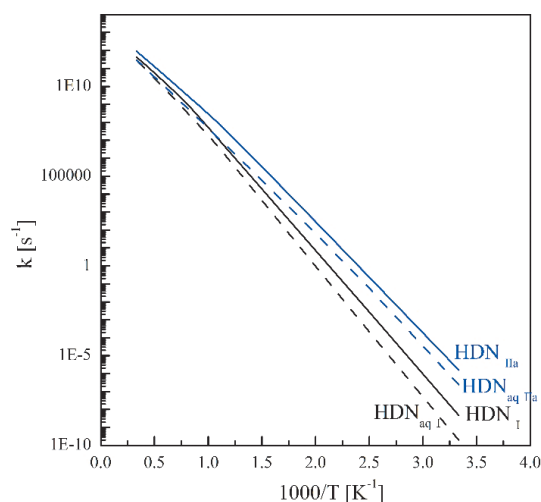


Fig.5 HDN → HNNO₂+NO₂ の速度定数の温度依存性 (実線：気相 破線：水溶液)

4. まとめ

ADN の燃焼反応モデル構築に対する現状の課題と我々の研究アプローチについてまとめた。気相反応モデルに関しては、実験値をある程度の精度で予測する実用的なモデルは存在するが、その信頼性に関しては議論の余地がある。推定値を含むパラメータは修正されるべきであり、不足する素反応モデルを追加することにより、精度の高いモデル構築が可能と考える。凝縮相反応に関しては、さらに課題が多い。熱力学データが不足しており、SCRF を用いた量子化学計算では十分な精度を得られない。素反応式とその速度定数も未知であり、これらの整備、特にイオンが関与する反応のモデル化が今後の課題である。

参考文献

- 1) V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov, *Combustion of Energetic Materials Controlled by Condensed-Phase Reaction, Combustion, Explosion and Shock Waves*, 48, 2012, pp.81-99
- 2) P. Thakere, Y. Duan, V. Yang, *Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, Combustion and Flame*, 161, 2014, pp.347-362
- 3) N. E. Ermolin, *Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low-Pressure Conditions, Combust. Explos. Shock Waves*, 40, 2004, pp.92-100
- 4) J. Park, D. Chakborty, M. C. Lin, *Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MO/cVRRKM calculations, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1998, p.2351-2357
- 5) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W.

- C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Puduppakkam, CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008).
- 6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)
 - 7) J. D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 2008, pp.6615-6620
 - 8) J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110, 1999, pp.2822-2827.
 - 9) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
 - 10) M. Rahm, T. Brinck, Dinitraminic acid (HDN) isomerization and self-decomposition revisited, *Chemical Physics*, 348, 2008, pp.53-60
 - 11) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 109, 1998 pp.7764-7776
 - 12) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126, 2007
 - 13) J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc. (2000)
 - 14) R. W. Ashcraft, S. Raman, W. H. Green, Predicted reaction rates of HxNyOz intermediates in the oxidation of hydroxylamine by aqueous nitric acid, *J. Phys. Chem. A*, 112, 2008, pp.7577-7593
 - 15) N. R. Kumbhakarna, K. J. Shah, A. Chowdhury, S. T. Thynell, Identification of liquid-phase decomposition species and reactions for guanidinium azotetrazolate, *Thermochimica Acta*, 590, 2014, pp.51-65
 - 16) N. Kumbhakarna, S. T. Thynell, Development of a reaction mechanism for liquid-phase decomposition of guanidinium 5-amino tetrazolate, *Thermochimica Acta*, 582, 2014 pp.25-34
 - 17) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 suppl.2, 1982, pp.67-72
 - 18) NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 - 19) T. R. Tuttle, S. Malaxos, J. V. Coe, A new cluster pair method of determining absolute single ion solvation energies demonstrated in water and applied to ammonia, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2002, pp.925-932

ADN系高エネルギーイオン液体の燃焼波構造に関する研究

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

A study on combustion wave structure of ADN-Based Energetic Ionic Liquid

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

ABSTRACT

JAXA and Carlit Holdings Co., Ltd. study ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant (ADN-based EILP) as low-toxic monopropellant instead of hydrazine. It is made by mixing three solid powders: ADN, monomethylamine nitrate, and urea. The theoretical specific impulse is 1.2 times higher than that of hydrazine and the density is 1.5 times higher at certain composition. Although ionic liquids (ILs) have been believed to be non-flammable for a long time due to the low-volatility, combustible ILs have been reported recently. The combustion mechanism of ILs is not figured out yet. The objective of this paper is to understand the combustion wave structure of the ADN-based EILP. Temperature distribution of the combustion wave in strand burner test has a region of constant temperature. The region would show boiling in the observed foam layer. Thus, the combustion wave structure consists of liquid phase, gas-liquid phase, and gas phase. The dependency of boiling point on pressure might identify chemical substances in the gas-liquid phase. The dependencies of liner burning rate on ADN content are also discussed.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Combustion Wave Structure, EILPs

概 要

ヒドラジンに替わる低毒性推進剤として JAXA とカーリットホールディングスはアンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体推進剤 (ADN系 EILP) を研究している。本推進剤は ADN, モノメチルアミン硝酸塩, 尿素の固体粉末を混合することで生成される液体である。ある配合において理論比推力と密度はそれぞれヒドラジンの 1.2 と 1.5 倍である。イオン液体は長年その低揮発性故に難燃性と考えられていたが, 近年では燃えるイオン液体も報告されている。しかし, その燃焼機構は未だ解明されていない。本研究では, ADN系 EILP の燃焼波構造を把握す

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

*1 総合研究大学院大学
(SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies))

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

*3 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)

ることを目的とする。ストランド燃焼試験を行った結果、燃焼波の温度分布に平坦な温度領域が確認された。これは観測された気泡層において沸騰していることを示している。従って、燃焼波構造は液相、気液二相、気相で構成される。沸点の圧力依存性により気液二相の化学物質が特定できる可能性がある。また、ADN含有率に対する燃焼速度の依存性についても考察する。

1. はじめに

高性能な低毒性推進剤はヒドラジンに替わる推進剤として求められている。ヒドラジンはその毒性により、宇宙機の製造や運用にコストが掛かる¹⁾。そのため世界各国において、ヒドロキシルアンモニウム硝酸塩 (HAN) 系水溶液やアンモニウムジニトラミド (ADN) 系水溶液などが一液式推進剤として研究されている^{2,3)}。

JAXA とカーリットホールディングスは一液式推進剤の1つの有力候補として ADN 系高エネルギーイオン液体推進剤 (ADN 系 EILP) を研究している。これは ADN, モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN), 尿素 (urea) を原材料とする。これら3つの固体粉末を混合することで、凝固点降下により混合物が液化し、ADN 系 EILP が生成される。従って、溶媒フリーの推進剤である。また、ある配合において理論比推力と密度はそれぞれヒドラジンの 1.2 と 1.5 倍となる。

筆者らの既往研究によれば、10 wt.% ごとに配合を変えた際の有望な推進剤の配合を ADN/MMAN/urea=30/50/20 wt.% と選定して、窒素ガスの加圧環境下において自立燃焼を確認した⁴⁾。また、線燃焼速度や火炎温度等の基礎燃焼特性も取得した。

ADN 系 EILP は ADN や MMAN のイオンを含み難揮発性であるという点でイオン液体に似通った物質である。ここでイオン液体とは 100 °C 以下で融点を持つ塩のことである⁵⁾。イオン液体は難燃性の物質と考えられてきたが、近年は燃えるイオン液体も報告されている⁶⁾。イオン液体の熱分解特性や引火点について研究された例はあるが^{7,8)}、燃焼機構については未だ解明されていない。

本論文の目的は ADN 系 EILP の燃焼機構について解明するために、燃焼波構造を把握することである。また、高エネルギー酸化剤として知られる ADN に注目し、ADN 含有率に対する燃焼速度依存性についても議論する。

実験では、準1次元の燃焼波構造を調べるため、ストランド燃焼試験を実施した。ストランド燃焼試験はヒドラジンや HAN 系推進剤の線燃焼速度を測定する古典的な方法であり^{9,10)}、熱電対を用いた温度分布の計測が行われることもある¹¹⁾。本研究では、ADN 系 EILP の温度分布や燃焼時の画像などを用いて主に ADN 系 EILP の燃焼波構造について議論する。

2. 実験方法

2.1 試料

高エネルギー物質である ADN に対する依存性について調査するため、有望な推進剤の配合 ADN/MMAN/urea=30/50/20 wt.% に対して ADN/MMAN の比率を 5 wt.% ごとに変化させた 3 種類の配合 ADN/MMAN/urea=30/50/20, 35/45/20, 40/40/20 wt.% を選定した。

2.2 ストランド燃焼試験

ストランド燃焼器内にサンプルを設置して、加圧環境下で燃焼試験を行った。Fig.1 にサンプルの概略図を示す。内径 10mm の石英ガラス管に線径 25 μ m の R 型熱電対を水平に挿入し、高さ 25mm まで推進剤を充填した。窒素ガス加圧により燃焼器圧力を 0.15-3.0MPa に設定し、ニクロム線ヒータで点火した。計測項目は、燃焼器圧力とイオン液体から燃焼ガスまでの温度である。また、燃焼時の様子をビデオカメラとハイスピードカメラで撮影した。線燃焼速度（液面からの後退速度）は燃焼時の映像から算出した。

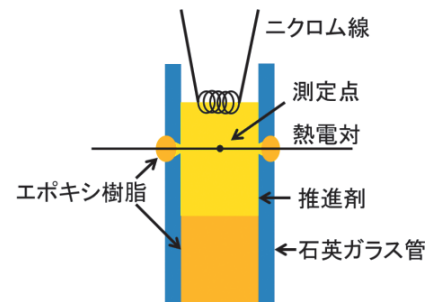


Fig.1 推進剤と熱電対付きガラス管

3. 結果と考察

3.1 ADN 系 EILP の燃焼特性

ADN 系 EILP の燃焼特性として線燃焼速度と火炎温度の結果について述べる。最初に各配合における線燃焼速度の圧力依存性を Fig.2 に示す。線燃焼速度の圧力依存性に関する近似式 (1) を用いて圧力指数 n と比例定数 a を算出した。ここで r は線燃焼速度、 P は圧力を示す。その結果 ADN 含有率の増加に従って、圧力指数 n と比例定数 a は共に増加する傾向を示した。

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

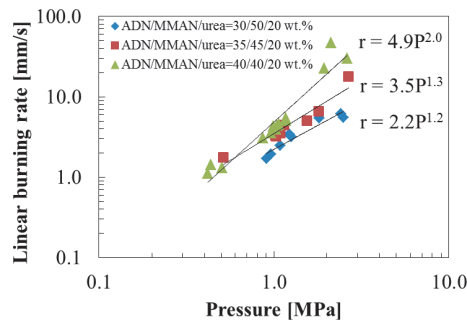


Fig.2 ADN 系高エネルギーイオン液体推進剤の各配合における線燃焼速度の圧力依存性

次に、ADN系EILPの温度分布をFig.3-5に示す。これらは熱電対で取得した温度履歴と線燃焼速度から算出した。また、温度が立ち上がる位置を横軸の原点とした。Fig.3-5の各温度分布において確認される平坦部の温度を破線で示した。

各配合における火炎温度 T_f と断熱火炎温度 T_{ad} の比 T_f/T_{ad} の圧力依存性をFig.6に示した。 T_{ad} は化学平衡計算ソフトNASA-CEA¹²⁾を用いてADN, MMAN, ureaの標準生成熱と質量比から算出した。 T_f/T_{ad} は各配合において圧力に対して増加する傾向がある。また、一部の T_f/T_{ad} は1MPa以上の圧力において100%を超えている。この理由として T_{ad} の値が真の理論値より低いことが挙げられる。これはADN系EILPの合成時の液化についての融解熱が T_{ad} の算出に考慮されていないためと考えられる。

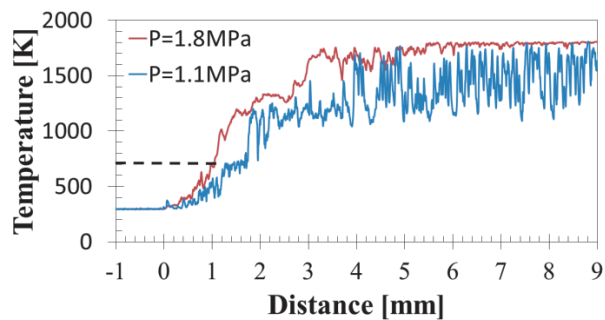


Fig.3 ADN/MMAN/urea=30/50/20 wt.%における温度分布

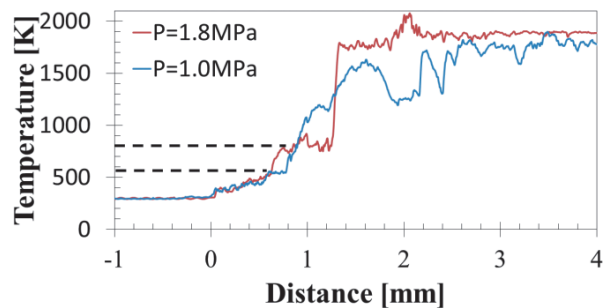


Fig.4 ADN/MMAN/urea=35/45/20 wt.%における温度分布

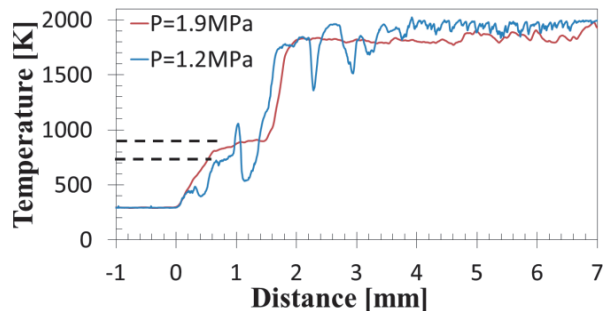


Fig.5 ADN/MMAN/urea=40/40/20 wt.%における温度分布

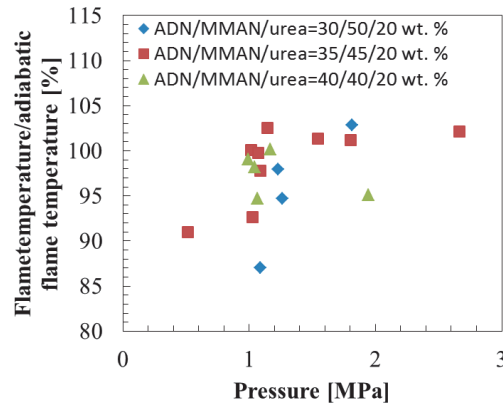


Fig.6 断熱火炎温度に対する火炎温度の圧力依存性

3.2 ADN系EILPの燃焼波構造

燃焼波の温度分布から燃焼波構造について考察する。Fig.3-5によると、Fig.3の $P=1.8\text{MPa}$ の温度分布以外では破線で示されたように火炎温度より十分低い温度において平坦な温度領域が確認できる。火炎から液相へ向かって多量の熱が輸送されているにもかかわらず温度変化しないため、この温度領域は沸騰を示していると考えられる。一方、すべての燃焼試験において液面上に気泡が発生していることを確認した。これも沸騰が起こっていることの1つの根拠となる。従って、燃焼波構造はFig.7のように気相、気液二相、液相の3層で構成されている。液相においては、火炎側に向かって次第に温度上昇を示す。気液二相においては、ADN系EILPは蒸発して気泡を発生させる。気相においては、蒸発したガスの温度が急上昇し、火炎温度に到達する。

しかし、この考えに基づくと、温度分布でのこの平坦な温度領域と燃焼試験時の気泡層の厚さを比較するとそれぞれ約 $0.2\text{-}1.8\text{mm}$ と約 $1.0\text{-}4.5\text{mm}$ であり、矛盾が生じる。これは気泡層の形状が凹んでいるためと考えられる。Fig.8に2000fpsで撮影したハイスピードカメラの画像を示す。ガラス管中央部には火炎があり、その後方のガラス管内面に泡の一部が付着しているのが確認できる。従って、気泡層はFig.9の概略図のようにガラス管中央部で凹んだ形状をしていると考えられる。壁面で気泡が多く生成しているのは、壁面での熱損失や気泡核の生成が原因として挙げられる。Fig.9のようにガラス管の中央部の温度を計測しているため、温度分布の平坦な温度領域は燃焼試験時に横から見た気泡層の厚さに比べて短くなる。

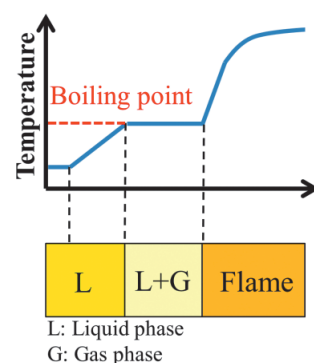


Fig.7 ADN系高エネルギーイオン液体推進剤の燃焼波構造

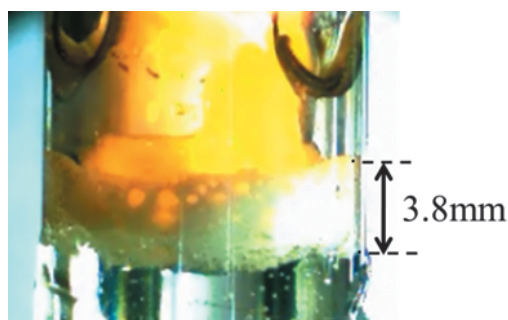


Fig.8 ハイスピードカメラによる燃焼時の画像

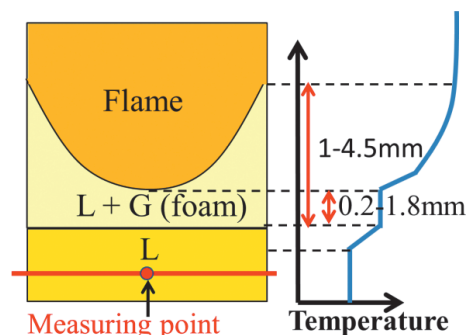


Fig.9 温度分布の平坦な温度領域と気泡層の厚さの比較

次に燃焼波構造の気液二相における沸騰機構について考察する。ADN系EILPの中にはADNとMMANのアニオンとカチオンとureaの分子が含まれる。この中でureaのみ極性分子であるため、イオン同士の静電気力に比べて弱い分子間力が働く。従って、ureaは加熱時に最初に蒸発しやすい物質と考えられる。一方、ADNの燃焼モデルに関する先行研究によると、ADNの燃焼波構造内のliquid-bubble layerにおいてADNの熱分解と蒸発が起こるとしており、計算結果はADNの燃焼速度の圧力依存性を良く再現している¹³⁾。そのため、ADN系EILP内のADNに関しても同様に熱分解と蒸発を起こすと考えられる。上記を踏まえて、燃焼時の沸騰機構について次の仮説を立てた: ADN系EILPに含まれるureaがその弱い分子間力により蒸発および熱分解したのち、ADNとMMANは蒸発および、アンモニア、ジニトラミド酸、メチルアミン、硝酸等の中性の解離生成物へ吸熱を伴って熱分解し、予混合ガスを生成する。この仮説において熱分解が起こる場合、平坦な温度領域の存在との一貫性から吸熱反応と仮定した。このことからADN, MMANの吸熱反応が要求されるが、これを示す十分な証拠はない。

次に仮説の検証法について考察する。Fig.3-5において破線で示されるように火炎温度より十分低い温度における平坦部の温度を沸点と仮定すると、Fig.10のように各配合における沸点の圧力依存性が得られる。このグラフから通常の単分子の沸点の圧力依存性と同様に、沸点が圧力に対して増加する傾向が確認できる。また、Fig.10の沸点の圧力依存性は各配合にあまり影響しないこともわかる。一般に沸点の圧力依存性は蒸気圧曲線と同等であるため、Fig.10は気液二相の化学物質に固有なグラフであろう。従って、ADN系EILPとADN, MMAN, ureaなどの蒸気圧曲線を比較することで、気液二相の化学物質を特定できる可能性がある。このことから仮説の立証に繋がる。しかし、詳細に比較するには、仮説で考えられる複数の化学種の混合物における蒸気圧曲線が必要となる。このような蒸気圧曲線データの取得方法として数値的もしくは実験的方法が考えられるが、実験的には可燃性物質を扱うためデータの取得は困難であろう。現時点では沸騰機構の仮説を立証するこのようなデータはない。

しかし、ADNやMMANの熱分解温度はそれぞれ約400K¹⁴⁾、約523K¹⁵⁾であり、ADN系EILPの沸点に近い値である。そのため、仮説のように蒸発と熱分解は気液二相内で起こっている可能性がある。沸騰機構を解明するには、気液二相の気体を採取してガスクロマトグラフィ(GC)や質量スペクトル分析(MS)で成分を直接特定する方法が効果的であろう。

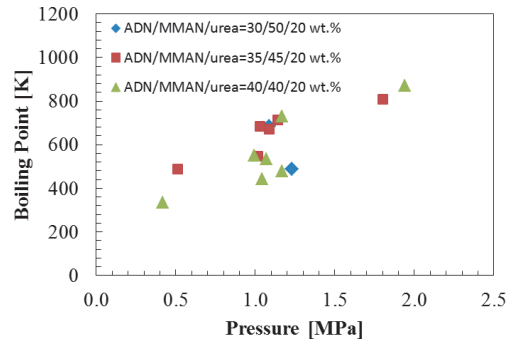


Fig.10 ADN系高エネルギーイオン液体推進剤における沸点の圧力依存性

3.3 燃焼波構造の気相に関する燃焼特性

3.2節で議論したように、燃焼波構造は液相，気液二相，気相で構成される。この気相に関する燃焼特性として ADN 含有率依存性と気相成分について順に述べる。気相における未燃ガスは予混合ガスと考えられるため，予混合燃焼の式 (2) が適用できる。さらに，実験室系での予混合ガスの火炎伝播速度はであるため，火炎面が静止している慣性系において液相と気相に対して連続の式を適用すると (3) 式が成立する。よって，(1) から (3) を連立して，(4) 式が得られる。ここで v_G は予混合ガスの燃焼速度， ρ_G, ρ_L は予混合ガスと ADN 系 EILP の密度， λ, c_p は気相中の平均の熱伝導率と比熱， ω は予混合ガスの化学反応速度を示す。

$$v_G \sim 1/\rho_G \sqrt{\lambda \omega / c_p} \quad (2)$$

$$\rho_L r = \rho_G v_G \quad (3)$$

$$\omega \sim c_p \rho_L^2 r^2 / \lambda \propto a^2 P^{2n} \quad (4)$$

Fig.2 から ADN 含有率の増加に対して比例定数 a と圧力指数 n は増加している。従って，(4) 式より ADN 含有率の増加に対して化学反応速度 ω が増加することが分かる。

次に気相成分について考察する。Fig.6 から燃焼ガスはほぼ化学平衡に達している。NASA-CEA を用いた結果，ADN 系 EILP の化学平衡における主成分はモル分率の高い順に H_2O, N_2, H_2, CO, CO_2 となった。従って，燃焼ガスはこれに近い成分を持つと考えられる。

4. まとめ

本研究では，難揮発性である ADN 系 EILP の燃焼機構を解明するために，配合 ADN/MMAN/urea=30/50/20, 35/45/20, 40/40/20 wt.% においてストランド燃焼試験を行い，燃焼波の温度分布と線燃焼速度を取得した。その結果，ADN 系 EILP の燃焼波構造について一定の理解を得た。また，ADN 含有率に対する燃焼速度依存性についても議論した。

燃焼波の温度分布における平坦な温度領域や燃焼試験での液面上の気泡層から，燃焼波構造は液相，気液二相，気相で構成されることが分かった。気液二相について次のような沸騰機構の仮説をおいた :urea が蒸発または熱分解した後，ADN,MMAN は蒸発および中性の解離生成物への

熱分解を起こし、予混合ガスを生成する。仮説の検証方法として、沸点の圧力依存性から得られる蒸気圧曲線を ADN,MMAN,urea やそれらの混合ガス等の蒸気圧線と比較することが挙げられる。その他、気液二相の物質をサンプリングし、GC-MS によるガス分析をする方法も有力である。

次に気相に関する燃焼特性について言及する。各配合におけるストランド燃焼試験の結果、ADN 含有率 30-40 wt.% において、線燃焼速度と圧力指数は ADN 含有率の増加に対して増加傾向を示した。従って、気相での予混合燃焼を仮定することで、予混合ガスの化学反応速度が ADN 含有率の増加に対して増加することが分かった。また、火炎温度はほぼ化学平衡温度に達していたことから、燃焼ガスの主成分は H_2O , N_2 , H_2 , CO , CO_2 と推測される。

参考文献

- 1) Bombelli, V., Simon, D., Marée, T. and Moerel, J. L., Economic Benefits of the Use of Non-Toxic Mono-propellants for Spacecraft Applications, Proc. 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2003-4783, (2003).
- 2) Larsson, A. and Wingborg, N., J. Hall (Ed.), Advances in Spacecraft Technologies, InTech, (2011), pp.139-157.
- 3) Katsumi, T., Kodama, H., Matsuo, T., Ogawa, H., Tsuboi, N. and Hori, K., Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium Nitrate Based Liquid Propellant. Combustion Mechanism and Application to Thrusters, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol.45, No.4 (2009), pp.442-453.
- 4) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H. and Tokudome, S., Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, Procedia Engineering, Vol.99, (2015), pp.332-337.
- 5) Wilkes, J. S., A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents, Green Chem., Vol.4, (2002), pp.73-80.
- 6) Smiglak, M., Reichert, W. M., Holbrey, J. D., Wilkes, J. S., Sun, L., Thrasher, J. S., Kirichenko, K., Singh, S., Katritzky, A. R. and Rogers, R. D., Combustible Ionic Liquids by Design: is Laboratory Safety Another Ionic Liquid Myth?, Chemical Communications, Issue 24 (2006), pp.2554-2556
- 7) Heym, F., Etzold, B. J. M., Kern, C. and Jess, A., An Improved Method to Measure the Rate of Vaporisation and Thermal Decomposition of High Boiling Organic and Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.12, (2010), pp.12089-12100.
- 8) Liaw, H. J., Chen, C. C., Chen, Y. C., Chen, J. R., Huang, S. K. and Liu, S. N., Relationship between Flash Point of Ionic Liquids and their Thermal Decomposition, Green Chem., Vol.14, (2012), pp.2001-2008.
- 9) Adams, G. K. and Stocks, G. W., The Combustion of Hydrazine, Proc. Fourth Symposium (International) on Combustion, (1953), pp.239-248.
- 10) Vosen, S. R., 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.

- 11) Katsumi, T., Hori, K., Matsuda, R. and Inoue, T., Combustion Wave Structure of Hydroxylammonium Nitrate Aqueous Solutions, Proc. 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2010-6900, (2010).
- 12) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication, 1311, (1994).
- 13) Thakre, P., Duan, Y. and Yang, V., Modeling of Ammonium Dinitramide (ADN) Monopropellant Combustion with Coupled Condensed and Gas Phase Kinetics, Combustion and Flame, Vol.161, (2014), pp.347-362.
- 14) Lobbecke, S., Krause, H. H. and Pfeil, A., Thermal Analysis of Ammonium Dinitramide Decomposition, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, (1997), pp.184-188.
- 15) Miron, Y., Thermal Decomposition of Monomethylamine Nitrate, Journal of Hazardous Materials, Vol.3, (1980), pp.301-321.

アンモニウムジニトラミド / アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一朗^{*1}, 板倉 正昂^{*1}, 松永 浩貴^{*2}, 羽生 宏人^{*3}, 三宅 淳巳^{*1,4}**Preparation and thermal behavior studying of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide**Kento Shiota^{*1}, Yuichiro Izato^{*1}, Masataka Itakura^{*1}, Hiroki Matsunaga^{*2}, Hiroto Habu^{*3}, Atsumi Miyake^{*1,4}**ABSTRACT**

To obtain better understanding composition ratio and thermal behavior of ionic liquids based on ammonium dinitramide (ADN) and acetamide (AA), we trial prepared ADN and AA mixture by various mixing ratio and measured thermal behavior and evolved gas analysis. From the results of test preparation ADN/AA ionic liquid, ADN/AA=5/5 (mass ratio) was more stable at liquid phase at room temperature than other samples whose mixing ratio of 6/4, 7/3, 8/2 and 9/1. For the differential scanning calorimetry (DSC) of the samples, no significant difference was observed in exothermic onset temperature depend on mixing ratio. The thermogravimetry–differential thermal analysis with mass spectrometry (TG-DTA-MS) result of ADN/AA=5/5, the 1% Mass loss was observed at 70°C, and portion of AA in the ionic liquid vaporized instead of decomposition or reaction with ADN.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Acetamide, Ionic Liquid, Thermal Behavior

摘 要

アンモニウムジニトラミド (ADN) はアセトアミド (AA) と混合すると著しい融点降下を示し、液体を得ることが出来る。そこで本研究では ADN と AA の二成分系イオン液体 (ILs) の試製および熱特性把握のため、示差走査熱量測定 (DSC)、熱重量 - 示差熱 - 質量分析 (TG-DTA-MS) を用いた熱挙動および生成ガスの解析を行った。組成比を変化させ ADN/AA 系 ILs を試製したところ、ADN の量が最も多く、室温で液体として安定した組成比は ADN/AA=5/5 (重量比) であることが分かった。ADN/AA=5/5 に加え、60°C の加熱によって融解が確認できた ADN/AA=6/4, 7/3

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

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

*3 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)

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

の試料に対して DSC を行った結果、分解開始温度の著しい変化は観測されなかった。室温において最も液体で安定であった試料 ADN/AA=5/5 の TG-DTA-MS から 70°C で重量が 1% 減少し、昇温に伴って AA の一部が分解せずに系外に蒸発していることが分かった。

1. はじめに

今後の液体推進薬には毒性が高く設備や作業の複雑化を招いているヒドラジンに替わる高性能で毒性が低く取り扱いが容易な物質が求められる。その代替物質として高エネルギーなアンモニウムジニトラミド¹⁴⁾ (ADN, Fig.1) の ILs に注目した。我々は、アセトアミド (AA, Fig.1) を用いることで、溶媒を用いずに、共融により ADN の融点を大幅に降下させ液体化が可能であることを報告した¹⁵⁾。アセトアミドは硝酸アンモニウムと尿素とも粉末で混合するだけで液体化することが報告されている¹⁶⁾。溶媒を用いない、イオン液体推進剤 (EILPs) は蒸発潜熱などの熱損失がなくなるため性能向上が期待される。

そこで本研究では、今後の ADN 系イオン液体の基礎的知見になり得る、最も単純な二成分系である ADN/AA 系イオン液体の試製と熱安定性の知見を得ること目的とし、最適組成の探索および熱分解挙動の解析を行った。

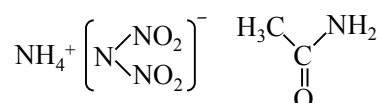


Fig.1 Structure of ADN and AA

2. 実験

2.1 試製

試薬は細谷火工製の ADN, 和光純薬工業製の純度 98.0% の AA を用いた。可燃剤かつ融点降下剤である AA の物性を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of AA

Chemical formula	CH ₃ CONH ₂
Molecule weight [-]	59.07
Melting point [°C]	81
Density [g cm ⁻³]	1.16
Color	Colorless

イオン液体の試製において、固体の融点降下の理論式である Le Chatelier-Schröder の式¹⁷⁾ から最も低融点な二成分系の組成比を求めると、ADN/AA=63/37 (wt%) となった。また性能面では酸素バランスが 0 に近くなるような混合比で調製が望ましく、ADN と AA の場合、混合比は ADN/AA=85/15 (wt%) となる。そこで、本研究では ADN/AA=9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 の重量比での試製を行った。試料は全量が約 500 mg となるように秤量し、バイアル瓶の中に入れ室温 (15°C)、20%RH 以下の湿度で静置した。24 時間後、完全に液体 (液体中に固体成分が無い) となったものは 1 週間そのままの環境下で保持した。24 時間静置後に液体とならなかった試料は、さらに 60°C で 24 時間保持し、加熱による融解を試みた。加熱により完全に液体となった試料は 1 週間室温、20%RH 以下の湿度の環境下で保持した。加熱によっても液体化しない試料に対しては液化不可能と判断した。

2.2 熱挙動の把握

ADN/AA 混合系の熱挙動の把握には、TA Instruments 製 DSC Q200 による示差走査熱量測定 (DSC)、リガク製示差熱天秤 TG-8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続した熱重量 - 示差熱 - 質量分析 (TG-DTA-MS) を行った。DSC 測定条件は試料量約 1 mg, SUS303 密閉セル, 測定温度は 30~300°C, 昇温速度 5 K min⁻¹ で行った。TG-DTA-MS は、He をキャリアガスとし 200 mL min⁻¹ で流入させ、試料約 2 mg を Al の開放セルに入れ、測定温度は室温 ~350°C, 昇温速度 5 K min⁻¹ の測定条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 ADN/AA イオン液体の試製

室温で粉末状の試薬を混合した結果、ADN/AA=5/5 は Fig.2 のように混合 1 時間後には液中に固体成分が存在しない完全な液体状態となった。他の試料は 60°C に加熱することで、ADN/AA=7/3, 6/4 は完全に液体になることが確認でき、ADN/AA=9/1, 8/2 は結晶が残る結果となった (Fig.3)。



Fig.2 ADN/AA=5/5 mixture after 1hour

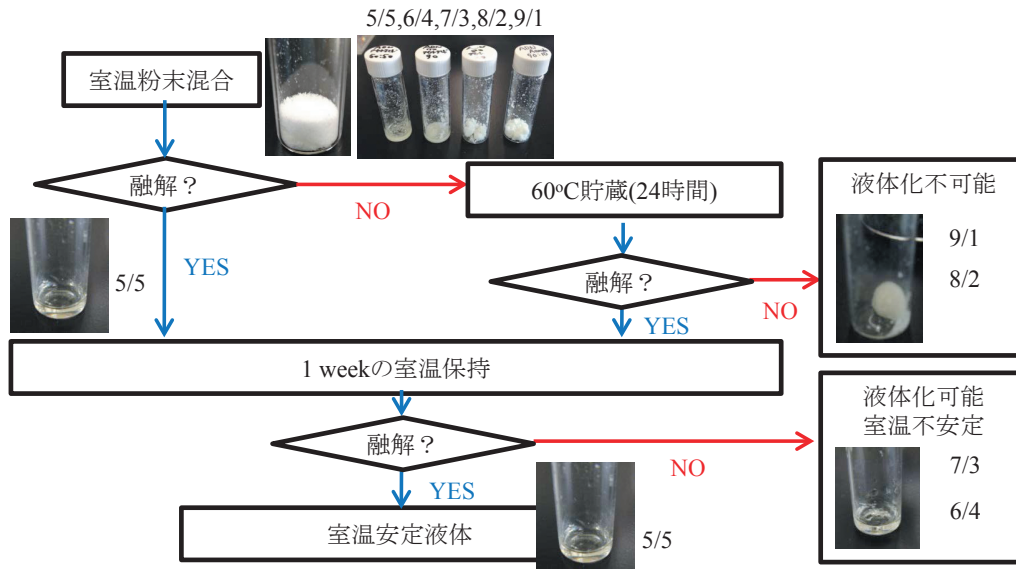


Fig.3 Results of preparation of ADN/AA ionic liquid mixture after 1 hour

液体となった ADN/AA=7/3, 6/4, 5/5 に対して 1 週間以上室温保持した結果, 5/5 は液状を保つことが確認され, ADN/AA=6/4 では液中の一部に結晶の析出した (Fig.4 (a)). ADN/AA=7/3 では衝撃により固化した (Fig.4 (b)) ため, 過冷却状態となっていることが考えられる。Le Chatelier-Schröder の式から求めた理論値では ADN/AA=63/37 (wt%) であるが, ADN/AA=5/5 が室温で液体となり, ADN/AA=6/4 は結晶が析出する結果となった。これは, Le Chatelier-Schröder の式が理想液体を仮定し, 融解エンタルピーのみから組成を予測するのに対し, 実際の系では水素結合などの分子間相互作用が生じ, 理想液体状態が成立しないためであると考えられる。比推力などの性能面を考慮すると ADN 量が多い方が性能の向上が見込まれる。AA に加え第三成分を混合し, 添加剤の量を抑えながら融点を下げることで, ADN の相対的な量を増やすことが出来ると考えられる。



Fig.4 (a) ADN/AA=6/4 mixture after heating at room temperature
(b) ADN/AA=7/3 mixture with impact

3.2 熱挙動の把握

3.1 において室温付近で液体であった ADN/AA=7/3, 6/4, 5/5 に対して DSC を行った結果を Fig.5 に示す。DSC の結果より, ADN の発熱開始温度に著しい変化は観測されなかった。発熱量は ADN の量が増加するにつれ大きくなった。

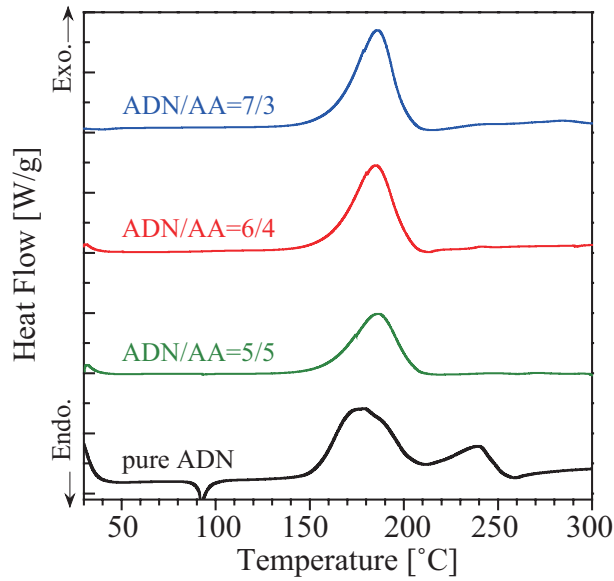


Fig.5 DSC curves of pure ADN and ADN/AA mixtures

次に室温で最も安定であった ADN/AA=5/5 の試料において TG-DTA-MS を行った。TG-DTA-MS の結果を Fig.6 に示す。TG の結果より、2 段階の重量減少が生じ、70°C において約 1% 重量が減少し最終的にガス化率は 95% であることが分かった。また MS の結果から発熱に伴って ADN 由来⁶⁾と考えられる窒素酸化物 (NO, NO₂, N₂O), HNO₃ や NH₃, AA 単体もしくは AA 由来の CO₂, HCNO などと考えられるガスの生成が確認できた。また AA と考えられる m/z=59 のガスが分解温度と比較して低温から生成した。このことから AA の一部は分解せずに系外に蒸発していると考えられる。TG-DTA-MS の結果から、ADN/AA=5/5 は高温になると AA が系内からの蒸発することで組成が変化し、相対的な ADN 量の増加による固体の析出などが予想された。

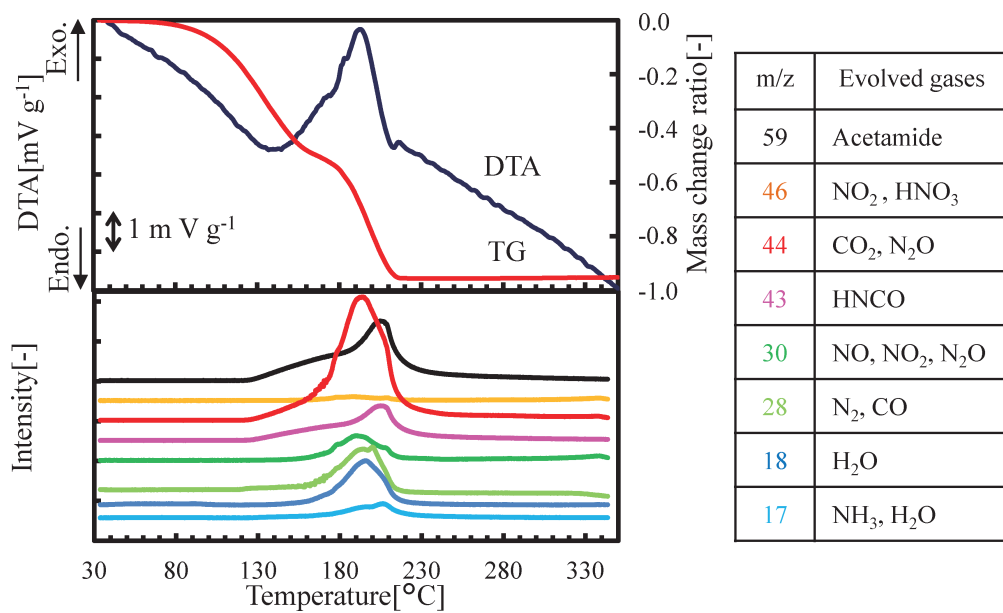


Fig.6 TG-DTA-MS result of ADN/AA mixtures and evolved gases

4. まとめ

アンモニウムジニトラミド (ADN) 系イオン液体推進薬の基礎的知見を得るため、ADN とアセトアミド (AA) の二成分系イオン液体の試製および熱分析による熱挙動の把握を行った。室温において ADN/AA=5/5 が液体として安定な組成であった。共融の最適な組成はある程度、予測式から予想できるが、実験結果と異なった。ADN/AA=5/5 の熱特性把握の結果、AA を添加することによる熱安定性の顕著な低下は観測されないことが予測されたが、最適な貯蔵温度を誤ると組成が変化し、ADN 系イオン液体の固化が起こることが考えられる。

参考文献

- 1) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, 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, *Journal of American Chemical Society*, 119 (1997), pp.9405-9410
- 2) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conf and Exhibition.*, (1993), Monterey, CA, USA.
- 3) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg. The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data. *Journal of Energetic Materials*, 18 (2000), pp.123-128
- 4) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N and ^2H isotopomers, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997), pp.5646-5652
- 5) V. P. Sinditskii, Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, part1: burning behavior, *Journal of propulsion and power*, 22 (2006), pp.769-776.
- 6) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism and decomposition kinetics of ammonium dinitramide, *JAXA Research and Development Memorandum*, JAXA-RM-11-005 (2012), pp.9-24
- 7) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, H. Habu, A. Miyake, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Science and Technology of Energetic Materials*, 72 (2011), pp.131-135
- 8) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113 (2013), pp.1387-1394
- 9) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (2013), pp.1183-1188
- 10) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116 (2014),

pp.1227-1232

- 11) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 39 (2014), pp.714-722
- 12) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Role of Additives in the combustion of ammonium dinitramide. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 39 (2014), PP.518-522.
- 13) Y. Sugie, A. Miyake, Effects of temperature on nitration of sulfamates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116 (2014), PP.1213-1217
- 14) J. Hall, *Advances in Spacecraft Technologies*, InTech, (2011), pp.139-156
- 15) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Effect of hydrogen bond donor mixing on eutectic of ammonium dinitramide, *Abstract book of annual conference of Japan Explosive Society*, (2013), pp.55-56
- 16) C. R. Haramagatti, B. V. A. Raj, S. Sampath, Surfactant solubility and micellization in ternary eutectic melt (acetamide + urea + ammonium nitrate), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403 (2012), pp.110-113
- 17) K. Karunakaran, Theoretical prediction of eutectic temperature and composition, *Journal of Solution Chemistry*, 10 (1981), pp.431-435

蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬スラリー連続捏和に関する研究

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

Study for the Continuous Mixing of Solid Propellant by Peristaltic Pump

Akihiro Iwasaki^{*1}, Kotaro Matsumoto^{*2}, Shun Yoshihama^{*3}, Yasuyuki Yamada^{*4},
Taro Nakamura^{*4} and Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

In this study, a peristaltic pump is considered as the application for a continuous mixer of solid propellant slurry. While this pump can achieve a drastic cost reduction of solid propellant manufacturing process, mixing efficiency and factor(s) of the pump for high viscous slurry have not still been examined. Dependences of time and working gas pressure of the pump mixing were acquired. As the consideration, it was cleared that, by the working gas press, the slurry was mixed.

Keywords: Solid Propellant, Continuous Mixing, Slurry, Peristaltic Pump

概 要

本研究は固体推進薬スラリー連続捏和装置への蠕動運動ポンプ適用検討である。本ポンプによって固体推進薬製造プロセスの抜本的な低コスト化が見込めるが、本ポンプによる高粘性スラリーの捏和性能・捏和要素に関しては未解明である。ポンプ捏和の際の時間依存性（捏和特性曲線）を取得し、さらにポンプ捏和操作におけるもう一つの操作パラメータである作動ガス印加圧の影響を取得した。考察の結果、作動ガス印加圧によってスラリーの圧縮捏和が進むことが分かった。

* 平成27年12月9日受付 (Received December 9, 2015)

*1 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, Department of Space and Astronautical Science)

*2 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)

*3 中央大学大学院 理工学研究科 精密工学専攻
(Chuo University, Graduate School of Science and Engineering, Precision Engineering)

*4 中央大学 理工学部 精密機械工学科
(Chuo University, Faculty of Science and Engineering, Department of Precision Mechanics)

1. 緒言

本研究は、イプシロンロケットに代表される宇宙輸送用大型固体ロケットの抜本的低コスト化へ直接的に寄与する方法として、固体推進薬の新規製造方法を創成するものである。近い将来、GPS衛星や気象衛星に代表される実用衛星をはじめとして、人工衛星が社会基盤を支える重要な役割を担い、その重要度が増すに従いロケットの打ち上げは高頻度化するであろう。しかし、実用衛星一基を打ち上げるロケットですら、世界中のどこを見ても一機百～数十億円を要する現状では、高頻度打ち上げは到底達成できそうにもない。

これまで、固体ロケットの低コスト化を狙い、固体ロケット打ち上げシステム及び製造プロセスの効率化・低コスト化や、固体推進薬の新規材料適用による固体ロケットモータの比推力向上、ロケットモータ燃焼ガスの環境負荷低減が行われてきた。固体ロケットの打ち上げ・製造に関する効率化としては、イプシロンロケットのモバイル管制システム¹⁾が例に挙げられる。このシステムにより、既存のロケット打ち上げ運用イメージを大きく覆し、高頻度打ち上げに対応しうる少人数の効率的打ち上げ運用が可能となった。固体推進薬の新規材料に関する研究としては、新規高エネルギー酸化剤及び新規金属燃料の適用が主である。現在の固体推進薬の主流は、過塩素酸アンモニウム (Ammonium Perchlorate: AP) を酸化剤、金属燃料にアルミニウム (Aluminum: Al) 粉体を用いてこれらをゴムバインダで結合させた AP 系コンポジット固体推進薬である。この AP/Al 系コンポジット固体推進薬に対して、AP の代替としてアンモニウムジニトラミド (Ammonium Dinitramide: ADN) の適用^{2,3)}、Al 粉末の代替としてマグネシウムとアルミニウムの合金であるマグナリウム (Magnalium: Mg-Al) 粉末の適用³⁾によって固体推進薬の高比推力化や環境負荷低減が見込める。

これらの研究とは別の視点で、我々は更なる固体ロケットのコスト低下へ直接的貢献をめざし、固体ロケットモータそのものの製造プロセス、そのプロセスの中でも核となるモータケース直填式固体推進薬製造プロセスの革新を狙っている。現在この製造手法は推進薬材料投入・推進薬スラリー捏和・推進薬注型の各操作を順番に行うバッチプロセスである。これを一般的に製造効率の良い連続プロセスへ転換することで、固体ロケットモータの信頼性担保方法の転換やプロセス内推進薬滞留量削減も見込め、あらゆる低コスト化が可能となる。

固体推進薬の連続製造に関しては、固体推進薬製造で検討されるべきテーマとして長く挙げられ、実際に固体ロケットモータの製造もおこなわれた^{5,6)}。しかしながら、未だ定常的に実用化されるには至っていない。固体推進薬の異常燃焼を起こさないように、金属燃料粉体と酸化剤粉体が分散させる固体推進薬を連続的に捏和するのは、現行の捏和技術では非常に繊細な検討である。粉体産業界で製品化されている捏和装置⁷⁾の中で、固体推進薬のような高粘性スラリーを十分に連続捏和できるものは、管型スクリーニーダーなど極めて少ない。また連続捏和装置を導入したものの、技術的・経済的にプロセスが成立しなかった。

このような経緯を踏まえ、我々は新規連続捏和装置として、管壁そのものに人工筋肉による駆動力を持つことで高粘度スラリーの輸送・捏和の機能を持つ蠕動運動ポンプ (Fig.1) に着目した。人工筋肉の外壁とゴムチューブの内壁の間 (チャンバ) に作動ガスを印加して駆動する。伴らは

本ポンプの3つの運動方式（蠕動運動・分節運動・振り子運動）によって、それぞれ輸送性能・捏和性能に違いがあることを示し、その中で両端閉口した蠕動運動ポンプ内で内容物を往復搬送する振り子運動が、高粘度スラリの場合においては捏和に適切な運動であることを示した⁸⁾。また、固体推進薬の連続捏和装置には本ポンプが推進薬捏和操作の安全性やプロセス運用の観点から、卓越した優位性を持つことも示されている⁹⁾。



Fig.1 蠕動運動ポンプ

2. 研究目的

今回、蠕動運動ポンプの固体推進薬スラリ連続捏和装置モデリング化を見据え、バッチ式捏和でのポンプの捏和特性取得及び捏和性能に関わる他のパラメータ検討を行う。検討は以下の順に行う。

- 1) 固体推進薬の粘度を模擬した高粒子体積分率・高粘度スラリを用いてバッチ式で捏和操作を行い、捏和特性曲線（スラリ捏和度の捏和時間 t 依存性）を得る。
- 2) スラリ捏和度に対して、捏和時間以外のポンプ操作変数であるポンプ作動ガス印加圧 p_g の依存性を調べることにより、ポンプによる連続捏和操作における重要な要素を抽出・検討する。

本研究において、捏和度は粉体工学ハンドブック⁷⁾に従い、複数点におけるスラリの粘度 η_s を取得し、その分散 σ_s とした。

3. 実験

3.1 実験装置

蠕動運動ポンプは、基本的な捏和操作を検討するため振り子運動を行う最小単位である2セグメントを連結して用いた。両端は閉塞している。この2セグメント連結蠕動運動ポンプを横に置き、捏和操作を行った。(Fig.2)

蠕動運動ポンプ作動ガスは空気であり、コンプレッサー (JUN-AIR OF302, クロダイインターナショナル) によって給気し、変圧弁 (精密レギュレータ小型直動精密レギュレータ RJB500-LLC6-L, CKD) で所定のガス圧に変圧した。

スラリの粘度を取得する粘度計に関しては、回転振動式粘度計である VM-10A-H (セコニック製) を用いた。回転振動式粘度計は JIS Z8803¹⁰⁾ に挙げられている中でも応答が速く、連続測定・流体測定が可能な粘度計である。

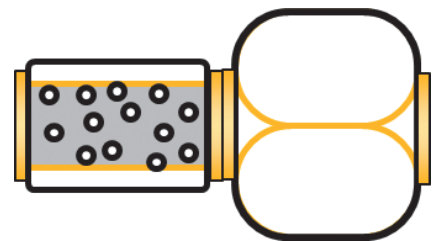


Fig.2 セグメント連結蠕動運動ポンプ

3.2 実験試料

用いるスラリは、ガラスビーズによって3つの粒度分布を持つが高体積分率で分散している固体推進薬スラリの粘度を模擬したスラリである。固体推進薬スラリの粘度もバインダの影響で温度依存性があるが、本研究では岩崎らによって固体推進薬スラリの粘度-温度相関を参考にして、本研究では固体推進薬スラリ捏和操作に適している 58°C 以上での固体推進薬スラリ粘度 50 Pa·s 程度を常温で模擬できるスラリを用いた。

模擬スラリの材料は HTPB プレポリマー (LBP2000, CRAY VALLEY 社製), 工業用ガラスビーズ (粒子 400 μm : J-36, 粒子 200 μm : J-70, 粒子 50 μm : J-320, すべて Potters-Ballotini 社製) を用いた。全量を 350 g 作製し, 成分の質量比は HTPB: ガラスビーズ = 25: 75 とした。ガラスビーズの各粒子径ごとの質量比は 400 μm : 200 μm : 50 μm = 60: 15: 25 とした。このスラリ材料, 組成を常温環境下, 手で 1 時間捏和したところ, 55.6 Pa·s の粘度を示した。よって, 確かに実際の固体推進薬捏和操作時の推進薬スラリ粘度を模擬できている。

3.3 実験条件

捏和特性曲線を取得する実験では捏和時間 t を 12, 24, 36, 48, 60 分とした場合のスラリ捏和度を取得した。

作動ガス印加圧力 p_g の依存性を取得する実験では作動ガス印加圧力 p_g を 10, 30, 50, 70 kPa とした場合のスラリ捏和度を取得した。

4. 結果

実験によって捏和特性曲線を取得した。捏和時間 12 分では Fig.3 左で示すようにほとんどスラリが捏和されていない。粒子の多くはバインダに濡れておらず, 粒子とバインダは分離していた。捏和時間を多くするにつれて捏和は進み, 捏和時間 36 分では Fig.3 右のようにスラリが捏和されていた。実際に各捏和時間における捏和度は Table 1 のようになった。但し, 乾燥した粉体が残っていた捏和時間 12 分におけるサンプルは粉体が残っており粘度計での測定が不可能であった。

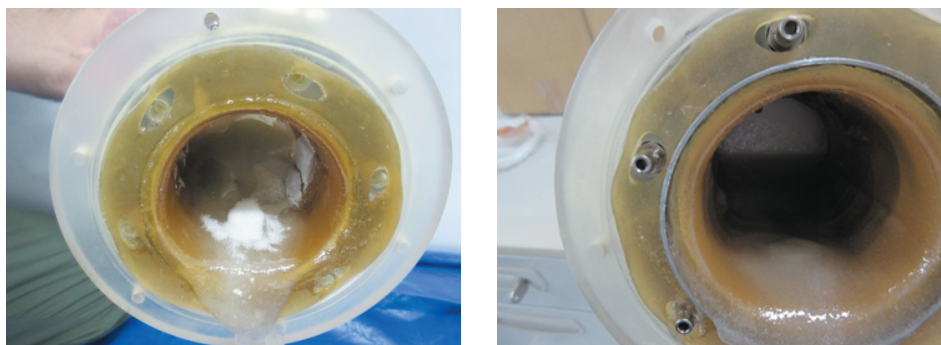


Fig.3 捏和時間 12 分, 36 分におけるポンプ内

Table 1 捏和度の捏和時間依存性

t [min]	point	η_s [Pa·s]			σ_s [-]
24	side	198	380	232	114.7
	center	128	23.5	85.6	
36	side	53.5	83.5	60.5	13.4
	center	54.3	38.6	54.2	
48	side	54.1	60.2	84.6	12.1
	center	56.8	45.6	55.2	
60	side	72.4	52.4	61.8	7.6
	center	55.6	68.2	53.2	

捏和特性曲線を Fig.4 に示す。ほとんど捏和が進んでいなかった 12 分の場合も加味して考えると、捏和度 σ_s は捏和時間 36 分まで急激に下がっている。捏和時間 24 分では捏和度 σ_s が 114.7 であったが、36 分で捏和度 σ_s が 13.4 となっている。それ以上は、捏和時間を増やしてもあまり変化は見られず、捏和時間 60 分でも捏和度 σ_s は 7.6 までしか低下していない。よって、36 分の捏和時間で蠕動運動ポンプによって捏和を十分に行えたと判断できる。また捏和度 σ_s は 13.4 以下ならば、十分に捏和されていると判断できる。Fig.5 は捏和度の作動ガス印加圧力依存性である。10 kPa で 162.4 であった捏和度 σ_s は圧力増加に従い低下した。50 kPa で捏和度 σ_s は 10.2 となっている。その後 70 kPa でも捏和度 σ_s の変化は少なく、13.4 となっている。これは作動ガス圧力 P_g 上昇に従い、蠕動運動ポンプの捏和効率が上昇し、50 kPa ではスラリが十分に捏和されていることを示す。捏和度 σ_s が 13.4 以下では十分な捏和が得られているので、作動ガス圧力 P_g が 50, 70 kPa では十分にスラリが捏和されている。

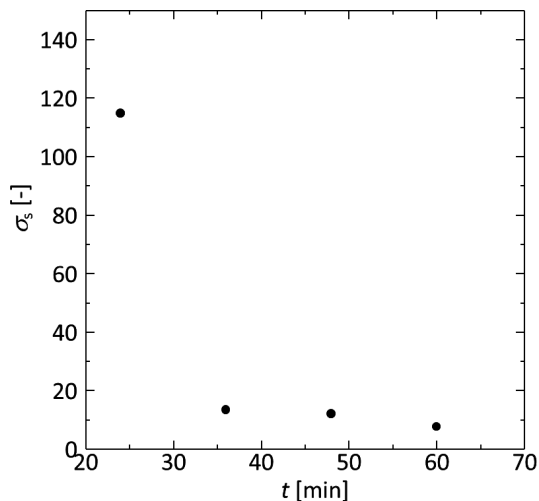


Fig.4 蠕動運動ポンプの混練特性曲線

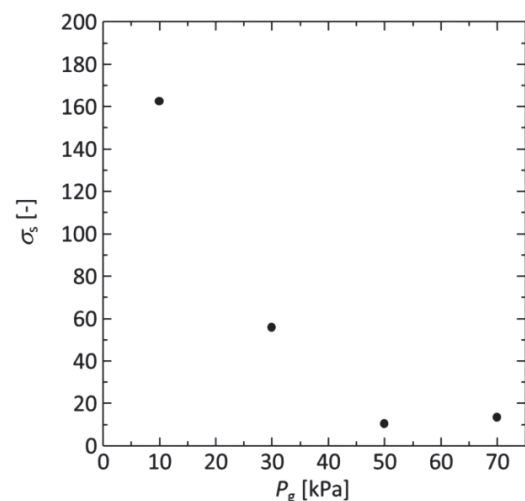


Fig.5 捏和度の作動ガス圧力依存性

5. 考察

ポンプセグメントに作動ガスが印加されるとチャンバが膨張・チューブが閉塞され、内部スラリを排除する。振り子運動の場合、セグメントの片隣が開放セグメントであり、もう一方が閉塞セグメントもしくはポンプ端の閉塞部である。開放セグメントへスラリが流れた場合、作動ガス印加圧に起因するスラリ流動圧力は小さいため、捏和は進まない。一方、閉塞部・閉塞セグメントへスラリが流入した場合、作動ガス印加・チャンバ膨張により、スラリ流路が狭窄され、また閉塞部付近の領域が圧縮される。この領域はポンプ軸方向に関しても外壁の人工筋肉によって支持されているため、これも領域内の圧力上昇に寄与している (Fig.6)。Fig.5 が示す通り、蠕動運動ポンプによる捏和が作動ガス印加圧力に依存性を持つということは、チャンバ膨張によるスラリ圧縮によって捏和されるということを示している。圧縮捏和では凝集している粒子塊へ液体成分が毛細管現象によって内部に浸入し、捏和が進行する。捏和要素に他にせん断・摩擦・折り畳みなどが挙げられるが、AP など高エネルギー物質を用いている固体推進薬に対しては圧縮捏和が安全で適している。閉塞されたポンプセグメントが弁としての機能を果たす⁸⁾ことを利用し、圧縮捏和を行う閉塞領域を作ることによって、ポンプの振り子運動による連続捏和は可能である。

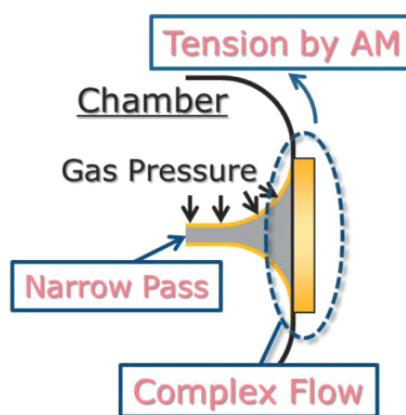


Fig.6 作動ガス印加によるスラリへの影響

6. まとめと今後の展開

蠕動運動ポンプをバッチ式捏和装置として用いた際の捏和特性曲線を取得し、この捏和特性曲線を元にして、作動ガス印加圧力とポンプの捏和性能との関係を検討した。ポンプ端部の閉塞領域において、作動ガス印加によるチャンバの膨張・人工筋肉によるポンプ軸方向の支持によって閉塞領域内のスラリは圧縮捏和されていることが分かった。

今後は実際に蠕動運動ポンプで固体推進薬を捏和し今回と同様、捏和特性曲線を取得した後、蠕動運動ポンプの固体推進薬連続捏和装置を構築する。この連続捏和装置によって捏和した固体推進薬の捏和度・燃焼特性を検討することによって、既存のバッチ式捏和装置との比較を行う。

記号

- t : 捏和時間
 p_g : 蠕動運動ポンプ作動ガス印加圧力
 η_s : 固体推進薬模擬スラリー粘度
 σ_s : 固体推進薬模擬スラリー粘度分散

参考文献

- 1) Y. Morita, T. Imoto, S. Tokudome, R. Yamashiro, K. Kishi, H. Ohtsuka: “Novel Design Concept of the Epsilon Lanunch Vehicle”, 30th International Symposium on Space Technology and Science, paper No. 2015-g-06 (2015)
- 2) K. Fujisato, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, “Combustion Characteristics of ADN (Ammonium Dinitramide) Based Solid Propellants”, Transactions of The Japan Society For Aeronautical and Space Science, Aerospace Technology Japan (ISTS Special Issue: Selected papers from the 28th International Symposium on Space Technology and Science), Vol.10, No.ists28, p89-92 (2012)
- 3) E. W. Price, S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman: “Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide”, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Cleveland, July 13-15, 1998, A98-35220
- 4) 羽生 宏人, 堀 恵一: “マグナリウム (Mg/Al)-AP 系固体推進薬の燃焼速度特性に関する研究”, Science and Technology of Energetic Materials, 67 (2006), 187-192
- 5) J. Thepenier, G. Fonblanc: “Advanced Technologies Available For Future Solid Propellant Grains”, Acta Astronautica, 48 (2001), 245-255
- 6) C. A. Cervenka: “The Development of a Continuous Mix Process for ASRM Propellant Production”, AIAA paper, 93-2056 (1993)
- 7) 粉体工学ハンドブック, 初版, 粉体工学会 (2014)
- 8) 伴 遼介: “人工筋肉を用いた蠕動運動型ポンプの多機能化についての研究”, 中央大学 修士論文 (2014)
- 9) 岩崎 祥大, 伴 遼介, 吉浜 舜, 中村 太郎, 羽生 宏人: “人工筋肉アクチュエータによる固体推進薬の捏和”, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 高エネルギー物質研究会平成 26 年度研究成果報告書 (2014), p. 41-47
- 10) JIS Z8803 (2011), “液体の粘度測定方法”
- 11) 岩崎 祥大, 吉浜 舜, 中村 太郎, 羽生 宏人: “固体推進薬連続捏和に関する研究”, 火薬学会 2015 年度春季研究発表会 講演要旨集 (2015), p. 83-84

X線CTを用いた固体推進薬内のAP粒子 / ボイド分散評価手法

岩崎 祥大^{*1}, 松本 幸太郎^{*2}, 細見 直正^{*3}, 大竹 加那^{*4}, 山口 聡一朗^{*3}, 羽生 宏人^{*2}

Dispersibility Evaluating Method of AP particles and Voids in Solid Propellant by X-ray CT

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

ABSTRACT

In this study, dispersibility evaluating method of particles and voids in solid propellant is considered. This method is need for the optimization of solid propellant slurry mixer. The inside structure was imaged by X-ray CT and the luminance histograms of this image was analyzed. Their distribution shapes were changed by the texture of AP particles and the presence of voids. Therefore, those changes are used for the dispersibility evaluating method.

Keywords: Solid Propellant, X-ray CT, Particle, Void, Dispersion

概 要

本研究では固体推進薬スラリー連続捏和装置の最適化に必要な固体推進薬内の粒子 / ボイド分散評価手法を検討している。X線CTによって固体推進薬の内部構造を撮像し、その画像の輝度ヒストグラム解析を行った。このヒストグラムでは、AP粒子の粗密・ボイドの有無によって、分布形状の変化が見られ、AP粒子 / ボイド分散評価として有効であることが示された。

* 平成27年12月9日受付 (Received December 9, 2015)

*1 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)

*2 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)

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

*4 関西大学 理工学研究科 システム理工学専攻
(Kansai University, Graduate School of Science and Engineering, System Science and Engineering)

1. 緒言

固体推進薬の組成は、固体ロケットの飛翔計画に合わせて設計されている¹⁾。しかし、固体推進薬組成を設計したとしても、固体ロケットの飛翔を的確に把握し、飛翔計画を実現するためには、固体推進薬製造プロセスの詳細な制御が必要となる。イプシロンロケットに代表される世界に誇る性能を持つ固体ロケット技術を保持する日本が、さらなるブレイクスルーを狙うとすれば、この固体推進薬製造プロセスの刷新である。固体ロケットの信頼性向上へ重要な役割を担う固体推進薬製造プロセスに着目し、全く新しい信頼性担保方法を持つプロセスの提案とそのプロセスを定量的に評価・効率化に挑戦することで、製造段階の大幅な低コスト化に加えて従来を上回る固体ロケット飛翔精度を獲得できるなど、既存の常識を打ち破る抜本的な固体ロケットの低コスト化が可能となる。岩崎らは蠕動運動ポンプを用いて AP (Ammonium Perchlorate: 過塩素酸アンモニウム) 系コンポジット固体推進薬の連続製造に取り組んでおり²⁾、そ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、特に固体推進薬の捏和操作における固体推進薬内の粒子/ボイドの分散評価である。現在世界の固体推進薬の主流である AP 系コンポジット固体推進薬では、AP 粒子充填率とその均一性、ボイドによる異常燃焼の防止が固体ロケットモータの燃焼制御・信頼性・製造性に直結しているからである^{3,4)}。

AP 系固体推進薬は少量のバインダの中に大量の AP 粒子を分散させ、さらに一般的には性能向上のために金属燃料である Al 粒子を 20% 程度しているため、可視光では内部の状態をうかがい知ることはできない。このような固体推進薬内の粒子状態把握、固体推進薬内の可視化手法として、S. Gallier らの発表⁵⁾以来急激に注目されているのが X 線 CT を用いた固体推進薬の内部構造撮像である。長谷川らは X 線 CT による固体推進薬内の AP 粒子を可視化することで、固体推進薬スラリの固体ロケットモータケース注型操作による AP 粒子の配向性が固体ロケットモータ燃焼に及ぼす影響を検討した⁶⁾。このように、固体推進薬内部を詳細に把握する方法として X 線 CT は非常に優れている。

2. 研究目的

本研究の目的は X 線 CT を用いて、固体推進薬内の AP 粒子/ボイドの分散を評価することである。具体的には、固体推進薬の X 線 CT 撮像画像をヒストグラム解析し、AP 粒子・ボイド分散の依存性を検討する。

3. 実験

X線CT撮像装置として nano3DX (リガク製) を用いた。X線発生装置の管電圧は 40 kV, 管電流は 30 mA, 銅ターゲットを用いてエネルギー 8 keV の特性 X 線を光源とする。CT のピクセルサイズは 4.32 μm , 実効的な空間分解能は 10 μm である。

実験試料は固体推進薬スラリを手で捏和, 硬化させたものをラミネート加工し, 試料を作製した (Fig.1)。固体推進薬は材料に HTPB (末端水酸基ポリブタジエン) プレポリマーと粒径 5 μm Al 粉末, 粒径 400, 200, 50 μm AP 粉末, DOA (アジピン酸ジオクチル), IPDI (イソホロンジイソシアネート) を用いた。組成は HTPB: Al: AP: DOA: IPDI = 12: 18: 68: 1: 1 とした。AP 各粒径の配合比は粒径 400 μm : 粒径 200 μm : 粒径 50 μm = 60: 15: 25 とした。

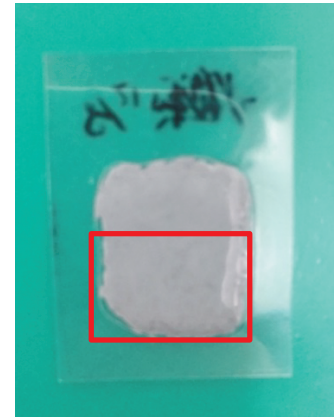


Fig.1 実験試料

4. 結果と考察

4.1 固体推進薬の輝度ヒストグラム

X線CT撮像した試料内部断面画像が Fig.2 である。画像では AP の粒子形状がはっきりと確認でき, Al 粒子に関しては粒径 5 μm に対して分解能 10 μm が大きいいため, HTPB・DOA・IPDI と合わせ分散媒成分として画像では捉えられた。また画像の試料中に見られる輝度の低い部分は X 線吸収係数の低いポイドだと考えられる。この画像の枠内で輝度ヒストグラムを取ると Fig.3 のようになった。グラフは縦軸に画素数, 横軸に輝度値を取った片対数グラフである。ピーク位置を輝度値 139 とする分布形状が得られた。輝度は成分の質量密度によるため, 固体成分である AP と Al は高輝度域にそれぞれ別の輝度を持つ。しかし, 粒子径が小さい Al 粒子はバインダ成分の輝度と平均化されて分散媒成分 (Al とバインダ成分が平均化されたもの) としてふるまい, 結果として Fig.3 のグラフは AP と分散媒成分の分布が重ね合わさっている。以上の輝度ヒストグラムの特徴から, 次のことが推察された。

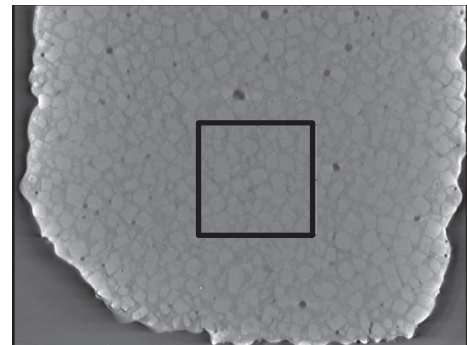


Fig.2 固体推進薬の断面 CT 画像

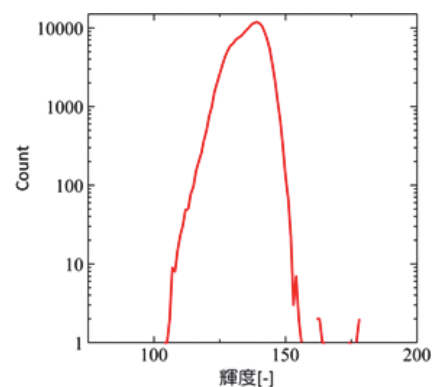


Fig.3 輝度ヒストグラム

- ・ AP の分散が悪い，すなわち分散媒成分が多い部分では AP の輝度域を示す画素数が減り，分散媒成分を示す画素数が増えるため，分布形状が変化する。
- ・ ボイドが存在する場合，低輝度域に分布が現れる。

以下，この二つに関して検討を行った。

4.2 AP 分散評価

Fig.4 は AP 粒子の粗密の画像比較である。左は AP 粒子分散が密なもの，右は AP 粒子分散が粗なものとなっている。比較的輝度の高い AP 粒子が隙間なく分散している左の画像に比べて，右は比較的輝度の低いバインダ成分の領域が多くなった。実際に両画像の輝度ヒストグラムを比較すると Fig.5 のようになった。分布形状を比較すると，AP 粒子が粗に分布している場合，AP 粒子が密な場合と比較して 4.1 項の推察の通り，AP が減り分散媒成分が増えているため，輝度値 110 ～ 130 付近の画素数が増え，輝度値 130 ～ 150 付近の画素数が減っている。このように，分布形状に着目すれば AP の分散評価ができることが分かった。

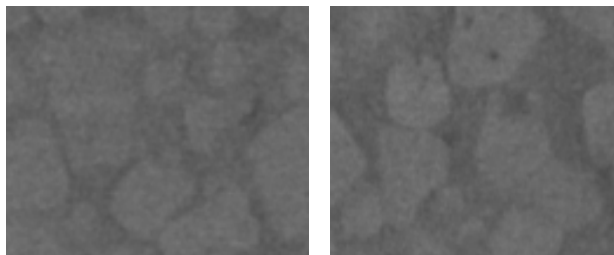


Fig.4 AP 粒子粗密の比較 (左:密, 右:粗)

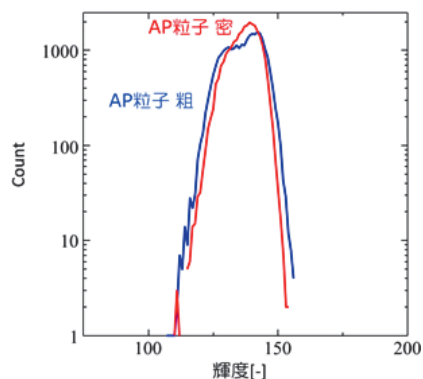


Fig.5 AP 粒子粗密のヒストグラム比較

4.3 ボイド分散評価

Fig.6 はボイドの有無による画像の比較である。左がボイドの無い部分，右がボイドの多数見られる部分である。左のボイドが無い画像は Fig.3 のものを用いた。それぞれの画像の輝度ヒストグラムを比較すると Fig.7 のようになった。ボイドの有る画像でも同様のシャープなピークが現れたが，低輝度域（輝度値 80 ～ 120）にも分布が生じた。

この輝度域は 4.2 項で考察した分散媒成分よりも輝度が低いため，確かに固体推進薬成分によらない低輝度物質，すなわちボイドである。このように，ボイドが存在している場合，ヒストグラムによってボイドの検出が可能である。

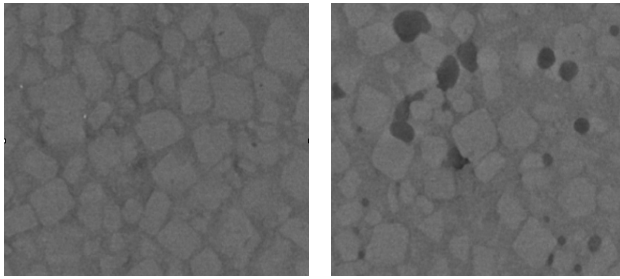


Fig.6 ボイド有無の比較
(左: ボイド有, 右: ボイド無)

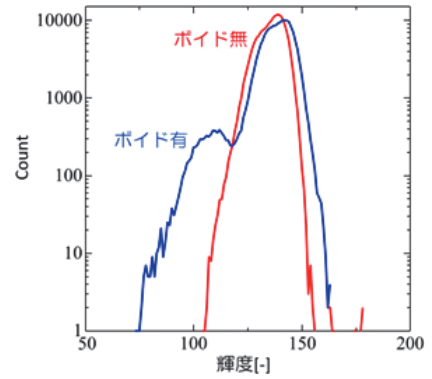


Fig.7 ボイド有無のヒストグラム比較

5. 研究目的

X線CTによるAP/Al/HTPB系固体推進薬断面画像に関して、輝度ヒストグラムへのAP粒子・ボイドの分散依存性を検討した。断面画像の輝度分布はAP粒子と分散媒成分の二つの分布の重ねあわせで構成されることが分かった。AP粒子低分散状態では、APの画素数が減り、分散媒の画素数が増えた。また固体推進薬中にボイドが存在した場合、輝度値80～120の低輝度域に分布を持つヒストグラムが得られた。以上の結果より、固体推進薬断面のX線CT撮像画像の輝度ヒストグラムを解析することによって、これまで検出することが困難であったAP粒子・ボイド分散それぞれを同時かつ独立に評価できる。この手法は固体推進薬製造プロセスの各操作評価手法として、既存の粘度を評価関数に用いた評価手法では不可能であった固体推進薬の内部構造を把握することが期待できる。

今後はこの評価手法をさらに追及し、定量評価手法として確立させることを目指す。そのためには、相対値である輝度に関する検討に加え、各固体推進薬成分のX線吸収係数を求め、絶対値であるCT値を用いたヒストグラムで解析を進める予定である。

6. 謝辞

本研究では関西大学 山縣准教授のX線顕微鏡 nano3DX を使用して実験を行いました。ご協力を下さいました山縣准教授、山本研究員に感謝いたします。

参考文献

- 1) 甲賀誠：“AP/HTPB 系コンポジット推進薬設計のための一考察”，日本航空宇宙学会論文集, 55 (2007), 182-187
- 2) A. Iwasaki, K. Matsumoto, R. Ban, S. Yoshihama, T. Nakamura, H Habu: “The Continuous Mixing Process of Composite Solid Propellant Slurry by the Artificial Muscle Actuator”, 30th International Symposium on Space Technology and Science, paper No. 2015-a-03 (2015)
- 3) 山谷寿夫, 岩間彬, 得猪治輔：“多泡性推進薬の燃焼および爆轟性に関する研究 (1)”, 工業火薬, 43 (1982), 381-386
- 4) M. Kohga, Y. Hagihara: “Rheology of Concentrated AP/HTPB Suspensions Prepared at the Upper Limit of AP Content”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 25 (2000), 199-202
- 5) S. Gallier, F. Hiernard: “Microstructure of Composite Propellants Using Simulated Packings and X-Ray Tomography”, Journal of Propulsion and Power, 24 (2008), 147-150
- 6) 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 (2010)

AP系コンポジット推進薬の燃焼速度制御 -TiO₂添加の効果-

松本 幸太郎^{*1}, 岩崎 祥大^{*2}, 羽生 宏人^{*1}

Burning rate control of AP composite propellants -Effects of TiO₂ additive-

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

ABSTRACT

To improve the propulsion performance of third stage solid rocket motor, high-performance solid propellant is required. This propellant is needed to inhibit Al agglomeration on the combustion surface and decrease burning rate. In this study, Mg-Al particles are incorporated into the general solid propellants in order to reduce Al agglomeration since the agglomeration characteristics of Mg-Al are different to Al. However, the burning rate of propellants containing Mg-Al particles is higher than that containing Al. To control the burning rate solid propellants, the catalysts are generally added. In this study, the effects of titanium oxide as a catalyst to burning rate of AP composite propellants are obtained.

Keywords: Aluminum, Magnalium, Solid Propellant, Burning Rate, Titanium Oxide

概 要

本研究の目的は、固体ロケットにおける人工衛星輸送能力を左右する第3段固体ロケットモータ用固体推進薬の高性能化である。第3段用固体推進薬の高性能化には、Al粒子の集塊抑制及び低燃焼速度化が要求される。本研究では、Al粒子と異なる集塊特性を持つMg-Al粒子を用いてAl粒子の集塊抑制を検討している。しかしながら、Mg-Al系推進薬はAl系推進薬と比較して燃焼速度が高い。低燃焼速度かつAl粒子の燃焼促進を図るために、燃焼負触媒を加える手法が挙げられる。本報告では、Al系推進薬及びMg-Al系推進薬にTiO₂粒子を添加し、固体推進薬の燃焼速度に対するTiO₂粒子添加の効果を取得した。

* 平成27年12月9日受付 (Received December 9, 2015)

*1 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science)

*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

我が国の固体ロケット技術の象徴であるイプシロンロケットは、推進性能及びコスト面において非常に優れている。これは、イプシロンロケットの前身であるM-Vロケット時代に開発された固体推進薬が世界最高性能を誇ることに起因する。世界各国が盛んにロケット開発を行っている中で、固体ロケット技術を世界最高水準に保持していかなければならない。固体ロケットの総合性能を評価する指標の一つが衛星

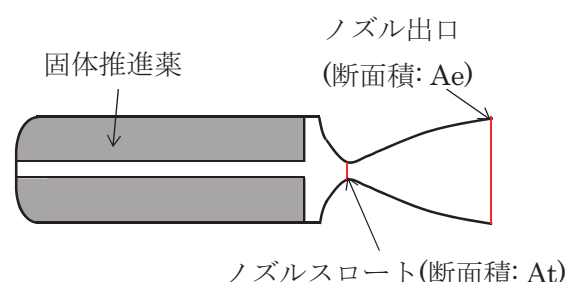


Fig.1 固体ロケットモータ概略図

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 (Fig.1) を計3段用いている。3段式固体ロケットによる衛星輸送能力増強のカギとなるのが、第3段固体ロケットモータ用固体推進薬の高性能化である。

固体推進薬の高性能化に対して、解決しなければならない課題の一つとして、金属燃料であるアルミニウム (Al) 粒子の集塊が挙げられる。一般に、固体推進薬燃焼表面上では、金属燃料である Al 粒子が蓄積・凝集・集塊し、初期粒子径と比較してはるかに大きな集塊粒子を形成する¹⁻²⁾。集塊 Al 粒子は、固体ロケットモータ内での燃焼完結度が低く、固体ロケットモータの推進性能に悪影響を及ぼす。本研究では、Al 粒子に対して、集塊特性の異なる Mg-Al 粒子の少量添加によって、この問題を解決する方策を検討している。Mg-Al 粒子を金属燃料とした固体推進薬の燃焼表面観察では、金属粒子の凝集・集塊が観察されないことが報告されており³⁾、添加された Mg-Al 粒子が Al 粒子の集塊を抑制することが期待できる。しかしながら、Mg-Al 粒子を金属燃料に用いた固体推進薬の燃焼速度は Al 系推進薬と比較して大きくなることが知られている³⁻⁴⁾。燃焼速度の増大は、固体ロケットモータノズル開口比 (A_e/A_t) を小さくする。固体ロケットモータの代表的な推進性能である比推力 (Isp) は A_e/A_t に比例して増大するため、燃焼速度の増大は固体ロケットの Isp を低下させてしまう。このため、固体推進薬の低燃焼速度化が必要である。

固体推進薬の低燃焼速度化は、負触媒であるフッ化リチウム (LiF) やオキサミド ($(H_2NOC)_2$)、尿素 ($CO(NH_2)_2$) を添加した研究が報告されている。LiF やオキサミドは固体推進薬に対して、2-5 parts 添加することで燃焼速度の低減効果が示されている⁵⁻⁶⁾。しかし、負触媒の添加は固体推進薬の理論推進性能を低下させてしまう欠点がある。また、尿素は 2 parts の添加で大幅に燃焼速度を低下させるが、固体推進薬の注型性や硬化が損なわれる⁶⁾。このため、1 parts 未満の少量添加で燃焼速度を低減することが可能な燃焼触媒が求められる。過去の研究例より、Mg-Al 系推進薬に酸化チタン (TiO_2) 粒子を 0.3 parts 添加することで、燃焼速度が大幅に低下する知見が得られているが、添加量や粒子径の影響等の詳細は得られていない。

以上より、固体ロケットモータの推進性能を最大限に発揮させるためには、Al 粒子の集塊抑制及び固体推進薬の燃焼速度制御が必要となる。本報告では、金属燃料に Al 粒子及び Mg-Al 粒子を用いた固体推進薬の燃焼速度を取得し、 TiO_2 粒子添加の効果を取得した。

2. 燃焼速度測定実験

2.1 実験方法

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過塩素酸アンモニウム (AP) 系コンポジット推進薬組成 (Table 1) を用いて研究を行う。酸化剤である AP は 50, 400 μm の粒子を 25 : 75 wt% の割合で組み合わせた。バインダには末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) を用いた。金属粒子には、Al 粒子 (5 μm) 及び Mg-Al 粒子 (50 μm pass) を用いた。Mg-Al 粒子混合比は 0, 50, 100% とした。TiO₂ はアナターゼ型の粒子を外割で 0.3 parts 加えた。TiO₂ 粒子には 100-300 nm, 5 μm pass の 2 種類の粒子径を用いた。固体推進薬は手捏和で製造し、真空中で脱泡処理を行った。ストランド試験片には 7×7 mm 高さ 70 mm の固体推進薬を用いた。燃焼実験には、チムニ型燃焼器を用いた (Fig.2)。燃焼速度はブレイクワイヤ法を用いて測定した。ヒューズ線径は 0.3 mm であり、10 mm 毎に配置した。燃焼器内圧力は 1-7 MPa 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%]	Mg-Al [wt%]
Prop. 1	68	14	18	0
Prop. 2	68	14	9	9
Prop. 3	68	16	0	16

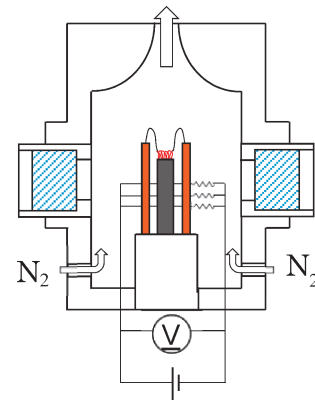


Fig.2 チムニ型燃焼器概略図

2.2 実験結果及び考察

Fig.3 に各組成における燃焼速度及び TiO₂ 粒子添加時の燃焼速度を示す。Fig.3 (a) より、Prop.1 に対して、Prop.2 の燃焼速度が大きいことから、Al 系推進薬の燃焼速度が Mg-Al 粒子の混合によって増大することが得られた。また、Prop.3 の燃焼速度は、Prop.1 と同等の値を示した。一般的に、AP/HTPB 系固体推進薬では HTPB 混合量の増加に対して燃焼速度が減少する。このため、固体推進薬の燃料成分である HTPB が 16 wt% であり、Prop.1 及び Prop.2 と比較して多いため、Prop.3 の燃焼速度が Prop.1 と同等となったと考えられる。Fig.3 (b) より、5 MPa における各組成の燃焼速度は、TiO₂ 無添加で 6.9 mm/s、TiO₂ 添加時には 6.9 mm/s (100-300 nm)、7.0 mm/s (5 μm pass) となった。Fig.3 (c) より、TiO₂ 無添加時 (5 MPa) における燃焼速度は 7.9 mm/s となり、TiO₂ 添加時には、8.1 mm/s (100-300 nm) となった。Fig.3 (d) より、TiO₂ 無添加時 (5 MPa) における燃焼速度は 6.4 mm/s、TiO₂ 添加時には 8.0 mm/s (5 μm pass) となり、金属燃料に Mg-Al 粒子を用いた固体推進薬の燃焼速度は TiO₂ の少量添加によって増大することが得られた。また、Fig.3 (b) より、Al 系推進薬に 0.3 parts 添加した時の TiO₂ 粒子径の影響はほとんどないことが得られた。

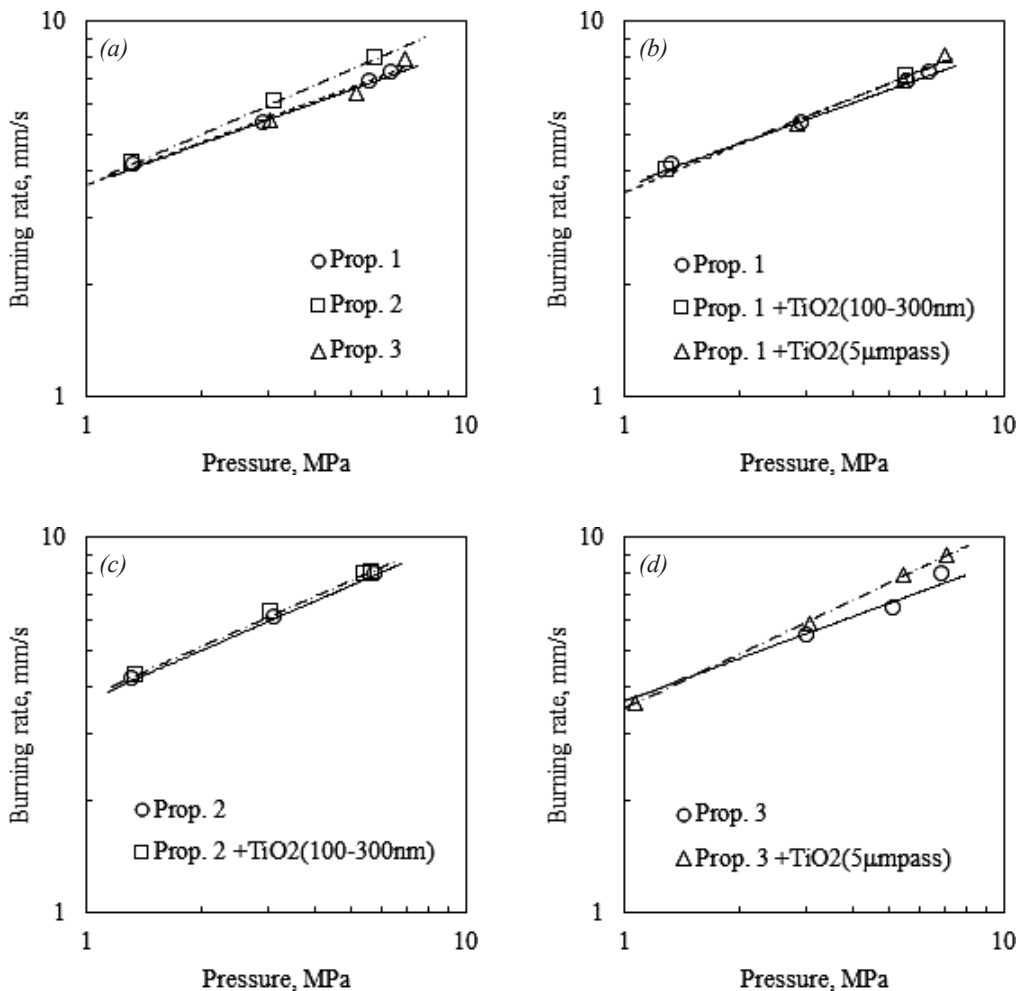


Fig.3 AP系コンポジット推進薬の燃焼速度

3. まとめ

TiO₂ 粒子を添加した AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度測定実験より、0.3 parts 添加時には、Al 系推進薬の燃焼速度に変化は得られなかった。しかし、Mg-Al 系推進薬に対しては、正触媒として作用することが得られた。TiO₂ 粒子による負触媒効果は得られなかったが、TiO₂ 粒子が Mg-Al 系推進薬に対して有効な正触媒として作用することが得られた。今後は、TiO₂ 粒子径や添加量を変化させ、詳細な触媒効果を求める予定である。

参考文献

- 1) O. G. Glotov, and V. A. Zhukov, Evolution of 100- μ m Aluminum Agglomerates and Initially Continuous Aluminum Particles in the Flame of a Model Solid Propellant. I. Experimental Approach, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 44, No. 6 (2008), pp. 662-670.
- 2) F. Maggi, and L. T. DeLuca, Pocket Model for Aluminum Agglomeration Based on Propellant Microstructure, AIAA Journal (2010).
- 3) 羽生宏人, “マグナリウムの固体ロケット推進薬への適用”, 軽金属, Vol.58, No.4 (2008), pp.162-166.
- 4) H. Habu, and K. Hori, The burning rate characteristics of magnalium(Mg/Al)-AP based solid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 67, No. 6 (2006), pp.187-192.
- 5) N. Kubota, and N. Hirata, Inhibition Reaction of LiF on the Combustion of Ammonium Perchlorate Propellants, Twentieth Symposium on Combustion, The Combustion Institute (1984), pp. 2051-2056.
- 6) 新岡嵩, 三谷徹, 高橋守, 泉川宗男, 岸和男, 檜田敏寛, 上段用後方点火方式ロケットにおける推進薬の低燃速化(負触媒添加法), 航空宇宙技術研究所報告, TR-805 (1984).

平成 27 年度 研究発表実績一覧

表彰 (8 件)

- 1) 松本幸太郎, 火薬学会奨励賞, “高エネルギーポリマ GAP を主燃料とするガスハイブリッドロケットの研究”
- 2) 松永浩貴, 火薬学会 2015 年度春季研究発表会優秀講演賞, “アンモニウムジニトラミド/アミン硝酸塩混合系の熱特性”
- 3) 伊里友一郎, 火薬学会 2015 年度春季研究発表会優秀講演賞, “アンモニウムジニトラミドの燃焼反応モデル”
- 4) 岩崎祥大, 火薬学会 2015 年度春季研究発表会優秀講演賞, “固体推進薬連続捏和に関する研究”
- 5) 松永浩貴, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会優秀講演賞, “アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の熱分解に及ぼす銅化合物の影響”
- 6) 伊里友一郎, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会優秀講演賞, “アンモニウムジニトラミドの分解反応速度解析”
- 7) 井出雄一郎, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会優秀講演賞, “キャピラリーチューブ内における ADN 系イオン液体の消炎”
- 8) 松本幸太郎, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会優秀講演賞, “TiO₂ を添加した AP コンポジット推進薬の燃焼速度”

査読付投稿論文 (6 件)

- 1) Hiroki Matsunaga, Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, vol. 121, pp.319-326 (2015)
- 2) 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(4), pp.544-550 (2015)
- 3) Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, Condensed phase decomposition of ammonium dinitramide, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences (採録決定済み, 査読中)
- 4) Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Mistuo Koshi, Atsumi Miyake, Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), J Therm Anal Calorim (査読中)
- 5) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, Shinichiro Tokudome, “Combustion Characteristics of ADN-based Ionic Liquid Propellant”, Transactions of JSASS, Aerospace Technology Japan - ISTS Special Issue (採録決定済み, 査読中)

- 6) Akihiro Iwasaki, Kotaro Matsumoto, Ryosuke Ban, Shun Yoshihama, Hiroto Habu and Taro Nakamura, “The Continuous Mixing Process of Composite Solid Propellant Slurry by the Artificial Muscle Actuator”, The ISTS Special Issue of Transactions of JSASS Aerospace Technology Japan, The Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, 2015 (採録決定済み, 査読中)

国際会議発表 (15 件)

- 1) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Koki Tanaka, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Masaru Noda, Hiroto Habu, “Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying and investigation of their surface properties and thermal behavior”, Proc. EUROPYRO2015, pp.755-813, Toulouse, France, 4-7 May 2015
- 2) Shun Yoshihama, Ryosuke Ban, Akihiro Iwasaki, Hiroto Habu, Taro Nakamura, “Mixing of solid propellant by peristaltic pump based on bowel peristalsis”, Proc. IEEE International Conference on Robotics and Automation, Seattle, USA, 26-30 May 2015
- 3) Akihiro Iwasaki, Ryosuke Ban, Shun Yoshihama, Taro Nakamura, Hiroto Habu, “The continuous mixing process of composite solid propellant slurry by the artificial muscle actuator”, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (3rd ISTS), 2015-a-03, Kobe, Japan, 4-11 July 2015
- 4) Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Mitsuo Koshi, Atsumi Miyake, “Condensed phase decomposition mechanism of ammonium dinitramide”, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (3rd ISTS), 2015-a-06, Kobe, Japan, 4-11 July 2015
- 5) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, Shinichiro Tokudome, “Combustion characteristics of ADN-based ionic liquid propellant”, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (3rd ISTS), 2015-a-66, Kobe, Japan, 4-10 July 2015
- 6) Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, Astumi Miyake, “Decomposition characteristics of energetic ionic liquid propellants based on dinitramide salts”, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (3rd ISTS), 2015-a-73, Kobe, Japan, 4-11 July 2015
- 7) Masataka Itakura, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, “Eutectic mechanism of energetic ionic liquid propellants based on ammonium dinitramide”, Proc. 30th International Symposium on Space Technology and Science (3rd ISTS), 21, 2015-a-77, Kobe, Japan, 4-11 July 2015
- 8) Katsumi Katoh, Koki Tanaka, Seiichiro Nagayama, Eiko Higashi, Hiroki Matsunaga, Minoru Okada, Keiichiro Iwai, Hiroto Habu, “Thermal decomposition and phase transition behaviors of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{ClO}_4$ mixtures prepared by different procedure”, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC3), OP1.03, Ljubljana, Slovenia, 25-28 August 2015
- 9) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, Atsumi Miyake, “Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures”, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, (CEEC-TAC3), OP1.04, Ljubljana, Slovenia, 25-28 August

2015

- 10) Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Mitsuo Koshi, Atsumi Miyake, “Kinetics analysis of condensed phase decomposition of ammonium dinitramide (ADN)”, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, (CEEC-TAC3), PS1.08, Ljubljana, Slovenia, 25-28 August 2015
- 11) Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Masataka Itakura, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, “Thermal properties of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide mixtures”, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, (CEEC-TAC3), PS1.12, Ljubljana, Slovenia, 25-28 August 2015
- 12) Shun Yoshihama, Ryosuke Ban, Akihiro Iwasaki, Hiroto Habu, Taro Nakamura, “Mixing of solid propellant by peristaltic pump based on bowel peristalsis”, IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots, Hamburg, Germany, 29 September-1 October 2015
- 13) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, Shinichiro Tokudome, “Prevention of flashback in a thruster with ADN-based ionic liquid propellant”, Proc. The 8th Asian Joint Conference on Propulsion and Power (AJCPP2016), Takamatsu, Japan, 16-19 March 2016
- 14) Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, Masaru Noda, Atsumi Miyake, “Decomposition mechanism of propellants based on high energetic materials”, Proc. The 8th Asian Joint Conference on Propulsion and Power (AJCPP2016), Takamatsu, Japan, 16-19 March 2016
- 15) Yu-ichiro Izato, Hiroto Habu, Mitsuo Koshi, Atsumi Miyake, Combustion and decomposition model of ammonium dinitramide based propellant, The 8th Asian Joint Conference on Propulsion and Power (AJCPP2016), Takamatsu, Japan, 16-19 March 2016

国内学会発表 (33 件)

- 1) 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 野田賢, “噴霧乾燥で調製した AN/PN/Latex 粒子の防湿性”, 火薬学会 2015 年度年会, No.2, 日吉 2015.5
- 2) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “アンモニウムジニトラミド/アミン硝酸塩混合系の熱特性”, 火薬学会 2015 年度年会, No.3, 日吉 2015.5
- 3) 松本幸太郎, “高エネルギーポリマ GAP を主燃料とするガスハイブリッドロケットの研究”, 火薬学会 2015 年度年会, No.22 (奨励賞受賞講演), 日吉, 2015.5
- 4) 伊里友一朗, 羽生宏人, 越光男, 三宅淳巳, “アンモニウムジニトラミドの燃焼反応モデル”, 火薬学会 2015 年度年会, No.41, 日吉 2015.5
- 5) 伊里友一朗, 羽生宏人, 越光男, 三宅淳巳, “融解アンモニウムジニトラミドの初期熱分解”, 火薬学会 2015 年度年会, No.42, 日吉 2015.5
- 6) 田中公基, 加藤勝美, 永山清一郎, 東英子, 岡田実, 岩井啓一郎, 羽生宏人, “硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム混合粒子の分解および相転移挙動に及ぼす調製法の影響”, 火薬学会 2015 年度年会講演, No.45, 日吉 2015.5
- 7) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, “ADN 系イオン液

- 体の燃焼波構造に関する研究”，火薬学会 2015 年度年会，No.31，日吉 2015.5
- 8) 岩崎祥大，吉浜舜，中村太郎，羽生宏人，“固体推進薬連続捏和に関する研究”，火薬学会 2015 年度年会，No.28，日吉 2015.5
 - 9) 吉浜舜，伴遼介，岩崎祥大，羽生宏人，中村太郎，“固体推進剤製造のための蠕動運動型ポンプによる混合機能に関する検討”，ロボティクス・メカトロニクス講演会 2015，1P2-V04，京都，2015.5
 - 10) 吉浜舜，岩崎祥大，松本幸太郎，羽生宏人，中村太郎，“空気圧人工筋肉を用いた蠕動運動型ポンプによる固体推進剤の連続捏和プロセスに関する検討”，第 59 回宇宙科学技術連合講演会，鹿児島，2015.10
 - 11) 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，三宅淳巳，“高エネルギーイオン液体を用いた宇宙機推進剤の研究”，第 6 回イオン液体討論会，1O09，京都，2015.10
 - 12) 板倉正昂，塩田謙人，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の宇宙機用推進剤の実現に向けた要素技術研究”，第 6 回イオン液体討論会，1O10，京都，2015.10
 - 13) 勝身俊之，宮島佳輝，門脇敏，“硝酸ヒドロキシルアンモニウム系 1 液推進剤のレーザー一点火に関する実験的研究”，第 53 回燃焼シンポジウム，E125，つくば，2015.11
 - 14) 城戸大輝，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/アミン硝酸塩混合系の熱分解生成ガス分析”，火薬学会 2015 年度秋季研究発表会，No.1，別府，2015.12
 - 15) 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イオン液体推進剤の熱分解に及ぼす銅化合物の影響”，火薬学会 2015 年度秋季研究発表会，No.2，別府，2015.12
 - 16) 板倉正昂，伊里友一朗，羽生宏人，三宅淳巳，“Ab initio 計算及び分光法を用いた ADN 系イオン液体の分子構造解析”，火薬学会 2015 年度秋季研究発表会，No.3，別府，2015.12
 - 17) 塩田謙人，伊里友一朗，松永浩貴，三宅淳巳，“アンモニウムジニトラミド/アセトアミド混合系の熱分解機構解析”，火薬学会 2015 年度秋季研究発表会，No.4，別府，2015.12
 - 18) 伊里友一朗，越光男，三宅淳巳，“アンモニウムジニトラミドの分解反応速度解析”，火薬学会 2015 年度春季研究発表会，No.32，別府，2015.12
 - 19) 井出雄一郎，高橋拓也，岩井啓一郎，野副克彦，羽生宏人，徳留真一郎，“キャピラリーチューブ内における ADN 系イオン液体の消炎”，火薬学会 2015 年度春季研究発表会，No.13，別府，2015.12
 - 20) 岩崎祥大，細見直正，大竹加那，松本幸太郎，山口聡一郎，羽生宏人，“X 線 CT を用いた固体推進薬中の AP 粒子 / 微小ボイドの分散評価”，火薬学会 2015 年度春季研究発表会，No.14，別府，2015.12
 - 21) 松本幸太郎，岩崎祥大，羽生宏人，“TiO₂ を添加した AP コンポジット推進薬の燃焼速度”，火薬学会 2015 年度春季研究発表会，No.29，別府，2015.12
 - 22) 勝身俊之，宮島佳輝，門脇敏，“HAN 系一液推進剤の単一液滴を対象としたレーザー一点火実

- 験”, 火薬学会 2015 年度秋季研究発表会, No.53, 別府, 2015.12
- 23) 松永浩貴, 羽生宏人, 野田賢, 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高エネルギー化に関する研究”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 24) 板倉正昂, 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/アミド化合物及びアミン硝酸塩混合系の共融機構解析”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 25) 塩田謙人, 伊里友一朗, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “アセトアミドによるアンモニウムジニトラミド系イオン液体の融点降下剤の代替”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 26) 早田葵, 塩田謙人, 伊里友一朗, 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熱分解速度解析”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 27) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, “ADN 系イオン液体を用いた推進剤供給系の実現性検討”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 28) 松本幸太郎, 岩崎祥大, 羽生宏人, “AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度に及ぼす Mg-Al 混合比の影響”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 29) 岩崎祥大, 吉浜舜, 大竹可那, 細見直正, 上垣那津世, 松本幸太郎, 山田泰之, 山口聡一郎, 中村太郎, 寺嶋隆史, 小島明寛, 羽生宏人, “固体推進薬連続捏和システムに関する各要素研究概況”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 30) 吉浜舜, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 山田泰之, 羽生宏人, 中村太郎, “加温機能を備えた蠕動運動型ポンプによる固体推進薬捏和”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 31) 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 系コンポジット推進薬における X 線 CT の輝度ヒストグラム分析”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 32) 上垣那津世, 大竹可那, 細見直正, 岩崎祥大, 松本幸太郎, 羽生宏人, 山口聡一郎, “AP 系コンポジット推進薬における粒子配列解析の検討”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1
 - 33) 外岡学志, 馬場俊介, 増田紘士, 佐野圭, 岩崎祥大, 田中康平, 高橋葵, 柴田拓馬, 出口雅也, 井辻宏章, 小山舜平, 仲内悠祐, 盛本真史, 山村一誠, 黒谷明美, 花輪香代子, “第 14 回君が作る宇宙ミッション”, 平成 27 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原, 2016.1

