

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。

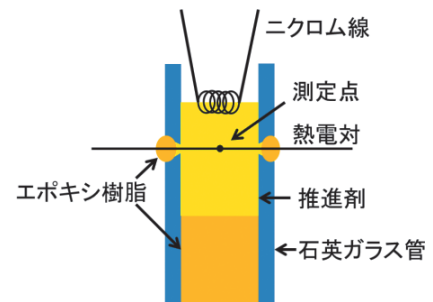


Fig.1 推進剤と熱電対付きガラス管

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。

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

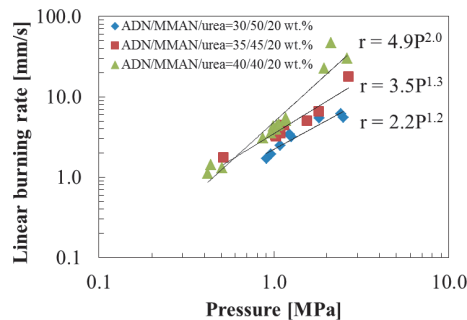


Fig.2 ADN 系高エネルギーイオン液体推進剤の各配合における線燃焼速度の圧力依存性

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。

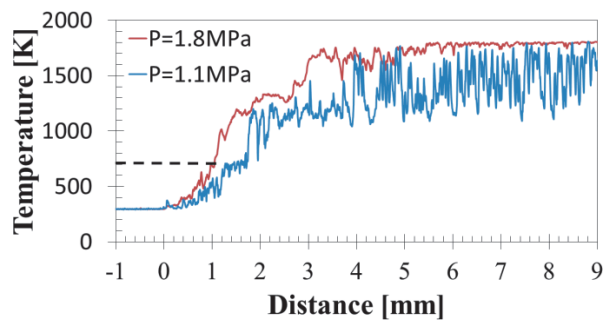


Fig.3 ADN/MMAN/urea=30/50/20 wt.%における温度分布

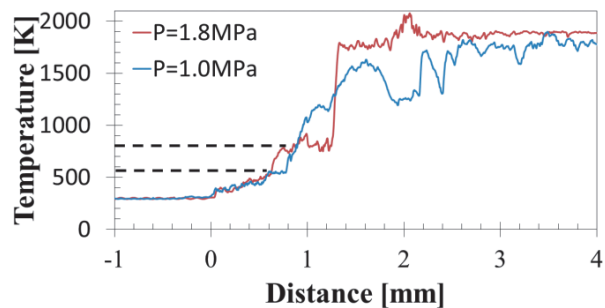


Fig.4 ADN/MMAN/urea=35/45/20 wt.%における温度分布

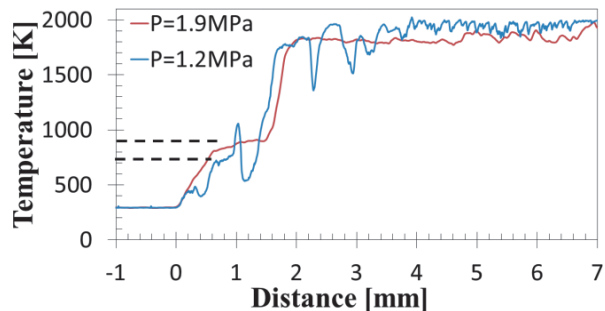


Fig.5 ADN/MMAN/urea=40/40/20 wt.%における温度分布

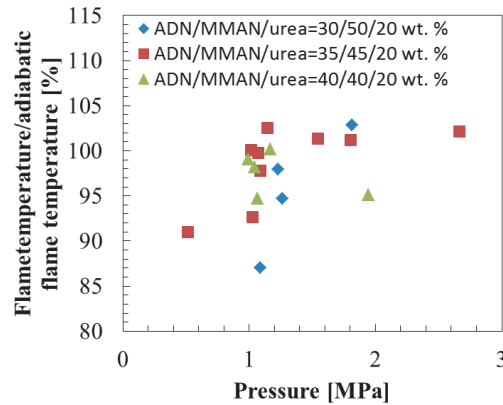


Fig.6 断熱火炎温度に対する火炎温度の圧力依存性

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2000 fps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。

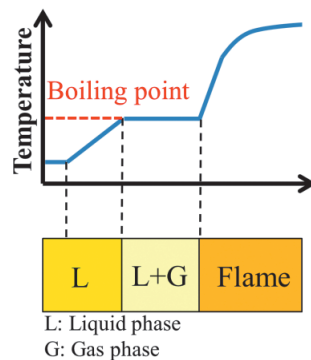


Fig.7 ADN系高エネルギーイオン液体推進剤の燃焼波構造

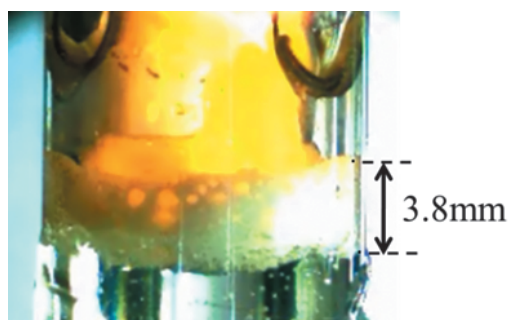


Fig.8 ハイスピードカメラによる燃焼時の画像

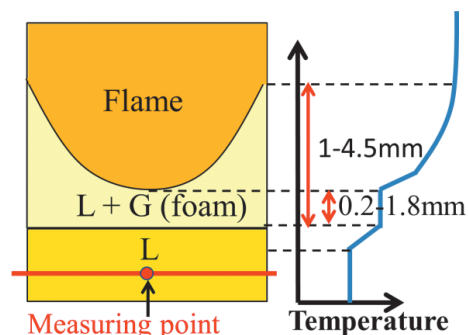


Fig.9 温度分布の平坦な温度領域と気泡層の厚さの比較

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。

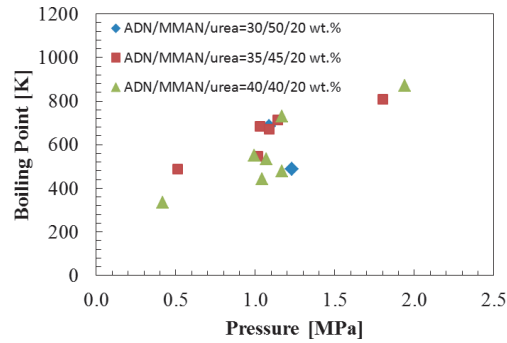


Fig.10 ADN系高エネルギーイオン液体推進剤における沸点の圧力依存性

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.