

ADN系イオン液体の電圧印加型燃焼器を用いた燃焼試験

大森 稜介^{*1}, 伊東山 登^{*2}, 塩田 謙人^{*3}, 伊里 友一朗^{*4}, 三宅 淳巳^{*4}

Combustion test of ADN based ionic liquids using electrolytic combustor

OMORI Ryosuke^{*1}, ITOUYAMA Noboru^{*2}, SHIOTA Kento^{*3}, IZATO Yu-ichiro^{*4} and MIYAKE Atsumi^{*4}

ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic liquids (EILs) has been expected as a next HEMs. Since ADN-based EILs are thermally stable, it is difficult to control ignition phenomena using thermal ignition methods. Our research group focused on an ignition method of the EILs by applying a voltage. Previous Studies have theoretically reported the possibility of ignition of ADN-based EILs and experimentally demonstrated the ignition. In order to demonstrate the feasibility of the thruster, it is essential to design a voltage-applied combustor concept and to confirm the generation of thrust. In this report, a conceptual design of a voltage-applied combustor based on the voltage-applied ignition mechanism and combustion tests of EILs using this combustor were conducted. The phenomena that occurred in the voltage-applied combustor were discussed based on the existing voltage-applied ignition mechanism, and the changes over time of the current values obtained from the current measurements conducted simultaneously with the combustion test were also discussed. Furthermore, the feasibility of the thruster concept was discussed based on the thrust measurement results.

Keywords: High energetic materials, Ammonium dinitramide, Electrolysis, Ignition

1. はじめに

アンモニウムジニトラミド (ADN) を基剤としたエネルギーイオン液体 (EILs) は、取扱いが高く次世代エネルギー物質として期待されている^{1,2)}。しかし、ADN系EILsは、従来の熱的な着火手法では着火制御が困難であるという課題がある。本研究グループでは、任意のタイミングで着火させることを期待して電圧印加により推進剤を分解・着火させる手法 (電圧印加着火手法) を提案し、電圧印加着火スラスタの開発に向けた基礎研究を実施してきた。先行研究では、計算的検討から ADN系EILsが着火する可能性を示し³⁾、実験的に着火する組成の存在を明らかにしてきた^{4,5)}。さらに、第1図に示すように、スラスタ燃焼器試験により、EILsの中でも有望な組成である ADN とヒドロキシルエチルヒドラジニウム硝酸塩 (HEHN) の混合系である ADN/HEHN の着火・燃焼の確認に至った。当該スラスタの実現可能性を示すためには電圧印加型燃焼器の概念設計及び推力発生の確認が必要不可欠である。本発表では、電圧印加着火メカニズムに基づく電圧印加型燃焼器の概念設計及び当該燃焼器を用いた EILs の燃焼試験を実施した。電圧印加型燃焼器にて生じた現象を、燃焼試験と同時にいった電流測定にて取得した電流値の経時変化を既往の電圧印加着火メカニズムに基づいて考察した。さらに、推力測定結果を基にスラスタ概念の成立性について議論した。



第1図 燃焼器での着火の様子

* 2023年11月30日受付 (Received November 30, 2023)

^{*1} 横浜国立大学 大学院 環境情報学院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 名古屋大学 未来材料・システム研究所
(Institute of Materials and Systems, Nagoya University)

^{*3} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*4} 横浜国立大学 大学院 環境情報研究院
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

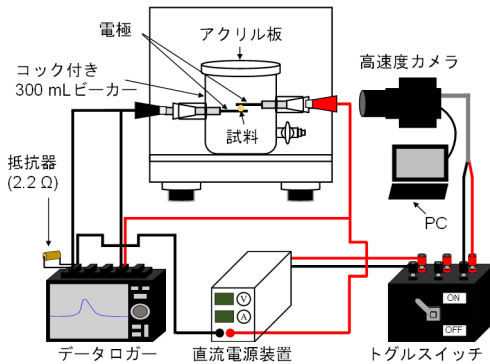
2. 実験方法

2.1 ADN系EILsの着火メカニズム解明に向けた電圧印加時における電流・温度・可視同時測定

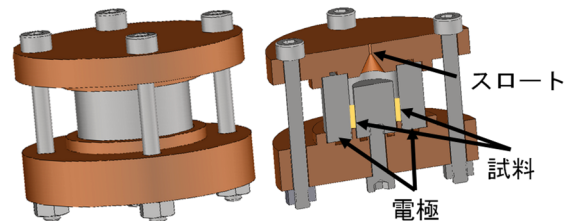
EILs 組成には、ADN と HEHN の等モル混合系 (ADN/HEHN) を用いた。ADN は細谷火工製のものを用い、HEHN は、Sigma Aldrich 製の 2-Hydroxyethylhydrazine (98 wt%) と富士フィルム和光純薬製の硝酸 (60 wt%) を等モル比で合成した。電圧印加試験の概略図を第 2 図に示す。電極は耐腐食性に優れる白金線 (ϕ 0.5 mm) を選定し、コック付き 300 mL ガラス製ビーカーの中央部に、2本の電極が平行になるよう上下に設置した。両電極に接触するよう、2本の電極の間に $3\ \mu\text{L}$ の試料を設置した。電極間距離は約 1.5 mm に設定した。直流電源装置は松定プレジジョン製の POPF120-2.5 を使用した。電圧印加した際の試料の様子を Photron 製の高速カメラ FASTCAM Mini AX 100 を用い、撮影速度は 3000 fps、解像度は 1024×1024 とした。電流値は電圧印加装置と直列に接続した抵抗 ($2.2\ \Omega$) にかかる電圧をデータロガーにて取得 (サンプリング間隔 1 ms) し、オームの法則から算出した。温度測定は OMEGA 製の K 型熱電対の CHAL-002 (線径 0.05 mm) を使用し、試料の中心部に設置して測定した。なお、高速カメラにより撮影した映像と出力される電流・温度データの同期をとるため、電圧印加とデータサンプリング及びカメラ撮影はトグルスイッチを用いてトリガー信号を与えることで測定を開始した。また、安全性の確保のため電圧印加試験容器を空気雰囲気下のデンケータ内に設置して実験を行った。

2.2 電圧印加型燃焼器の設計及び電流・電圧・推力同時測定

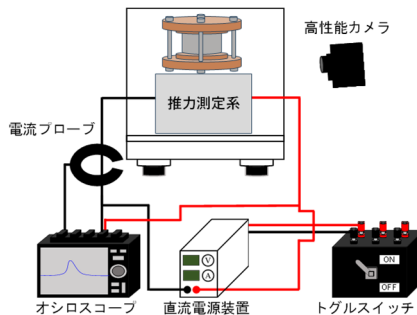
EILs 組成は 2.1 と同様のものを用いた。2.1 の結果から、電圧印加着火メカニズムから、試料と電極の接触が広くかつ安定し、抵抗値が低下しやすい燃焼器設計が反応の進行を支援することが明らかになった。また、既往の取り組みにおいて電極と試料の接触面積を安定して大きく確保することで試料抵抗が低下し、電流値が上昇し、迅速に着火することが明らかになっている⁹⁾。以上より、第 3 図に示すように外筒電極と内筒電極が同心円状の 1 mm の隙間が出来るように設置した電圧印加型燃焼器を設計した。第 4 図に電圧印加型燃焼器を用いた燃焼試験系を示す。電圧印加型燃焼器の電極間に ADN/HEHN をマイクロピペットを用いて $100\ \mu\text{L}$ 採り、挿入した。スロートの直径は 2.5 mm とした。電源装置は直流電源装置を使用し、電圧を 30 V とした。電流は電流プローブ (GWINSTEK GCP-100) を用いて測定し、電流・電圧・推力データはオシロスコープにて記録した。燃焼試験の様子を高性能カメラにて撮影した。第 5 図に推力測定系を示す。3D プリンタにて作成した土台の四隅をばね (ばね定数:0.5 N) で支え、燃焼器から発生した推力によって縮んだばねの長さをレーザー変位計 (Omron, ZX2) を用いて取得した。校正の結果をもとに取得した変位を推力に換算した。



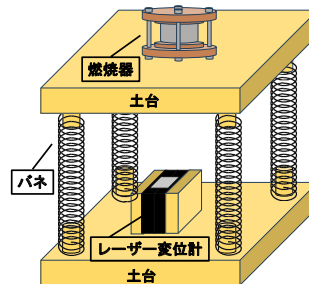
第 2 図 電流・温度・可視同時測定の概要図



第 3 図 電圧印加型燃焼器の概要 (左: 全体, 右: 断面図)



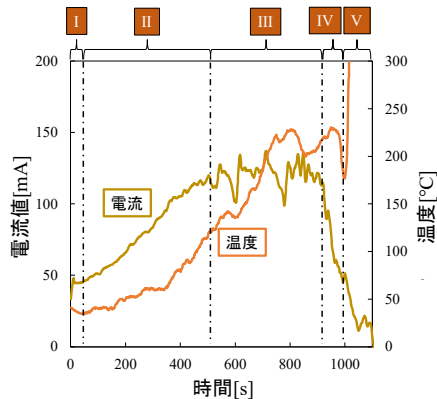
第 4 図 電圧印加型燃焼器を用いた電流・電圧・推力同時測定系の概要図



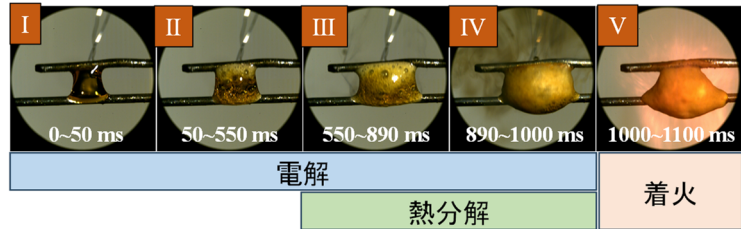
第 5 図 推力測定系

3. 結果・考察

3.1 ADN系EILsの着火メカニズム解明に向けた電圧印加時における電流・温度・可視同時測定



第6図 電圧印加による温度・電流測定結果



第7図 電圧印加によるADN/HEHNの着火過程

第6図にADN/HEHNの電圧印加による温度・電流測定結果を示す。測定した電流・温度データより、電圧印加によるADN/HEHNの分解・着火現象を5つのステージに分割した。第7図に電圧印加によるADN/HEHNの着火過程を示す。Stage Iでは電解反応による気泡の生成が生じ、Stage IIではジュール熱及び電解生成物同士の反応熱による温度上昇、温度上昇に伴うイオン液体の電気伝導度の上昇による電流値の上昇、気泡生成頻度の上昇が確認された。Stage IIIでは試料温度がADN/HEHNの熱分解開始温度である170℃を上回り熱分解反応が開始し、急激な温度上昇及び激しい気泡の生成・破裂が生じた。Stage IVにて急激なガス化が生じ、Stage Vでは気相の可燃性混合気に着火し、試料の全てが燃焼した。以上より、本現象は電解・熱分解が複雑に相互作用しながら進展すること、電流・温度は反応進展を支配するパラメータであることが明らかになった。

3.2 電圧印加型燃焼器の設計及び電流・電圧・推力同時測定

第8図に電圧印加型燃焼器におけるADN/HEHNの燃焼の様子を示す。電圧印加から約0.485s後にスロートから白煙が吹き出し始め、1.590s後に着火し、同時に火炎が噴出した。火炎は300msの間噴出し続け、1.891s後に消炎した。

第9図に電圧印加開始を0sとしたときの電流・電圧の経時変化を示す。図中に示されている火炎のマークの範囲にて火炎を確認した。電流値は電圧印加直後から0.144sかけて最小値である0.572Aまで減少した。その約0.5s後に2.5Aまで上昇し、1.753sまで電流値はほぼ一定値で継続した。一方、電圧値は電流値が2.5A付近で安定し始めた直後から減少し始めた。これは使用した電源装置の定格電流値である2.5Aの超過を防ぐために電源装置が定電圧モードから定電流モードに切り替わったことが原因である。1.754sで電流値は約2.5Aから約1.8Aまで急激に減少し、1.891sで消炎した。消炎した後も電流値は減少、増加を繰り返した。先に提案した電圧印加着火メカニズムから考えると電圧印加直後に電流値が減少すること、消炎した後も電流値が増減している点が異なる。着火メカニズムは液滴との接触面積の変動が小さい液滴試験に基づいており、燃焼器は電極と試料の接触面積が大きい。そこで、試料と電極の接触に大きく影響を受ける抵抗値の経時変化から考察する。

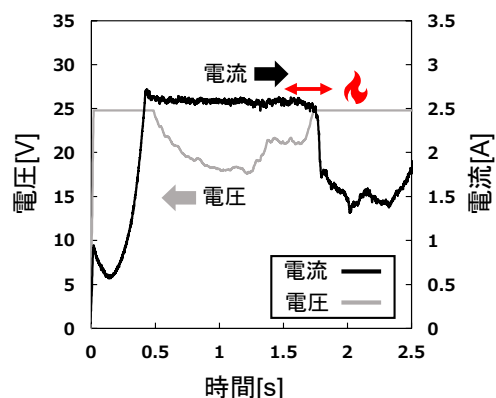
第10図に電圧・抵抗の経時変化を示す。図中に示されている火炎のマークの範囲にて火炎を確認した。電圧印加直後、抵抗値が約0.1s間に15Ωから30Ωまで急激に上昇している。これは、電解反応により生成した気泡が電極表面を覆い、試料と電極の接触面積が減少した事が原因と考えられる。接触面積が大きく初期抵抗が小さい分、抵抗上昇の傾向が大きく発現したと考えられる。つまり、着火メカニズムに対して電極と試料の接触面積の影響は大きいと言える。また、消炎した1.891s以降の抵抗値を見ると、抵抗値は上昇しているが最大抵抗値の1/3である10Ω付近を上下していることが分かる。これは電極間に導体が存在していることを示しており、試験後の燃焼器内に褐色の液体残渣が確認されたことから導体はこの液体残渣であると考えられる。仮に完全燃焼した場合、残渣は残らずに提案したメカニズムに沿うと考えられる。

第11図に推力の経時変化を示す。図中に示されている火炎のマークの範囲にて火炎を確認した。これは、得られた変位データを校正結果から推力に変換し、ノイズ除去のために移動平均をとったものである。ここで、「推力の発生」を「推力値の最大値である15mNの20%である3mNに達すること」と定義する。推力の発生によりばねが振動するため、推力が上下している。着火を確認した1.590sから0.010s後の1.600sに推力が発生した。つまり、本燃焼器は推力を発生させることが可能であることが示された。

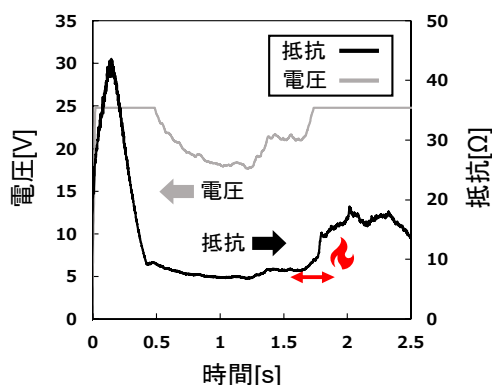
以上より、2.1にて推定した着火メカニズムに基づいて反応が進行して着火に至り、さらに火炎の形成と同時に推力が発生したことから、当該燃焼器の概念成立性が示された。今後は燃焼効率の算出に必要な燃焼室圧力の測定を実施予定である。



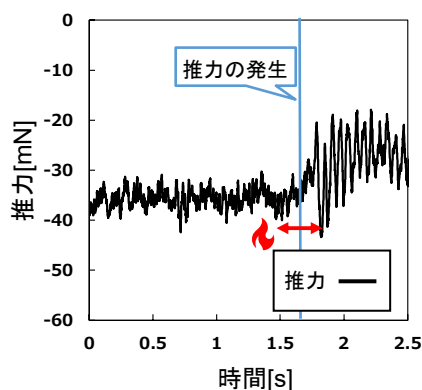
第8図 燃焼試験における着火の様子



第9図 燃焼試験における電流・電圧の経時変化



第10図 燃焼試験における抵抗・電圧の経時変化



第11図 燃焼試験における推力の経時変化

4. まとめ

本発表では、ADN/HEHNの電圧印加着火メカニズムに基づいた電圧印加型燃焼器の設計及び燃焼試験を実施した。ADN/HEHNの電圧印加着火メカニズムや既往の検討をもとに二重円筒形状の電圧印加型燃焼器を設計した。燃焼試験の結果、提案していた電圧印加着火メカニズムでは言及されていなかった、電圧印加直後の抵抗値の急上昇という現象が燃焼器特有の電極表面積の広さに由来して発現した。また、電圧印加型燃焼器にて推力の発生を確認し、当該燃焼器の概念成立性が示された。今後は、真空条件下での本試験の実施による環境圧の影響評価、燃焼圧の測定による燃焼効率の評価及び送液系の設計・構築による定常燃焼試験を実施予定である。

参考文献

- 1) Shiota, K., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A.: Effect of amide compounds and nitrate salts on the melting point depression of ammonium dinitramide, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **79** (2018), pp.137-141.
- 2) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M., and Miyake, A.: Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Aerosp. Tech. Japan*, **16** (2018), pp.88-92.
- 3) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K., Miyake, A.: The Electrolysis of Ammonium Dinitramide in Dimethyl Sulfoxide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **45** (2020), pp.1614-1620.
- 4) 井口喜一郎, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳: イオン液体系推進剤の電解着火に及ぼす可燃剤構造の影響, 火薬学会春季研究発表会, No.9 (2020).
- 5) Iguchi, K., Shiota, K., Izato, Y., and Miyake, A.: The Novel Ignition Method via Electrolysis for Ammonium Dinitramide based Energetic Ionic Liquid, *Proc. 33th Int'l Symp. Space Technology and Science (ISTS)*, 2022-A-05 (2022).
- 6) 大森稜介, 久保田悠斗, 井口喜一郎, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳: エネルギーイオン液体を用いた電圧印加式燃焼器の分解・着火特性評価, 火薬学会春季研究発表会, No.47 (2022).