

# アンモニウムジニトラミド/アセトアミド/モノメチルアミン 硝酸塩混合系の燃焼速度および燃焼温度の圧力依存性

古野 岳<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2,3</sup>, 伊里 友一郎<sup>\*3,4</sup>, 松永 浩貴<sup>\*5</sup>,  
加藤 貴史<sup>\*2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*3,4</sup>

## Pressure dependence of burning rate and temperature of ammonium dinitramide, acetamide, and monomethylamine nitrate mixtures

FURUNO Gaku<sup>\*1</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*2,3</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*3,4</sup>, MATSUNAGA Hiroki<sup>\*5</sup>, KATO Takafumi<sup>\*2</sup>  
and MIYAKE Atsumi<sup>\*3,4</sup>

### ABSTRACT

This study analyses the effect of ambient pressure on the combustion properties of mixtures of ammonium dinitramide (ADN), monomethylamine nitrate (MMAN) and acetamide (AA) (AMA). This study focused on combustion behavior, burning rate, and combustion temperature as the combustion properties. The mass ratios of AMA samples were ADN/MMAN/AA = 40/40/20 (AMA442), 50/25/25 (AMA422), 60/10/30 (AMA613) and 67/0/33 (AMA201). The combustion behavior was observed by high-speed camera imaging and temperature measurement. The burning rate was calculated from the images. The burning rate of AMA increased with increasing pressure and the dependence of the burning rate on ambient pressure was lower for AMA containing MMAN than for AMA201. The combustion temperature did not show a simple increase with increasing pressure. It was also found that the behavior of the combustion temperature was different for each AMA at pressures above 3 MPa.

**Keywords:** Ammonium Dinitramide, Monomethylamine Nitrate, Acetamide, Burning Speed, Pressure Dependence

### 1. はじめに

我々は、アンモニウムジニトラミド (ADN) を主剤とした共融型の高エネルギーイオン液体系推進剤 (EILPs) の研究開発を行ってきた<sup>1-3)</sup>。現行候補組成は、ADN にモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)、尿素 (Urea) を混合し融点を低下した三成分系 (EILPs) である。新規組成の探索の結果、尿素有二つのアミノ基の一つがメチル基に変わったアセトアミド (AA) が ADN との反応性や融点降下の観点から優れていることが分かってきた<sup>4-5)</sup>。先行研究において、ADN、MMAN、AA 混合系 (AMA) の燃焼特性として、液相にて優先的に進行する ADN と AA の反応とともに、MMAN 由来の反応が燃焼継続に重要であることが分かった<sup>6)</sup>。本検討では、さらなる AMA の燃焼特性の取得を目的として、組成を変更した AMA に対して雰囲気圧力を 3, 4, 5 MPa (絶対圧) とした AMA のストランド燃焼試験を行い、ハイスピードカメラでの撮影および温度測定から先行研究<sup>6)</sup>の結果とあわせて燃焼挙動を解析した。

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

<sup>\*1</sup> 福岡大学大学院工学研究科化学システム工学専攻  
(Graduate School of Engineering, Fukuoka University)

<sup>\*2</sup> 福岡大学工学部化学システム工学科  
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

<sup>\*3</sup> 横浜国立大学総合学術高等研究院  
(Institute for Multidisciplinary Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*4</sup> 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)

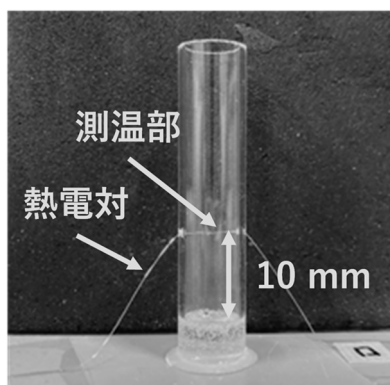
<sup>\*5</sup> 防衛大学校 応用科学群 応用化学科  
(Department of Applied Chemistry, National Defense Academy)

## 2. 実験方法

ADNとMMANは細谷火工製を用いた。AAはシグマアルドリッチの純度99%の試薬を使用した。試料は混合試料中のADNとAAの重量比を2:1に固定し、MMANの重量比を変更したADN/MMAN/AA=40/40/20(AMA442)、50/25/25(AMA422)、60/10/30(AMA613)および67/0/33(AMA201)を用いた。

ストランド燃焼試験は、底面をエポキシ樹脂で蓋をした石英ガラス管（内径9 mm、外径11 mm、高さ50 mm）に推進剤を約1.5 mL充填した。推進剤の液面に浸かる程度に配置したコイル状のニクロム線（φ0.32 mm）を加熱することで試料を着火した。熱電対は線径0.1 mmのR型熱電対を両側に穴を開けた石英管に通し、推進剤底部から10 mmの箇所を設置した。第1図に石英管容器および熱電対接続の様子を示す。熱電対はデータロガー（GRAPHTEC GL980）に接続し、500 μs間隔で記録した。試験圧力に関しては、燃焼器に供給される窒素ガスの流れを燃焼器上流のオリフィスで絞ることで燃焼器内の圧力を変更した。燃焼器内部の圧力が示すデジタル表示機の値が設定圧力になるように、窒素ガスポンペに接続されている圧力調整用バルブを開いた。設定圧力は3, 4, 5 MPa（絶対圧）とした。ハイスピードカメラ（NOBBYTECH PHANTOM MiroC110）の記録から燃焼挙動を取得した。ハイスピードカメラのフレームレートは、500または1000 fpsとした。動画解析から液面後退速度を燃焼速度 $r$ （ $\text{mm s}^{-1}$ ）として求め、Vicilleの式（1）（ $\alpha$ は比例定数、 $P$ は雰囲気圧力（絶対圧）（MPa））を用いて各混合比の圧力指数 $n$ を算出した。1, 2 MPaの燃焼速度および燃焼温度は先行研究<sup>6</sup>の値を用いた。AMA613, 201は1 MPaでは燃焼継続しないため、AMA613, 201では2 MPaの結果のみを使用した。

$$r = \alpha P^n \cdots (1)$$



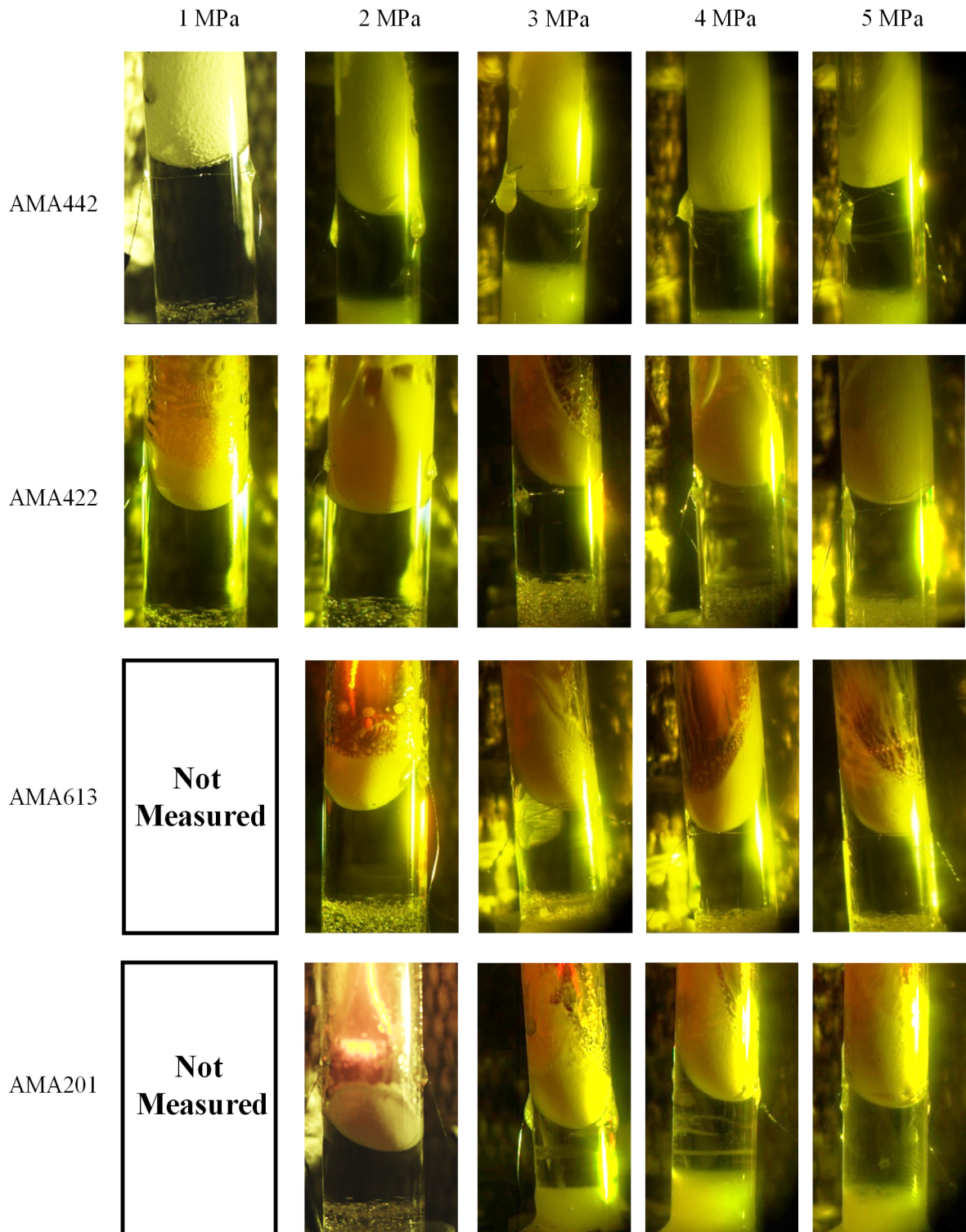
第1図 石英管容器および熱電対の接続外観

## 3. 結果および考察

第2図には、それぞれの圧力での各混合系における石英管内の同程度の位置を通過時の燃焼の様子を示す。すべての燃焼においてバブル層を形成しながら燃焼が進行した。3 MPaでは、AMA442を除いてバブル層の厚みが小さくなっている。AMA613はどの圧力でもバブル層の厚みが小さく、液面がうねりながら反応が進行した。MMANの混合比が一番多いAMA442は燃焼進行時のバブル層の石英管壁面へのせり上がりが安定しており、1-5 MPaまで同じような挙動をしている。バブル層の厚みや形成の仕方にはMMAN由来の反応に関与していると考えられる。この画像からでは気泡の大きさにあまり違いは見られず、唯一AMA442の1 MPaのみ所々に大きな気泡が確認された。

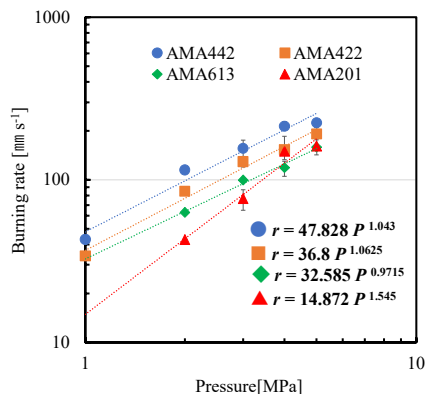
第3図に各混合比の燃焼速度の平均値と圧力の関係および各混合比の圧力指数を示す。どの混合比のAMAにおいても圧力を上げると燃焼速度は増加する傾向となった。圧力指数では、MMANが入っていないAMA201の混合系は他と比較して高く、MMANを入れることで圧力指数が低減することが分かった。また、圧力を上げたことにより、AAやMMANが熱解離した際に生成するモノメチルアミンの蒸発が抑制され吸熱反応の寄与の低下や、これらの物質が液相中で反応することで生じる発熱によって燃焼速度が増加したことが考えられる。AMA442とAMA201では、4 MPa付近でその効果が限定的になっていることが示唆された。

第4図に各混合比のAMAの3 MPa時の燃焼における温度履歴を示す。 $t=0$  sはニクロム線による加熱を開始した時刻である。どの混合比のAMAも同じような挙動を示したが、AMA442以外の組成では400 °C付近にて温度曲線の傾きに変化が見られた。これは熱電対の测温部付近を気液相であるバブル層から気相反応へと変わる部分で傾きに変化がみられたと考えられる。MMANの量が少ないほど傾きの変化が顕著に確認され、AMA442では燃焼速度が速いため他と比較すると変化が見えづらくなっていると考えられる。

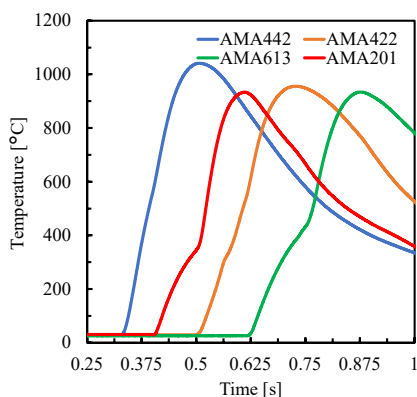


第2図 各圧力での AMA 系の燃焼の様子

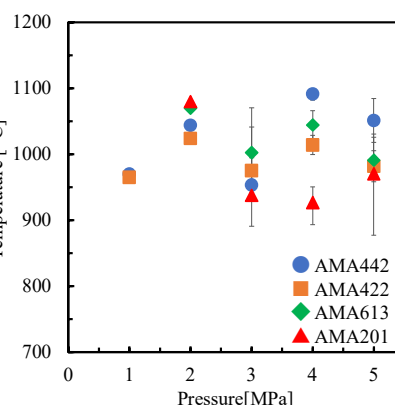
第5図には、燃焼温度の実測値を示す。先行研究<sup>9)</sup>を基に、第5図に示した燃焼における温度プロファイルで最高値に達した温度を燃焼温度とした。燃焼温度では燃焼速度のように単純な圧力依存性は示さなかった。AMA201では2 MPaを最大とし、3-5 MPaでは燃焼温度が低下し、大きな違いは見られなかった。この要因の一つとして、3 MPa以上ではAAの蒸発が抑制され液相反応で消費されることで温度上昇に寄与する気相反応へのAAの関与が低下することが挙げられる。それ以外の組成でも3 MPaで燃焼温度が低下する傾向が確認されたが、AMA442では4、5 MPaでその他より高い



第 3 図 各混合比の燃焼速度の平均値と圧力の関係および各混合比の圧力指数



第 4 図 各混合比の温度履歴



第 5 図 燃焼温度の実測値

温度を示した。この要因として、MMAN の量が多いため、気相反応において MMAN から熱解離から生成される硝酸由来などの酸化剤成分 ( $\text{OH}\cdot$  や  $\text{NO}_2\cdot$ ) と、MMAN の熱解離から生じるモノメチルアミンを含む可燃剤成分との反応が温度上昇に寄与していることが予想される。以上より、燃焼温度では 3 MPa 付近まで AA 由来の蒸発現象や液相反応の影響を大きく受けるが、それ以上の圧力では MMAN の混合比の違いによる MMAN 由来の気相反応も最高到達温度へ影響する要因の一つとして考えられる。

#### 4. 結 論

本検討では、AMA の燃焼特性の理解を深めるため、組成を変更した AMA に対して雰囲気圧力を 3, 4, 5 MPa (絶対圧) とした AMA の燃焼試験を行い、ハイスピードカメラでの撮影、温度測定および先行研究の結果とあわせて燃焼挙動を解析した。燃焼挙動や温度履歴は MMAN 由来の反応の関与からバブル層の形成や温度曲線に違いが見られた。圧力を上げて燃焼を行うと、燃焼速度は増加し、燃焼温度は 2 MPa までは増加傾向にあったが 3 MPa では低下し、それ以降は AMA の組成比で異なる傾向を示した。AMA442 では、4, 5 MPa でその他より高い温度となった。雰囲気圧力が高くなるにつれ、AA や MMAN の熱解離から生じるモノメチルアミンの蒸発が抑制され、それらが液相で発熱反応に使用されることによって燃焼速度が増加したと考えられる。また、液相反応でこれらの燃料成分が消費されることによって、温度上昇に寄与する反応が抑制された可能性が挙げられ、雰囲気圧力が増加した燃焼温度には MMAN の混合比が影響していると考えられた。MMAN を加えることで燃焼速度に対する圧力指数が ADN/AA に比べて低下することや 3 MPa 付近を境に燃焼温度に与える AA と MMAN の影響の違いについては今後詳細な検討が必要である。

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 20H00287 および福岡大学 SK2201、K22005、GR2307 の助成を受けたものです。

#### 参 考 文 献

- 1) Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Preparation and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Dinitramide-based Energetic Ionic Liquid Propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **78** (2017) , pp.65-70.
- 2) Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Study on Ionic Liquid Propellants Using High Energetic Materials, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10.
- 3) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M. and Miyake, A. : Thermal Behavior of Ammonium Dinitramide and Amine Nitrate Mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135** (2019), pp.2677-85.
- 4) Shiota, K., Itakura, M., Izato, Y., Matsunaga, H., Habu, H. and Miyake, A. : Effects of Amide Compounds and Nitrate Salts on the Melting Point Depression of Ammonium Dinitramide. *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **79** (2018), pp.131-136.
- 5) Shiota, K., Izato, Y., Habu, H. and Miyake, A. : Reactivity Analysis of Ammonium Dinitramide Binary Mixtures based on ab initio Calculation and Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **138** (2019), pp.2615-2622.
- 6) Shiota, K., Nishimura, M., Ueda, N., Izato, Y., Kato, T. and Miyake, A. : Combustion reaction analysis of ammonium dinitramide, monomethylamine nitrate and acetamide mixtures based on temperature measurements, JAXA-RR-22-006.(2022), pp.15-18.
- 7) Itouyama, N., Izato, Y, H., Miyake, A. and Habu, H. : Construction of detailed chemical reaction model for ADN-EILPs in gas-phase. JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-18-006, (2018), pp.33-39.