

ADN/AN 系推進薬中における Mg-Al 粒子の着火特性

松本幸太郎^{*1}, 笹木隆史^{*1}, 加藤吉揮^{*1}, 生出翔^{*1}, 高橋賢一^{*1}, 桑原卓雄^{*1},
于秀超^{*2}, 芝本秀文^{*2}, 羽生宏人^{*3}

Ignition Characteristics of Mg-Al Particles in ADN/AN based Propellants

Koutarou Matsumoto^{*1}, Takafumi Sasaki^{*1}, Yoshiki Katou^{*1}, Syou Oide^{*1}, Kenichi Takahashi^{*1},
Takuo Kuwahara^{*1}, Xiuchao Yu^{*2}, Hidefumi Shibamoto^{*2}, Hiroto Habu^{*3}

ABSTRACT

Solid rockets are required ‘environmentally friendly’, ‘high performance’, and ‘low cost’ at the present day. Ammonium dinitramide (ADN) is a new oxidizer for the solid propellants. Ammonium dinitramide is the environmentally friendly oxidizer because ADN has no halogen. Ammonium dinitramide based propellants have higher performance than ammonium perchlorate (AP) based propellants. However, ADN is more expensive than AP. Therefore, we suggested ADN/ammonium nitrate (AN) based propellants. Ammonium nitrate is the very inexpensive oxidizer which has no halogen. The solid propellants are added the metal particles in order to achieve the high performance. However, ignition and combustion characteristics of the metal particles contained ADN/AN based propellants are not investigated. In this research, we investigated reaction and ignition characteristics of magnalium (Mg-Al) particles in ADN / AN. As a result, it is considered that Mg-Al particles reacted with the decomposition products of ADN/AN. Ignition delay time of Mg-Al particles increased with increasing the concentration of AN. Ignition delay time of Mg-Al particles increased at the concentration of AN between 20 mass% and 60 mass%.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide, Ammonium nitrate, Ignition, Magnalium

*1 日本大学理工学部 航空宇宙工学科

(Department of Aerospace Engineering, College of Science and Technology, Nihon University)

*2 細谷火工株式会社

(Hosoya Pyro-Engineering CO., LTD.)

*3 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙輸送工学研究系

(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science,
Japan Aerospace Exploration Agency)

概要

本研究では、ADN/AN 系推進薬に混合された金属粒子の着火特性を得るために、ADN/AN/Metal 混合試料を用いて熱分析実験及び着火実験を行った。熱分析実験より、Mg-Al 粒子は ADN/AN 分解生成物と反応し、Al 粒子は ADN/AN 分解生成物とは反応していないと考えられる。着火実験より、AN 混合量が大きくなると、ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間が長くなることがわかった。また、Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化することがわかった。

1. はじめに

現行の固体推進薬は酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP: NH_4ClO_4)を用いている。AP を用いた AP 系推進薬は燃焼生成物中に多量の塩化水素(HCl)を含む。この HCl は酸性雨の要因の一つである。これまで、固体推進薬中に金属粒子等の添加物を混合させる対策等が行われてきたが、HCl の低減は十分ではない。

将来の固体推進薬には、低環境負荷及び低コスト化が望まれている。近年、AP に替わる新しい酸化剤の一つとして、アンモニウムジニトラミド(ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)が注目されている¹⁾⁻¹⁰⁾。ADN は分子中に塩素原子を含まないため、HCl を発生することがない。よって、ADN は AP と比較して、低環境負荷な酸化剤である。また、ADN 系推進薬は AP 系推進薬と同等以上の推進性能を有している。Figure 1 に NASA-CEA¹¹⁾より求めた真空比推力を示す。

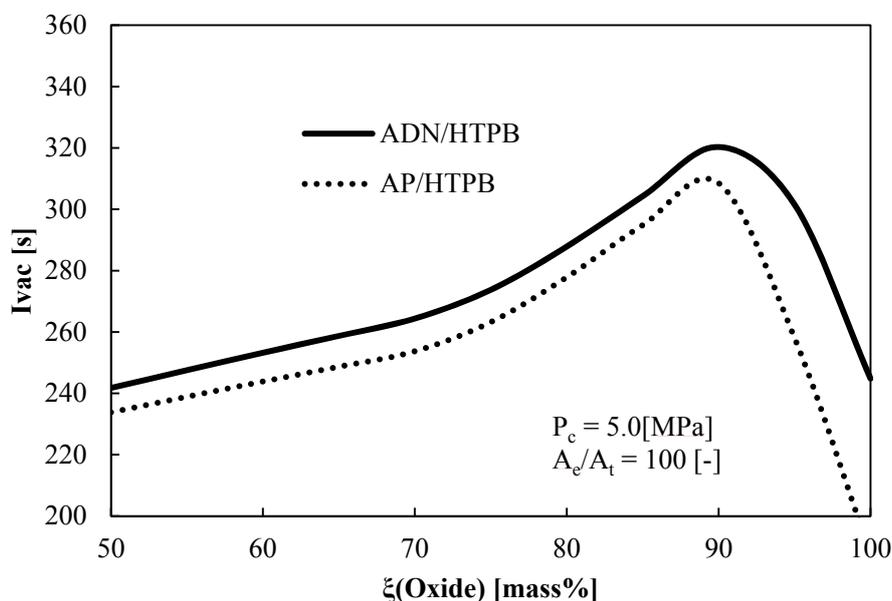


Fig.1 Vacuum specific impulse of the solid propellants

ADN 系推進薬のコストを抑える方法として、ADN の一部を硝酸アンモニウム(AN: NH_4NO_3)に置き換える方法が挙げられる。AN は ADN と同様に分子中に塩素原子を含まな

いたため低環境負荷な酸化剤である¹²⁾。また、AN の価格は AP の 10 分の 1 程度である。したがって、AN を用いることで固体推進薬の原材料コスト低減が可能である。以上より、ADN の一部を AN に置き換えた ADN/AN 系推進薬に着目した¹³⁾。

固体ロケットは、推進薬中にアルミニウム(Al)等の金属粒子を混合することで推進性能を向上させている¹⁴⁾。しかし、金属粒子を混合した ADN/AN 系推進薬の燃焼特性に関する研究報告は少ない。また、金属粒子を混合した ADN/AN 系推進薬の着火特性に関する研究報告はほとんどない。そこで、我々は ADN/AN 系推進薬中での金属粒子の着火特性に着目した。

本研究では、ADN/AN 混合比と金属粒子の着火特性の関係を求めるために、ADN/AN/Metal 混合試料を製作した。ADN/AN と金属粒子の反応について調べるために、ADN/AN/Metal 混合試料を用いて TG-DTA 熱分析実験を行った。さらに ADN/AN 分解ガス中での金属粒子の着火遅れ時間を求めるために、ADN/AN/Metal 混合試料を液滴状態で電気炉内に落下させる着火実験を行った。

2. TG-DTA 熱分析実験

2.1 実験方法及び実験条件

ADN/AN 系推進薬の燃焼表面は ADN/AN が融解し、液相であると考えられる。したがって、ADN/AN と金属粒子の反応について調べる必要がある。そこで、TG-DTA 熱分析実験を行った。Table 1 に試料組成を示す。また、Table 2 に熱分析実験条件を示す。

Table 1 Sample compositions [mass%]

Sample	ADN	AN	Metal
ADN80	80	0	20
ADN60AN20	60	20	20
ADN40AN40	40	40	20
ADN20AN60	20	60	20
AN80	0	80	20

Table 2 Experimental conditions

最高温度[K]	773
昇温速度 [K/min]	20
セル	Al 開放型
雰囲気ガス	He
圧力	大気圧
金属粒子	Mg-Al (28 [μm]) Al (16 [μm])

2.2 実験結果及び考察

Figure 2, 3 に ADN/AN に Mg-Al 粒子を混合した試料の DTA 曲線及び TG 曲線を示す。Figure 2 より、AN80 は 448 K で発熱ピークを示すことがわかる。AN 単体の DTA 曲線では発熱ピークが見られないことから、Mg-Al 粒子は ADN/AN 分解生成物と反応していると考えられる¹⁵⁾。しかし、723 K でマグナリウム(Mg-Al)の融点による吸熱ピークが見られることから、ADN/AN 中で Mg-Al 粒子は完全には酸化していないと考えられる。また、全ての組成で約 700 K で吸熱ピークが見られる。これは、硝酸マグネシウム 6 水和物の分解による吸熱であると考えられる。

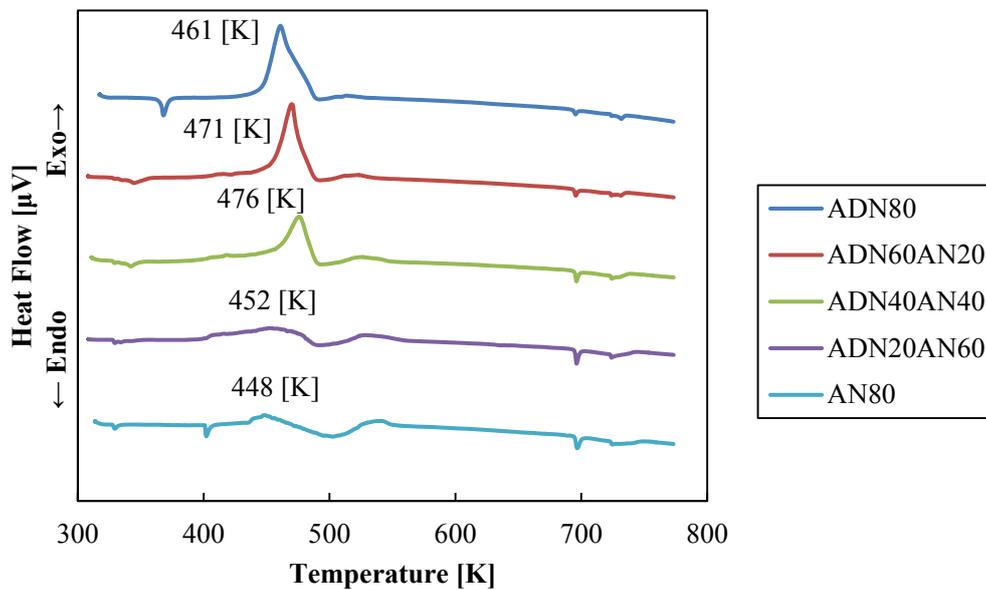


Fig.2 DTA curves of ADN/AN/Mg-Al

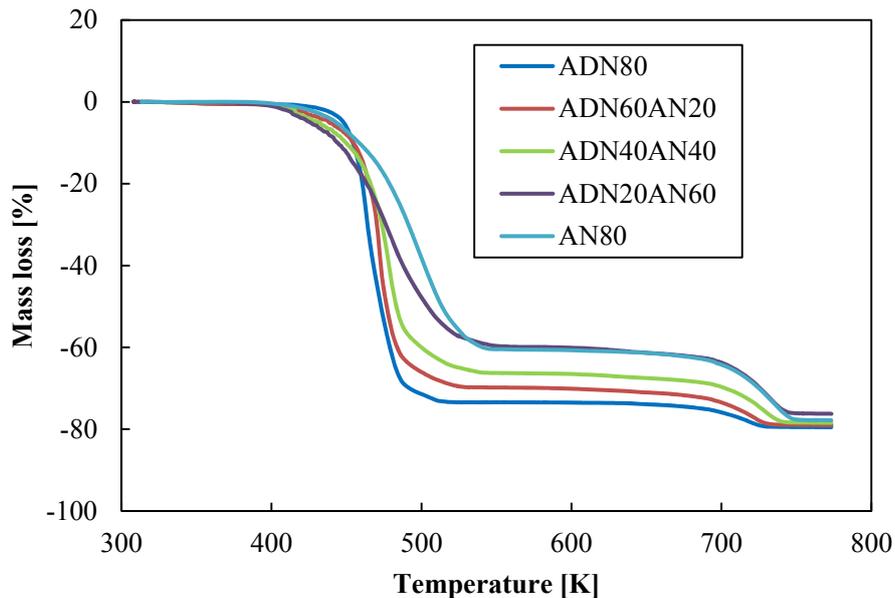


Fig.3 TG curves of ADN/AN/Mg-Al

Figure 4, 5 に ADN/AN に Al 粒子を混合した試料の DTA 曲線及び TG 曲線を示す. Figure 4, 5 より, ADN/AN の分解ガスと Al 粒子はほとんど反応していないと考えられる. したがって, ADN/AN/Mg-Al 混合試料中では, Mg-Al 粒子の Mg 成分が ADN/AN 分解生成物と反応したと考えられる.

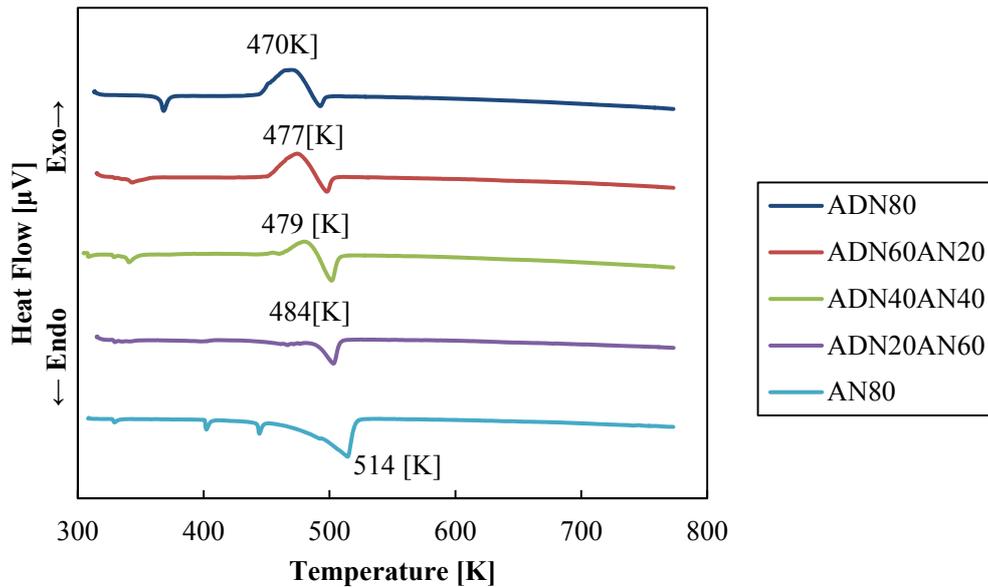


Fig.4 DTA curves of ADN/AN/Al

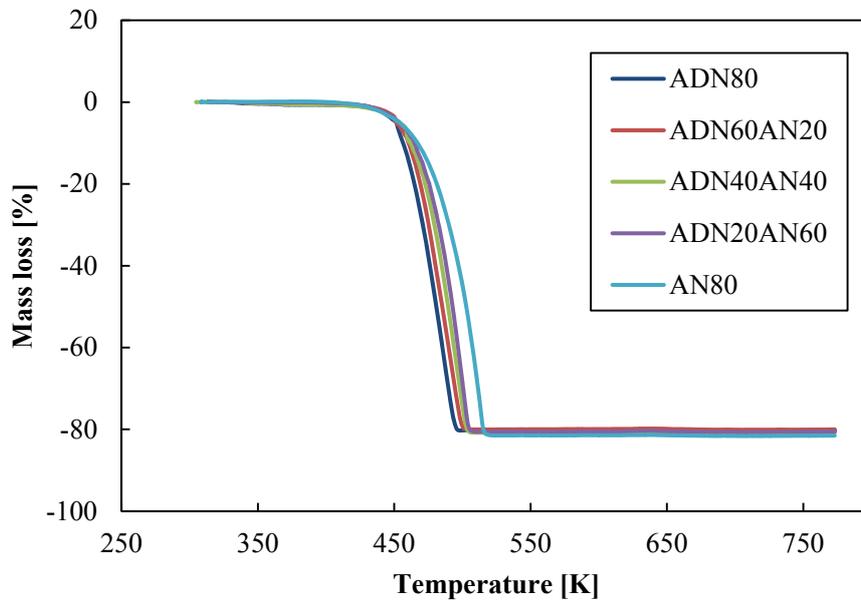


Fig.5 TG curves of ADN/AN/Al

3. ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間

3.1 着火遅れ時間

着火遅れ時間 τ_{ig} は物理的着火遅れ時間 τ_p と化学的着火遅れ時間 τ_c で構成される¹⁶⁾。以下の式に關係を示す。

$$\tau_{ig} = \tau_p + \tau_c \quad (1)$$

物理的着火遅れ時間は金属粒子の温度上昇等の物理的過程に要する遅れ時間である。したがって、物理的過程では金属粒子が着火することがない。そこで、本研究では着火実験で取得したデータより、着火しない確率が 100% の時間を物理的着火遅れ時間とした。また、50% の時間を着火遅れ時間とした。Figure 6 に着火しない確率と遅れ時間の關係を示す。

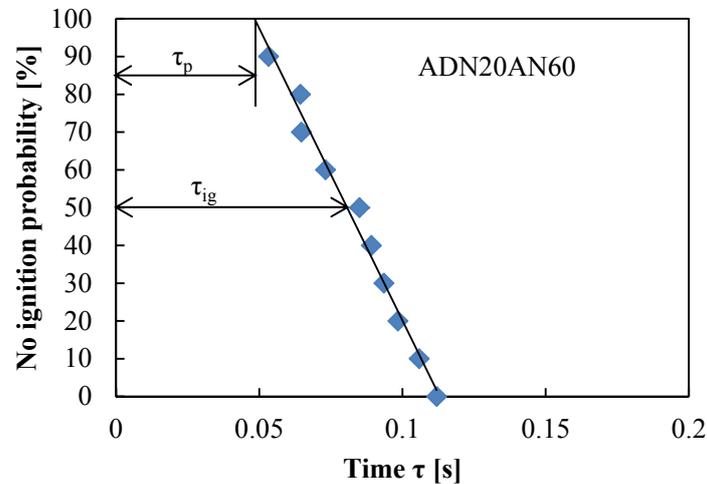


Fig.6 The definition of physical ignition delay time

以上より、化学的着火遅れ時間は式(1)を用いて、以下のように表せる。

$$\tau_c = \tau_{ig} - \tau_p \quad (2)$$

3.2 実験方法及び実験条件

ADN/AN 系推進薬に混合された金属粒子は推進薬表面の液相から噴出し、表面近傍の気相中で着火すると考えられる。そこで、ADN/AN 系推進薬表面を模擬するために、ADN/AN 系推進薬から ADN/AN/Mg-Al を取り出し、液滴状態で実験を行った。液滴状態で電気炉に落下させることで、金属粒子が推進薬表面の液相から気相へ噴出する現象を模擬できる。また、Mg-Al 粒子周囲に ADN/AN 分解ガスが形成されるため、ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火を観察することができる。本実験では、液滴が電気炉入口を通過してから Mg-Al 粒子が着火するまでの時間から着火遅れ時間を求めた。Table 3 に試料組成を、Table 4 に実験条件を示す。

Table 3 Sample compositions [mass%]

Sample	ADN	AN	Metal
ADN80	80	0	20
ADN60AN20	60	20	20
ADN40AN40	40	40	20
ADN30AN50	30	50	20
ADN20AN60	20	60	20
AN80	0	80	20

Table 4 Experimental conditions

雰囲気ガス	N ₂
炉内温度 [K]	1650
金属粒子径 [μm]	28

Figure 7 実験装置を示す。着火実験は各組成で 10 回行った。電気炉内は窒素(N₂)雰囲気中で置換した。Mg-Al 粒子の着火の様子はハイスピードカメラによって撮影した。

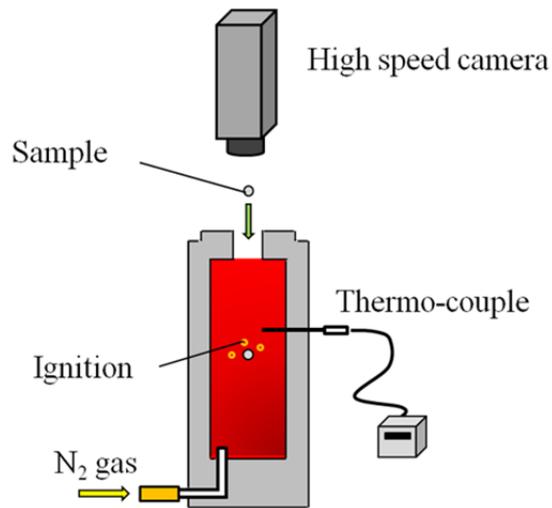


Fig.7 Experimental apparatus

3.3 実験結果及び考察

Figure 8 に ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間を示す。

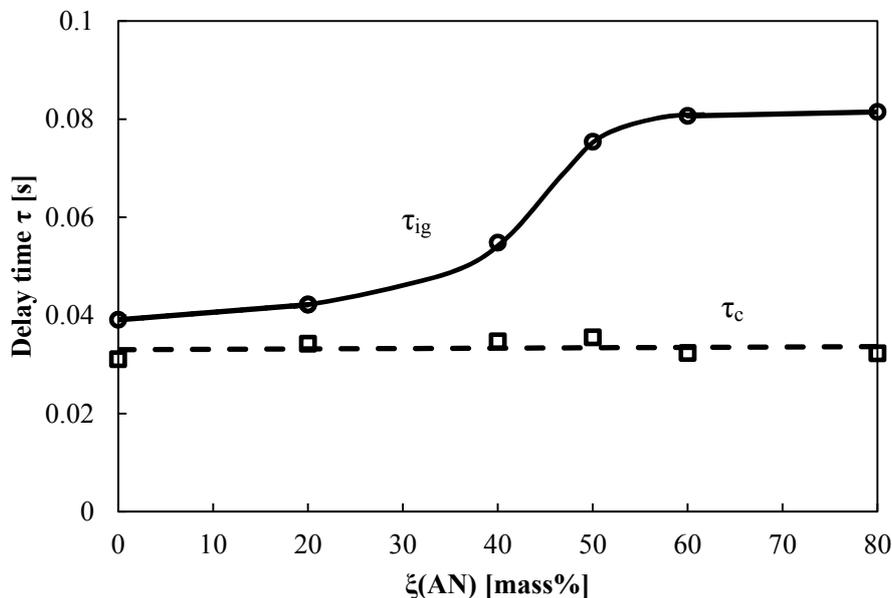


Fig.8 Ignition delay time and chemical ignition delay time of Mg-Al particle

Figure 8 より, ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量が多くなると長くなる。また, 化学的着火遅れ時間はほとんど変化しない。Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化している。着火遅れ時間が長くなった要因の一つとして, ADN/AN 分解ガスと Mg-Al 粒子の反応生成物が粒子周囲を覆ったことが考えられる。Mg-Al 粒子は気相燃焼する金属粒子である。よって, 反応生成物が Mg-Al 粒子周囲を覆ったため, 金属ガスの噴出が抑制され, 着火遅れ時間が長くなったと考えられる。

4. 結論

- ・ Mg-Al 粒子は ADN/AN の分解生成物と反応していると考えられる。
- ・ ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量が多くなると長くなる。
- ・ ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化する。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 横浜国立大学三宅・熊崎研究室に熱分析装置をお借り致しました。心より感謝致します。

参考文献

- 1) K. Fujisato, etc, “Combustion of ADN (Ammonium Dinitramide) Composite propellants”, Autumn of 2010 Conference of Research Society of Explosives, Japan Explosives Society, (2010), pp.25-28.
- 2) Thomas Heintz, etc, “Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34, (2009), pp.231-238.
- 3) Oleg P. Korobeinichev, etc, “Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants”, Combustion and Flame, 127, (2001), pp.2059-2065.
- 4) David E. G. Jones, etc, “Characterization of ADN and ADN-Based Propellants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, No2, (2005), pp.140-147.
- 5) John de Flon. etc, “Solid Propellants based on ADN and HTPB”, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion Conference, AIAA paper 2011-6136.
- 6) Oleg P. Korobeinichev. etc, “COMBUSTION OF AMMONIUM DINITRAMIDE / POLYCAPROLACTONE PROPELLANTS”, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29, (2002), pp.2955-2961.
- 7) Oleg P. Korobeinichev. etc, “Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide / Polycaprolactone Propellants” Journal of PROPULSION AND POWER Vol. 19, (2003), No. 2.
- 8) Satyanarayanan R. Chakravarthy. etc, “Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 4, (2004), pp.220-230.
- 9) Klaus Menke. etc, “Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants”, Propellants Explosives, Pyrotechnics 34, (2009), pp.218-230.
- 10) V. A. Strunin. etc, “Combustion of Ammonium Dinitramide”, Combustion and Flame vol.177, (1999), pp.429-434.
- 11) S. Gordon and B. J. McBride, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications,” NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 12) C. Oommen and S. R. Jain, “Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer”, Journal of Hazardous Materials, A67, (1999), pp.253-281.
- 13) K. Matsumoto, etc, “Ignition characteristics of ADN/AN composite propellants”, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-11-005, (2012), pp.25-32.
- 14) H. Habu, “Application of Magnalium to solid rocket propellant”, Journal of Japan institute of Light Metals, Vol.58, No.4, (2008), pp.162-166.
- 15) H. Murata, etc, “The effect of magnalium (Mg-Al Alloy) on combustion characteristics of ammonium nitrate-based solid propellant”, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.61, No.2, pp.58-66, (2000)
- 16) S. Kumagai, “Combustion”, Iwanami Syoten, (1976), pp.68-72.