

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 令和2年度研究成果報告書

年次報告書編集委員会

松永 浩貴, 伊東山 登, 和田 明哲, 塩田 謙人
松本 幸太郎, 伊里 友一郎, 勝身 俊之, 羽生 宏人

2021年2月

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

| | |
|--------|-------------|
| 松永 浩貴 | 福岡大学（研究会座長） |
| 羽生 宏人 | 宇宙航空研究開発機構 |
| 三宅 淳巳 | 横浜国立大学 |
| 勝身 俊之 | 長岡技術科学大学 |
| 伊里 友一郎 | 横浜国立大学 |
| 塩田 謙人 | 横浜国立大学 |
| 和田 明哲 | 宇宙航空研究開発機構 |
| 松本 幸太郎 | 日本大学 |
| 伊東山 登 | 名古屋大学 |
| 加藤 勝美 | 福岡大学 |
| 吉野 悟 | 日本大学 |

参加大学院生／学部学生

| | |
|--------|-------------|
| 伊藤 尚義 | 長岡技術科学大学大学院 |
| 松下 和樹 | 横浜国立大学大学院 |
| 尾松 来基 | 長岡技術科学大学大学院 |
| 井口 喜一郎 | 横浜国立大学大学院 |
| 中小路 健 | 東京大学大学院 |
| 久保田 悠斗 | 横浜国立大学 |

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、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。現在は ADN 系イオン液体を用いた推進系の研究開発を中心に進めるとともに、ADN と同じジニトラミド塩であるグアニル尿素ジニトラミドの反応機構解析や固体推進薬利用に向けたポリマーの研究、高エネルギー物質の爆轟特性に関する研究も開始したところである。

ADN 系イオン液体は、固体の高エネルギー酸化剤である ADN を固体の可燃剤と混合し、凝固点降下させることで得られる液体であり、調製に液体の溶剤を一切用いない。これにより高エネルギー密度かつ安全性の高い液体推進剤として超小型衛星等への実装が期待される。

本年度は昨年度に続き、点火方式の研究開発に注力した。これまでに達成されたレーザー加熱について、着火性向上を目的とした組成検討とともにスラスタ燃焼機内での試験を進め、レーザー点火を用いたスラスタ概念の成立性を示した。さらには光化学反応、電気分解、放電プラズマを用いた推進方式についても検討が進められ、推進剤の共有により宇宙開発の多様な要求に対応可能な新規スラスタシステムの構築が期待される。さらに、衛星の実装に向けて点火方式に加え、合成基盤の確立およびリスクアセスメントを行うための準備を進めている。安全で、使いやすい、安価で小型、高性能である宇宙用推進剤と推進システムの実現に向け、今後は技術基盤を確立していくとともに、スラスタの制作および推進性能の実証を行い、衛星用スラスタとしての成立性を把握する。

点火方式を中心としたイオン液体推進剤の研究開発を通して、超小型衛星での利用を見据えた革新的スラスタの試作および実証試験に繋がる知見、技術が蓄積された。それとともに新技術に関する基礎研究を通して新たな形態での高エネルギー物質の利用についても期待できることが示された。いずれも従来技術とは一線を画する次世代技術であり、本研究活動により実装に向けた成果を着実に獲得してきている。次年度以降の活動においても当該分野に大きな影響を及ぼすことが期待される。

令和3年3月
高エネルギー物質研究会
年次報告書編集委員会

目 次

| | | |
|----|---|----|
| 1. | 将来宇宙利用に向けた高エネルギーイオン液体推進剤の研究 松永 浩貴，伊東山 登，和田 明哲，松本 幸太郎，塩田 謙人，伊里 友一朗， 勝身 俊之，羽生 宏人，野田 賢，三宅 淳巳 | 1 |
| 2. | Ammonium Dinitramide 系低毒性推進剤の微粒化特性改善手法の検討 伊藤 尚義，尾松 来基，半澤 佳祐，勝身 俊之，門脇 敏 | 5 |
| 3. | 加熱反応試験による低毒性推進剤に関する燃焼特性評価 尾松 来基，半澤 佳祐，伊藤 尚義，勝身 俊之，門脇 敏 | 9 |
| 4. | 分光分析および検知管試験によるアンモニウムジニトラミド溶融塩の電解反応解析 松下 和樹，塩田 謙人，伊里 友一朗，羽生 宏人，三宅 淳巳 | 14 |
| 5. | アンモニウムジニトラミドの電気化学特性に及ぼす水分の影響 井口 喜一郎，松下 和樹，塩田 謙人，伊里 友一朗，羽生 宏人，三宅 淳巳 | 18 |
| 6. | 熱分析とその場観察および分光分析に基づく FOX-12 の熱分解特性解析 塩田 謙人，伊里 友一朗，三宅 淳巳 | 22 |
| 7. | 二峰性 Al/HTPB の流動性に関する研究 松本 幸太郎，羽生 宏人 | 26 |
| 8. | 高エネルギー物質の気相爆轟に関する基礎検証 伊東山 登 | 30 |

将来宇宙利用に向けた高エネルギーイオン液体推進剤の研究

松永 浩貴^{*1}, 伊東山 登^{*2}, 和田 明哲^{*3}, 松本 幸太郎^{*4}, 塩田 謙人^{*5},
伊里 友一郎^{*5,6}, 勝身 俊之^{*7}, 羽生 宏人^{*3,5}, 野田 賢^{*1}, 三宅 淳巳^{*5}

Research of High Energetic Ionic Liquid Propellants for Future Space Applications

MATSUNAGA Hiroki^{*1}, ITOUYAMA Noboru^{*2}, WADA Asato^{*3}, MATSUMOTO Kotaro^{*4}, SHIOTA Kento^{*5},
IZATO Yu-ichiro^{*5,6}, KATSUMI Toshiyuki^{*7}, HABU Hiroto^{*3,5}, NODA Masaru^{*1} and MIYAKE Atsumi^{*5}

Abstract: The development of microsatellite is important for expansion of space utilization. The “energetic ionic liquids (EILs)”, eutectic liquids of high energetic materials, are promising new liquid propellant replacing hydrazine because their unique properties, high energy density, low vapor pressure, enable miniaturization of system, easier handling, and reduction of explosion risks. The mixture of ammonium dinitramide (ADN), monomethylamine nitrate (MMAN), and urea forms EILs and it is one of the candidate for new propellant. To realize the on-orbit demonstration of propulsion systems using EILs within several years, we are advancing researches of component technology; synthesis with highly safety and low cost, propulsion system using laser ignition and electrical energy, and risk assessment for safety use from design to operation.

Keywords: Monopropellant, Thruster, Micro Propulsion System, High Energetic Materials, Ionic Liquid

1. は じ め に

通信, 海洋・気象情報, 地理情報など, 宇宙開発とその利用は我々の生活の基盤となるものである。昨今は超小型衛星(数十 kg 以内)による宇宙開発や探査に向けた研究が世界中で盛んになっている^{1,2)}。衛星の小型化は製作にかかる材料費, 時間を削減することができるため, 多様で萌芽的な技術実証を高頻度を実施するのに最適である。その中で衛星の推進や制御を行う推進系技術は, 今後の更なる宇宙利用拡大に向けて自在性を獲得するためには欠かせない。

筆者ら高エネルギー物質研究会では, 次世代の衛星利用に向けた化学推進機の研究開発を進めてきた。化学推進機は推進剤の分解・燃焼により推力を得る方式であり, インパルスビットが求められる姿勢制御や軌道遷移においては液体推進剤の利用が望ましい。衛星用化学推進における汎用の推進剤はヒドラジンである。ヒドラジンは特定の触媒や酸化性物質との反応によって一定量のガスを発生するため, 反応制御が容易である。一方で, ヒドラジンは毒性が高く, 室温で可燃性の蒸気を形成することから, 充填をはじめとする取扱い操作において特殊な設備と厳重な管理を必要とする。ヒドラジンの取扱性の低さは, 低コスト・高頻度を目指す次世代宇宙開発の妨げとなるものであり, 代替となる推進剤の開発が望まれている。さらに, 衛星の小型軽量化に向け, 推進剤を高エネルギー化し, 推進剤タンクの占める体積を小さくすることも重要である。これらを解決する方法は, 高エネルギー物質(HEMs; 加熱分解により高温の低分子量化学安定ガスを発生する材料)を用いた推進剤を開発し, ヒドラジンを代替することである。

^{*} 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 福岡大学 工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

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

^{*3} 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

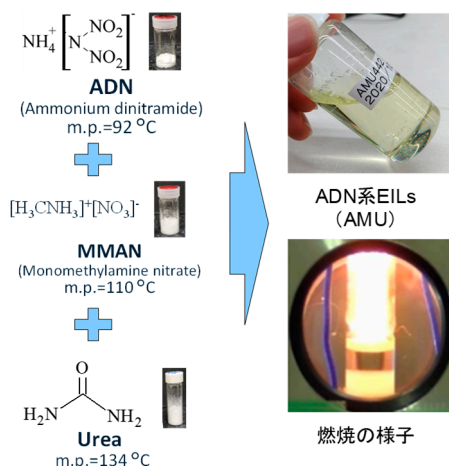
^{*4} 日本大学 生産工学部 機械工学科
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

^{*5} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

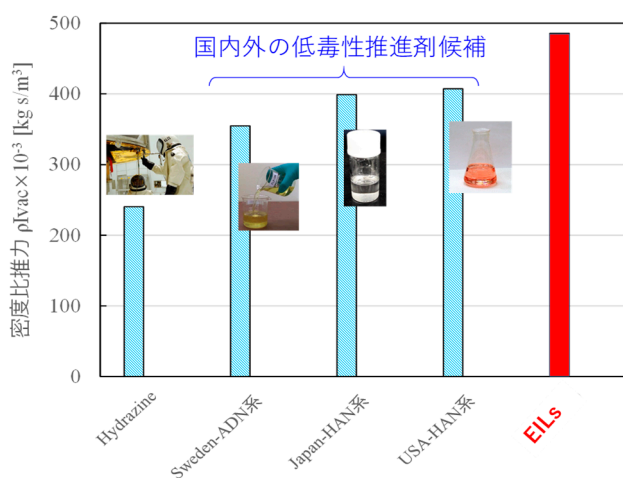
^{*6} 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

^{*7} 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)

筆者らは、HEMsの一つであるアンモニウムジニトラミド（ADN）を基剤とした高エネルギーイオン液体（EILs）の調製を可能とし^{3,4)}、現在は推進剤としての実用化に向けた要素技術の研究を進めている。ADN系EILsは室温で固体（融点 90℃）のADNに固体物質を混合することで凝固点降下させ、低融点の液体としたものである。推進剤として期待されるEILsの一つがADN、モノメチルアミン硝酸塩（MMAN）、尿素の共融液体（AMU）である（第1図）³⁾。三成分の混合のみで得られ、ストランド燃焼器において燃焼性があることが確認された⁵⁾。ADN系液体推進剤の研究開発は欧州を中心に世界中で行われており、代表的なものとしてはADNを水やアルコールなどの液体に溶解させたLMP-103S⁶⁾（ADN 63%、水 13.95%、メタノール 18.4%、アンモニア 4.65%）、FLP-106⁷⁾（ADN 64.6%、水 23.9%、モノメチルホルムアミド 11.5%）がある。それらに対し、ADN系EILsの調製では液体の溶剤を一切用いない。そのため、イオン性化合物特有の高密度・低蒸気圧・高安定性による燃料タンクの小型化、取扱性の向上、意図しない爆発リスク低減が期待される。NASA-CEA⁸⁾を用いた化学平衡計算では、ヒドラジンや国内外の推進剤候補を上回る理論密度比推力となることが示された（第2図）。本稿では、高エネルギー物質研究会で進めているADN系EILsを用いた推進系の研究開発について、現在の研究状況と今後の方向性について述べる。



第1図 ADN系EILs (AMU) の調製³⁾と燃焼の様子⁵⁾



第2図 ADN系EILs (AMU) と他の推進剤候補との密度比推力比較（燃焼圧力：1 MPa、開口比：100）⁹⁾

2. EILs の超小型衛星実装に向けた取組み

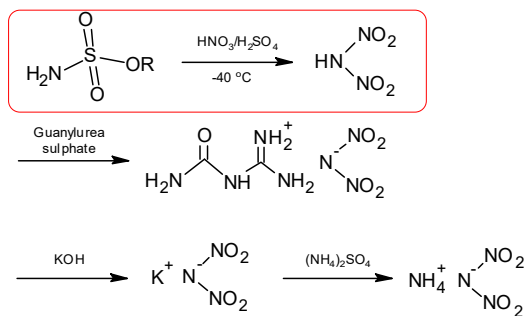
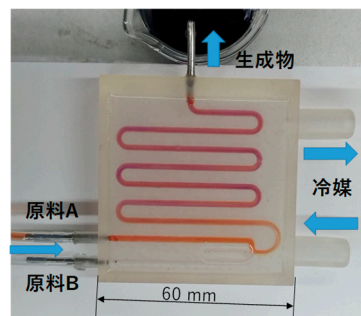
EILs を上述のイオン性化合物特有の特長を最大限に生かした推進剤として用いるためには、既存技術にとらわれない新しい推進システムを実現することが要求される。筆者らは、数年以内の宇宙実証を目指し、EILs の合成基盤確立、推進システム構築と性能評価、安全性評価フレームの構築を目指した研究を進めている。

2.1 EILs の合成基盤確立

宇宙利用拡大に向け、今後適用される推進剤には、安全で安価に入手（合成・製造）でき、取扱いが容易であることが望まれる。そのためにHEMsの合成手法およびEILsの最適組成についての検討を行う。

ADNをはじめとしてEILsの原料となるHEMsの安定供給は今後不可欠である。HEMsの多くはバッチ式のリアクタでラボスケールの合成がなされているが、反応過程で大きな発熱を伴いながら不安定な中間体を經由する場合が多く、設備大型化には負担が大きい。そこで、量産基盤を構築するため、小型フローリアクタ（ $\mu L \sim$ 数 mL オーダー）によるHEMsの合成技術を確認し、安全・低コスト・高品質な製造を目指すこととした。小型フローリアクタでは容量が小さいゆえに効率よく放熱ができることから、特別な設備が無くても高効率かつ安全なHEMsの合成が可能となると期待される。筆者らは、ADNの合成（第3図）をターゲットとし、まずはその中で特に反応熱の大きいニトロ化反応の連続化を検討する。現在は数 mL オーダーのバッチ式リアクタを用いて最適な反応温度、時間の把握、反応危険性の評価を進めており、それを基に3Dプリンタを活用してフローリアクタの試作（第4図）を開始したところである。

また、推進剤として使用するにあたり、地上ではイオン液体特有の高い安定性による安全な取扱いが可能でありながら、使用時の刺激（熱、光など）により瞬時に反応し、エネルギーを放出させる必要がある。昨年度¹⁰⁻¹²⁾に引き続き、2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩（HEHN）をはじめとした加熱によりADNとの反応性が高い中間体が遊離する物質、光反応や電気分解反応による反応開始する物質を用いたEILs組成の確立を目指している。

第3図 ADNの合成反応の例¹³⁾ (赤枠：ニトロ化反応)

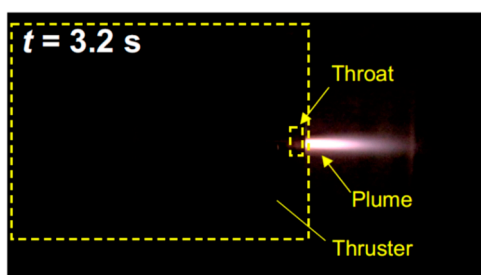
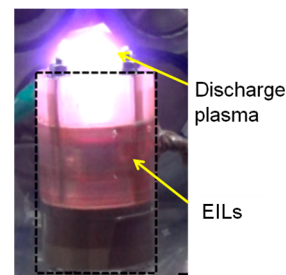
第4図 3Dプリンタで試作した小型フローリアクタ

2.2 EILs 型宇宙推進システムの研究

EILs を化学推進系で用いるための喫緊の課題は点火方式の確立である。イオン液体の高い熱安定性が着火性を低下させ、HEMsの高いエネルギー密度が高い燃焼温度につながるためである。筆者らは新規点火方式としてレーザー点火に着目し、実現可能性評価を進めている。レーザー点火では、局所的に高いエネルギーを燃焼器外部から推進剤に非接触で加えて点火させることが可能であり、燃焼による点火器の劣化や損耗を少なくすることができる。これまでに連続発振(CW)レーザーの入射による局所的加熱を用いて、AMU液滴^{14, 15)}やカーボン繊維に浸み込ませたAMU¹⁶⁾の点火に成功しており、最適組成の検討¹⁴⁾、着火メカニズム¹⁵⁾、レーザー強度と着火遅れ時間の関係¹⁶⁾などについて検討を行い、反応条件の最適化を進めてきた。さらに、スラスタ燃焼器(設計推力0.4 N、燃焼圧力0.3 MPaA)の試作を行い、内部に設置したカーボン繊維にAMUを浸み込ませ、外部よりレーザーを照射した(第5図)ところ、燃焼ガスの噴出および圧力・推力の発生が確認され、レーザー点火を用いた推進機構の成立性が示された¹⁷⁾。カーボン繊維を用いたスラスタでは、推進剤の供給は浸透現象を用いて行うことを想定しており、高圧供給系による微粒化を必要としない新しいスラスタの形となることが期待される。

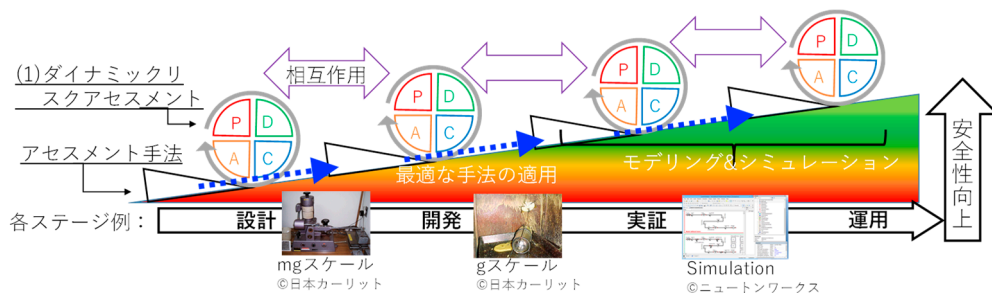
また、EILs特有の高い導電性を利用することで、電気分解反応を用いた着火手法¹⁸⁾による化学推進機への応用やEILs液中での放電プラズマ形成¹⁹⁾による電気推進機への応用による推力獲得も期待できる。推進剤であるEILsを電気推進系でも共用することができれば、多岐にわたる宇宙利用ニーズに対応可能となる。これまでにADN/HEHN液滴の電気分解による着火¹⁸⁾やAMU液中での放電プラズマ形成(第6図)¹⁹⁾に成功した。

EILsには現行点火方式を用いることは困難であるが、上述のようにEILsの特長を生かした新規推進システムが確立されつつある。現在は推力発生原理の学術検討とともに、スラスタとしての成立性評価、推進性能の取得を進めている。

第5図 レーザー点火スラスタ動作時の様子(推進剤AMU)¹⁷⁾第6図 AMUの直接電気分解によるプラズマ形成¹⁹⁾

2.3 安全利用に向けたリスクアセスメント

EILs やそれを用いた推進システムはこれまでに存在しなかった新技術であるため、新たなシナリオにより危険性が顕在化する可能性がある。そのため、合成から使用に至るまでの各ステージにおける重要なリスク項目を正しく識別する必要がある。そこで、EILs自身の物性や危険性を把握するとともに、新規推進系開発に適用可能なリスクアセスメント手法の構築を進める。リスクアセスメントの進め方の概念図を第7図に示す。ダイナミックリスクアセスメント²⁰⁾の考えに基づき、開発過程に応じたリスク情報を更新(リスク情報を各ステージごとで相互に共有)し、各ステージのアセスメント結果の相互影響を考慮したリスク評価モデルを確立する。これにより、短期間で実効性のあるシステム開発を達成する。また、リスクの体系的な抽出には、システムをモデル化し、シミュレーションからシステムチックにシナリオを抽出する。現在はリスクアセスメントを行う基礎データとして、EILs自身の物性や材料適合性、危険性について実験を中心とした評価を進め、それを基にした安全データシートを作成している。今後は合成や推進システムの研究開発状況に応じたリスクアセスメントを行えるように準備を進めている。



第7図 リスクアセスメントの進め方

(ダイナミックリスクアセスメントによるリスク情報の共有とモデリング・シミュレーションによるリスクの体系的抽出)

3. ま と め

超小型衛星への搭載を見据えた高エネルギー物質研究について、本年度の活動と今後の方針をまとめた。ADN系EILsを用いた宇宙推進システムの構築により、安全で、使いやすい、安価で小型、高性能である宇宙用推進剤と推進システムの実現が期待される。高エネルギー物質研究会では、ADN系EILsをヒドラジンに代わる推進剤として実用化するため、合成から運用までの一貫した研究開発を、フローリアクタやレーザー一点火といった新しい技術を導入して進めている。本研究を通して新規材料開発からシステム実装に係る実践的研究開発フローが構築されることで、持続性のある研究基盤を国内に整備することも可能となる。今後はこれらの技術基盤を確立していくとともに、スラスタの制作および推進性能の実証を行い、衛星用スラスタとしての成立性を把握する。

参 考 文 献

- 1) 羽生宏人：産業化が加速する宇宙開発利用分野の技術開発動向，火薬学会春季研究発表会，No.26 (2018)。
- 2) 船瀬龍，五十嵐哲，川端洋輔：超小型宇宙科学・探査ミッションにおける推進系利用の現状と今後への期待，日本航空宇宙学会誌，**67** (2019)，pp.233-238。
- 3) Matsunaga, H., Habu, H., and Miyake, A.: Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, **78** (2017), pp.65-70。
- 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. Tech. Energetic Materials, **79** (2018), pp.137-141。
- 5) 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, **99** (2015), pp.332-337。
- 6) Anflo, K., Grönland, T. A., Bergman, G., Johansson, M., and Nedar, R.: Towards green propulsion for spacecraft with ADN-based monopropellants, Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, AIAA-2002-3847 (2002)。
- 7) Wingborg, N., Eldsäter, C., and Skifs, H.: Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, ESA SP-557 (2004)。
- 8) Gordon, S. and McBride, B. J.: Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication **1311** (1996)。
- 9) 松永浩貴，伊東山登，和田明哲，塩田謙人，伊里友一朗，松本幸太郎，勝身俊之，早田葵，于秀超，久保田一浩，野副克彦，羽生宏人，野田賢，三宅淳巳：深宇宙探査用超小型推進システムを見据えた高エネルギー物質研究，第64回宇宙科学技術連合講演会，2K11 (2020)。
- 10) 松永浩貴，伊東山登，和田明哲，松本幸太郎，塩田謙人，伊里友一朗，勝身俊之，羽生宏人，野田賢，三宅淳巳：高エネルギーイオン液体推進剤の点火システムの研究開発，宇宙航空研究開発機構研究開発報告，JAXA-RR-19-003 (2020)，pp.1-10。
- 11) 塩田謙人，松下和樹，伊里友一朗，三宅淳巳：2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩の基礎的熱特性の把握，宇宙航空研究開発機構研究開発報告，JAXA-RR-19-003 (2020)，pp.17-22。
- 12) 伊里友一朗，松下和樹，塩田謙人，三宅淳巳：熱的安定なイオン液体推進剤を着火させる戦略ー電解着火の可能性，宇宙航空研究開発機構研究開発報告，JAXA-RR-19-003 (2020)，pp.27-34。
- 13) Badgajar, D. M., Bulakh, N. R., Wagh, R. M., and Talawar, M. B.: Synthesis, characterization and purity determination of ammonium dinitramide (ADN) and its precursors. Sci. Tech. Energetic Materials, **77** (2016), pp.59-64。
- 14) 早田葵，塩田謙人，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系イオン液体推進剤のレーザー着火性に及ぼす色素混合の影響，宇宙航空研究開発機構研究開発報告，JAXA-RR-17-008 (2018)，pp.13-18。
- 15) Matsunaga, H., Katoh, K., Habu, H., Noda, M., Miyake, A.: Ignition of the droplets of ammonium dinitramide-based high-energy ionic liquid, Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan, **18** (2020), pp.323-329。
- 16) Itouyama, N. and Habu, H.: Continuous-wave laser ignition of non-solvent ionic liquids based on high energetic salts with carbon additives, Propel. Explos. Pyrotech., **44** (2019), pp.1107-1118。
- 17) 伊東山登，和田明哲，松永浩貴，笠原次郎，羽生宏人：高エネルギーイオン液体の一液推進機応用に関する研究，第64回宇宙科学技術連合講演会，2K08 (2020)。
- 18) 松下和樹，塩田謙人，伊里友一朗，羽生宏人，三宅淳巳：分光分析および検知管試験によるアンモニウムジニトラミド溶融塩の電解反応解析，宇宙航空研究開発機構研究開発報告 (2021)。
- 19) Wada, A. and Habu, H.: Electric ignition characteristics of an ammonium-dinitramide-based ionic liquid monopropellant with discharge plasma, AIAA SciTech Forum and Exposition, 2020。
- 20) Khan, F., Hashemi, S. J., Paltrinieri, N., Amyotte, P., Cozzani, V., and Reniers, G.: Dynamic risk management: a contemporary approach to process safety management, Curr. Opin. Chem. Eng., **14** (2016), pp.9-17。

Ammonium Dinitramide 系低毒性推進剤の微粒化特性改善手法の検討

伊藤 尚義^{*1}, 尾松 来基^{*1}, 半澤 佳祐^{*1}, 勝身 俊之^{*1}, 門脇 敏^{*1}

Study on Improvement of Atomization Characteristics of Ammonium Dinitramide Based Green Propellant

ITO Hisayoshi^{*1}, OMATSU Raiki^{*1}, HANZAWA Keisuke^{*1}, KATSUMI Toshiyuki^{*1} and KADOWAKI Satoshi^{*1}

Abstract: In recent years, energetic ionic liquid based ammonium dinitramide (ADN) is drawing attention as green monopropellant alternate of hydrazine. Energetic ionic liquid is promising new monopropellant because it has high density, high specific impulse, and low toxicity. However, it is difficult to atomize due to its high viscosity. Therefore, it has ignition and combustion characteristics issue and not in practical use. In this study, we tried adding an additive to decrease viscosity of ADN-based energetic ionic liquid to improve its atomization characteristics. Viscosity measurement and chemical calculation by NASA CEA were performed to find suitable additive material for ADN-based green propellant. As a result, it is found that 20 wt% of methanol is suitable for additive because of viscosity, atomization characteristics, and exhaust characteristics velocity.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Monopropellant, Thruster, Injector, Atomization

概 要

近年、ヒドラジンを代替する低毒性一液推進剤候補としてアンモニウムジニトラミド（ADN）を基材としたイオン液体が注目を集めている。イオン液体はその高密度、高比推力、低毒性からヒドラジンに代わる一液推進剤として有望であるが、高粘度であるため微粒化が困難であり、点火特性や燃焼特性に課題があるため実用化には至っていない。本研究では、ADN系イオン液体に添加物を加えることで粘度を低下させ、微粒化特性を改善することを試み、性能低下を最低限に抑えつつ粘度を低下させられる添加物についての検討と、そのために必要な粘度測定実験およびCEAによる化学平衡計算を行った。

1. は じ め に

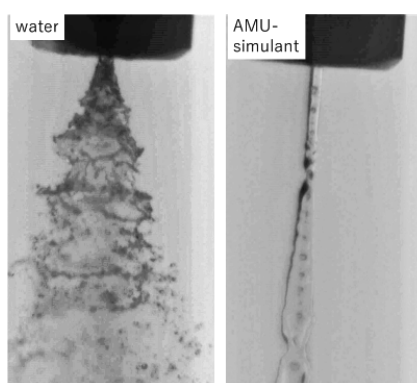
近年、ロケットや人工衛星などの姿勢制御用スラスタ（RCS）の推進剤としては一般的にヒドラジンが用いられている。ヒドラジンは着火応答性に優れ、多くの実績がある一方で発がん性があるなど毒性や環境負荷の高い物質であり、取り扱いにかかるコストが課題となっている。また、近年は環境負荷物質の規制を強化する動きもあり、ヒドラジンを代替可能な高性能な低毒性推進剤の要求が高まっている。

本研究では、低毒性推進剤の候補として ADN を基材としたイオン液体に着目した。ADN 系イオン液体を推進剤として用いることについては国内外で研究が進められている¹⁻⁶⁾。国内では現在までに ADN にモノメチルアミン硝酸塩（MMAN）と尿素(Urea)を混合することで、室温で安定した液体となることが知られており^{3,4,7)}、本研究ではこのうち ADN/MMAN/尿素的比率が質量比で 6:3:1 となる AMU631、質量比で 4:4:2 となる AMU442 の 2 種類の AMU 推進剤に着目して計算および実験を実施した。AMU631 および AMU442 は常温で安定した液体であり、蒸気圧が低く、高密度、高比推力であるなど多くの利点があるが、ヒドラジンに比べると反応性が低く、点火時の圧力立ち上がりにおいて応答性が低くなってしまうという課題がある。この課題を解決するため、本研究においては AMU 系推進剤に添加物を加えて粘度を低下させることで、イオン液

^{*} 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 長岡技術科学大学大学院 工学研究科
(Graduate school of Engineering, Nagaoka University of Technology)

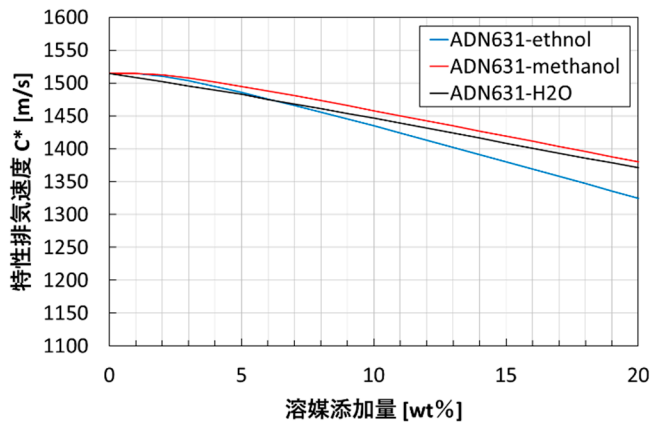
体の微粒化特性の改善が可能であるか調査することとし、添加物を加えた AMU 系イオン液体についての化学平衡計算、粘度測定実験を行った。推進剤の微粒化により液滴径が減少し、単位面積当たりの反応表面積が増加するため蒸発および液滴界面での反応が促進され、また液滴数が増加することにより反応の均一化が見込まれる⁸⁾ことから点火時の立ち上がり応答性の改善が期待される。しかし、AMU 系イオン液体は粘度が高く、そのままでは高粘度流体の性質上インジェクタを用いた微粒化が困難である。実例として、市販の一般的な渦巻噴射弁を用いた水の噴射と AMU631 に粘度を近似させた模擬液体（グリセリン水溶液）の噴射の様子を第 1 図に示す。水では噴霧角が広く、噴孔からほとんど距離を置かずに液膜の分裂が発生し微粒化が始まっているのに対して、模擬液体では噴霧角は非常に狭く、噴流は単純な液柱となっていて分裂、および微粒化の発生は確認できない。こうした噴射では、推進剤のガス化、燃焼反応に至るまで時間がかかるため、先述した圧力立ち上がり時の応答性悪化の一因となる。そのため、添加物を加えることで粘度を低下させ、微粒化特性を改善させることを試みることにした。



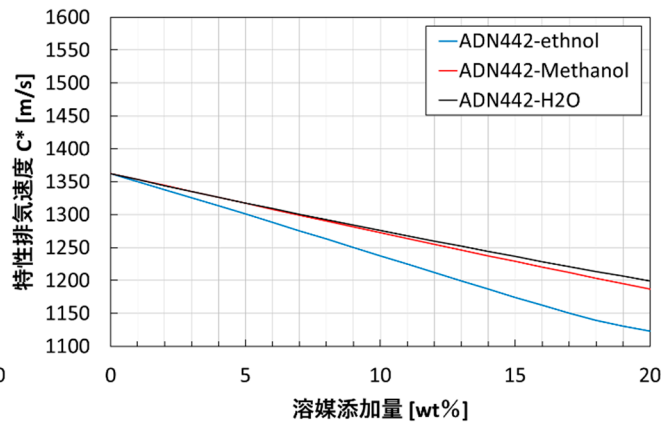
第 1 図 渦巻噴射弁による水と模擬液体の噴射状態比較（噴射圧 0.7MPa）

2. 化学平衡計算

粘度低減のため AMU 系イオン液体に添加物を加えるにあたって、推進剤としての性能低下は最低限に抑えることが望ましい。そのため、どのような添加物を用いることでどの程度性能が低下するのか検証するため化学平衡計算を行った。計算ソフトウェアには NASA-CEA⁹⁾を使用し、性能評価の指標としては特性排気速度 C^* を用いた。計算条件は、燃焼器圧力を 0.3 bar、ノズル開口比を 100、化学反応を凍結流とし、添加物としては水、メタノール、エタノールの 3 種類を候補として、それぞれ添加量を外割の質量比で 1%から 20%まで 1%刻みで変化させながら計算を行った。添加量に対する特性排気速度の計算結果を第 2 図および第 3 図に示す。いずれの場合も添加物の増加に伴い特性排気速度は低下していったが、低下の仕方については添加物の種類ごとに異なる変化を示した。これらの計算結果より、AMU631 についてはメタノール、AMU442 については水を添加したときが特性排気速度の低下幅が最も少ないこと、質量比 20%まで添加した時の特性排気速度の値が最も高いのは AMU631 にメタノールを添加した組み合わせであることがわかった。以上の結果から、AMU631 にメタノールを添加したもの(AMU631-メタノール)が推進剤候補として有望であると考え、以降はこのサンプルを対象として実験を実施することとした。



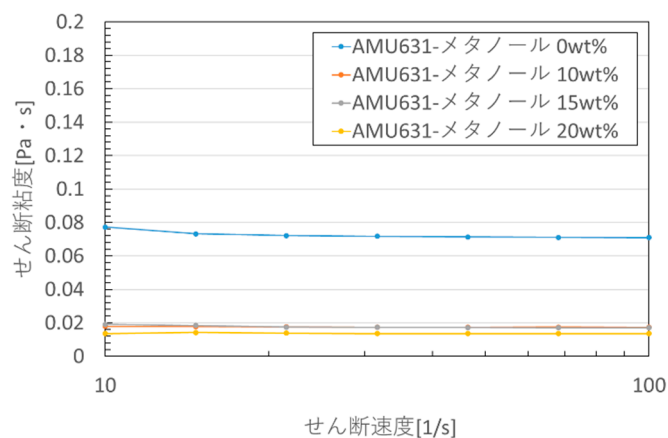
第2図 AMU631 の溶媒添加量と特性排気速度の関係



第3図 AMU442 の溶媒添加量と特性排気速度の関係

3. 粘度測定試験

化学平衡計算により決定された添加物入りの AMU 系推進剤候補についてせん断粘度の測定を行い、添加物による粘度の低下効果を検証した。計測したイオン液体は AMU631 を基剤として、メタノールの添加量を外割の質量比 0 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% の 4 種類とした。粘度計測機には Anton-Peer 社のレオメーター MRC300 を使用し、測定温度は 20°C、せん断速度を 0.01 s^{-1} から 100 s^{-1} まで変化させながらせん断粘度を取得した。結果を第 4 図に示す。すべてのサンプルにおいて、せん断速度 10 s^{-1} より高速の領域でせん断粘度の変化が緩やかになり、ほぼ一定となっている。このことから、AMU631 およびメタノール添加 AMU631 はニュートン流体であると予想できる。



第4図 AMU631-メタノール 添加量別せん断粘度

各サンプルのせん断粘度と、従来の推進剤であるヒドラジン、および AMU と並ぶ低毒性推進剤の候補である Hydroxyl Ammonium Nitrate(HAN) 系イオン液体の一つである SHP163 との粘度の比較を第一表に示す。これらの結果より、メタノールを添加した AMU631 について、10 wt.% から 20 wt.% までのいずれの添加率においても 0 wt.% のものの 1/4 以下に低下しており、せん断粘度の顕著な低下がみられる。その中でも 20 wt.% 添加したときの低下幅が最も大きく、およそ 1/5 まで粘度が低下したことがわかる。また、AMU631 はヒドラジンと比較した場合だけでなく、他のイオン液体と比較した場合でも非常に高いせん断粘度を示すが、メタノールを 20 wt.% 添加することで他のイオン液体と同程度にまで低下させることが可能であることがわかる。

第一表 各推進剤のせん断粘度比較

| サンプル | せん断粘度 Pa・s | 相対粘度 ηr |
|--------------------|----------------------|---------------|
| AMU631-メタノール 0wt% | 0.071 | 1 |
| AMU631-メタノール 10wt% | 0.017 | 0.245 |
| AMU631-メタノール 15wt% | 0.017 | 0.240 |
| AMU631-メタノール 20wt% | 0.014 | 0.191 |
| ヒドラジン | 8.8×10^{-4} | 0.012 |
| SHP163 | 0.01 | 0.141 |

4. ま と め と 今 後 の 展 望

ヒドラジンを代替可能な低毒性一液推進剤の実用化を目標として、ADN 系イオン液体を基材とした推進剤候補の微粒化に向けた研究を実施した。結論として、AMU631 に質量比 20% のメタノールを添加することで、特性排気速度の低下を最低限に抑えつつ粘度を大幅に低下させることができ、微粒化特性の大幅な改善が期待できることが示された。

今後は今回選定した AMU631-メタノール 20wt.% を添加したイオン液体を用いてのスラスト燃焼試験を実施し、推進剤としてのより詳細な性能評価を行い、低毒性イオン液体推進剤の実用化に向けたデータの収集を行う予定である。

謝 辞

粘度測定にご協力いただきました長岡技術科学大学高橋研究室のみなさま、推進剤の提供をはじめ多くの協力をいただきましたカーリットホールディングス株式会社 R&D センター高エネルギー研究所のみなさまに心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) R. Amrousse, K. Hori, W. Fetimi, K. Farhat, "HAN and ADN as liquid ionic monopropellants: Thermal and catalytic decomposition processes," Applied Catalysis B: Environmental, 127 (2012), pp. 121-128.
- 2) M. Negri, M. Wilhelm, C. Hendrich, N. Wingborg, L. Gediminas, L. Adelöw, C. Maleix, P. Chabernaud, R. Brahmi, R. Beauchet, Y. Batonneau, C. Kappenstein, R. J. Koopmans, S. Schuh, T. Bartok, C. Scharlemann, K. Anflo, M. Persson, W. Dingertz, U. Gotzig, M. Schwentenwein, "Technology development for ADN-based green monopropellant thrusters – an overview of the Rheform project" 7th EUROPEAN CONFERENCE FOR AERONAUTICS AND SPACE SCIENCES (EUCASS) EUCASS2017-319.
- 3) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野添勝彦, 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の推進剤としての特性," 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム: 講演集録 SA6000036007 (2015).
- 4) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田兼人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, "イオン液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発," 高エネルギー物質研究会平成 27 年度研究成果報告書, JAXA-RR-15-004 (2016), pp. 1-8.
- 5) Gronland, T. A., Anflo, K., Bergman, G., Nedar, R., "ADN-BASED PROPULSION FOR SPACECRAFT -KEY REQUIREMENTS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION," 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Florida, July 11-14, 2004.
- 6) K. Anflo, S. Persson, P. Thormanhlen, G. Bergman, T. Hasanof, "Flight Demonstration of an ADN-Based Propulsion System on the PRISMA Satellite," 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, California, 9-12 July 2006.
- 7) 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," 高エネルギー物質研究会平成 26 年度研究成果報告書, JAXA-RR-14-005 (2015).
- 8) ILASS-Japan, Atomization Technology, Morikita Publishing, 2011, pp. 3-11.
- 9) McBride, S. Gordon and B. J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311, 1996.

加熱反応試験による低毒性推進剤に関する燃焼特性評価

尾松 来基^{*1}, 半澤 佳祐^{*1}, 伊藤 尚義^{*1}, 勝身 俊之^{*1}, 門脇 敏^{*1}

Evaluation of Green Monopropellant Combustion Characteristics by Heat Reaction Test

OMATSU Raiki^{*1}, HANZAWA Keisuke^{*1}, ITO Hisayoshi^{*1}, KATSUMI Toshiyuki^{*1} and KADOWAKI Satoshi^{*1}

Abstract: Hydrazine has been used as a propellant in monopropellant thrusters for the spacecraft attitude control, but due to its high toxicity, research on low-toxic monopropellants based on Ammonium Dinitramide (ADN) and Hydroxylammonium Nitrate (HAN) has become active in recent years. Since these low-toxicity propellants contain oxidant components and have high combustion temperatures, there is an urgent need to develop a catalyst and combustion control technologies with high thermal resistance. Therefore, we wondered if the kick-off temperature could be controlled by using a catalyst. In this study, combustion tests of ADN-based low toxicity propellants (from now on will be referred as AMU-based) were carried out to understand the basic combustion characteristics of the propellants using a droplet heating and combustion tester. In the test, we designed and manufactured a droplet heating combustion test device, and worked on the acquisition of combustion characteristics using a catalyst to confirm the reactivity of the propellant in each temperature range.

1. はじめに

既存の一液スラスタにはヒドラジンが使用されている。ヒドラジンは室温の触媒と接触するだけで迅速に発熱分解するため反応応答性に優れる反面、毒性が高く取扱のリスクが高いことが欠点である。世界的にヒドラジンに代わる低毒性推進剤として高エネルギー物質を基材とする低毒性推進剤(Green propellant)の研究開発がすすめられているが、運用実績は未だ少ない[1]。低毒性推進剤を用いる一液スラスタは従前のヒドラジンスラスタ同様、触媒を使用して低毒性推進剤を分解、燃焼反応させることで推力を獲得する機構が主である。しかしながら、本機構では推進剤を着火するために触媒を予熱しておく必要があること、高温酸化雰囲気触媒がさらされることから、耐熱触媒や燃焼制御技術の開発が低毒性推進剤のスラスタ適用における喫緊の技術課題である。

そこで本研究グループでは、低毒性推進剤のスラスタ応用を念頭に、高エネルギー密度である AMU 系推進剤を有力候補として、加熱触媒を用いた当該推進剤の着火・燃焼特性の取得に取り組んできた[2]。AMU 系推進剤に対する触媒着火の報告は数少ない。そのため、どのような触媒が着火に適しているか調査する必要がある。また、AMU 系推進剤は他の低毒性推進剤と比較して粘度が高い。そのため、圧力損失が大きく、AMU 系推進剤は高圧ガスを用いた噴霧(微粒化)が困難であることが課題であった。AMU 系推進剤の粘度低下を目的に取り組んだ先行研究では、AMU 推進剤に溶媒を添加することでガス加圧噴霧を達成した一方、着火性の低下が示唆された[2]。

以上の背景から、本研究では、触媒着火方式を軸に、AMU 推進剤と触媒の反応特性、および AMU 推進剤の粘度低下を目的とした溶媒添加が触媒を用いた着火特性に及ぼす影響の実験的調査を目的とした。目的の達成のため、AMU 推進剤と溶媒を添加した AMU 推進剤に予め触媒を混合し、これらの液滴加熱・燃焼試験を行うことで AMU 推進剤の反応の温度特性を取得・比較した。

^{*} 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 長岡技術科学大学大学院 工学研究科機械創造工学専攻
(Department of Mechanical, Nagaoka University of Technology)

2. 液滴加熱・燃焼試験の方法および条件

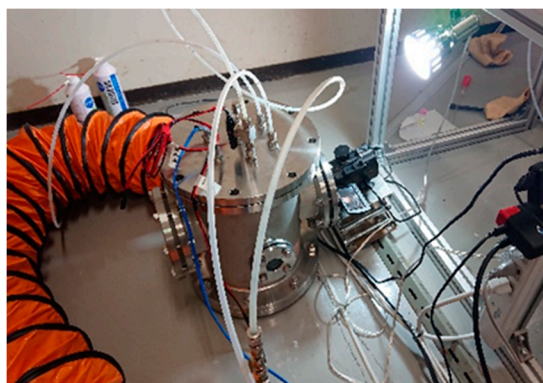
2.1 試験準備

室温液化できる組成の中でも最も推進薬性能が高い AMU 系推進剤として ADN：MMAN：尿素=60:30:10 (wt.%, 以下 AMU 631)を選定した。黒田氏の報告[2]を基に、推進剤が噴射可能な粘度であること、できる限り特性排気速度を高く維持することを前提条件として、メタノールを溶媒として選定し、メタノールを 20 wt.% 添加した AMU631 を調製した。試験に使用した推進剤を Table1 に示す。

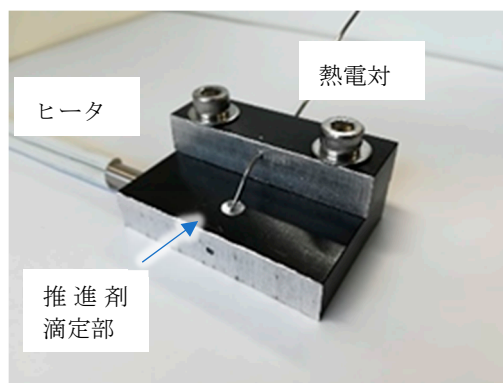
Table1 試験に使用した推進剤

| 推進剤名 | ADN | MMAN | 尿素 | メタノール 添加分率 [wt.%] | 粘度 [Pa・s] |
|----------------------|-----|------|----|----------------------|--------------|
| AMU631 | 60 | 30 | 10 | - | 0.0709 |
| AMU631 + メタノール | 60 | 30 | 10 | 20 | 0.0136 |

2.2 試験条件



(a) 試験装置の外観



(b) 加熱昇温部

Fig.1 液滴加熱・燃焼試験装置の外観

Fig.1 に試験装置の外観を示す。Fig.1(a) はステンレス製円柱型の密閉容器であり、この中に Fig.1(b) に示すアルミニウム製の昇温加熱部を設置し、試験を実施した。加熱昇温部の推進剤滴定部(推進剤および触媒を配置するくぼみ)は、直径 6 mm、深さ 1 mm の円錐形状とした。試験の様子は、Fig.1(a) に示す容器の側面に設けた観察窓から、ビデオカメラを使用して観察した。本試験では K 型熱電対を用いてアルミ板の温度（≒推進剤の温度）を取得した。推進剤の滴定量は約 0.03 mL とし、試験環境は空気、初期圧力を 101.3 kPa、初期温度を 25 °Cとした。試験は各条件につき 3 回実施した。触媒には粒状（直径 1.5-2.0 mm）の白金触媒ならびにパラジウム触媒を選出した。また、白金およびパラジウムはアルミナに担持されているため、比較対象としてアルミナについても検討した。伝熱の影響を極力なくし触媒の効果にのみ注目するべく、触媒とアルミナ球の熱容量をほぼ等しくできるようにアルミナの粒径（直径 1.0-1.5 mm）を選定した。各推進剤に対して、触媒を使用しない場合、白金触媒、パラジウム触媒、アルミナ触媒の計 4 パターンの液滴加熱・燃焼試験を行った。試験条件をそれぞれ Table 2 に示す。

Table2 AMU推進剤に関する各種触媒を用いた液滴加熱・燃焼試験条件

| 推進剤 | 試験圧力 /kPa | 触媒の種類 (形状) |
|--------------------|-----------|------------|
| AMU631 | 100 | なし |
| ↑ | ↑ | アルミナ (粒状) |
| ↑ | ↑ | 白金 (粒状) |
| ↑ | ↑ | パラジウム (粒状) |
| AMU631+メタノール 20wt% | 100 | なし |
| ↑ | ↑ | アルミナ (粒状) |
| ↑ | ↑ | 白金 (粒状) |
| ↑ | ↑ | パラジウム (粒状) |

3. 液滴加熱・燃焼試験の結果および考察

3.1 液滴加熱・燃焼試験の様子

本試験では、全ての条件において輝炎を伴う反応と白煙のみの反応（輝炎なし）の2パターンのいずれかの現象がカメラ画像から確認された。液滴加熱・燃焼試験における推進剤の分解、燃焼反応の様子を Fig.2 に示す。Fig.2 (a) は AMU631, 同 (b) は AMU631+メタノール 20 wt.% を加熱したときのもので、どちらも触媒は使用していない。また、各条件において輝炎を伴う反応が確認された回数を Table 3 に示す。

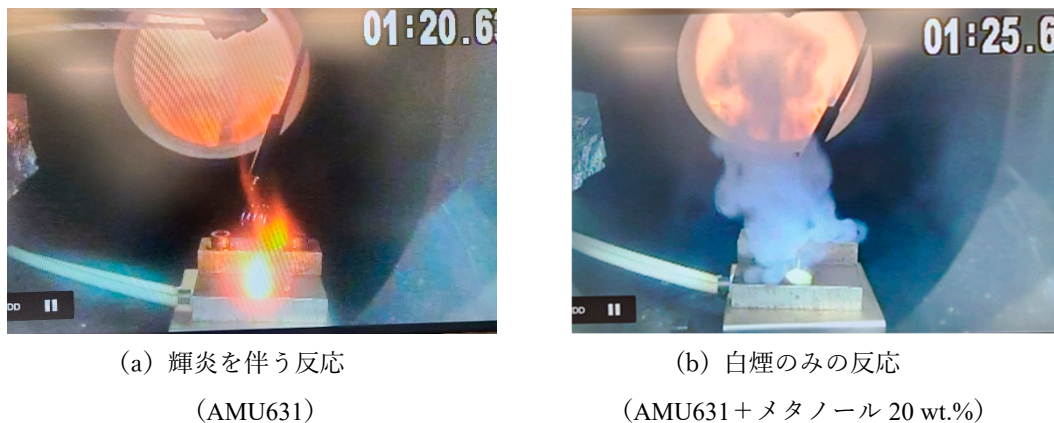


Fig.2 液滴加熱・燃焼試験中の様子

Table3 各条件において輝炎が確認された回数（試験3回中）

| | AMU631 | AMU631 + メタノール 20 wt.% |
|---------|--------|------------------------------|
| 触媒類なし | 2 | 0 |
| アルミナ球 | 3 | 0 |
| 白金触媒 | 3 | 0 |
| パラジウム触媒 | 3 | 0 |

3.2 推進剤の成分および各種触媒の影響

白金、パラジウムおよびアルミナボールを使用した液滴加熱・燃焼試験における温度測定の結果を Fig.3 に示す。横軸は経過時間（加熱開始時点点を $t=0$ と定義）、縦軸はアルミ板温度（ \approx 推進剤温度）である。

すべての実験条件において、ある温度に達した時点で発熱を確認した。この時点点を推進剤の分解または燃焼反応が始まったと推定し、その時間を立ち上がり時間・温度を立ち上がり温度と定義した。Fig. 4 に各条件の計 3 回の試験における平均立ち上がり時間と平均立ち上がり温度の関係を示す。

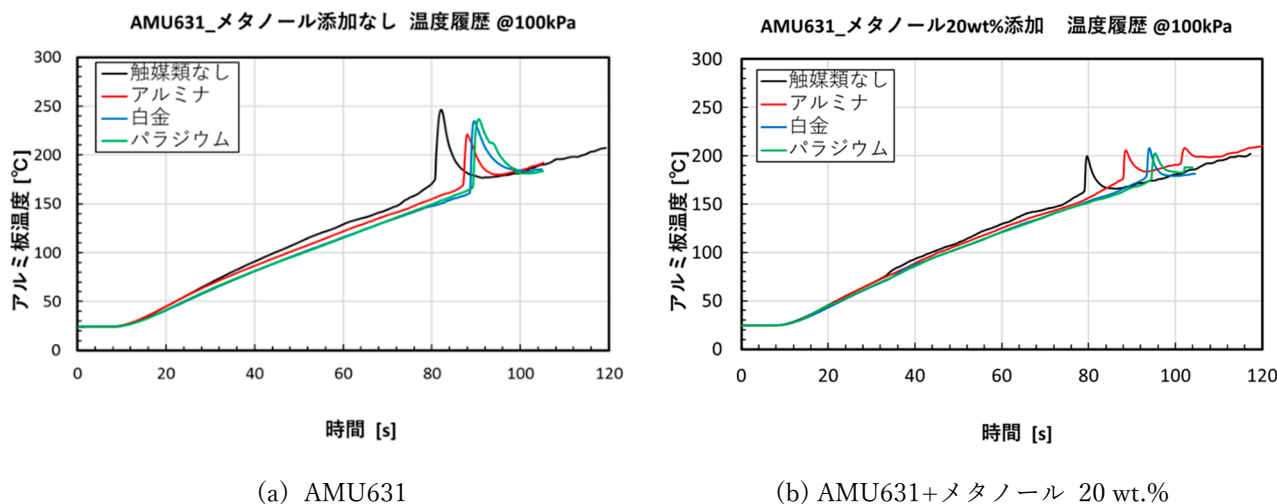


Fig.3 各条件における温度履歴

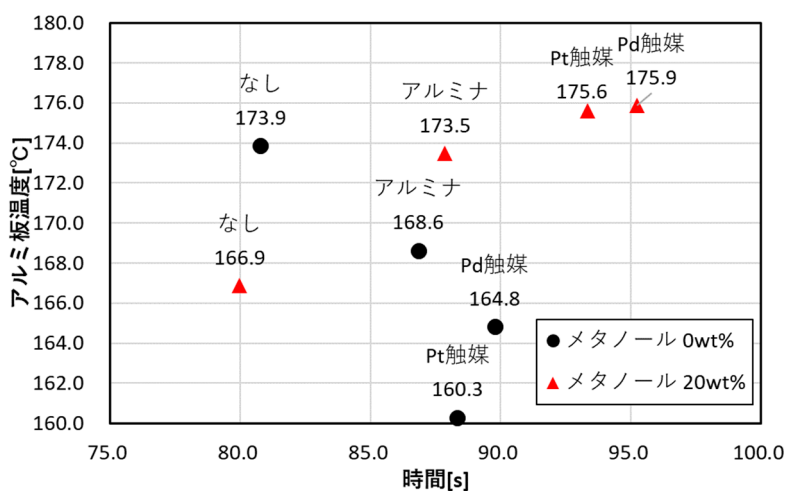


Fig. 4 AMU 系推進剤における平均立ち上がり時間と平均立ち上がり温度の関係

はじめに、AMU631 に関する温度履歴 (Fig.3(a), Fig. 4) に注目する。アルミナ球、白金触媒およびパラジウム触媒を推進剤と同時に加熱した場合、平均立ち上がり時間はおよそ 85 秒であることがわかった。白金触媒およびパラジウム触媒を使用した場合、アルミナ球や触媒を使用しない場合の平均立ち上がり温度と比較すると、最大で 14 °C 程度低下していることが確認できた。AMU631 と各触媒を比較すると、触媒の方が熱容量は大きい。そのため、触媒(またはアルミナ)を同時に加熱する条件では熱容量が増大することにより一定の温度に達するまでに必要な熱量が増加し、結果的にヒータ加熱に必要な時間、つまりは立ち上がり時間が長くなった予想される。

つぎに、AMU631 にメタノールを 20 wt.% 添加した推進剤に関する温度履歴 (Fig.3(b), Fig. 4) に注目する。アルミ

ナ球、白金触媒およびパラジウム触媒を使用した場合、アルミナ球や触媒を使用しない場合と比較して平均立ち上がり温度が最大で 9 °C 程度高くなることがわかった。メタノールを含有する推進剤では、触媒を使用した場合にも、アルミナ球の場合と比較して立ち上がり温度の低減は確認されなかった。これはメタノールの気化潜熱によって反応場の温度が低下し、触媒反応の進行度合いが低下したためと推察される。試験 1 回あたりに使用する推進剤はおよそ 0.042 g であり、このうちメタノールの質量は 0.0069 g であった。メタノールの蒸発熱が 1101 kJ/kg であるため、気化潜熱はおよそ 7.5 J であると推算される。この気化潜熱量は本試験において推進剤を反応させるためにヒータから反応場に投入される熱量に対して無視できない量である。

また、メタノールを含有する推進剤の試験では、AMU631 を対象とした試験の結果と比較して立ち上がり温度からの温度上昇幅が 20~30 °C 程度低く、輝炎についても確認されなかった。この原因としては、滴定した推進剤中に含まれる AMU の相対量が減少したことによって発熱量が低下したことなどが考えられる。

以上のことから、AMU631 に対して加熱触媒を使用することで立ち上がり温度を低減できることがわかった。今回選出した触媒ならびにアルミナ球のなかでは白金触媒を使用した場合に立ち上がり温度の低減効果が最も大きかった。しかしながら、メタノールを含有する推進剤については、触媒を使用しても立ち上がり温度の低減にはつながらなかった。

4. おわりに

AMU 系推進剤に対して液滴加熱・燃焼試験を実施した結果、触媒を使用することにより立ち上がり温度を低下させることができ、着火性の改善につながる結果を得た。また、今回の試験結果からは、白金触媒が立ち上がり温度の低減にもっとも効果的であるといえる。

また、高圧ガス噴霧の達成を念頭に、AMU631 の添加溶媒にメタノールを選定した。メタノールを 20 wt.% 添加した AMU631 の液滴加熱・燃焼試験では、AMU631 の結果と比べ 15 °C 程度立ち上がり温度が高くなるなど、メタノールは AMU の触媒分解反応の効果を低減させる傾向を見せた。低毒性推進剤を用いた触媒スラスタでは一般的に触媒を 300°C 程度に予熱する必要があるが、実験から得られた立ち上がり温度の差はこの予熱温度に対して十分小さく、スラスタ運用においては影響が低いと考えられる。

今後は、これらの結果を踏まえ、噴射特性と着火特性のトレードオフについて評価・検討を進めるべく、様々な溶媒を含有する AMU 推進剤に対して立ち上がり温度の低減に効果を示す触媒の調査を続ける予定である。

参考文献

- [1] 勝身俊之, パルスレーザーを用いた低毒一液推進剤の点火に関する実現可能性評価, 高エネルギー物質研究会(2016), pp.13-15
- [2] 黒田彬斗, 高エネルギー物質を基剤とするイオン液体系低毒性 1 液推進剤の燃焼特性に関する研究, 長岡技術科学大学大学院修士論文(2020), pp.43-47

分光分析および検知管試験による アンモニウムジニトラミド溶融塩の電解反応解析

松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 伊里 友一朗^{*1,2}, 羽生 宏人^{*2,3}, 三宅 淳巳^{*2}

The Reaction Analysis of Electrolysis for Molten Ammonium Dinitramide by using Spectroscopic Analysis and Detector Tube Test

MATSUSHITA Kazuki^{*1}, SHIOTA Kento^{*2}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2}, HABU Hiroto^{*2,3} and MIYAKE Atsumi^{*2}

Abstract: Our group has studied electrolysis ignition as new ignition method for energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN). Electrolysis ignition causes the decomposed gases to react spontaneously by electrolyzing propellants. This study aims to analyze electrolysis of molten ammonium dinitramide. In the beginning, electrolysis ignition test was conducted to verify the ignition possibility of EILPs based on ADN. Next, spectroscopic analysis and detector tubes were performed to identify the electrolysis products of ADN. The result supported the possibility of electrolysis ignition and revealed that the electrolysis products of ADN were ammonium nitrate, N₂O and NO₂ because Raman spectrum of 1040 cm⁻¹, IR spectra of 1250 cm⁻¹ and 2200 cm⁻¹ and the discoloration of the NO₂ detector tube were observed. Our research contributed to the development for electrolysis ignition.

Keywords: Energetic ionic liquid propellants, Ammonium dinitramide, Electrolysis, spectroscopic analysis, detector tube

1. はじめに

現行のスラスタ用推進剤であるヒドラジン—液式推進剤の代替として、低毒性であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を主成分とした高エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)が注目されている。ADN系EILPsはヒドラジンより高エネルギー密度、低融点、低毒性であり、組成に応じて推進剤の融点や比推力等のデザインが可能である¹⁻²⁾。一方で、低蒸気圧による難着火性が課題であり、既存の加熱着火では推進剤の分解や反応に多量の熱エネルギーが必要となる。そこで、本研究ではADN系EILPsの新規着火手法として電解着火に着目した。電解着火とは、液体推進剤を電気分解させ、取得した生成ガスを自発的に燃焼させる着火手法であり、電解により生成ガスの自己着火を誘発させる点で既存の着火手法とは一線を画す。本研究では『二酸化窒素(NO₂)とヒドラジン化合物の水素引き抜き反応³⁾』による電解着火を目指す。上記の電解着火の実現には、ADN系EILPsの着火可能性を検証し、かつ主剤であるADNの電解反応を把握する必要がある。

既往研究⁴⁾では、ADN水溶液の電解反応が提案されている。しかし、ADN水溶液系では水の電解が先に発生し、ADNの電解に関与するため、ADN単体の電解挙動とは異なることが予想される。そこで、本研究はADN溶融塩の電解反応解析を目的とした。本研究では、初めにADN系EILPsの着火可能性を検証するため、電解着火試験を実施した。次に電解着火試験の結果を基に、ADN単体の電解時における生成物を特定するため、分光分析および検知管を実施した。

* 2020年11月30日受付 (Received November 30, 2020)

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

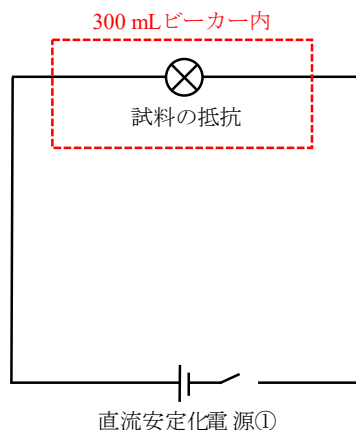
^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*3} 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

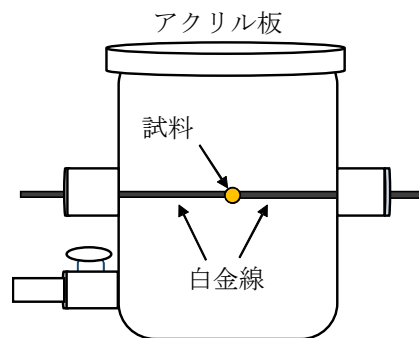
2. 実験方法

2.1 ADN系EILPsの電解着火試験

試料は細谷火工製の ADN とヒドラジン基を有するヒドロキシエチルヒドラジウム硝酸塩 (HEHN) を等モル比で混合させた試料(AH55)を使用した。HEHN は硝酸およびヒドロキシエチルヒドラジンを等モル比で混合させ、約 24 時間減圧濃縮することで合成した。第 1 図 に電解着火装置の回路図を示す。電解着火装置は着火用の電源装置である A&D 社製の直流安定化装置①および試料とケニス社製の白金電極(φ 0.5 mm)の入った 300 mL ビーカーで構成される。第 2 図に 300 mL ビーカー内の構成を示す。本実験は約 2 μ L の AH55 試料を白金電極に約 1 mm 間隔で付着させ、空気雰囲気下で 15 V の電圧を印加した。



第 1 図 電解装置の回路



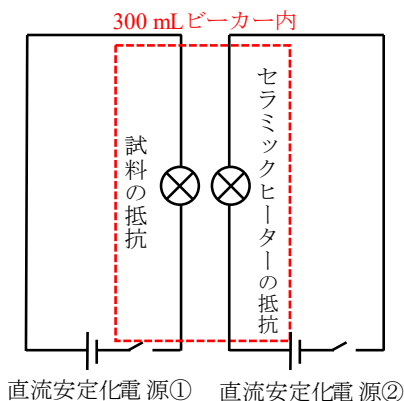
300 mL ビーカー (三方コック付き)

第 2 図 300 mL ビーカー内の構成(電解着火試験)

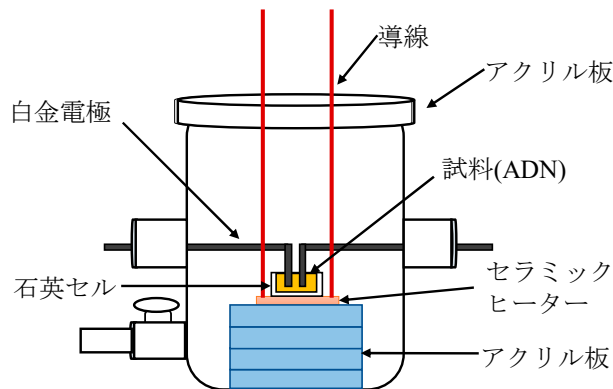
2.2 ADN 熔融塩の電解反応解析

試料は細谷火工製の ADN を使用した。第 3 図 に本実験で使用する電解装置の回路図を示す。電解装置は電解用の電源装置である A&D 社製の直流安定化装置①, ADN を融解させるためのヒーター用電源装置である Metrotec 社製の直流安定化装置② および試料とセラミックヒーターの入った 300 mL ビーカーで構成される。第 4 図に 300 mL ビーカー内の構成を示す。坂口電熱社製のセラミックヒーター, 石英セル(φ 5 mm, h 5 mm)およびケニス社製の白金電極(φ 0.5 mm)で構成される。本実験は約 15 mg の ADN 試料に白金電極を浸し、セラミックヒーターより約 90°C で融解させた ADN にアルゴン雰囲気下で 15V 印加した。分光分析では、ADN の液相および気相における電解生成物の官能基を特定するため、KAISER 社製のラマン分光分析装置(RamanRxn Systems)と島津社製のフーリエ変換赤外分光光度(FT-IR)(IR-Prestige-21)を使用した。ラマン分光分析装置では、レーザー強度 20 mW, レーザー波長 784 nm, 積算回数 10 回, 露光時間 5 秒で実施した。FT-IR 分光分析装置では、積算回数 10 回, 分解能 0.5 cm^{-1} で実施した。

検知管試験では、電解着火の実現に必要な NO_2 を同定するため、光明理化学工業社製の北側式ガス採取器と NO_2 検知管 (20-1000 ppm)を使用した。



第 3 図 電解装置の回路図



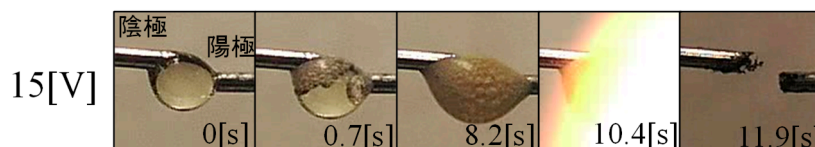
300 mL ビーカー (三方コック付き)

第 4 図 300 mL ビーカー内の構成(電解装置)

3. 結 果・考 察

3.1 ADN 系 EILPs の電解着火試験

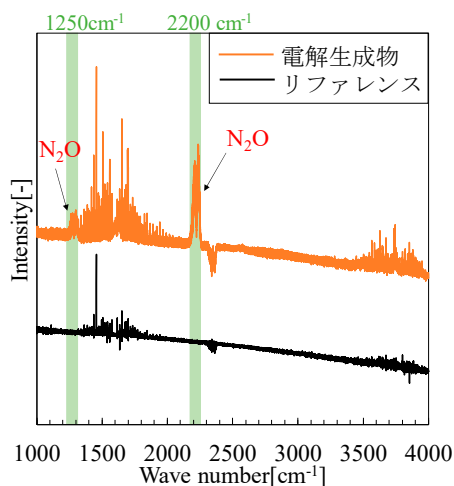
15 V の印加電圧における AH55 の電解着火試験の結果を第 5 図に示す。第 5 図では、印加電圧の開始時間を 0 秒とした。0.7 秒付近では陰極よりも陽極で多数の気泡が観測されたことから、ADN または HEHN の還元が発生しやすい傾向にあることが示唆された。また、開始 8.2 秒付近では、試料が淡黄色から褐色に変化し、10.4 秒後には火炎が観測された。その後、11.9 秒後において白金電極の表面上に未燃の残渣物が付着した。以上より、ADN 系 EILPs は電解着火できる可能性が示唆された。



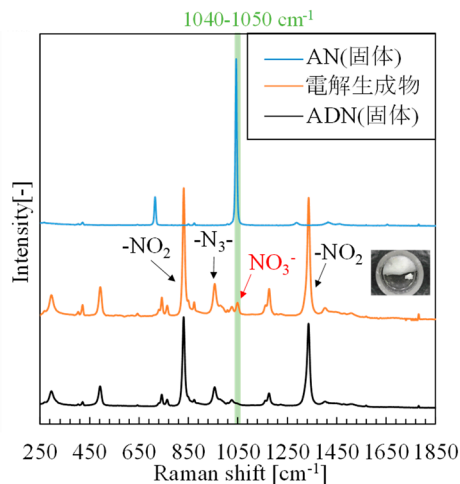
第 5 図 電解着火の様子

3.2 ADN 溶融塩の電解反応解析

ADN の気相における電解生成物とリファレンスの IR スペクトルを第 6 図に示す。第 6 図より、 1250 cm^{-1} と 2200 cm^{-1} 付近においてリファレンスにはない新たな IR ピークが観測された。既往研究⁵⁾より、 2200 cm^{-1} から 2300 cm^{-1} に亜酸化窒素 (N_2O) が観測されることから、第 6 図の 2200 cm^{-1} の IR ピークは N_2O に由来すると推測される。また、 NO_2 検知管が無色から NO_2 の存在を示す黄橙色に変化したことから ADN の電解生成物の一つが NO_2 であることが分かった。次に、ADN の液相における電解生成物および ADN と硝酸アンモニウム (AN) のラマンスペクトルを第 7 図に示す。第 7 図より、 1040 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} の範囲において、ADN のラマンスペクトルに存在しない新しいラマンピークが観測された。 1040 cm^{-1} 付近に由来するラマンピークは AN の NO_3^- 基に由来するラマンピークと一致することから、AN が ADN の電解生成物の一つとして推測される。一方で、ジニトラミドイオン (DN^-) の $-\text{NO}_2$ 基に由来する 830 cm^{-1} ¹⁶⁾ と 1330 cm^{-1} ¹⁶⁾ と $-\text{N}_3^-$ 基に由来する 950 cm^{-1} ¹⁶⁾ が観測されていることから、未反応の ADN が存在していることが示唆される。

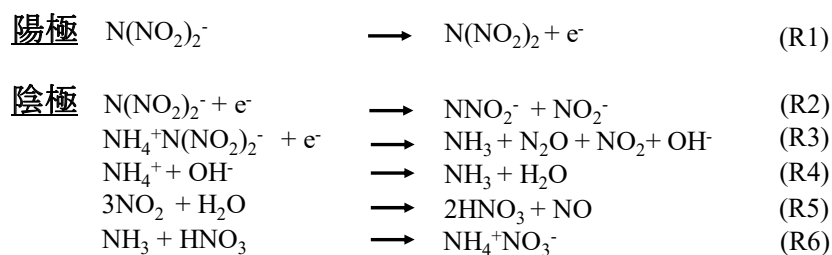


第 6 図 IR スペクトル



第 7 図 ラマンスペクトル

以上の分光分析および NO_2 検知管の結果から、ADN の電解反応を検討した。第 8 図に陽極および陰極付近における ADN の電解反応を示す。まず ADN と電極表面との電子移動による初期反応に関して、陽極では負の電荷を帯びた DN^- の酸化反応 (R1) が起きると推測される。一方で我々のこれまでの検討⁷⁾より、 DN^- の還元による NH_3 、 N_2O 、 NO_2 および OH^- の生成や ADN 分子の還元による NNO_2 および NO_2^- の生成が判明していることから、陰極では DN^- の還元反応 (R2) および ADN 分子の還元反応 (R3) が起きると推測される。次に AN の生成に関して、電解に関与していない NH_4^+ と R3 式の OH^- とのイオン反応 (R4) より生成された NH_3 が、 NO_2 と水の反応 (R5) により生成された硝酸と反応し、AN が生成されると推定される。



第8図 ADNの電解反応の推定

4. ま と め と 今 後 の 展 望

本研究では ADN 溶融塩の電解反応解析を目的とし、電解着火試験による ADN 系 EILPs の着火可能性の検証および分光分析と検知管試験による ADN の電解生成物の取得を行った。その結果、ADN 系 EILPs は電解着火の可能性を有していることが明らかとなり、かつ ADN の電解生成物は AN, N_2O , NO_2 であることが判明した。今後は酸化域における ADN の電解反応を詳細に解析し、電解着火に必要な着火条件を取得する。

参 考 文 献

- 1) Matsunaga, H., Habu, H., Miyake, A., Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, **78** (2017), pp. 65-70.
- 2) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H., Tokudome, S., Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, *Procedia Eng.*, **99** (2015), pp. 332-337.
- 3) Tani, H., Terashima, H., Koshi, M., Daimon, Y., Hypergolic ignition and flame structures of hydrazine/nitrogen tetroxide co-flowing plane jets, *Proc. Combust. Inst.*, **35** (2015), pp. 2199-2206.
- 4) Najafi, M., Darabi, S., Electrochemical behavior and voltammetric determination of ammonium, dinitramide using a graphene film modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, **121** (2014), pp. 315-320.
- 5) Esler, B. M., Griffith, T. W. D., Wilson, R. S., Steele, P. L., Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO_2 , CH_4 , N_2O , and CO in Air, *Anal. Chem.*, **72** (2000), pp. 206-215.
- 6) Christe, O. K., Wilson, W. W., Petrie, A. M., Michels, H. H., Bottaro, C. J., Gilardi, R., The Dinitramide Anion, $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, *Inorg. Chem.* **35** (1996), pp. 5068-5071.
- 7) Izato, Y., Matsushita, K., Shiota, K., Miyake, A., The electrolysis of ammonium dinitramide in dimethyl sulfoxide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **45** (2020), pp. 1614-1620.

アンモニウムジニトラミドの電気化学特性に及ぼす水分の影響

井口 喜一郎^{*1}, 松下 和樹^{*1}, 塩田 謙人^{*2}, 伊里 友一朗^{*1,2}, 羽生 宏人^{*3}, 三宅 淳巳^{*1,2}

Effect of Water on the Electrochemical Characteristics of Ammonium Dinitramide

IGUCHI Kiichiro^{*1}, MATSUSHITA Kazuki^{*1}, SHIOTA Kento^{*2}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2},
HABU Hiroto^{*3} and MIYAKE Atsumi^{*1,2}

Abstract: Our group has researched energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on ammonium dinitramide (ADN) as the main constituent of the propellants. Electrolysis ignition is attracting attention as a new ignition method for the low ignitability, which is a characteristic of ADN-based EILPs. On the other hand, it is expected that the water contained in a solution due to the hygroscopicity of ADN is involved in the electrolysis of ADN-based EILPs and affects the ignition delay time and the reaction pathway. Therefore, it is essential to understand the effect of water on the electrochemical characteristics of ADN. The aim of this study is to understand the effect of water on the electrochemical characteristics of ADN by using cyclic voltammetry (CV), ultraviolet visible (UV) spectroscopy and electric analysis. CV confirmed whether ADN aqueous solution electrolyzes by comparing with the perchloric acid aqueous solution. From the cyclic voltammogram of these aqueous solutions, it was seemed that ADN does not electrolyze in the water. supported that it was clarified that the electrolysis peak of ADN was not observed in the aqueous solution system, and the decomposition reaction of ADN proceeded after the electrolysis of water occurred.

Keywords: Energetic Ionic Liquid Propellants (EILPs), Ammonium Dinitramide (ADN), Electrolysis Ignition, Cyclic Voltammetry

1. はじめに

アンモニウムジニトラミド(ADN)を主剤としたイオン液体系推進剤(ADN系 EILPs)は次世代のスラスタ用液体推進剤として期待されている¹⁻²⁾。ADN系 EILPsは高比推力に加え、低蒸気圧による低融点、低毒性によりハンドリングが優れると報告されている¹⁻²⁾。しかし、そのトレードオフとして低蒸気圧による難着火性が課題であり、従来の加熱着火手法では多量の熱エネルギーが必要となる。そこで我々のグループでは、イオン液体の導電性を利用した電解着火手法に着目した。電解着火は、推進剤の電解により生成したガスを自発的に燃焼させる着火手法であり、省エネルギーで着火可能である³⁾。一方で、ADNの吸湿性により ADN系 EILPsに含まれる水の電位窓は狭く、ADNの酸化還元電位は水の電位窓の外側に位置している。そのため、水が ADNの電解に関与し、着火遅れ時間や反応経路に影響を与えることが予想される。実際に硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)水溶液の電解に関する既往研究では、水の電解が先に発生し、生成した H⁺が HANに寄与することで、HANの分解反応が開始することが報告されている⁴⁻⁷⁾。そのため、HANと同様に塩である ADNに関して、水存在下における電気化学特性を取得することは必須である。そこで、本発表では、まず水溶液系における ADNの電解反応の可否を把握するため、ADN水溶液を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、ADN水溶液の酸化還元電位を取得し、支持電解質として過塩素酸ナトリウムを溶解させた過塩素酸ナトリウム水溶液および非水溶液系の場合と比較した。次に、ADN水溶液中の水分の電解による ADNへの影響の把握を目的とし、水溶液系における ADNの濃度変化を ADNが電解することが既知である非水溶液系の場合と比較した。ADNの濃度変化の把握は、ADN水溶液を用いた定電位分解と紫外可視分光分析(UV)の同時測定から ADNの吸光度変化を解析することで行った。

* 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 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)

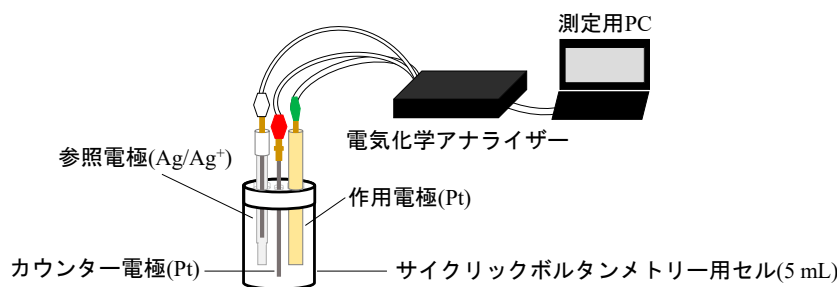
^{*2} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*3} 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究室
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

2. 実験方法

2.1 ADN水溶液の酸化還元電位取得

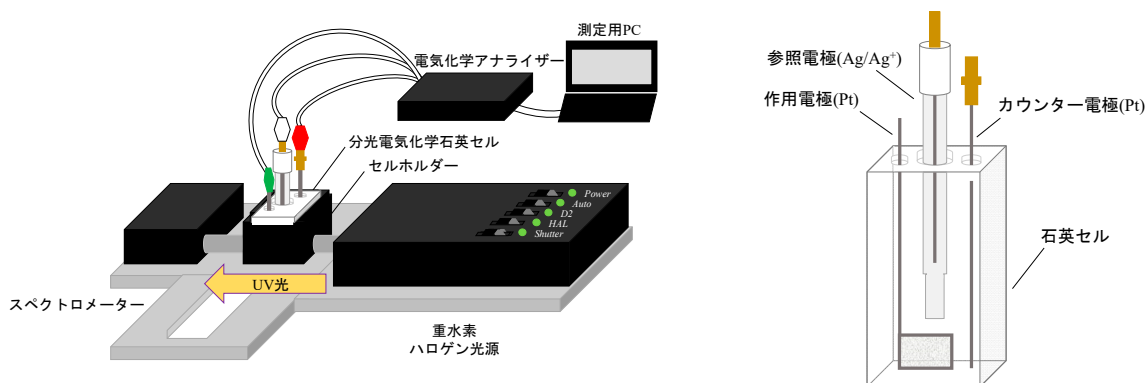
本実験では ADN の電解反応の可否の把握を目的とし、電気化学特性の一つである酸化還元電位の取得のため、CV 測定を実施した。電気化学アナライザーはビー・エー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルトを使用し、作用電極として白金電極(ϕ 6 mm), カウンター電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, H 57 mm), 参照電極として Ag/Ag⁺電極を組み合わせた三電極方式を取った。第1図に CV 測定実験の概要図を示す。試料は細谷火工製の ADN と超純水を混合させた 2 mM ADN 水溶液及び、電解質存在時の水の酸化還元電位を取得するため、富士フィルム和光純薬社製の過塩素酸ナトリウムを支持電解質として超純水に混合させた 2 mM 過塩素酸ナトリウム水溶液を使用した。試料をサンプルバイアルに約 3 mL 注入し、初期電位を 1.5 V, 測定範囲を -2.5 V ~ 1.5 V, 測定感度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ A V}^{-1}$, スキャン速度を 0.1 V s^{-1} に設定し測定を行った。



第1図 各試料のサイクリックボルタモグラム

2.2 ADNの紫外スペクトルの吸光度取得

本実験では、水溶液中に存在する ADN の濃度変化の把握を目的とし、ADN の紫外スペクトル吸光度変化を測定するため、定電位分解と紫外可視分光分析(UV)の同時測定を行った。電気化学アナライザーは項 2.1 と同様にビー・エー・エス社製の ALS モデル 1200C ハンドベルト、紫外可視分光分析はビー・エー・エス社製の SEC2020 スペクトロメーターシステムを使用した。また、作用電極として 80 メッシュの白金電極(H 6 mm, L 8 mm), 対電極として白金電極(ϕ 0.5 mm, H 57 mm), 参照電極として Ag/Ag⁺電極を組み合わせた三電極方式を用いた。第2図に定電位分解および紫外可視分光分析の概要図を示す。試料は、項 2.1 と同様に調製した 2 mM ADN 水溶液を使用し、光路長 1.0 mm の石英セルへ試料を約 1 mL 注入した。その後、測定波長域を 200 ~ 600 nm, 積算時間を 200 ms とし、約 20 分間測定を行った。また、測定電位は CV 結果より得られた値および、前報で報告された ADN の酸化還元電位⁸⁾とする。



第2図 アンペロメトリー測定-紫外可視分光同時分析の実験装置図およびセルの様子

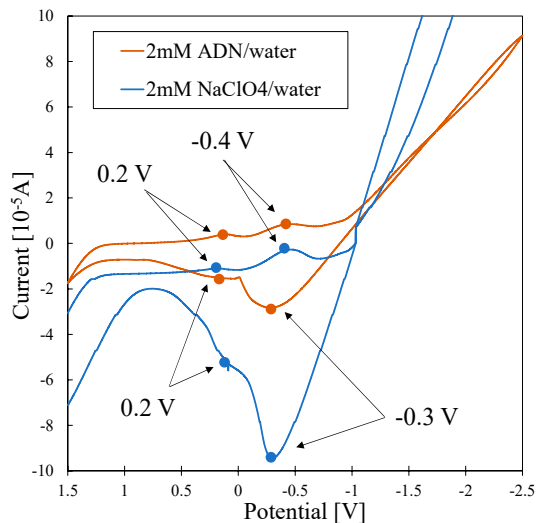
3. 結果・考察

3.1 ADN 水溶液の酸化還元電位取得

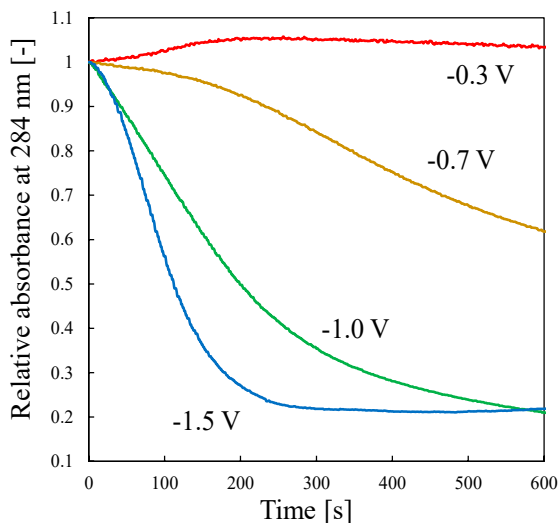
ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液の CV 測定結果を第 3 図に示す。1.5 V から -2.5 V へ電位を走査した際、ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液では、どちらも 0.2 V、-0.4 V に還元電位が、0.2 V、-0.3 V に酸化電位が観測された。支持電解質である過塩素酸ナトリウムの酸化還元電位は、水の電位窓の外側に位置しているため、過塩素酸ナトリウム水溶液において観測された酸化還元電位は水の電解に由来する。ADN 水溶液と過塩素酸ナトリウム水溶液における酸化還元電位が一致したことから、ADN 水溶液で見られるピークは、ADN が電解質として作用したことによる水の電解だと推測される。一方、これまでの検討⁸⁾から ADN/DMSO 溶液では、-0.7 V、-1.5 V に還元電位が、-1.0 V に酸化電位が見られると分かっており、ADN 水溶液で観測された酸化還元電位と一致しないことから、水溶液中では ADN の電解反応は起きていないことが示唆された。

3.2 ADN の紫外スペクトルの吸光度取得

CV 結果より得られた水の反応開始直前の電位である -0.3 V、ADN の酸化還元電位である -0.7 V、-1.0 V、-1.5 V⁸⁾において ADN 水溶液を用いて定電位分解を行った。各電位における、ADN に由来する 284 nm の吸光度⁹⁾の経時変化を第 4 図に示す。-0.3 V では吸光度変化が観測されなかったのに対し、-0.7 V、-1.0 V、-1.5 V において、吸光度が減少したことから、水溶液中の ADN の濃度が減少したと考えられる。また、電位の増加により ADN 濃度の減少速度が増加したことが確認された。一方、ADN/DMSO 溶液では、-0.7 V、-1.0 V において吸光度はほとんど減少していない⁸⁾。また、-1.5 V においても吸光度の減少速度は、ADN 水溶液に比べ 0.1 倍程度である。さらに、ADN 水溶液の場合、吸光度の減少が見られる電位において、サイクリックボルタモグラム上では電解ピークを観測することはできなかった。以上の結果から、水溶液中では ADN の電解より先に生じた水の電解により生成した水素イオンが、ADN の陰イオン部であるジニトラミドイオンと反応し ADN の分解反応が起きたことで吸光度が減少したと予想される。また、ADN 水溶液と ADN/DMSO 溶液の吸光度の減少速度の違いから、ADN 水溶液では水の電解から生成した水素イオンにより ADN の分解が起きるだけでなく、分解反応を促進させる作用があることが示唆された。



第 3 図 各試料のサイクリックボルタモグラム



第 4 図 水溶液中の 284 nm における吸光度の経時変化

4. 結論

本研究では、ADN の電気化学特性に及ぼす水分の影響の把握を目的とし、ADN 水溶液の CV 測定と定電位測定および紫外可視分光分析の同時測定を実施した。その結果、ADN の酸化還元電位は水の電位窓の外側に位置しているため、水溶液系では ADN の電解反応は生じなかった。また、水の電解が発生した後、生成した水素イオンに起因する ADN の分解反応が進行することが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake: Preparation and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Dinitramide-Based Energetic Ionic Liquid Propellant, *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **78**(2017), pp. 65-70.
- 2) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake: Thermal Behavior of Ammonium Dinitramide and Amine Nitrate Mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **135**(2019), pp. 2677-2685.
- 3) A. Larsson, N. Wingborg, M. Elfsberg, P. Applegren: Electrical Ignition of New Environmental-Friendly Propellants for Rockets and Spacecrafts, *IEEE Pulsed Power Conference*, (2005).
- 4) W. S. Chai, J. Chin, K. H. Cheah, K. S. Koh, T. F. W. K. Chik: Calorimetric Study on Electrolytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate (HAN) Ternary Mixtures, *Acta Astronaut.*, (2019), pp. 1-15.
- 5) P. Khare, V. Yang, H. Meng, G. A. Risha, R. A. Yetter: Thermal and Electrolytic Decomposition and Ignition of HAN-Water Solutions, *Combust. Sci. Technol.*, **187**(2015), pp. 1065-1078.
- 6) W. S. Chai, K. H. Cheah, K. S. Koh, J. Chin, T. F. W. K. Chik: Parametric Studies of Electrolytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate (HAN) Energetic Ionic Liquid in Microreactor Using Image Processing Technique, *Chem. Eng. J.*, **296**(2016), pp. 19-27.
- 7) Y. Yu, M. Li, Y. Zhou, X. Lu, Y. Pan: Study on Electrical Ignition and Micro-Explosion Properties of HAN-Based Monopropellant Droplet, *Front. Energy Power Eng. China*, **4**(2010), pp. 430-435.
- 8) Y. Izato, K. Matsushita, K. Shiota, A. Miyake: The Electrolysis of Ammonium Dinitramide in Dimethyl Sulfoxide, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **45**(2020), pp. 1614-1620.
- 9) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg: The Properties of Ammonium Dinitramide (ADN): Part1, Basic Properties and Spectroscopic Data, *J. Energ. Mater.*, **18**(2000), pp. 123-138.

熱分析とその場観察および分光分析に基づく FOX-12 の 熱分解特性解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一郎^{*1,2}, 三宅 淳巳^{*1}

Study on Thermal Decomposition Characteristic of FOX-12 based on Thermal Analysis with in-situ Observation and Spectroscopic Analysis

SHIOTA Kento^{*1}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2} and MIYAKE Atsumi^{*1}

Abstract: Guanylurea dinitramide which is usually called FOX-12 is typical dinitramide salts. To obtain better understanding of thermal decomposition characteristic of FOX-12, this paper focused on analysis of initial decomposition of FOX-12 using in situ measurement with differential scanning calorimetry (DSC) and sample observation or Raman spectrometry for understanding decomposition characteristic of FOX-12. We conducted Raman spectroscopic analysis and sample observation during thermal analysis at 1 and 8 °C min⁻¹. The experiment results found that thermal behavior of FOX-12 was different by heating rate and formed condensed phase before sharp exotherm at high heating rate. For DSC/Raman result indicated guanidium nitrate (GN) and cyanuric acid formed during thermal decomposition of FOX-12. From observation results, GN and cyanuric acid formed with solid phase reaction of initial decomposition. And the molten GN affects the precipitous exothermal reaction of FOX-12.

Keywords: FOX-12, Decomposition, Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectrometry

1. は じ め に

ジニトラミド塩はエネルギーが高いことからロケット推進剤や爆薬として研究開発が進められている。ジニトラミド塩の代表的な物質の一つであるグアニルウレアジニトラミドは、FOX-12(以下、グアニルウレアジニトラミドを FOX-12 と表記する)とも呼ばれ、機械的な感度が低く、吸湿性が無いため既存の推進剤やガス発生剤の代替エネルギー物質として期待されている^{1,2)}。FOX-12 は急峻な発熱分解挙動を示し、それらに関する反応速度論や熱分析から総括的な反応機構が提案されている¹⁻⁶⁾。一方で、急峻な発熱反応を引き起こす分解初期に関しては議論の余地があり、ジニトラミド塩の反応を整理する上で重要な知見となると考えられる。分解初期の反応を理解するには凝縮相中の反応を解析することが求められる。そこで、本研究では FOX-12 の分解初期の反応解析を目的とし、熱分析、分解挙動の観察、分光分析から急峻な発熱を示す要因の特定を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 FOX-12 の DSC およびその場観察

FOX-12 は細谷火工製の試薬を使用した。昇温速度の違いによる発熱挙動の変化を把握するため、メトラー・トレド製の示差走査熱量計(DSC) HP827e を用いた熱量測定を行った。測定は開放系アルミナ容器に FOX-12 を約 1 mg 入れ、Ar 100 mL min⁻¹ 流通下で 20-350 °C の温度範囲を 1, 8 °C min⁻¹ の定速昇温で行った。また、分解過程の挙動を観察するために、DSC で昇温測定中の FOX-12 の撮影を行った。分解挙動を観察しやすくするために、容器を SUS304 の解放セルに、試料量を 2.6-2.7 mg に測定条件を変更して DSC 測定を実施した。分解挙動の撮影には DSC に可視化窓付きの蓋を装着し、デジタルマイクロスコープを用いた。デジタルマイクロスコープは ANMO Electronics Corporation 社製の Dino-Lite Premier E DINOAM3103 を使用した。

^{*} 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 横浜国立大学先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 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)

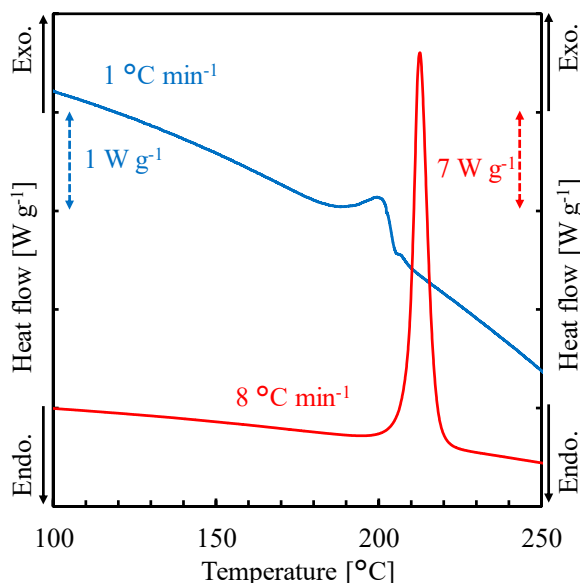
2.2 FOX-12 の DSC/ラマン分光分析による凝縮相反応解析

昇温測定中の組成を解析するために、DSC とラマン分光分析の同時測定を行った。ラマン分光分析にはカイザー製 RXN を用い、のぞき窓のついた DSC の蓋からレーザーを昇温中の試料に照射することで分解過程の FOX-12 のラマンスペクトルを取得した。レーザー強度 200 mW, 照射時間 2 s, 積算回数 1 回, 測定間隔約 6 s で測定を行った。DSC 測定の条件は、デジタルマイクロスコープを用いたその場観察と同様の条件で実施した。また、分解生成物として考えられた硝酸グアニジン (GN) およびシアヌル酸に対して、FOX-12 の分解開始温度付近まで昇温し、同様の条件でラマンスペクトルを取得した。GN およびシアヌル酸は富士フィルム和光純薬工業製の試薬を使用した。GN は純度 98 %, シアヌル酸は含有率 95-103 % の試薬を用いた。

3. 結果 および 考 察

3.1 昇温速度による FOX-12 の熱挙動の変化

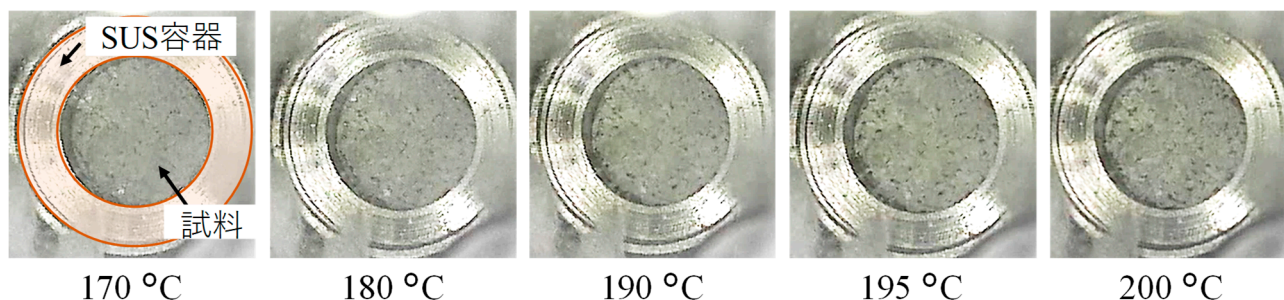
第 1 図に FOX-12 の昇温速度の異なる $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ と $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における DSC 曲線を示す。 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の低速昇温で行った測定結果が左軸、 $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の熱流束が右軸に対応している。 $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温測定した場合には鋭い立ち上がりを示す発熱挙動が観測された。この結果は、既往の報告²⁾と同様な挙動である。一方で、 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での測定結果は $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の結果と比較して急峻な発熱ピークを示さず、緩やかな発熱挙動が観測された。それぞれの FOX-12 の分解時における発熱量は $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で約 300 J g^{-1} , $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で約 1200 J g^{-1} となった。



第 1 図 FOX-12 の大気圧・開放系における DSC 曲線(青: $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 赤: $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

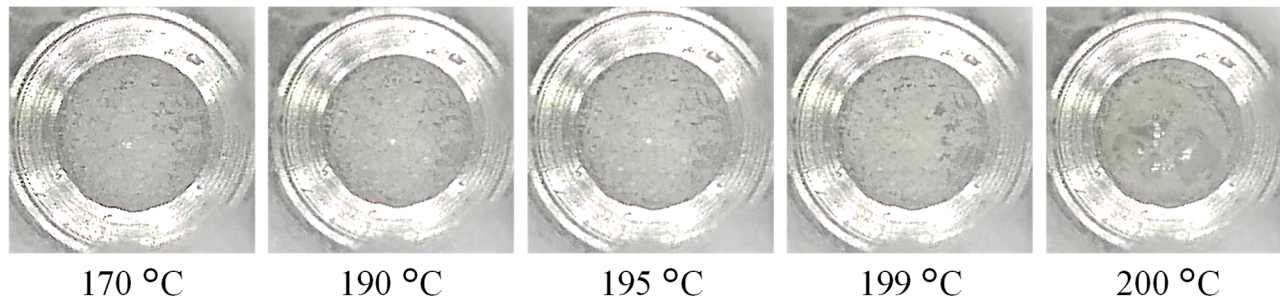
3.2 DSC/その場観察による凝縮相の可視化

第 2 図に FOX-12 の $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の DSC 測定における分解過程の様子を示す。発熱が開始される 180°C 付近から試料の色が白色からわずかながら淡黄色へ変化し、 190°C では 170°C と比較してその変化が濃く表れた。形状については発熱が終わる 200°C 付近においても粉末状態を保っていた。一方で粉末の形状については 170°C と 200°C では異なるため、固相での反応が進行していることが考えられる。



第 2 図 DSC 測定の $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における FOX-12 の分解挙動

第3図に $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における DSC 測定時の様子を示す。 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の結果と同様に温度が上がるに連れて試料の色が変化し、固相での反応が進行していることが予想される。一方で、 $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近では試料の面積が減少しはじめ、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ には液相および気泡を生成した。液相と気相を生成したあとに、試料は急激にガス化し、生成ガスによって DSC の蓋のぞき窓のガラスが曇ったため観察が不可能となった。急激なガス化と DSC の急峻なピークが同じ温度域であることから、急激な発熱の前に形成された液相および気泡が FOX-12 の急峻な熱分解反応に関与していることが推察された。

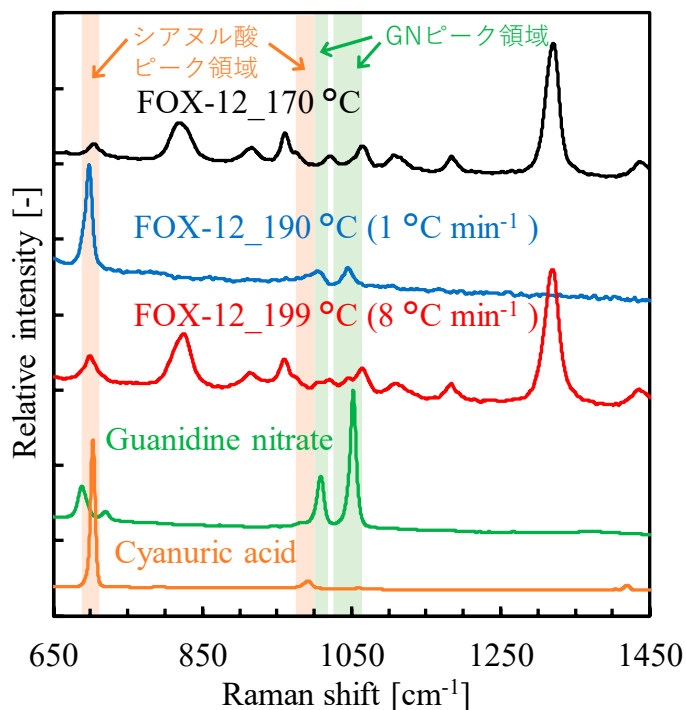


第3図 DSC 測定時の $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における FOX-12 の分解挙動

3.3 DSC/ラマン分光分析の複合測定による凝縮相反応解析

第4図に FOX-12 の DSC 測定時におけるラマンスペクトルおよび GN とシアヌル酸のラマンスペクトルを示す。DSC 測定におけるラマンスペクトルは、その場観察から両昇温速度ともに反応が開始する前と考えられる $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ と、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の測定で特徴的だった $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 測定時)および $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 測定時)を FOX-12 のラマンスペクトルとして図中に表示した。

$190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の結果から $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ で観測された FOX-12 に特徴的な 1320 cm^{-1} 付近のピークが観測されていないことから、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温測定では FOX-12 は $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ で完全に分解していることが分かった。さらに、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の特徴的なラマンスペクトルが図中の帯で示す GN とシアヌル酸のピーク領域と類似していることから固相反応によって GN とシアヌル酸が生成していることが考えられる。シアヌル酸は分子間の相互作用によって 700 cm^{-1} のピークが低波数側にシフトすることが報告⁷⁾されている。FOX-12 の $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の 700 cm^{-1} のラマンシフトがシアヌル酸と比較して低波数側にシフトしているのは、シアヌル酸が固相間で相互作用しているためだと考えられる。GN のグアニジウムイオン、硝酸イオンは FOX-12 のそれぞれのカチオン、アニオンから生成したと推測される。シアヌル酸については、FOX-12 の分解生成物とされる尿素やシアヌ酸³⁾からの生成と考えられる。



第4図 DSC 測定時における FOX-12 および硝酸グアニジン、シアヌル酸のラマンスペクトル

また、199 °C(8 °C min⁻¹)では170 °CのFOX-12のラマンスペクトルが観測されていることから、未反応のFOX-12が存在していることが分かる。一方で、約1000, 1050 cm⁻¹に170 °Cでは観測されなかった新たなピークが出現していることから、8 °C min⁻¹の測定においても硝酸グアニジンの固相反応での生成が考えられた。このことから、その場観察における200 °Cの液相の形成および気泡生成は213 °Cに融点を有する硝酸グアニジンに由来するものと推察される。融点よりも低い温度で液相を形成した理由としてはFOX-12との共融による融点降下が考えられる。199 °C(8 °C min⁻¹)においては、190 °C(1 °C min⁻¹)と比較してシアマル酸に由来するピークが顕著に観測されなかったことから、8 °C min⁻¹の昇温測定におけるシアマル酸の生成割合は低速昇温時と比較して少ないことが示唆された。

以上の結果より、FOX-12は昇温速度によって発熱挙動が変化し、昇温速度が比較的速い場合は、分解過程で生成する硝酸グアニジンに由来する液相および気泡生成が起因した急峻な発熱を示すことが分かった。また、昇温速度が遅い場合は、硝酸グアニジンとともにシアマル酸を生成し、シアマル酸を生成する反応経路、反応割合が緩やかな発熱を示すことに関与していることが考えられた。

4. 結 論

本検討ではFOX-12の凝縮相反応解析を目的として、DSCとその場観察およびラマン分光分析の複合測定を行った。その結果、昇温速度によって反応挙動が異なり、低速昇温の場合には固相反応のみで緩やかな発熱だったのに対し、高速昇温測定時には急峻な発熱を示し、その直前には液相および気泡が生成していることが分かった。さらに、DSC/ラマン分光分析の結果から、液相と気泡形成は分解過程で生じる硝酸グアニジンによるものであると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Östmark, H., Bemm, U., Bergman, H., Langlet, A.: N-Guanylurea-Dinitramide: a New Energetic Material with Low Sensitivity for Propellants and Explosives Applications, *Thermochim. Acta.*, **384** (2002), pp. 253-259.
- 2) Li, C., Ma, F., Sun, J., Sui, H., Yu, Q., Zhao, L., Yin, Y.: Thermal Hazard Evaluation of N-Guanylurea Dinitramide (GUDN) by using Kinetic-based Simulation Approach, *J. Therm. Anal. Calorim.*: **141** (2020), pp. 905-913.
- 3) Santhosh, G., Soumyamol, P.B., Sreejith, M., Reshmi, S.: Isoconversional Approach for The Non-isothermal Decomposition Kinetics of Guanylurea Dinitramide (GUDN), *Thermochim. Acta.*, **632** (2016), pp. 46-51.
- 4) Santhosh, G., Tien, R.P.C., Ghee, A.H.: Thermal decomposition Kinetics of Ammonium Dinitramide-Guanylurea Dinitramide Mixture Analyzed by Isoconversional Methods, *Thermochim. Acta.*, **480** (2008), pp. 43-48.
- 5) Qi, Z.F., Pei, C., An, Y.H., Li, G.S., Zu, H.R., Zhen, S.Q.: Thermochemical Properties and Non-isothermal Decomposition Reaction Kinetics of N-Guanylurea Dinitramide (GUDN), *Chinese J. Chem.*, **22** (2004), pp. 136-141.
- 6) Huang, Q., Jin, B., Guo, Z., Luo, L., Chu, S., Peng, R.: Isothermal Decomposition and Mechanism of N-Guanylurea Dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2020), doi: 10.1007/s10973-020-10333-6.
- 7) He, L., Liu, Y., Lin, M., Awika, J., Ledoux, D.R., Li, H., Mustapha, A.: A New Approach to Measure Melamine, Cyanuric Acid, and Melamine Cyanurate using Surface Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanosubstrates, *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, **2** (2008), pp. 66-71.

二峰性 Al/HTPB の流動性に関する研究

松本 幸太郎^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Rheological Properties of Bimodal Al /HTPB Suspensions

MATSUMOTO Kotaro^{*1}, HABU Hiroto^{*2}

Abstract: The purpose of this study was the enhancement of propulsion performance of solid propellants by increment of that density. The increase in Aluminum (Al) content causes to increase the propulsion performance. However, the increments of solid content increase the viscosity and decrease rheological properties of propellant slurry. In this study, the improvements of rheology of solid propellant slurry were considered by using bimodal Al particles. The viscosities of Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) prepolymer and Al/HTPB suspensions were measured by viscometer and compared the relative viscosities of Al/HTPB suspensions. The experimental measurements showed that the optimum coarse fraction of Al 0.75 was found and the viscosity of Al/HTPB was decreased with increasing Al diameter ratio (λ).

Keywords: Solid Propellant, Suspension, Aluminum, Bimodal particles, Viscosity

1. は じ め に

現在、宇宙輸送用に使用されている固体推進薬には、酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)、バインダに末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)、金属燃料としてアルミニウム(Al)粒子を用いた AP 系コンポジット推進薬が用いられている。各成分の配合比は、通常、AP は 68 wt.%, Al は 18~20 wt.%, HTPB が 12~14 wt.%であり、理論推進性能(主に比推力)及び製造性を元に決定されている。例えば、第二段以降の上段モータの場合は、衛星輸送能力に対する比推力の影響が大きいため、より高密度かつ高性能である組成(HTPB 12 wt.%)が用いられている。固体推進薬の高性能化に関する研究として、酸化剤またはバインダを高エネルギー物質に置換する研究が行われている。酸化剤については、AP の代替としてアンモニウムジニトラミド(ADN)を用いた推進薬が国内外で報告されている¹⁻²⁾。バインダに関する研究としては、不活性バインダである HTPB に NO₂ 基を付加した Nitro-HTPB、グリシジルアジ化ポリマー(GAP)等、様々なエネルギー物質を用いた固体推進薬に関する研究が行われている³⁻⁴⁾。しかしながら、エネルギー物質の適用による高性能化については、多大なコストの面から実用がなされていない。

本研究ではこれまでに、固体ロケットの推進性能向上の一手法として、AP 系コンポジット推進薬に含まれる Al 粒子混合量の増大による高密度化について検討を行ってきた。Al 粒子混合量増大による高性能化は上述のエネルギー物質適用と比較して低コストであるため、ロケットモータへの適用が容易である。一方で、Al 粒子混合量増大の課題として、高密度化による粒子成分の増加が固体推進薬の粘度を増大させる。すなわち、固体推進薬スラリの流動性が低下し、品質の担保が困難となる。このため、高密度化実現には推進薬スラリの粘度低減が必要不可欠である。固体推進薬スラリは液体である HTPB と粉体である AP 及び Al の混合物であり、通常は異なる粒子径の AP を混ぜることで粘度低下及び高い粉体充填率を達成している。さらなる粘度低減を行う手法として Al 粒度分布の多峰化が考えられる。AP を混合する前の Al/HTPB の粘度を低下させることで、推進薬スラリの粘度を低下させることが可能となる。

粒度分布の多峰化に関する研究として、Farris⁵⁾や Chang ら⁶⁾によって、異なる粒径の粒子を組合せることで、固液混相の懸濁液粘度が低下することが報告されている。一方で、固体推進薬のレオロジーに関する研究⁷⁻¹¹⁾については、推進薬のみならず HTPB バインダや Al/HTPB の粘度に関する研究などからポットライフや流動性の評価が行われているが、Al 粒子を多峰化した研究報告はほとんどない。

以上より、本研究では、推進薬スラリの粘度低減を目的として、Al 粒子の二峰化による Al/HTPB の粘度低減効果について実験的に取得する。

* 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 日本大学 生産工学部 機械工学科
(Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

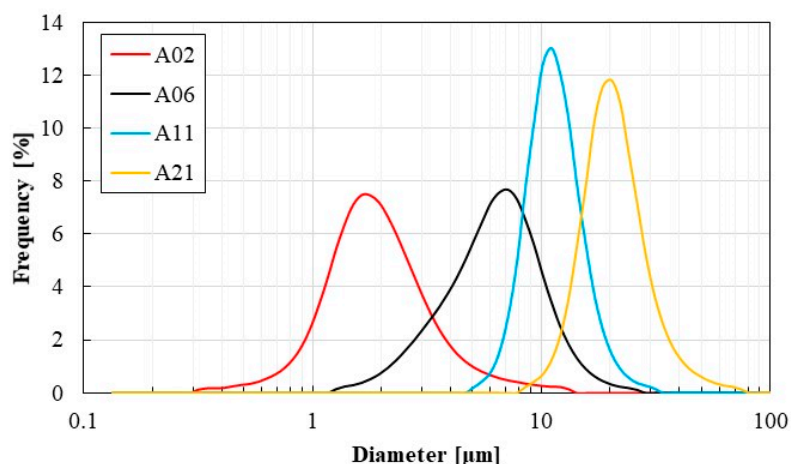
^{*2} 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Department of Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

2. 実験方法

Al 粒子二峰化による粘度低減効果を求めるため、HTPB 単体及び Al 粒子を混合した Al/HTPB の粘度を実験的に求めた。Al 粒子には体積平均粒径が異なる 4 種の球形粒子を用いた(第 1 表)。また、第 1 図に各粒子の粒度分布を示す。第 1 図より、各粒子の粒度分布は対数正規分布に近似していることがわかる。Al/HTPB は大気中で混合し、真空中で磁力スターラー (SW-R300, 日伸理化)を用いて脱泡処理を行った。

第 1 表 Mean volume diameter of Al particles.

| Aluminum sample | Mean volume diameter [μm] |
|-----------------|--|
| A02 | 2.14 |
| A06 | 6.57 |
| A11 | 11.3 |
| A21 | 21.1 |



第 1 図 Aluminum particle diameter distribution.

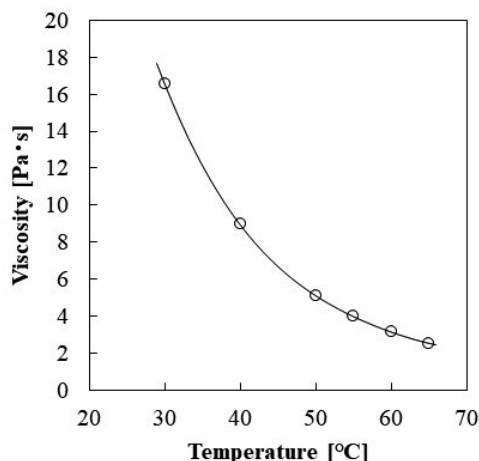
粘度測定には、コーンプレート(CP)型粘度計(TV-25, 東機産業)を用いた。試料温度は恒温循環水槽を用いて 30 °C~65 °C で一定になるように調節した。粘度測定では試料温度を安定させるため、約 20 分程度加温しながら行い、粘度値が安定した後に測定した。コーンプレートの回転数は 0.5 rpm とした(せん断速度 1.92 s⁻¹)。なお、本実験で用いた HTPB 及び Al/HTPB がニュートン流体であることは同時に確認している。Al 混合量は現行の固体推進薬における体積分率 $\varphi=0.35$ (AP:HTPB:Al=68:12:20)を基準として、 $\varphi=0.15\sim0.40$ で測定を行った。粘度特性の評価には相対粘度 η_r を用いた。相対粘度は以下の式で表させる。

$$\eta_r = \mu / \mu_{HTPB} \quad (1)$$

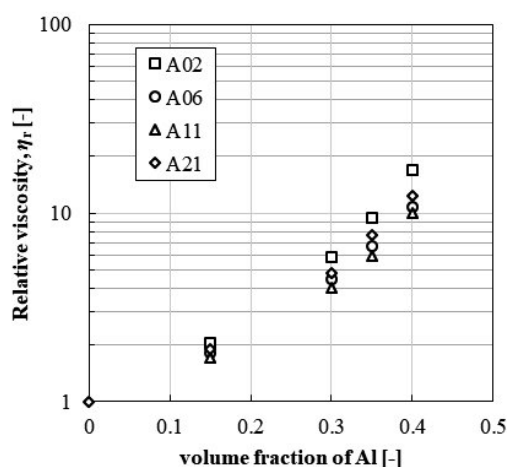
μ : Al/HTPB 粘度, μ_{HTPB} : HTPB 粘度

3. 実験結果及び考察

CP 型粘度計を用いて取得した HTPB 単体の粘度を第 2 図に示す。第 2 図より、HTPB 単体の粘度は高温になるほど、低下していることがわかる。一般的に固体推進薬捏和時の温度は約 60 °C であることから、Al/HTPB 粘度測定では温度を 60 °C で実験を行った。60 °C における HTPB 粘度は 3.14 Pa·s であり、この値を(1)式の μ_{HTPB} とする。第 3 図に Al/HTPB の相対粘度を示す。相対粘度は(1)式より算出した。第 3 図より、Al/HTPB 粘度は Al 粒子の体積分率 φ の増加に従って増大していることがわかる。また、粘度の値はサンプルによって異なることが得られた。各サンプルで最も高粘度なサンプルが A02 であり、低粘度であるサンプルは A11 であった。



第2図 Viscosity of HTPB prepolymer versus temperature.



第3図 Relative viscosity of Al/HTPB suspensions versus volume fraction of Al particles.

液体へ粉体を混合する際には、最大体積分率(最密充填で約 0.64)が存在する。Arefinia らは AP/HTPB 及び Al/HTPB の相対粘度について、体積分率 0.50 未満において以下の式で精度よく求められることを報告している⁷⁾。

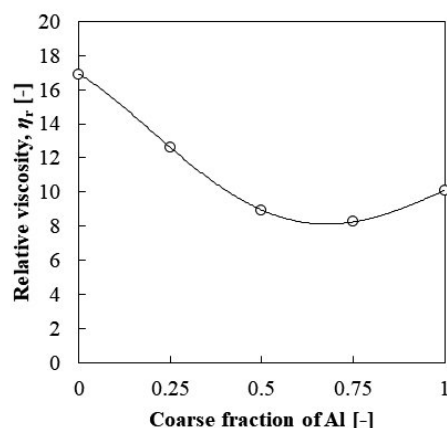
$$\eta_r = (1 - \Phi)^{0.3\Phi-2} \quad (2)$$

$$\Phi = \varphi / \varphi_{max} \quad (3)$$

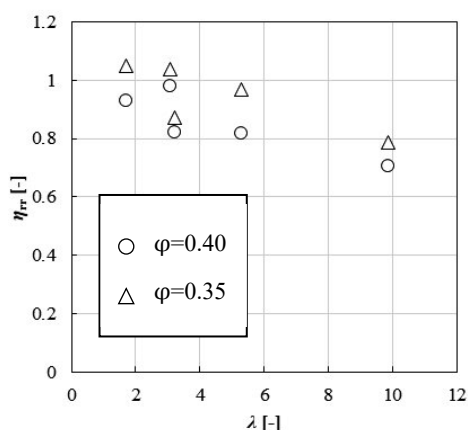
φ_{max} は最大体積分率である。Arefinia らが提案した(2)式を用いて、各サンプルの φ_{max} を求めた結果、A02 は約 0.5, A06 は約 0.54, A11 は約 0.56, A21 は約 0.52 となった。この結果から、A11 を基準として二峰性 Al 粒子の大粒子と小粒子の配合比による影響を求めた(第4図)。このとき、粒度分布が二峰性になる粒子として小粒子サンプルに A02 を用いた。第4図より、Al/HTPB の粘度低減に対して大粒子サンプルの重量分率約 0.75 が効果的であることが得られた。二峰化した際の粘度低下を評価するため、以下の式を用いた。 η_b は二峰性 Al/HTPB の相対粘度、 $\eta_{r,c}$ は大粒子のみの Al/HTPB の相対粘度である。

$$\eta_{rr} = \eta_b / \eta_{r,c} \quad (4)$$

大小粒子径の比 λ に対する η_{rr} の関係を第5図に示す。Al/HTPB の体積分率 φ は 0.35 及び 0.40 であり、大粒子の重量分率は 0.75 である。第5図より、Al/HTPB の粘度は大小粒子の粒子径比 λ の増大に対して低下することが得られた。また、 λ が約 3 において、粘度が低下している組成(A21/A06)と低下していない組成(A06/A02)が得られた。各組成の粒度分布を比較すると A21/A06 では粒度分布は異なる 2 つのピークを持つ二峰性であり、A06/A02 では粒度分布が単峰に近い形状であった。以上より、Al 粒子を組み合わせることで二峰化することにより Al/HTPB の粘度低減が可能であると考えられる。



第4図 Relative viscosity of Al/HTPB versus coarse fraction of Al.

第5図 Relative viscosity of Bimodal Al/HTPB (η_r) versus Al diameter ratio (λ).

(Coarse fraction of Al, 0.75)

4. ま と め

本研究では、Al粒子の二峰化によるAl/HTPBの粘度低減効果を求めるため、複数のAl粒子サンプルを用いてCP型粘度計による粘度測定実験を行った。実験結果より、Al/HTPBの粘度はAl粒子の二峰化により低下することが得られた。また、大小粒子の粒子径比を大きくすることで粘度低減効果は増大することが得られた。今後は、二峰化させたAl/HTPBを用いて実際の推進薬スラリを製造し、推進薬における粘度低減効果を取得する予定である。

参 考 文 献

- 1) 藤里公司ほか: ADN系固体推進薬に関する研究, 高エネルギー物質研究会研究成果報告書, JAXA-RM-10-015 (2011), pp. 9-20.
- 2) C. Tagliabue, et al.: Burning behavior of AN/ADN propellants, Proc. of the 47th International Annual Conference of ICT on 'Energetic Materials –Synthesis, Characterization, Processing, **36** (2016), pp. 1-15.
- 3) T. Cheng: Review of novel energetic polymers and binders –high energy propellant ingredients for the new space race, Designed Monomers and Polymers, **22**, 1 (2019), pp.54-65.
- 4) H. Abusaidi, et al.: Development of composite solid propellant based on nitro functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene, Propellants, Explos. Pyrotech., **42** (2017), pp.671-675.
- 5) R. J. Farris: Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data, Transactions of the society of rheology, **12**, 2 (1968), pp.281-301.
- 6) C. Chang, et al.: Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions, Journal of Rheology, **38** (1994), pp.85-98.
- 7) R. Arefinia, et al.: On the viscosity of composite suspensions of aluminum and ammonium perchlorate particles dispersed in hydroxyl terminated polybutadiene- New empirical model, J. Colloid Interface Sci., **299** (2006), pp.962-971.
- 8) C. Eriskien, et al.: Modeling and rheology of HTPB based composite solid propellants, Polymer Composites, **19**, 4 (1998), pp.463-472
- 9) B. M. Bandgar, et al.: Mathematical Modeling of rheological properties of hydroxyl-terminated polybutadiene binder and dioctyl adipate plasticizer, J. Appl. Polym. Sci. **85** (2002), pp. 1002-1007.
- 10) U. Teipel, et al.: Rheology of nano-scale aluminum suspensions, Propellants, Explos. Pyrotech., **26** (2001), pp. 268-272.
- 11) Rm. Muthiah, et al. Rheology of HTPB propellant: Development of generalized correlation and evaluation of pot life, Propellants, Explos. Pyrotech., **21** (1996), pp. 186-192.

高エネルギー物質の気相爆轟に関する基礎検証

伊東山 登^{*1}

Fundamental-Computing Investigation for Detonation on Gas-Phase of High Energetic Materials

ITOUYAMA Noboru^{*1}

Abstract: High energetic materials (HEMs) are useful substances for the engineering device with the requirement of high responsibility. HEMs release their high chemical energy through their decomposition and combustion. In order to achieve the safe treatment of HEMs, minimization of hazard risks is essential through the enough investigation of their chemical/physical characteristics. This paper focused on the detonation phenomena of HEMs on gas-phase zone and introduced the calculation methods of state quantity on CJ detonation which is a fundamental detonation mode.

Keywords: High energetic materials, Detonation, Chapman-Jouguet theory, Ammonium Dinitramide

1. は じ め に

高エネルギー物質（以下、HEMs）は、自身の発熱分解や燃焼により瞬時に自身が保有する化学エネルギーを瞬時に外部放出する。このような特性から、ロケットエンジンやエアバッグ、破砕剤といった迅速な応答が要求される工学機器に広く利用されている。しかしながら、その高い化学エネルギーを内包する特性上、取扱における安全性の確保が欠かせない。そのため、HEMsの化学・物理特性を十分に理解し、取扱時のリスクを最小化することが求められる。

本研究ではHEMsに関連する反応の一つとして爆轟に注目する。爆轟は爆発的反応から生じる衝撃波により未反応相が断熱圧縮され発熱し発火・燃焼に至る現象で、衝撃波の伝播速度は音速域に達する。HEMsの爆轟に関する既往研究は放出するエネルギー量の大きさから凝縮相や固相を対象としたものが多い。しかしながら、通常の使用要求はHEMsの熱分解や燃焼に基づくものであり、外的要因により気相で進行する爆燃反応 (Deflagration) が爆轟へ遷移 (Deflagration-to-detonation, DDT) する可能性が考えられる。爆轟の場合、初期圧に対して数十倍の圧力を有する衝撃波や高い熱効率を発揮するため、燃焼とは異なる安全指針の確立が望まれる。具体的には爆轟に関する物理量を予測し、十分な取扱安全性の確保を行う必要がある。

そこで筆者は近年 HEMs の気相爆轟に関する基礎研究として、HEMs の熱分解・蒸発ガスの CJ 状態における物理量を量子化学計算と化学平衡計算を用いて推定することで、気相爆轟の予測のための基礎データベースの構築を進めている。本稿ではその一例として Green propellant の基材として期待される Ammonium dinitramide(ADN)についての計算結果を紹介する。

2. 理 論 ・ 計 算 手 法

2.1 1次元定常デトネーションモデルと Chapman-Jouguet 状態¹⁾

本研究では単純な系として 1 次元の定常デトネーション系を想定する(図 1)。ここでは本系におけるデトネーション状態の計算流れと本研究で注目するデトネーション中の現象点を概説する。

デトネーション波の伝播は次に示す、(1)質量保存則（連続の式）、(2)運動量保存則、(3)エネルギー保存則、(4)状態方程式を解くことで計算的に評価することができる。ここでは下付き 1 が始点（初期状態、未反応）、2 が任意の反応点を意味する。

^{*} 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 名古屋大学 未来材料・システム研究所 システム創成部門 変換システム部
(Division of Systems Research, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 (\equiv j > 0) \quad (1)$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (2)$$

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (3)$$

$$p = \rho RT \quad (4)$$

質量保存則と運動量保存則、および比体積($1/\rho$)を用いることで、式(5)に示すレイリー線が導出される。レイリー線は始点(初期状態)を通り、式(5)における傾き j は伝播速度の大小を示す。

$$p_2 = -j^2(u_2 - u_1) + p_1 \quad (5)$$

また、質量保存則と運動量保存則を用いてエネルギー保存則から流速の項を消すと、エネルギー保存則は式(6)に示すユゴニオ曲線の形に変形できる。衝撃波断熱曲線、デトネーション断熱曲線のどちらも式(6)の形で書き示される。

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(u_2 + u_1)(p_2 - p_1) \quad (6)$$

ある伝播強さ j を有するデトネーション伝播における任意の反応点の状態は、レイリー線とデトネーション断熱曲線の交点として得ることができる(図2)。この時、レイリー線がデトネーション断熱曲線に対して接する(交点が1個になる)時、その反応点は Chapman-Jouguet(CJ)状態と定義される(図2)。CJ状態では、その点における流速と音速が等しくなる。デトネーション波はその後方に燃焼による膨張波形成を伴う。膨張波はその点の物理量に基づいた音速で後方からデトネーション波に侵入するように振舞う。しかしながら、この時、デトネーション波伝播と同じ方向に流速が生じており、膨張波の広がり相対的な度合いはこの流速と競合することで決定される。CJ状態ではこの両者が均衡するため、膨張波のデトネーション波への干渉は起こらず、安定したデトネーション波の伝播が成立する。つまり、CJ状態における伝播速度(CJ速度と呼ばれる)は1次元定常デトネーション伝播を成立するための最小解として定義される。CJ条件における各物理量がわかることで、ZND理論をはじめとする速度論的・熱力学的な現象予測が可能となる。(1)~(6)式、およびCJ状態における流速と音速が一致することに基づき、反復計算(例えばNASA-CEA²⁾)を行うことでCJデトネーションの物理量を算出することができる。

2.2 初期ガス組成

ADNは常温・常圧で固体の塩である。計算条件である初期ガス組成として、これらが水素移動して電子的に中性化したガス組成(NH_3 : 1 mol, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$: 1 mol)を想定した。

CJ状態の物理量計算にはNASA-CEAを用いた。本研究の計算対象となるジニトラミド酸の熱力学データは通常のNASA-CEAには格納されていない。そこで、量子化学計算ソフトGaussian09³⁾を用いて、G4⁴⁾レベルで対象のガス種の構造最適化およびエネルギー計算を行った。得られた計算結果を基に、GPOP⁵⁾を用いて不足する熱力学データを導出した。これら熱力学データをNASA-CEAに格納された既存データと結合することで、NASA-CEAの改良を行った。

NASA-CEAの計算では、初期圧力条件を0.103 MPaAとした。ADNは開放系の熱分析において0.1 MPaA条件下で450 K前後からガス化を伴うことが報告されている⁵⁾ため、本計算に用いる初期ガス温度を450 Kに設定した。デトネーション条件との比較として、NASA-CEAを用いて同様の初期条件における定圧燃焼時の物理量を算出した。

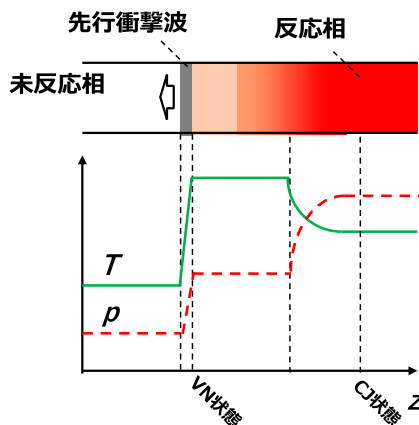


図 1.1 次元定常デトネーション波の基本構造

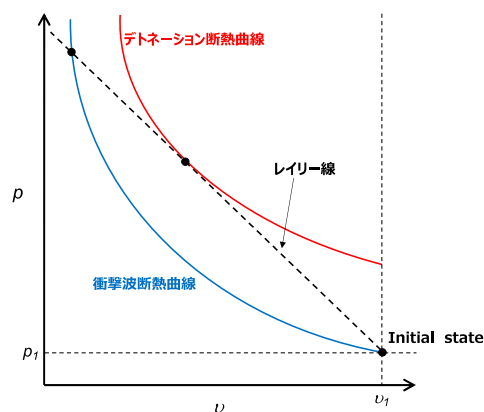


図 2.1 次元定常デトネーション伝播における圧力-比体積の関係

3. 計算結果および考察

ADN 初期分解ガスの CJ 状態量の計算結果を表 1、同時に計算的に得られた爆轟生成ガス組成を表 2 にまとめる。0.101 MPaA, 450 K 初期条件の初期ガスは定常デトネーション波の伝播により、断熱火炎温度 3345 K、燃焼圧力は 3.594 MPaA まで理論的に上昇することがわかった。この時の CJ 伝播速度(デトネーション伝播速度、式(1)-(5)で示す u_I)は 2143.7 m でマッハ数換算では 8.25 となった。

CJ 状態の圧力に注目する。デトネーション波が伝播した系において最大圧を示すのは先頭衝撃波の直後(Von Neumann 点)である(図 1)。ADN 初期ガスがデトネーションした場合、ガスの比熱比変化はない仮定で、NASA-CEA から得られたマッハ数を用いてランキン・ユゴニオの関係式を解くことで、Von Neumann 点の圧力を算出することができる。計算したところ、本計算条件における Von Neumann 点の圧力は 7.186 MPaA に達することが推算された。ADN は液体推進薬に用いられているが、例えばスラスタ運用時を想定した場合、燃焼室の設計は高圧ガス保安法の観点から国内では 1 MPaA 未満の燃焼圧を基準とする場合が多い。しかしながら、その基準値を優に上回る圧力が発生するため、配管ないしはエンジンの破損が予想される。

続いて温度に注目する。比較として定圧燃焼条件における断熱燃焼温度を計算したところ、断熱火炎温度は 2697 K であった。デトネーション条件と定圧燃焼条件の結果を比較すると、デトネーションの方が 650 K 程度高い結果となった。断熱圧縮による燃焼であるため、通常の熱還流を受けて進行する燃焼とは異なり、高い熱効率により高温燃焼場に至るわけであるが、この高い温度も圧力同様、取扱時のリスクにつながることを予想される。一方、当該計算結果は安全指針として活用でき、これらを基に安全指針(安全率、熱設計など)を議論することが可能ではないかと考えている。

4. まとめ

CJ 状態の状態を理解することで、デトネーション発生が予測される系の取扱安全性の確保に貢献することができる。本報告では高エネルギー物質の気相に注目し、その簡単な計算について取扱った。本計算では熱量の補正や初期ガス組成・初期温度といった計算初期条件の妥当性検証などが今後必要となる。また、CJ 状態は定常デトネーション波の伝播を仮定したものであり、「デトネーション波伝播が起こりうるか」については時間発展を考慮した計算検討が求められる。今後は ZND 理論等を用いた気相爆轟の発生の可能性やその化学・物理構造なども調査していく予定である。

謝 辞

本研究の開始・遂行にあたり、名古屋大学 未来材料・システム研究所 川崎央助教、同大学 工学系研究科 渡部広吾 輝助教より多大な御支援・御協力をいただいた。この場を借りて感謝申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 例えば: リーブマン ロシュコ, 気体力学, 吉岡書店 (2000)など。
- 2) S. Gordon and B. J. McBride, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications,” NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 3) 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. Korokuma, 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, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
- 4) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, J. Chem. Phys., 126, 084108 (2007).
- 5) 松永浩貴, 次世代ロケット用高エネルギー物質の熱特性解析, 横浜国立大学博士論文 (2015).

表 1. NASA-CEA の計算結果

| 物理量 | 値 |
|-----------------------------|--------|
| T_c /K | 3345 |
| P_c /MPaA | 3.594 |
| D_{CJ} /m·s ⁻¹ | 2143.7 |

表 2. 爆轟生成ガスの組成

| 化学種 | モル分率 |
|-------------------------------|---------|
| H | 0.00903 |
| HNO | 0.00002 |
| HNO ₂ | 0.00001 |
| HO ₂ | 0.00026 |
| H ₂ | 0.01748 |
| H ₂ O | 0.32225 |
| H ₂ O ₂ | 0.00002 |
| N | 0.00001 |
| NO | 0.04009 |
| NO ₂ | 0.00010 |
| N ₂ | 0.36194 |
| N ₂ O | 0.00001 |
| O | 0.02130 |
| OH | 0.07530 |
| O ₂ | 0.15219 |

令和2年度 研究発表実績一覧

表彰 (1 件)

- 1) 伊里 友一朗, 一般社団法人火薬学会 論文賞, 硝酸ヒドロキシルアミン水溶液の凝縮相熱分解に関する詳細反応モデル, 2020 年 5 月.

査読付投稿論文 (4 件)

- 1) Hiroki Matsunaga, Katsumi Katoh, Hiroto Habu, Masaru Noda, and Atsumi Miyake: Ignition of the droplets of ammonium dinitramide-based high-energy ionic liquid, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, **18** (2020), pp.323-329.
- 2) Yu-ichiro Izato, Kazuki Matsushita, Kento Shiota, and Atsumi Miyake: The electrolysis of ammonium dinitramide in dimethyl sulfoxide, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **45**(2020), pp.1614-1620.
- 3) Noboru Itouyama, Yuichiro Izato, Atsumi Miyake, and Hiroto Habu: Construction and validation of a detailed gas-phase chemical reaction model for ammonium-dinitramide-based ionic liquids, Science and Technology of Energetic Materials, **81** (2020), pp.53-60.
- 4) Yu-ichiro Izato, Kento Shiota, Kenta Satoh, Takeshi Satoh, Yukinori Yahata, and Atsumi Miyake: Analyses of the thermal characteristics and gaseous products of guanidine nitrate/basic copper nitrate mixtures using calorimetry with high resolution mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **151** (2020), published Online.

国際会議発表 (1 件)

- 1) Keisuke Goto, Kosei Ota, Akira Kawasaki, Hiroaki Watanabe, Noboru Itouyama, Ken Matsuoka, Jiro Kasahara, Akiko Matsuo, Ikkoh Funaki: Cylindrical rotating detonation engine cooling by means of propellant injection, AIAA 2020-3855, AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum, August 2020, Virtual (Online).

国内学会発表 (25 件)

- 1) 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳: グアニルウレアジニトラミドの分解初期における反応解析, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.14, 2020 年 5 月.
- 2) 伊東山 登, 笠原 次郎, 羽生 宏人: レーザ輻射加熱による高エネルギーイオン液体推進薬の着火に関する研究, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.15, 2020 年 5 月.
- 3) 松永 浩貴, 伊東山 登, 和田 明哲, 松本 幸太郎, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 勝身 俊之, 羽生 宏人, 野田 賢, 三宅 淳巳: 高エネルギー物質研究の今後の展開, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.16, 2020 年 5 月.
- 4) 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高エネルギーイオン液体/銅系添加剤混合系の着火, 燃焼挙動の解析, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.17, 2020 年 5 月.
- 5) 井口 喜一郎, 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳: ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩の熱分解挙動, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.28, 2020 年 5 月.
- 6) 松本 幸太郎, 岩崎 祥大, 羽生 宏人: 二峰性 Al 粒子を用いた Al/HTPB 混合系の流動性, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.30, 2020 年 5 月.
- 7) 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 三宅 淳巳: 第一原理分子動力学計算を用いた圧縮下における硝酸アンモニウムの格子振動解析, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, No.43, 2020 年 5 月.
- 8) 孫 涵, 川崎 央, 渡部 広吾輝, 伊東山 登, 松岡 健, 笠原 次郎: 水素・酸素及び炭化水素・酸素混合気におけるデトネーション回折に伴う特性長の初期圧力及び当量比依存性調査, 流体力学講演会/航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム 2020, 2C09, 2020 年 9 月.
- 9) 太田 光星, 後藤 啓介, 川崎 央, 渡部 広吾輝, 伊東山 登, 松岡 健, 笠原 次郎, 松尾 亜紀子, 船木 一幸: 推進剤噴射冷却機構を有する単円筒回転デトネーションエンジンの推進性能に関する研究, 流体力学講演会/航空宇宙数値

シミュレーション技術シンポジウム 2020, 2C12, 2020 年 9 月.

- 10) 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳: 半密閉ガラス容器を用いた硝酸ヒドロキシルアミン水溶液の熱分解反応の速度論解析, 熱測定オンライン討論会 2020, O001, 2020 年 10 月.
- 11) 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 佐藤 健太, 佐藤 孝司, 八幡 行記, 三宅 淳巳: TG/DSC/HRMS を用いた硝酸グアニジン系ガス発生剤の反応機構解析, 熱測定オンライン討論会 2020, O011, 2020 年 10 月.
- 12) 伊東山 登, 和田 明哲, 松永 浩貴, 笠原 次郎, 羽生 宏: 高エネルギーイオン液体の一液推進機応用に関する研究, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会, 2K08, 2020 年 10 月.
- 13) ブヤコフ バレンティン, 野田 朋之, 澤田 悟, ジョセフ ビクトリア, 後藤 啓介, 石原 一輝, 渡部 広吾輝, 伊東山 登, 川崎 央, 松岡 健, 松山 行一, 笠原 次郎, 中田 大将, 内海 政春, 松尾 亜紀子, 船木 一幸, 竹内 伸介, 和田 明哲, 岩崎 祥大, 羽生 宏: 観測ロケット S-520-31 号機搭載用パルスデトネーションエンジンのシステム実証研究, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会, 2K09, 2020 年 10 月.
- 14) 松永 浩貴, 伊東山 登, 和田 明哲, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 松本 幸太郎, 勝身 俊之, 早田 葵, 于 秀超, 野副 克彦, 久保田 一浩, 羽生 宏, 野田 賢, 三宅 淳巳: 深宇宙探査用超小型推進システムを見据えた高エネルギー物質研究, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会, 2K11, 2020 年 10 月.
- 15) 和田 明哲, 渡邊 裕樹, 伊東山 登, 池田 知行, 月崎 竜童, 飯塚 俊明, 佐原 宏典, 各務 聡, 松永 浩貴, 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 松本 幸太郎, 勝身 俊之, 三宅 淳巳, 志田 真樹, 船瀬 龍, 船木 一幸, 笠原 次郎, 羽生 宏: 将来深宇宙探査に向けた革新的超小型推進システムの検討, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会, 3K10, 2020 年 10 月.
- 16) 松永 浩貴, 加藤 勝美, 羽生 宏, 野田 賢, 三宅 淳巳: アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体の経時変化と反応性への影響, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.5, 2020 年 11 月.
- 17) 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳: 示差走査熱量/ラマン分光同時測定を用いたグアニルウレアジニトラミドの分解機構解析, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.10, 2020 年 11 月.
- 18) 伊里 友一朗, 塩田 謙人, 三宅 淳巳: 第一原理計算を用いた硝酸アンモニウム(IV' 相)の格子振動解析, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.13, 2020 年 11 月.
- 19) 松下 和樹, 井口 喜一郎, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏, 三宅 淳巳: アンモニウムジニトラミド熔融塩の電解反応解析, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.15, 2020 年 11 月.
- 20) 松本 幸太郎, 羽生 宏: 多峰性 AI-HTPB の粘度に対する AI 粒子径の影響, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.16, 2020 年 11 月.
- 21) 井口 喜一郎, 松下 和樹, 塩田 謙人, 伊里 友一朗, 羽生 宏, 三宅 淳巳: アンモニウムジニトラミドの電気化学特性に及ぼす水分の影響, 火薬学会 2020 年度秋季研究発表会, No.18, 2020 年 11 月.
- 22) 川崎 央, 孫 涵, 伊東山 登, 渡部 広吾輝, 松岡 健, 笠原 次郎, 気相デトネーションの反射点距離に与える希釈種の影響に関する実験的検討, 第 58 回燃焼シンポジウム, B321, 2020 年 12 月.
- 23) 野田 朋之, 松岡 健, 川崎 央, 渡部 広吾輝, 伊東山 登, 笠原 次郎: 大インレット断面積を有する回転デトネーションエンジンの作動特性, 第 58 回燃焼シンポジウム, B322, 2020 年 12 月.
- 24) 田口 知哉, 松岡 健, 川崎 央, 渡部 広吾輝, 伊東山 登, 笠原 次郎: 矩形反射往復型デトネーションエンジンの推進性能評価, 第 58 回燃焼シンポジウム, B323, 2020 年 12 月.
- 25) 伊東山 登, 伊里 友一朗, 三宅 淳巳, 笠原 次郎, 羽生 宏: 詳細化学反応を用いた高エネルギーイオン液体推進薬の着火特性解析, 第 58 回燃焼シンポジウム, E315, 2020 年 12 月.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-20-007

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 令和2年度研究成果報告書

Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials (2020)

発行 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)
〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1
URL: <http://www.jaxa.jp/>

発行日 2021年2月10日
電子出版制作 松枝印刷株式会社

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等加工することを禁じます。
Unauthorized copying, replication and storage digital media of the contents of this publication, text and images are strictly prohibited. All Rights Reserved.

