

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った。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。

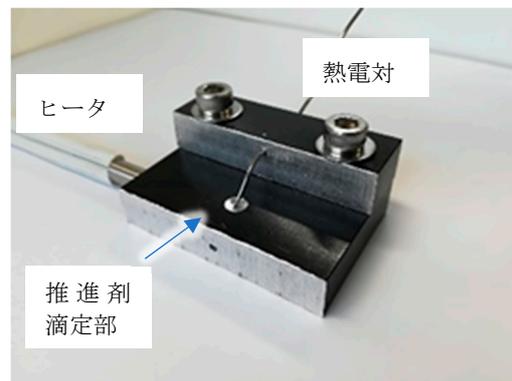
Table1 試験に使用した推進剤

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。



(a) 輝炎を伴う反応
(AMU631)

(b) 白煙のみの反応
(AMU631+メタノール 20 wt.%)

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（加熱開始時点をも $t=0$ と定義）、縦軸はアルミ板温度（ \equiv 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。この時点をも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。

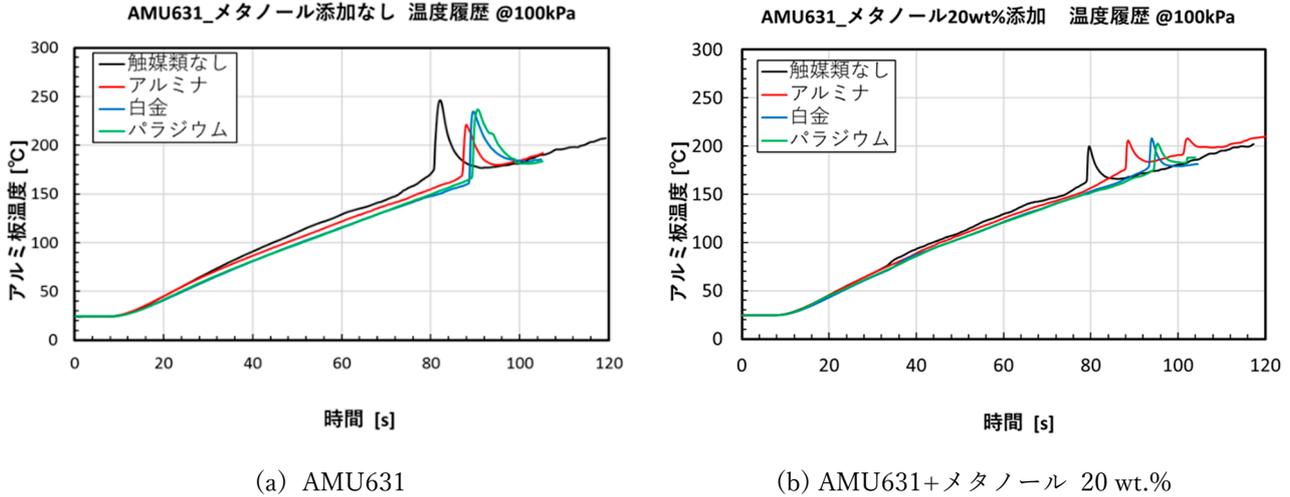


Fig.3 各条件における温度履歴

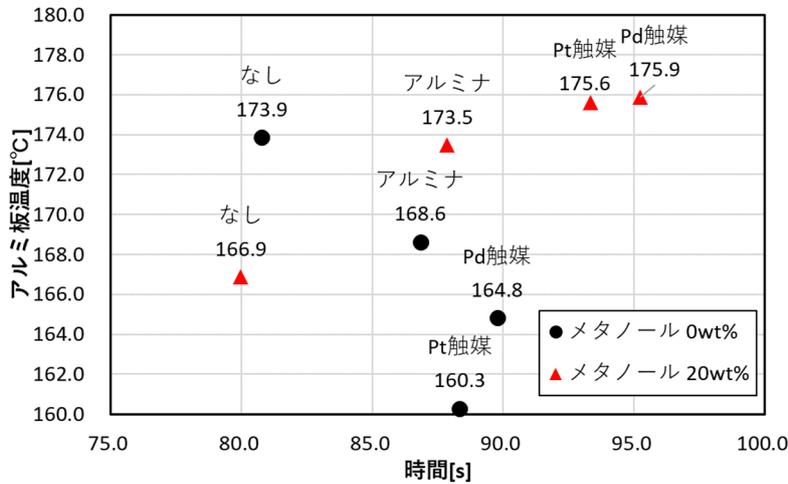


Fig. 4 AMU系推進剤における平均立ち上がり時間と平均立ち上がり温度の関係

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