温度計測に基づく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反応解析

塩田 謙人^{*1,2}, 西村 真優佳^{*1}, 上田 真生^{*1}, 松永 浩貴^{*1}, 伊里 友一朗^{*3}, 加藤 貴史^{*1}, 三宅 淳巳^{*3}

Combustion reaction analysis of ammonium dinitramide, monomethylamine nitrate and acetamide mixtures based on temperature measurements

SHIOTA Kento^{*1,2}, NISHIMURA Mayuka^{*1}, UEDA Naoki^{*1}, MATSUNAGA Hiroki^{*1}, IZATO Yu-ichiro^{*3}, KATO Takafumi^{*1} and MIYAKE Atsumi^{*3}

ABSTRACT

In this study, combustion tests of mixtures consisting of ammonium dinitramide (ADN), monomethylamine nitrate (MMAN) and acetamide (AA) were conducted to understand the combustion characteristics of ADN-based energy ionic liquid propellants (EILPs). ADN, MMAN and AA were mixed at 40, 40 and 20 wt% by mass (AMA442). The combustion tests were also carried out on mixtures of ADN/MMAN and ADN/AA prepared to the same mixing ratio as that of AMA442. The reactions during the combustion tests were observed using a high-speed camera. The temperature during the reaction was measured using thermocouple attached to a sample vessel made of quartz tube. The results of the combustion test of AMA442 at 1 MPa (gauge pressure) showed that the reaction surface was dominated by a reaction that formed a bubble phase without flame, confirming the reaction temperature as previously reported. In ADN/MMAN, the reaction proceeded faster and hotter than in AMA442 while forming a flame. The results of combustion tests of the two-component system of ADN and AA showed that combustion did not continue under conditions of 1 MPa, and that the reaction proceeded with bubble phase formation and temperature history similar to that of AMA442 at 2 MPa and above. From the above studies, these results indicate liquid phase reaction of ADN and AA is preferential in the combustion reaction of AMA442, and that the effect of heat feedback from the MMAN-derived reaction is important for the reaction to continue.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Monomethylamine Nitrate, Acetamide, Combustion, temperature measurement

1. はじめに

我々は現在までヒドラジンに替わる一液式推進剤として、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いる¹⁻³⁾.現行候補組成は、ADNにモノメチルアミン硝 酸塩(MMAN)、尿素(Urea)を混合し融点を降下した三成分系 EILPs である.新規組成探索向けた検討の結果、尿素の 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⁴⁻⁵⁾.そこで本検討では、ADN、MMAN、AA 混合系(AMA)の燃焼特性理解のため、AMA の燃焼試 験を行いハイスピードカメラでの撮影および温度測定を実施した.

^{* 2022} 年 11 月 17 日受付(Received November 17, 2022) *¹ 福岡大学 工学部 化学システム工学科

⁽Department of Chemical Engineering, Fukuoka 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 横浜国立大学 大学院 環境情報研究院

⁽Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

2. 実験方法

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AMAの質量比 40/40/20 (AMU442) に加え, ADNに対してMMANとAAが質量比でそれぞれ, 50/50と67/33のADN/MMANとADN/AA混 合系を選定した. 温度測定の妥当性を検証するため, 富士フィルム和光ケミカルの純度99%のUreaを用いてAMU442を調 製した. 二成分系の混合物は, 室温付近で固体が析出する場合があるため, 燃焼試験直前まで60 ℃の恒温槽で加温して 液体を保持した.

燃焼試験はストランド燃焼試験器を用いて実施した.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)に試料を約1.5 mL充填した.試料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,第1図のように両側に穴を開けた石英管に通し,推進剤底部から15 mmに位置するように穴部をエポキシ樹脂で封止した.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.試験圧力は、容器底部まで反応進行するよう0.1~2 MPa(ゲージ圧)の間で設定した.圧力は焼器に供給される窒素ガスの流れを燃焼器上部のオリフィスで絞ることで燃焼器内を加圧した.反応の様子は燃焼器のガラス窓を通して、ハイスピードカメラ(NOBBYTECH PHAMTOM MiroC110)で撮影した.撮影のフレームレートは500又は1000 fpsとした.



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、今回測定した AMU442の1 MPa 時の反応進行時の温度履歴と反応進行の様子の一部を示す. *t*=0は、ニ クロム線を加熱開始した時刻である. AMU442の最高到達温度は約1700℃となった. 既往研究^のと比較すると異なる線 径に起因すると考えられる温度挙動のずれはあるものの、最高到達温度は良好な一致を示したことから、本検討で用いる 温度測定に異常がないことを確認できた.

第3図には、AMA442およびADN/MMANとADN/AAの反応時の温度履歴と反応進行時の様子の一部を示す.AMU442は、1MPaでの測定結果を示した.ADN/MMANは、反応が激しく反応進行中に熱電対が切れてしまったため、温度測定 データが比較的多く取得できた0.1MPaの結果を示した.ADN/AAは、着火開始から試験容器底部まで反応が継続した2 MPaでの測定結果を示した.

AMA442 では、第3図に示す反応進行の様子から分かるように、明確な火炎の形成は確認されないまま反応が進行し、 温度はバブル相が熱電対を通過直後は約200°C,その後、気相部で約950°Cまで達した.最高温度は既往研究[¬]と同程 度であることが確認できた.ADN/MMANでは、AMU442のような厚いバブル相の形成は見られず、0.1 MPa においても 熱電対の破断により最高到達温度が計測できないほどの激しい反応が進行した.ADN/AAでは、ADNの分解熱やADN とAAの反応による発熱に対して、AAの蒸発や分解による吸熱が大きいためか、1 MPaでは燃焼が継続しなかった.第 3 図に示すように、2 MPaで AMA442のようなバブル相を形成しながら、最高到達温度1080℃の反応が進行した.



第2図 AMU442の燃焼時の温度履歴および反応進行の様子







t=1.30 s



t=1.40 s

1200 - AMA442@1 MPa ADN/MMAN @0.1 MPa 1000 (No data after t = 1304msec) Temperature [°C] 800 ADN/AA @2 MPa 600 400 200 0 2.7 Time [s] 0.9 1.5 2.1 3.3 3.9 4.5

ADN/MMAN

t=0.88 s



t=1.10 s ADN/AA



t=0.98 s

t=1.33 s

t=1.40 s



t=1.09 s

第3図 AMA442, ADN/MMAN, ADN/AAの反応時の温度履歴および反応進行の様子

以上の結果から,AMA442 で確認されたバブルを形成するような反応は,ADN と AA の凝縮相反応由来であることが 考えられ,その反応は ADN と MMAN との反応より優先的に進行していると考えられる.さらに,1 MPa では ADN/AA の反応が継続しなかったことを考慮すると,AMA442 では MMAN 由来の反応や分解に伴う発熱による熱の供給によっ て,反応が継続されていることが考えられた.

4. 結 論

本検討では、ADN、MMAN、AA 三成分系(AMA)の燃焼特性の取得を目的とし、燃焼時の温度測定と反応進行の撮影を実施した.本検討で用いた AMA の質量比 40/40/20 の混合系の燃焼反応では、バブル相を形成するような ADN と AA の液相反応が優先的に進行し、MMAN 由来の反応からの熱のフィードバックの効果が反応の継続に重要であることが明らかとなった.



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) Ide, Y., Takahashi, T., Iwai, K., Nozoe, K., Habu, H. and Tokudome, S. : A study on combustion wave structure of ADN-Based Energetic Ionic Liquid, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-15-004,(2015), pp.23-31.

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.