

## 審査の結果の要旨

氏名 藤里 公司

本論文は、「アンモニウムジニトラミドの燃焼に関する研究」と題し、全 7 章からなる。

第 1 章は緒言であり、従来のコンポジット推進薬の問題点および将来の固体推進薬に高エネルギー物質を用いることの意義を述べている。近年研究されている高エネルギー物質を紹介し、それらを物性や合成コストの面から整理した上でアンモニウムジニトラミド(ADN)が将来の固体ロケット用酸化剤として優れていることを示している。また、それらの高エネルギー物質を用いた固体推進薬の性能について評価し ADN 系推進薬が他の推進薬よりも優れていることを明らかにしている。

第 2 章では ADN の合成研究について述べている。まず ADN 合成研究の歴史的な背景を述べ、既往の合成手法であるウレタン法とスルファミン法について詳細な反応プロセスを説明している。さらに、本研究ではスルファミン法について検討を加え、実際の合成設備、反応条件について述べている。反応基材、混酸中の硝酸濃度、反応基材の初期量、攪拌速度の合成時間への影響を調べることで収率の改善方法を研究している。これにより、ADN の生成速度は反応基材の共役塩基によって変化し、 $H < NH_4 < K < Na$  の順に大きくなることを明らかにした。本研究では、ADN の高収率化、低コスト化にあたり十分な除熱速度の確保と Na 塩を基材として使用することを提案している。また、ADN の精製および紫外吸光度法による純度測定を実施し純度 99.8% の ADN を調整できることを報告している。

第 3 章では ADN の熱分解について述べている。まず、これまで提案されている ADN の熱分解機構について問題点をまとめている。次に ADN および分解生成物である硝酸アンモニウム (AN) について、高圧 TG-DTA を用いた実験結果を報告している。その結果、ADN の熱分解速度を議論するにあたり、化学反応と熱解離速度を分離して評価する必要があると述べている。化学反応速度は通常のアレニウス式で評価し、熱解離速度については一次元拡散律速の式で評価する手法を提案し、計算値と実験結果が一致することを示している。本手法は他の高エネルギー物質にも適用可能であり今後の応用も期待される。また、添加物の影響について TG-DTA および DSC を用いて調べ、銅化合物および酸化ニッケルが凝縮相反応を促進することを見出した。

第 4 章では ADN の燃焼について述べている。まず ADN 単体の燃焼および添加物を加えた ADN ペレットの燃焼について既往の研究をまとめている。次に

ADN 単体および AN を添加した試料の燃焼速度計測とその結果を報告している。さらに極細熱電対を用いた ADN 単体の燃焼温度測定とその結果についても報告している。本実験では、ADN の燃焼温度履歴は燃焼表面の下流で平坦な領域をもち、その温度は 0.8MPa から 4MPa まで 850K で一定であると報告している。さらに、添加物を加えた ADN の燃焼温度の計測も実施しており、酸化銅が燃焼表面温度を上昇させること、アルミのナノ粒子が燃焼表面温度を低下させることを報告している。

第 5 章では ADN の燃焼機構の解明および数値計算による燃焼速度の計算について述べている。まず、ADN についてこれまで提案されている燃焼モデルに加え、他の高エネルギー物質において検討されてきた燃焼モデルについてまとめている。次に、第 4 章で得られた知見を基に ADN の燃焼機構について考察しており、燃焼温度履歴に表れた 850K の平坦な領域が AN の臨界点によるものであることを示唆している。また、ADN の燃焼表面温度は凝縮相の ADN の分解速度、AN の分解速度および AN の熱解離および液滴化速度のバランスで決まることを明らかにしている。さらに、燃焼モデルについて研究を実施し、気液二相流の研究におけるクオリティ(質量流束の比)とボイド率の関係式を燃焼表面の混相流に適用し、気液相間の物理的な相互作用を評価できるモデルを提案している。従来のモデルでは表せなかった、凝縮相反応が燃焼速度を律速する場合の燃速圧力依存性を、本モデルにより具現化できることを示している。

第 6 章では ADN 系推進薬の燃焼特性について述べている。まず、ADN 系推進薬の既往の研究についてまとめ、今後の課題を明らかにしている。次に ADN と種々のバインダ(燃料兼結合剤)の反応性を評価し、パラフィンおよび末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) が ADN 系推進薬のバインダとして使用可能であることを示した。次に、ADN 系推進薬を作成し燃焼速度を測定し、酸化銅のナノ粒子が低圧側の燃焼速度を増大させ、結果的に安定燃焼および圧力指数の抑制に寄与することを明らかにし、実際のロケットモータに適用可能な固体推進薬を見出したことを報告している。

第 7 章では第 1 章から第 6 章までの内容を総括しており、本論文で得られた成果をまとめている。

以上のように、本論文では ADN の合成法、熱分解、燃焼特性、燃焼機構および ADN 系推進薬の燃焼速度特性を明らかにし、ADN 系実用固体推進薬の組成を提案している。熱分解の研究において新たに熱解離モデルを提案している点や、燃焼機構の研究において燃焼速度に対する凝縮相の重要性を明らかにしたことは、今後の高エネルギー物質研究の発展に寄与するものであり、化学システム工学への貢献が大きいと考えられる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。