

論文の内容の要旨

論文題目 アンモニウムジニトラミドの燃焼に関する研究

氏名 藤里 公司

コンポジット推進薬の開発は高性能化、環境負荷低減、低価格化が当面の課題である。酸化剤に高エネルギー物質を利用することで従来の過塩素酸アンモニウム (AP) を用いた推進薬よりも比推力が高くまた塩酸を排出しない推進薬の開発が期待される。高エネルギー物質は一般に生成熱が高く、燃焼時に多量の熱を発生させることで燃焼ガス温度の上昇および推進性能の向上に寄与する。しかし、高エネルギー物質のなかで酸化剤としての性能を併せ持つものは少なく、アンモニウムジニトラミド (ADN) とヒドラジンニトロフォーメート (HNF) の二つが候補となる。ADN は1970年代ソ連で研究開発が盛んに行われたが、1990年以降はヨーロッパを中心に合成法の改良が続けられ現在では大量に製造されるようになった。これに伴い、現在ADNを用いた推進薬の開発が活発に行われている。

従来のコンポジット推進薬の酸化剤成分をADNに置き換えたものは、圧力に対する感度が高く、現時点で実用化の目途が立っていない。また、燃料成分に高エネルギーポリマを用いる試みもあり、圧力感度を抑制できることがわかっている。しかし、その燃焼速度は従来の固体推進薬の数倍に達し、少なくとも宇宙ロケット用途としての使用は難しく、用途が限定される。そこで、ADN系コンポジット推進薬研究においてはADNの燃焼機構を理解し燃焼特性を改善することが喫緊の課題である。本研究ではADNを合成し、それを用いて熱分析、燃焼実験を実施した。得られた結果を基にADNの燃焼機構を提案するとともに、ADN系推進薬の燃焼特性の改善を目指した。

第1章では、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た。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うえで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た。また、それら高エネルギー物質を用いた固体推進薬の性能について比推力、密度比推力を評価しADN系推進薬が他の推進薬よりも性能面で優れていることを示した。さらに燃焼ガス組成を計算し、ADN系推進薬が環境性能の面でも優れていることを示した。

第2章ではアンモニウムジニトラミドの合成研究について述べた。まず緒言ではADN合成研究の歴史的な背景を述べ、ADN粒子の調整方法についても触れた。第2節では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た。さらに、本研究で検討したスルファミン法については、実際の合成設備、反応条件について第3節で詳述した。反応条件については、まず特許で公開されている反応基材 (スルファミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸カリウム) について、反応温度を変化させながら収率の経時変化を測定した。また、ADNの精製および純度の測定の項では、ADNの精製によるTG-DTA履歴の変化および、UV測定法による純度の測定について述べた。TG-DTA測定により高純度のADNほど高い融点を持つことが示された。

しかし、純度の定量的な評価は熱分析では行えないため、次にUV測定による純度測定を行った。まず、主な副生成物である硝酸アンモニウムがADNの吸光波長(234nm)に影響を与えないことを確認した。また、UV測定により得られる純度のエラーバーも算出した。本手法を用いて、精製による純度の上昇を確認し、また精製剤の量を変化させたときの純度の変化も測定した。本実験で精製により99.8%の純度のADNを調整できることがわかった。第3節では収率改善の研究について述べた。UV測定法を応用し合成中にリアルタイムに収率を測定し、反応基材、混酸中の硝酸濃度、反応基材の初期量、攪拌速度の純度への影響を調べた。反応基材の影響については、スルファミン酸およびスルファミン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩について比較し、ジニトラミドイオンの生成速度が共役塩基の電子供与性に依存することを示した。つまりDN⁻の生成速度は (低) ← H < NH₄ < K < Na → (高) となることが明らかとなった。またADNの生成速度が速くなるにつれて初期発熱量が大きくなり、反応のコントロールが難しくなることがわかった。以上の知見から、大量化、低コスト化を実現するには十分な除熱速度を確保し、基材にはNa塩を使用することが提案される。またNa塩を用いることで、反応速度はこれまでよりも短時間で完了することから、精製したDN⁻の分解量も抑えられるため高収率化にもつながる。

第3章ではADNの熱分解についてまとめ、ADNの反応様式および反応パラメータを決定した。第1節でこれまで提案されているADNの熱分解機構をまとめ、分解機構を考察する上での問題点をまとめた。第2節では硝酸アンモニウム (AN) の熱分解およびそのモデル化について詳述している。これはADNが分解時に多量のANを生成するため、ANの熱分解を省いてADNの熱分解を議論できないことによる。ANの熱分析については、まず既往の研究およびその問題点を明らかにした。実験では高压TG-DTAを用い、圧力変化等の様々な条件におけるANの熱分解挙動を調べた。これにより、ANの分解が不可逆的な分解反応と可逆的な熱解離から成ることを示した。このため、全体の分解速度を議論するに当たって化学反応と熱解離速度を分離して評価する必要があるがあった。本研究では化学反応速度を通常のアレニウス式で評価し、熱解離速度については新たに一次元拡散律速の式を提案し評価した。この熱解離速度の計算式は実験結果を正確に再現できることがわかった。本手法は他の高エネルギー物質にも適用可能で今後の応用も期待される。以上のANの熱分解の研究により、硝酸アンモニウムは系内に蓄積する硝酸量が自触媒的に反応を促進させることが明らかとなった。また実験にオープンセルを用いた場合は硝酸が揮発するため一般に知られていた反応パラメータを一部修正する必要があることがわかった。第3節では、まずADNの熱分析結果を示し高压条件で40mass%のANが生成することが明らかとなった。また分解初期の反応速度は低压の方が高压よりも遅いことが分かった。さらに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が分かった。また密閉条件下でA1のナノ粒子(A1ex)を添加した場合に発熱量が増加したが、マイクロサイズの粒子ではこの傾向は見られなかった。このことからADNの分解中にアルミの表面酸化が進行することが分かった。第4節ではADN単体の熱分析で得られた知見とANの熱分析で得られた知見を基に、燃焼研究に適用可能なADNの液相における熱分解モデルを提案した。ADNの分解反応およびANの分解反応に加えANの熱解離速度式を適用することで、常圧から8MPaまでのADNの熱分解挙動が正確に再現できた。

第4章ではアンモニウムジニトラミドの燃焼について述べた。第1節で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た。第2節ではADN単体およびANを添加したサンプルの燃焼速度測定およびその結果を示した。ADN単体の燃焼速度はおよそ0.8MPaまで圧力指数が0.9と非常に圧力感度が高いが、2-6MPaでは圧力依存性が約0.1となりメサ燃焼を示すことが分かった。第3節ではADN単体の燃焼温度測定とその結果を示した。燃焼温度測定には線径25 μm および5 μm の極細熱電対を用いた。5 μm の熱電対は主に燃焼表面近傍の温度変化の激しい領域を対象としており、25 μm の熱電対は温度変化が比較的緩やかな気相温度域を対象としている。本手法により、0.2-12MPaにおけるADNの燃焼温度プロファイルが明らかとなった。燃焼表面で温度が急峻に立ち上がった後、温度プロファイルがフラットになることが分かった。さらにこのフラットな領域の温度は0.8MPaから4MPaまで一定で850Kで、0.8MPa以下では徐々に温度は降下することがわかった。また4MPa以上では気相から接近してきた火炎帯の影響でフラットな領域は測定されなかった。第4節では添加物を加えたADNの燃焼速度を示した。ANを添加したサンプルは全圧力下で燃焼速度が低下し、またその圧力依存性はADN単体と類似であった。また銅化合物およびNiOが特に1MPa以下の低圧で燃焼速度を高めることがわかった。また、その他の金属酸化物は燃焼速度を下げる働きを持つことが明らかとなった。燃焼の様子については、銅化合物を用いた場合にADN単体よりも多量の霧状の残渣が観察され、Alexを添加したサンプルは間欠的に閃光を発した。第5節では添加物を加えたADNの燃焼温度の測定結果を示した。燃焼温度測定には25 μm の熱電対を用い、ペレット中に燃焼面と平行になるように仕込んだ。Alexを2parts加えたペレットでは70K程度燃焼表面温度が低くなった。また間欠的な閃光が観測されるのに合わせて火炎温度が1800K以上に達することがわかった。酸化銅を添加したペレットでは、燃焼表面温度はADN単体よりも高く、これが燃焼速度に影響を及ぼすことがわかった。

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た。第1節では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もまとめた。提案されているADNの燃焼モデルは低圧時に燃焼表面が沸点に制限されるモデルで、沸点の圧力依存性により計算される燃焼速度に圧力依存性が生じる。高エネルギー物質一般に適用されるモデルは、燃焼表面における熱伝導による熱流束が、表面反応による発熱と等しくなることを基礎とした古典的なモデルである。このモデルは簡単に解析解を求めることができ一方で、燃焼表面近傍における数学的な近似が避けられず、また燃焼表面に生じる気液二相流を取り扱っていない。

第2節では第4章で得られた知見を基にADNの燃焼機構を考察した。まず、ADN単体の燃焼実験において0.8MPaから4MPaで測定された850Kのフラットな領域に着目した。高圧下ではANの熱解離による吸熱の寄与がADNの分解による発熱の寄与に対して小さくなるため、燃焼表面温度はANの臨界点に達する。燃焼表面に凝縮相が存在する限り表面温度は臨界点に制限され一定になる。これが850Kのフラットな領域の温度に対応していると考えられる。この温度はSinditskiiらが硝酸アンモニウムの燃焼において測定したANの臨界点と等しく、ADNにおいても燃焼表面でANが臨界状態になることが裏付けられる。0.8MPa以下で燃焼表面温度は850Kよりも低くなるが、これはAN

の熱解離による吸熱の寄与が大きくなることが原因である。また、Alexを添加したADNの燃焼温度測定から、燃焼時にAlexが燃焼表面上に蓄積することがわかった。このような燃焼表面上での添加物の蓄積が、ADNの燃焼速度が低下する原因であると考えられる。本研究により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が競合していることがわかった。

第3節において、高エネルギー物質の燃焼モデルの構築を試みた。既存のモデルは気液二相流を適切に取り扱えないという点で、実際の現象と大きく乖離している。この点についてモデルの改良を行った。これまでのモデルでは燃焼表面において生成したガスが周囲の凝縮相に物理的な影響を及ぼすことなく気相に放出されており、そのガス速度と凝縮相速度は、(液相の密度×液相速度) = (ガスの密度×ガス速度) = 一定という単純な関係式に基づいていた。本研究ではこの関係式を気液二相流の研究において導出される一般的な式に置換することで、気液相間の物理的な相互作用を再現した。これにより、従来のモデルでは計算できなかった燃焼速度の圧力依存性を計算できるようになった。

第6章ではADN系推進薬の燃焼特性について述べた。第1節で、既往の研究についてまとめ、今後の課題を明らかにした。第2節ではADNと種々のバインダ(燃料成分)の反応性を評価し、ADNに用いることができるバインダを選定した。これによりパラフィンおよびHTPBはADNと反応性が低く硬化させることが可能であることが分かった。第3節ではパラフィンを用いたADNの推進薬を作成し燃焼速度を測定した。パラフィン/ADN推進薬について組成を変化させたものおよび添加物(Alex, nano-CuO)を加えたものについて実験した。特にnano-CuOはADN単体の燃焼において、低圧側の燃焼速度を高めることが示されている。推進薬においても同様の効果を示すのならば、圧力指数の低い推進薬となることが推測される。

パラフィン/ADN (30/70mass%) のサンプルは3MPa以下で燃焼速度が大きく下がり、2MPa程度で消炎した。燃焼速度は10/90mass%のサンプルがADN単体の燃焼速度と同じオーダで、パラフィンの量が増加するに従って著しく低下することが分かった。第5章の考察から低圧条件下では燃焼表面でANの吸熱が起こることがわかっている。このことがパラフィン/ADN (30/70mass%) において2MPa以下で燃焼が中断した原因と考えられる。つまり燃焼表面でパラフィンが融解しADNとパラフィンの混合状態を形成し消炎に至る。一方これよりも高圧ではADN粒子のみが先に燃焼することでパラフィンが燃焼面から未燃のまま飛散するものと考えられる。

Alexを添加したサンプルの燃焼速度は2-6MPaの間で添加物を含まないサンプルよりも高くなった。また、nano-CuOを加えることで消炎する圧力は1MPa以下となり、燃焼速度は主に3MPa以下で上昇した。その結果1-6MPaでの圧力指数は0.5となった。ADN単体において低圧下で燃焼表面に液相を生じ、CuOの効果が顕著になることが第5章で示されている。この凝縮相反応を促進する効果は推進薬においても有効であったことが示され、結果的に低PDLかつ低圧力感度という実用性能に近い推進薬組成が得られた。

本研究により、ADNの合成法および熱分解、燃焼特性、燃焼機構、ADN系推進薬の燃焼速度特性が明らかとなり、新規固体推進薬の開発指針が得られた。