

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名	松永 浩貴
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	環情博甲第366号
学位授与年月日	平成27年3月25日
学位授与の根拠	学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び 横浜国立大学学位規則第5条第1項
学府・専攻名	環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻
学位論文題目	次世代ロケット用高エネルギー物質の熱特性解析
論文審査委員	主査 横浜国立大学 教授 三宅 淳巳 横浜国立大学 教授 大谷 英雄 横浜国立大学 教授 藤江 幸一 横浜国立大学 准教授 岡 泰資 宇宙航空研究開発機構 教授 堀 恵一

論文及び審査結果の要旨

2013年9月に打上げ成功した新型固体ロケット(イプシロン)は、宇宙科学研究活動の自在性を維持するために重要な宇宙輸送手段である。今後は多様な宇宙科学ミッションは計画されており、ロケットシステムの次世代化が必要とされる。推進薬は燃焼することにより高温・高圧のガスを発生する役割を持ち、ロケットの打上げから姿勢制御まで広く用いられる。次世代ロケット用の推進薬には現状の推進薬と比較して低コスト化、高性能化が望まれている。

本研究では高エネルギー物質(HEMs)を用いたロケット推進薬の実現に向けた基礎的知見を得るため、アンモニウムジニトラミド[ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$]を次世代ロケット用HEMの候補物質として着目した。ADNは高酸素バランス、高生成熱、ハロゲンフリー、低毒性な高エネルギー酸化剤である。化学平衡計算を行うと、ADN系推進薬は現行の推進薬を上回る性能を持つという結果となった。

ここで、ADNをはじめとしたHEMsを用いたロケット推進薬実現に向け、物性、取扱い上の安全性、燃焼特性、化学安定性、合成技術、混合特性といった知見を得ることが重要である。本研究ではADN単体および推進剤候補組成の熱特性の解析を行った。熱特性に関する知見は燃焼挙動の解析、安全性評価、寿命予測、安定剤選定などの際に必要となる基礎特性である。

第1章「緒論」では研究の背景および既往の研究を整理し、本研究の目的と構成について述べた。

第2章「アンモニウムジニトラミドの物性」では、本研究に用いたADN試料の物性を把握し、基準データを取得するため、ADN単体について各種分析を行い、純度、化学構造、粒子の状態、水分量、相転移温度を把握し、測定に必要な状態であることを確認した。また、分子軌道計算によるADNの構造最適化を行った結果、凝縮相と気相でADNの安定な構造が異なり、凝縮相では $\text{NH}_4^+\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 、気相では $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ が安定であるという結果となった。凝縮相での熱分解反応を考える際には、 NH_4^+ と $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ の分解が主反応となる可能性が示された。

第3章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析」を行った。ADN単体の熱挙動・生成物同時測定結果より、ADNの熱分解は3つのステージで進行し、温度により分解機構が変化することがわかった。ここで、添加物の混合および雰囲気の高圧が熱分解に与える影響を解析し、その結果を基に分解機構の検討を行った。CuOを混合すると、ADNの熱分解が促進され、分解初期の反応が顕著に観測された。まず融解直後にADNの解離により生じた $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (HDN)とCuOが反応して $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ が生成し、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{NO}_3)_2$ を経由してCuOとガスとなることが示された。また、硝酸アンモニウム(AN)を混合すると、ADNの分解初期反応が抑制された。系の酸強度低下および NO_3^- によるHDN生成の抑制が考えられた。加圧条件の測定より、分解初期

で NO_2 が寄与する凝縮相反応が進行することが示された。ADN の分解は、初期では NO_2 生成をきっかけとして HDN の生成・分解が起こり、AN および N_2O が生成することが考えられた。AN 濃度が増加してくると $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ の分解が進行することが示された。また、さらに昇温を続けると、AN の分解も進行し、 N_2O 、 H_2O 、 N_2 、 NO_2 が生成する反応も進行することが考えられた。

第 4 章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析」を行った。本章では ADN 単体の熱分解速度の解析を行い、ADN 推進薬の長期安定性および燃焼挙動について検討した。まず高感度熱量計(TAM)による等温試験、示差走査熱量測定(DSC)昇温試験で熱挙動を観測し、熱分解反応の速度論パラメータを求めた。また、ADN の長期安定性を把握するため、実環境貯蔵された ADN[ADN(1998)]の分析を行い、ADN は貯蔵中に AN に分解すること、分解量は 11 年間で約 43 wt.%であることがわかった。ADN 単体の速度論解析結果において実環境貯蔵を再現できる反応モデルを求め、ある貯蔵温度における貯蔵時間と分解量の関係の予測式を提案した。これを基に ADN 系推進薬の寿命を予測することができた。また、DSC 昇温試験の速度論解析結果および既往の研究で得られた燃焼パラメータを用いて、ADN 燃焼時の凝縮相反応量を推定した。ADN は燃焼時に約 60 %以上が凝縮相で分解することが考えられた。

第 5 章では「アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の調製と熱特性解析」を行った。HEM でイオン液体を構成し、燃焼させることが可能となれば、イオン液体の長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤(EILPs)」としての実現が期待される。本研究では共融によるイオン液体化に着目して最適な組成を探索し、室温で液体となった ADN/MMAN/Urea 混合物(ADN 系 EILPs)をターゲットとして選定した。熱分析および化学平衡計算より、ADN 系 EILPs 適用によるスラストの高性能化が示された。熱挙動-熱分解生成ガス同時測定の結果より、ADN 系 EILPs が尿素の熱分解から開始して多段階で分解し、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 HNO_3 、 NH_3 、 HNCO 、 CO_2 、 H_2O を生成する反応機構を推定した。また、熱分解速度の解析より、ADN 系 EILPs は液体状態の ADN 単体と比較して安定であり、室温での長期貯蔵が可能であることが確認された。最後にイオン液体推進剤の課題および今後の課題についても述べた。

第 6 章「結論」では本研究で得られた結果の総括を示した。

HEMs の研究は世界各国で行われているが、HEMs を用いたロケット推進薬の実用化は宇宙先進国でも成し得ていない。本研究では ADN 系推進薬の実用化に向けて熱特性を様々な手法で解析し、ADN 単体および ADN 系混合物の分解機構、速度に関する知見を得ることができた。本研究を通じて用いた手法や得られた知見は、ロケット分野に限らず HEMs 研究全体の技術の向上につながることを期待される。

以上の成果は次世代ロケット推進薬の開発における特性評価に大きく貢献するものであり、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められ、合格と判定した。また、学位論文を中心として、これに関連する分野に関する質疑に対する確かな回答を行ったことから、博士(工学)の学位を得るに相応しい学力を有すると判定した。外国語の学力については、複数の国際学術雑誌(英語論文)の論文発表ならびに国際会議における口頭発表を行っていることから、十分であると判定した。以上より、審査員全員一致して最終試験は合格であると判定した。