

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04247

研究課題名（和文）ヒドラジン系混合燃料/四酸化二窒素推進剤の自己着火・燃焼特性の解明

研究課題名（英文）Ignition and combustion characteristics of the hydrazine derivatives blends/NTO bipropellants

研究代表者

菅野 望（Kanno, Nozomu）

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：40529046

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：宇宙機スラスタ推進薬として利用されているヒドラジン誘導体混合燃料/四酸化二窒素推進剤の自己着火・燃焼特性の解明を目的として、量子化学、統計力学計算に基づく詳細反応モデルの構築と反応解析を行った。エアロジンとして使用実績のあるヒドラジン/非対称ジメチルヒドラジン混合燃料の O₂ を酸化剤とした着火遅れ時間は、単体燃料からの直線内挿予測よりも短く、着火誘導期における NH を介した連鎖反応の相互干渉により説明可能であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、ヒドラジン誘導体混合燃料の燃焼に関する詳細反応モデルが構築された。この反応モデルは、非対称ジメチルヒドラジンの酸素燃焼反応の高温着火遅れ時間の既往の実験計測値を良く再現し、混合燃料の着火特性の混合比依存の予測が可能であることが確認された。本モデルを使用することにより、ヒドラジン誘導体混合燃料を推進剤としたスラスタ設計、開発の効率化が期待される。

研究成果の概要（英文）：Ignition and combustion characteristics of hydrazine derivatives blends / dinitrogen tetroxide bipropellants have been theoretically investigated by using detailed chemical kinetic model developed based on the quantum chemical and statistical mechanics calculations. The ignition delay time of hydrazine / unsymmetrical dimethylhydrazine blend fuels with O₂ were decreased from linear interpolation between each pure fuels, due to the mutual interference of chain reaction systems via NH radical.

研究分野：燃焼科学

キーワード：燃焼 詳細反応モデル 含窒素化合物 推進剤

1. 研究開始当初の背景

燃料と酸化剤を混合するのみで着火に至る自己着火性推進剤は点火器なしに再着火が可能であるため、人工衛星や惑星探査機の軌道投入や姿勢制御用のスラスタに利用されてきた。しかし燃料と酸化剤の噴出タイミングによってはハードスタートと呼ばれる爆発現象が発生し、スラスタ故障を誘発する。現在の所自己着火性推進剤の着火プロセスは十分に理解されておらず、経験的な設計に頼らざるを得ず開発の高コスト化、長期化の要因となっている。

現在人工衛星や宇宙機スラスタに使用されている自己着火性推進剤の代表例としてヒドラジン誘導体と四酸化二窒素 ($N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ の解離平衡混合物, NTO) の組合せが挙げられる。ヒドラジン誘導体は図 1 に示すようなヒドラジン (N_2H_4)、モノメチルヒドラジン (CH_3NHNH_2 , MMH)、非対称ジメチルヒドラジン ($(CH_3)_2NNH_2$, UDMH) 及びこれらの混合物である。 N_2H_4 は炭素原子を含まないため生命の痕跡を探る惑星ミッションなどに用いられるが、融点が $2^\circ C$ 程度と高いためタンク内での凍結を防止するため保温が必要となる。そのため他のミッションでは N_2H_4 に比べ融点が低い MMH ($-52^\circ C$) や UDMH ($-57^\circ C$) 及びそれらの混合燃料が使用される。特に N_2H_4 と UDMH の混合燃料はその組成によりエアロジン-50 (N_2H_4 50wt%, UDMH 50wt%) や UH25 (N_2H_4 25wt%, UDMH 75wt%) 等が実用化されているが、 N_2H_4 と UDMH の最適な混合比についての検討は行われていないのが現状である。

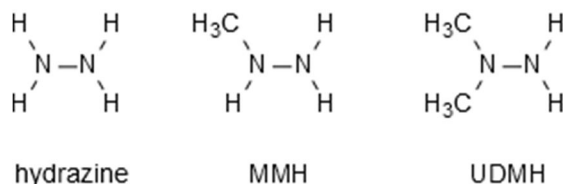


図 1 宇宙機スラスタ推進剤の燃料として用いられるヒドラジン誘導体

混合燃料の着火・燃焼においては、燃料や中間生成物の分解に關与するラジカル種が共有され反応ネットワークが複雑に絡み合う結果として、着火・燃焼特性が非線形に応答すると予測される。このため、 N_2H_4 と UDMH 混合燃料の着火・燃焼特性の混合比依存を解明し、最適な混合比を予測するためには、素反応レベルで記述された高精度な詳細反応モデルを構築し、反応解析を行う必要がある。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究では N_2H_4 , UDMH の着火・燃焼現象を再現可能な詳細反応モデルを構築し、反応解析により N_2H_4 , UDMH 混合燃料の着火・燃焼特性の混合比による依存性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で構築する詳細反応モデルは、当研究室で開発した MMH/NTO 自己着火反応モデルと UDMH 熱分解反応モデルをベースとした。詳細反応モデルへ追加する素反応パラメータの予測には、量子化学計算と統計力学計算を用いた。量子化学計算による反応素過程のエネルギーポテンシャルダイアグラムの作成では、計算精度や計算コストを勘案し CBS-QB3//DSD-BLYP-D3(BJ)/Def2-TZVP 法を用いた。素反応速度パラメータの推定には小曲率トンネル補正 (small-curvature tunneling correction, 以下 SCT) を施した遷移状態理論を用い、反応障壁前の錯体安定化エネルギーが無視できない場合には、dual-TST 法を用いた。

4. 研究成果

(1) 詳細反応モデルへ追加する反応素過程の検討

ヒドラジン誘導体の熱分解や燃焼反応の初期段階で重要となる、ヒドラジン誘導体からの H 原子、 CH_3 , NH_2 , OH ラジカルによる H 原子引き抜き反応に関して、同一理論レベルにおける包括的な検討を行った。H 原子による H 引き抜き反応のポテンシャルエネルギーダイアグラムを図 1 に示す ()。

図 2 に示す通り、アミン基からの H 引き抜き反応 $\beta NXY^{\alpha}NHZ + H \rightarrow \beta NXY^{\alpha}NZ + H_2$ ($X, Y, Z = H \text{ or } CH_3$) では、 N_2H_4 の H 原子を CH_3 基へ置換することにより、Evans-Polany 則に従い反応熱

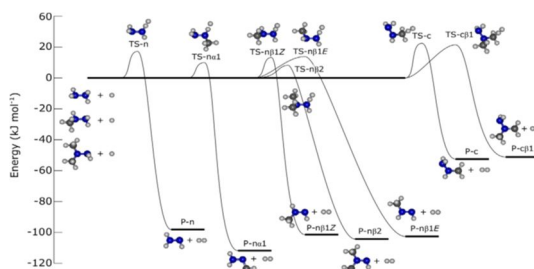


図 1 ヒドラジン誘導体 + H 反応のポテンシャルエネルギーダイアグラム

と遷移状態エネルギーが共に安定化すること、その効果は引き抜かれる H 原子と置換基の距離が近い ^oN 原子への置換の方が大きいことが明らかになった。

量子化学計算で得られたポテンシャルエネルギーや調和振動数を用いて、遷移状態理論による反応速度係数計算を行った結果を図3に示す。遷移状態理論計算で一般的に用いられる Eckert 型ポテンシャルを仮定したトンネル補正は高温から室温付近までの速度係数の実験値を良く再現するが、低温では過大評価する傾向が見られ、SCT 補正が実験値を最も良く再現することが確認された。

同様の計算を MMH, UDMH についてもを行い、反応縮重度で規格化した(例えば等価な H 原子が 4 つある N₂H₄ の速度係数を 1/4 倍した)反応経路ごとの速度係数を比較したものが図4である。図2で示した置換基効果によるエネルギー安定化と対応し、反応速度係数も増加している傾向が確認された。

CH₃, NH₂, OH ラジカルによる H 引き抜き反応の理論計算においても、同様の傾向が確認された。

(2) 詳細反応モデルの構築と検証

当研究室で開発した MMH/NTO 自己着火反応モデルと UDMH 熱分解反応モデルをベースとし、UDMH 燃焼詳細反応モデルを構築した。新しい詳細反応モデルにおいては、前節で検討したヒドラジン誘導体からの H, CH₃, NH₂, OH による H 引き抜き反応等の他、CH₃NCH₃ 等の含窒素ラジカルの素反応をジメチルアミンの燃焼反応モデルから引用し、最終的に 130 化学種 995 素反応からなる詳細反応モデルを構築した。

図5に本研究で構築した詳細反応モデルによる UDMH/O₂/Ar 混合気 (2 atm, UDMH 初期濃度 0.35%, 当量比 φ = 0.35, 0.70) の着火遅れ時間と既往の衝撃波管実験計測値()の比較を示す。本研究で構築したモデルはいずれの当量比においても実験値を良く再現し、混合燃料の着火遅れ時間の予測、解析に使用可能であると判断した。2 atm, 1400 K における UDMH/N₂H₄ 混合燃料の着火遅れ時間の混合比依存を図6に示す。混合燃料の着火遅れ時間は、破線で示す UDMH, N₂H₄ 単体燃料の着火遅れ時間を混合比によって直線内挿した予測値よりも短くなる傾向が確認された。

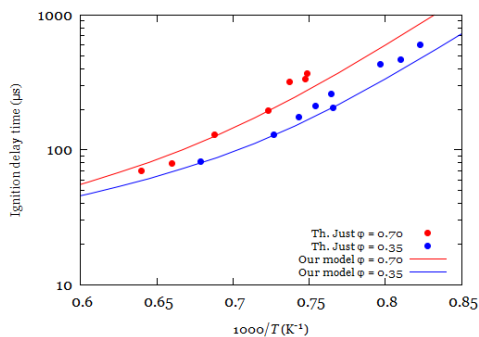


図5 UDMH/O₂/Ar 混合気の着火遅れ時間

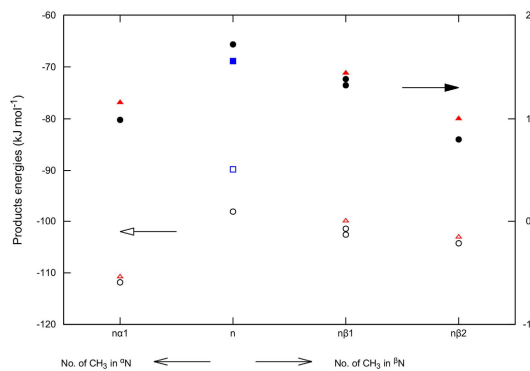


図2 ヒドラジン誘導体からの H 原子による H 引き抜き反応の置換基効果

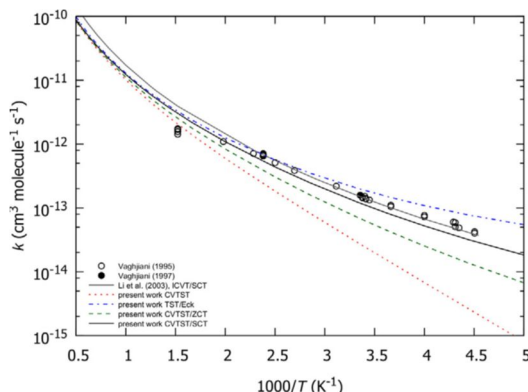


図3 N₂H₄ + H → N₂H₃ + H₂ 反応速度係数の温度依存

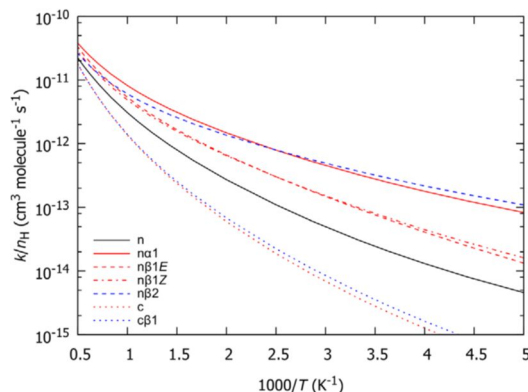


図4 反応縮重度で規格化したヒドラジン誘導体からの H 引き抜き反応の速度係数の比較

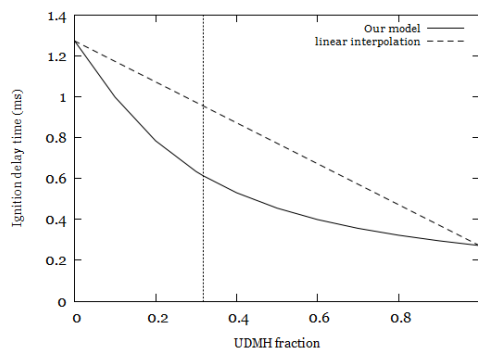
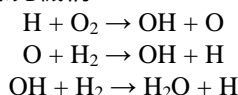
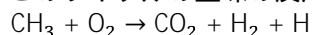


図6 1400 K, 2 atm における UDMH/N₂H₄ 混合燃料の着火遅れ時間の混合比依存

1400 K, 2 atm における UDMH, エアロジン-50, N₂H₄ と O₂ の量論混合気の主生成物の濃度プロファイルを図7に示す。いずれも燃料の熱分解は 10 – 100 μs のオーダーで完結し, 中間生成物である H₂, NH₃, CH₃NCH₂, HCN が徐々に酸化され着火に至る様子が確認された。いずれの燃料においても, 熱分解生成物である H₂ による以下の H₂-O₂ 系のラジカル連鎖爆発機構

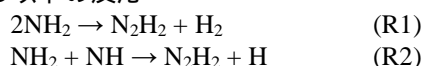


により連鎖担体 (H, O, OH) の濃度が指数関数的に増加し, これらの連鎖担体により NH₃, CH₃NCH₂, HCN が参加されていくと考えられる。そこで, それぞれの燃料について着火遅れ時間 t_{ign} の半分の時刻 $0.5 t_{\text{ign}}$ における反応経路解析を行った結果を図7に示す。UDMH においては, CH₃NCH₂ の熱分解で供給される H₂CN と HCN, HNC 及び NH が連鎖サイクルを形成することが明らかになった。このサイクルの正味の反応は,



と表され, 反応活性の低い CH₃ を H に変換することで上述した連鎖爆発機構の連鎖担体を供給していることが示唆された。N₂H₄ においては明確な連鎖サイクルは確認されず, NH₃ からの H, OH, O による H 引き抜き反応で生成した NH₂ を起点とし, 主に N₂H₂, NH を経由して N₂ を生成することが示唆された。

着火遅れ時間に関する感度解析を実施したところ, N₂H₄ 燃料の場合は, N₂H₂ を生成する以下の反応



のいずれも着火を促進する効果があることが確認されたが, エアロジン-50 の場合は, 反応(R2)は着火を阻害する効果が確認された。図7に示す通り, エアロジン-50 においては NH を介し, UDMH と N₂H₄ の燃焼反応機構が干渉すると考えられる。UDMH の連鎖サイクルを構成する反応



は, UDMH, エアロジン-50 いずれにおいても着火を促進する効果が確認された。

以上の反応解析結果より, N₂H₄ 単体燃料に比べエアロジン-50 では, UDMH 燃焼の中間生成物である CH₃NCH₂ 由来の連鎖サイクルにより反応活性の低い CH₃ を H に変換することで H₂-O₂ 系のラジカル連鎖爆発機構の連鎖担体を供給し, 着火特性が改善することが明らかになった。また, UDMH 単体燃料では燃料の初期分解反応



により系に供給される NH₂ の量が決定されるが, エアロジン-50 においては N₂H₄ 由来の NH₂ から NH が供給されることで, UDMH 連鎖サイクルの効率が向上し, UDMH, N₂H₄ 単体燃料からの直線内挿に比べて着火性が向上したと考えられる。

本研究で構築した UDMH 燃焼詳細反応モデルは, UDMH 着火遅れ時間について既往の実験計測結果を良く再現した。今回のモデルは N₂H₄, MMH の燃焼反応モデルを内包するため, 混合燃料に関する反応解析も可能である。このモデルを用いた反応解析により, UDMH/N₂H₄ 混合燃料の着火特性が単体燃料からの単純な内挿よりも向上するメカニズムを解明した。

< 引用文献 >

- Kanno, N. and Kito, T., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2020**, 1-8. Doi:10.1002/kin.21370.
Just. Th., *Deutsche Luft-und Raumfahrt Forschungsbericht*, No. DLR FB 70-30, **1970**.

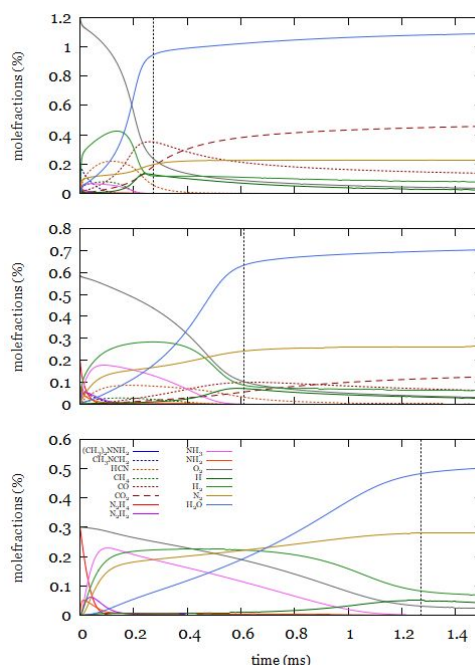


図6 1400 K, 2 atm における UDMH (上段), エアロジン-50 (中段), N₂H₄ (下段) の着火反応における主生成物の濃度プロファイル。縦点線は着火遅れ時間を示す。

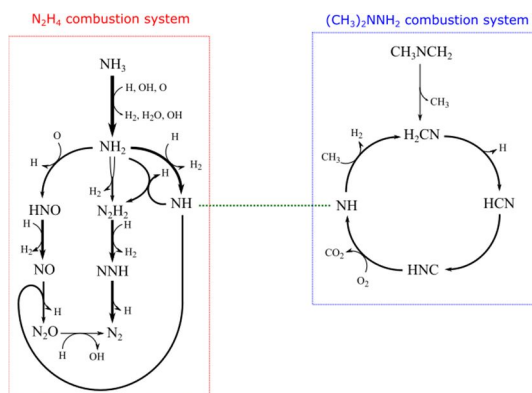


図7 UDMH/N₂H₄ 混合燃料の着火反応機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nozomu Kanno, Tomohiro Kito	4. 巻 52
2. 論文標題 Theoretical Study on the hydrogen abstraction reactions from hydrazine derivatives by H atom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Chemical Kinetics	6. 最初と最後の頁 548-555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/kin.21370	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高田晃至, 高野雄斗, 菅野望
2. 発表標題 ヒドラジン液滴燃焼の数値流体解析
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daiki Hamajima, Nozomu Kanno
2. 発表標題 Theoretical Study on the Hydrogen Abstraction Reactions from Hydrazine Derivatives by OH Radical
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺功也, 菅野望
2. 発表標題 テトラメチルエチレンジアミン/02燃焼反応モデルの構築
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱島大輝, 菅野望
2. 発表標題 TMMDA + NO2 反応速度係数の理論検討
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keita Hashimoto, Nozomu Kanno
2. 発表標題 High temperature combustion modeling of unsymmetrical dimethylhydrazine
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nozomu Kanno, Tomohiro Kito
2. 発表標題 Theoretical study on the hydrogen abstraction reactions from hydrazine derivatives by H atom
3. 学会等名 11th International Conference on Chemical Kinetics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福井脩斗, 鈴木千春, 菅野望
2. 発表標題 ヒドラジン誘導体からのメチルラジカルによる水素原子引き抜き反応の理論研究
3. 学会等名 第57回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------