



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## アルミ-水反応の衛星推進系への適用

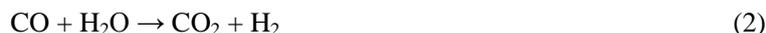
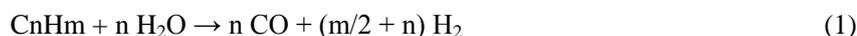
メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター 公開日: 2016-12-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小野寺, 英之, 大堀, 英雄, 後藤, 翔, 今井, 良二, 杉岡, 正敏, 東野, 和幸, 増田, 井出夫, 畑井, 啓吾 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009123">http://hdl.handle.net/10258/00009123</a>

## アルミ-水反応の衛星推進系への適用

○小野寺 英之（航空宇宙総合工学コース 博士前期1年）  
大堀 英雄（航空宇宙システム工学コース 学部4年）  
後藤 翔（航空宇宙システム工学コース 学部4年）  
今井 良二（航空宇宙システム工学ユニット 教授）  
杉岡 正敏（航空宇宙機システム研究センター 名誉教授）  
東野 和幸（航空宇宙機システム研究センター 教授）  
増田 井出夫（宇宙航空研究開発機構 研究開発部門  
第四研究ユニット アソシエイトフェロー）  
畑井 啓吾（研究開発部門 第二研究ユニット 研究員）

### 1. 背景

現在、宇宙機推進システムの燃料としてヒドラジンが使用されている。ヒドラジンは高比推力で貯蔵性に優れた燃料である。しかし、ヒドラジンは人体に極めて有毒であり、扱うには高度な専門性が求められ、民間や大学の小型衛星に搭載することが困難である。そこで本学ではAlと水の反応から得られる水素を宇宙機推進システムに適用する研究を行っている。本研究では、Alタンクから取り出したAlと水タンクから取り出した水を反応器で混ぜ、水素を製造し、スラスタに供給するシステムを対象としている。水素は化学推進薬の中でも最も比推力が高く、人体に無害である。しかし、従来の水素製造法である(1)、(2)式の水蒸気改質法では、化石燃料が必要であり、地球温暖化の原因であるCO<sub>2</sub>を副生する。



また、水素は金属中に吸収され金属タンクの結晶格子内で金属水素化物になり、金属材料の強度を低下させる（水素脆性）。さらに水素分子は非常に小さく、水素漏れにより貯蔵性が低い。これらのため、長期ミッションが目的である人工衛星への適応性は低い。しかし、(3)式に示すAlと水による水素製造方法では以下の利点が存在する。



(3)式で得られる生成物は水素と水酸化アルミニウムのみで、どちらも人体に無害であり、環境への負担も小さい。また人工衛星での噴射に必要な水素のみを随時製造することができるため、長期間水素を貯蔵する必要がない。

これまで本学ではAl合金であるAl-40%Sn-10%Biを用いることで短時間で高圧水素を製造すること[1]、及び反応温度の制御によってAl/水反応の反応制御（水素製造量が反応温度に追従）に成功している[2,3]。しかし、重量検討の結果、ヒドラジン系推進システムと比較して1.2倍重量が増加することが判明した。また、宇宙機のエンジンはミッションや熱、電力の要求に応じて衛星の姿勢を一定方向に制御し、方向転換を行うために何度も始動する必要がある。宇宙機推進システムへAl/水反応を適用する場合、推進システムの重量低減が必要である。また、微小重力下で水タンクから反応容器へ水を送り出す技術が必要である。

そこで、本研究では軽量で反応温度が低く、反応の制御が可能である Al と Al 合金粉末の開発、Al/水反応の反応条件の解明、副生される Al(OH)<sub>3</sub> を分解して Al に戻し、再び水素を取り出す水素製造循環の構築、及び表面張力による液体捕捉機構の確立を目的とした実験を行った。

## 2. 内容

### 2-1. 水素製造制御法と Al-Zn 合金による水素製造実験

#### 2-1-1. はじめに

これまでに Al/水系による水素製造の研究を行い、Al/水系反応の生成物は水素と水酸化アルミニウム (Al(OH)<sub>3</sub>) のみで、どちらも人体に無害であり、環境への負担も小さい優れた水素製造法であることを明らかにした。しかし、宇宙機のエンジンは姿勢を変えるために何度も始動する必要がある。昨年度は Al/水反応における水素製造制御（水素製造量が反応温度に追従する）について基礎的検討を行ったが、水素製造制御についてより詳細に検討する必要がある。Al/水推進システムはヒドラジン系推進システムの 1.2 倍重量が増加する事が判明しているため、少ない添加金属で水素製造量の多い Al 合金の開発が求められる。

本研究では、軽量で水素製造量が多く、反応の制御が可能である Al および Al 合金粉末の開発および反応条件の解明を目的に、以下の実験条件を設定した。

#### 2-1-2. 実験方法

本研究の実験条件を表 1 に示し、実験条件を以下で説明する。

表 1 の①水素製造制御法における常時無攪拌実験、②水素製造制御法における常時攪拌実験、③水素製造制御法における攪拌無攪拌実験では、純 Al と水を実験温度まで上昇させ、モータと攪拌翼で攪拌を行い、水素を発生させる。30 分間水素を発生させた後ヒータによる昇温と攪拌を止め、30 °C まで自然冷却する。30 °C まで温度が低下した後に再度実験温度まで上昇させ、攪拌を行う。これを 4 回繰り返す。表 1 の④Al-30 wt%Zn と Al-30 wt%Sn の比較実験、⑤Al-Zn 合金の組成変化実験、⑥Al-30 wt %Zn の粒径変化実験では、Al 合金と水を実験条件まで上昇させる。実験条件まで上昇した後に、温度を一定に保ち、実験時間 360 min に達するまでの水素製造量を計測する。

表 1 実験条件

反応条件名	①水素製造制御法における常時無攪拌実験	②水素製造制御法における常時攪拌実験	③水素製造制御法における攪拌無攪拌実験	④Al-30 wt%Zn と Al-30 wt%Sn の比較実験	⑤Al-Zn合金の組成変化実験	⑥Al-30 wt%Znの粒径変化実験
試料質量 [g]	5					
温度[°C]	30,50,60,70,80,90			60		
粒径[μm]	約100			100~53		500~250, 250~150 150~100, 100~53
攪拌速 [rpm]	0	1350	0, 1350	1350		
水量[ml]	80					
実験時 [min]	開始, 停止を4回繰り返す			360		
試料の組成	純Al			Al-30 wt%Zn Al-30 wt%Sn	Al-10 wt%Zn Al-20 wt%Zn Al-30 wt%Zn Al-40 wt%Zn Al-50 wt%Zn Al-60 wt%Zn	Al-30 wt%Zn

### 2-1-3. 水素製造制御法に関する実験

図1の(a)に反応条件①の無攪拌での Al/水反応の結果を示す。図において、水素製造量が増加している箇所では反応温度を保持しており、水素製造量の増加量が小さい箇所において、30℃に自然冷却した。90℃、80℃、70℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに反応が停止した。60℃、50℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに水素製造量が減少するが、水素製造量は微増し、完全に水素製造が止まることはないと言える。また①の反応条件では水素製造量は少ない傾向があることが判明した。図1の(b)に反応条件②の常時攪拌での Al/水反応の結果を示す。90℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに反応が停止した。80℃、70℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに水素製造量が減少するが、完全に水素製造が止まることはなかった。60℃、50℃場合、温度を低下させてもすぐに反応は停止しなかった。また②の反応条件では水素製造量は多い傾向があることが判明した。図1の(c)に反応条件③の攪拌無攪拌での Al/水反応の結果を示す。90℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに反応が停止した。80℃、70℃の場合、反応温度を低下させるとすぐに水素製造量が減少するが、完全に水素製造が止まることはなかった。また、60℃および50℃場合では、温度を低下させてもすぐに反応は停止しなかった。

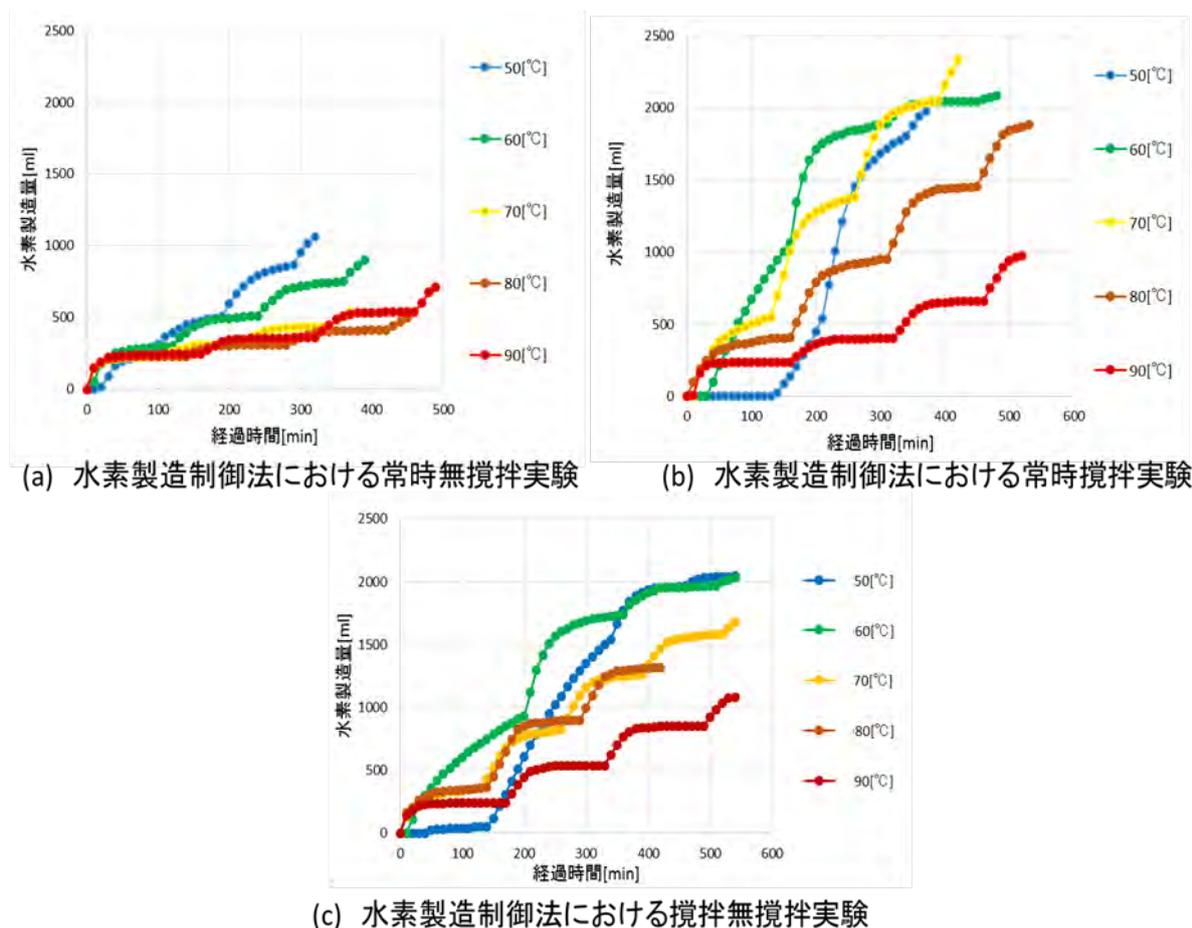
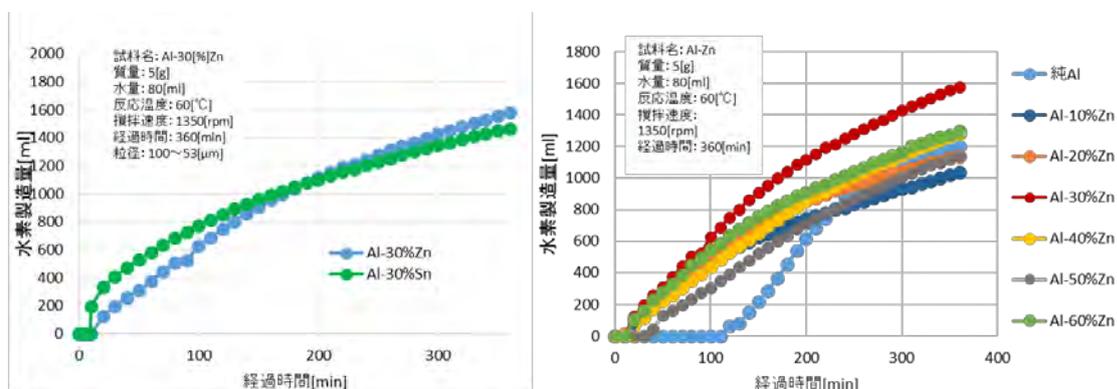


図1 水素製造制御法に関する実験の結果

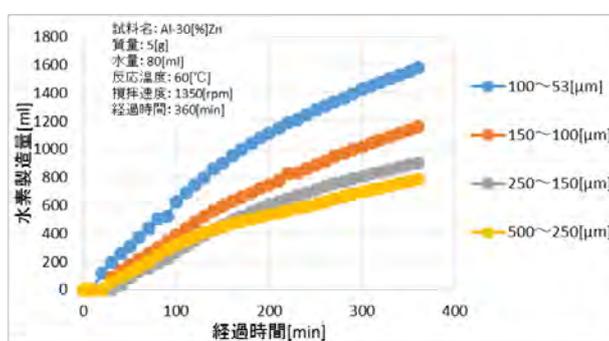
### 2-1-4. Al-Zn 合金による水素製造実験

図2の(a)に反応条件④の Al-30 wt%Zn と Al-30 wt%Sn の比較実験の結果を示す。実験開始直後は Sn の方が水素製造量は多かったが、6時間経過すると Zn の方が水素製造量が多くなることが判明

した。図2の(b)に反応条件⑤の Al-Zn 合金の組成変化実験の結果を示す。Al-30 wt %Zn が最も多く水素を製造することが判明した。図2の(c)に反応条件⑥の Al-30 wt%Zn の粒径変化実験の結果を示す。粒径を小さくすると水素製造量が増加することが判明した。



(a) Al-30[%]ZnとAl-30[%]Snの比較実験 (b) Al-Zn合金(100~53[μm])の組成変化実験



(c) Al-30[%]Znの粒径変化実験

図2 Al-Zn 合金による水素製造実験の結果

## 2-2. Al/水系反応における水素製造循環に関する検討

### 2-2-1. はじめに

(3)式から明らかなように、Al/水反応では水酸化アルミニウム (Al(OH)<sub>3</sub>) のみが副生される。この反応を利用した宇宙機のシステム重量は、ヒドラジンをを用いた場合と比べて大きくなると予想された。そこで、本研究では(3)式で副生される Al(OH)<sub>3</sub> を分解して Al に戻し、再び水素を取り出す水素製造循環の構築を目的としている。水素製造循環を構築し、Al を再利用することで Al/水系の反応をサイクル化することができれば、Al と水の搭載量を最小限に抑えながらも、多量の水素を発生させられることができ、推進システムの軽量化及び長期使用が可能となる[4]。

Al(OH)<sub>3</sub> は分解の際に加熱処理により酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に変化するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を直接 Al と酸素に分解することは困難である。そこで、水素製造循環を宇宙機内で構築する際は(4)、(5)式に表すように、Al への分解が比較的容易な窒化アルミニウム (AlN) に一旦変換してから分解する方が有利である。



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の AlN への変換は、より低温で反応性が良く、さらに反応系がシンプルな機構を選択す

る必要がある．そのため，最適な反応条件を解明するべく，反応温度・時間及び炭素の種類などの不明事項の解明に向けた基礎検討を行った．

## 2-2-2. 実験装置と手法

AIN は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と炭素の粉末状混合物を窒素雰囲気中 1600 °C 以上での還元窒化により得る製造法が知られる．しかし，宇宙機内での反応を考慮するとできるだけ低温での製造が望まれる．そのため， $\text{Al}_2\text{O}_3$  が安定な  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造へ変化しない 1000 °C での実験を試みた．図 3 に実験装置概略図，表 2 に実験条件を示す．実験装置には，管状電気炉と石英管を用いた．試料として試薬粉末の  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  1.8 g と活性炭 (AC) 0.6 g を混合した合計 2.4 g のうち半分の 1.2 g を燃焼ボートに載せ，石英管内に配置した．また，試料の  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量に対して，30 % 相当分の鉄粉を添加させた試料でも実験を行った．実験装置全体に窒素を流通させ，実験温度で維持する窒化処理を行った．残りの試料は実験前後の比較用サンプルとして保存した．さらに，ブランクテストとして試料に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみと AC のみ，それぞれ用いた場合で実験を行った．AIN 生成の確認法としては，実験前後の石英管の外観観察（特に出口部分），及び試料を XRD 分析により結晶構造を評価した．また，市販の AIN 粉末に対しても加熱実験を行い，実験試料と比較した．

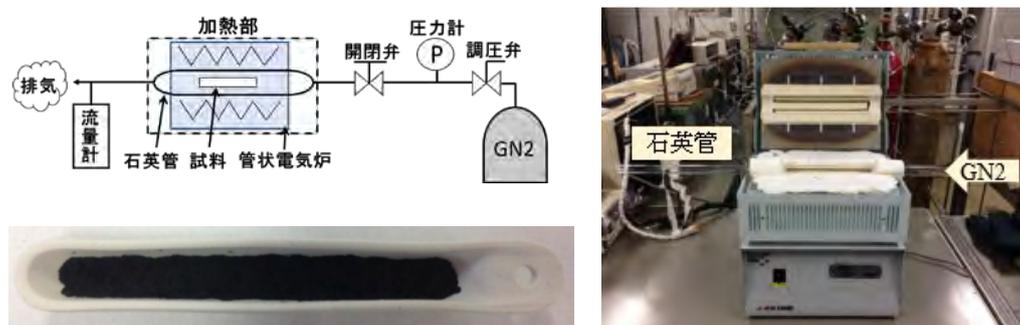


図 3 実験装置概略図と実験試料及び装置

表 2 実験条件

窒化実験			
試料	① $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 + AC 粉末		
	② $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 + AC 粉末		
	③ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 + AC 粉末 + Fe 粉末		
試料質量 [g]	① 2.40	② 2.40	③ 2.94
実験温度 [°C]	1000		
実験時間 [hr]	2		
$\text{N}_2$ 流量 [ml/min]	20		

## 2-2-3. 実験結果と考察

### 2-2-3-1. 外観観察結果

窒化実験終了後の石英管の外観を図 4 (a), (b), (c) に示し，試料として AIN 粉末を用いた場合の加熱実験後の石英管下流の外観を図 4 (d) に示す．実験後の石英管下流側内壁に白色の付着物が観察された．なお，事前に行ったブランクテストにおいて，試料を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単独で用いた場合には，ほぼ付着物は確認できず，AC のみ用いた場合でも付着物は確認できなかった．AIN は昇華性のある白色物質で，この付着物は今回の実験条件のように，(5) 式で必要な 3 種類の反応物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C,  $\text{N}_2$ ) の存在下でよく析出し，AIN 粉末加熱後の外観と類似していることから，白色付着物は AIN である可能性が高いと考えられる．

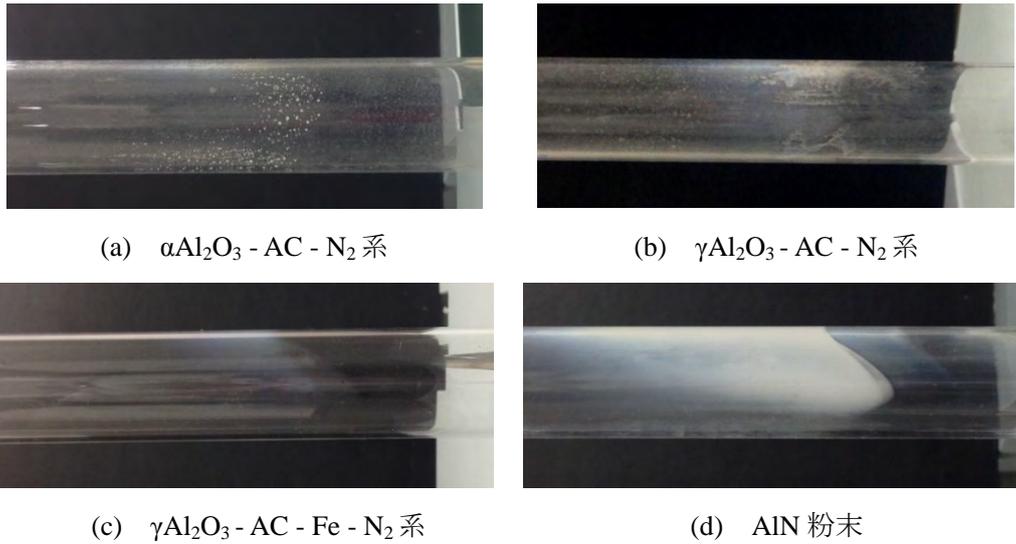


図4 窒化実験後の石英管下流の様子

### 2-2-3-2. XRD 分析結果

外観観察において石英管下流の変化が大きかった試料に対し XRD 分析を実施した。XRD 分析結果を図5に示す。試料に  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  と AC を用いた場合 (図5(a)) では、実験前後ともにコランダム (Corundum) の結晶構造が確認された。実験前後での結晶構造の変化はほぼ確認できなかった。 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の構造の中でも最も安定した状態であるため反応性は低い。そのため、AlN を明確には検出できなかった。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  と AC を用いた場合 (図5(b)) では、窒化処理後 AlN の第一ピークと考えられる新たなピークの形成が確認できる。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  は格子欠陥を含む結晶構造であり結合は強固でない。 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも比表面積が高く、化学反応性も高い。そのため、反応が起こりやすいと考えられる。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AC、Fe を用いた場合 (図5(c)) でも同様に、AlN 第一ピークと考えられる新たなピークが形成されている。今回の実験条件において、特に  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  を試料として用いた場合は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が AlN へ変化している可能性があると考えられる。

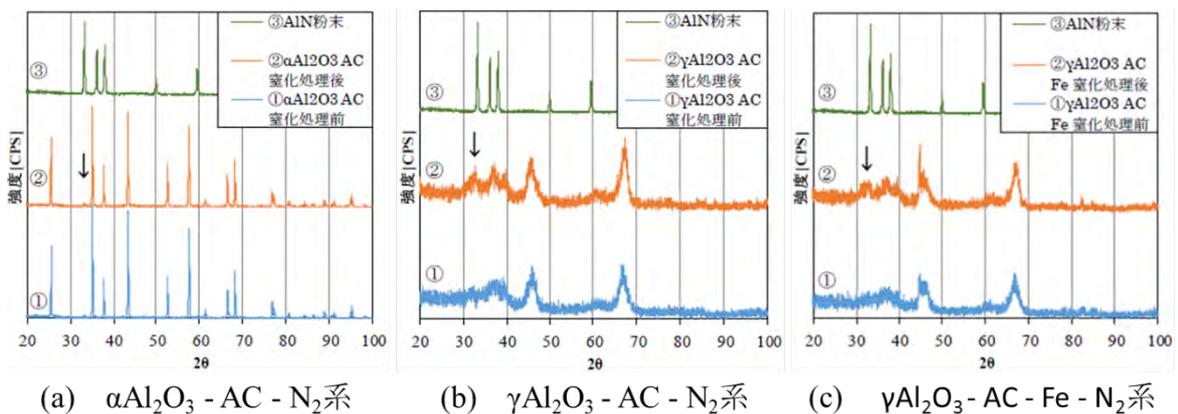


図5 各試料条件における XRD 分析結果

## 2-3. 水貯蔵タンクの液体捕捉機構

### 2-3-1. 研究背景・目的

本研究では Al/水反応推進系タンクにおける水タンクの液体捕捉機構の研究開発を実施してい

る。微小重力下では、タンク内の気液界面が大きく湾曲する。これは微小重力下で表面張力が顕著となっているためである。そのため、水タンクで水だけを取り出すためには、表面張力を利用した気液分離が有効である。水は濡れ性が非常に悪く、表面張力により液体を駆動するのが困難である。そこで、水の濡れ性を向上させる方法として、シリカコーティングを試み、表面張力による液体捕捉機構に水の適用を可能とすることを目的とした。

### 2-3-2. 実験概要

本研究では、水の濡れ性を改善するために以下の実験項目を設定した。

#### (1) コーティング無し

コーティングがある場合とない場合の比較を行うために、微小重力下での水の液体挙動および水滴が固体上で静止しているときの接触角を観察した。

#### (2) シリカコーティング

ステンレス板にシリカコーティングを施した後、コーティング面上に水滴を落とし、液滴の様子を CCD 顕微鏡で観察した。また、ステンレス板やアクリルにシリカコーティングを施し、微小重力下でコーティングされた面上の動的濡れ挙動を落下塔による微小重力環境下で観察した。

### 2-3-3. 実験手順・実験装置

#### 2-3-3-1. シリカコーティング方法

本実験では、(有)エクシアのコーティング剤（液種：SSN-SD50）と親水剤を用いた。初めにアルコール、超音波洗浄機を用いて塗布面の洗浄を行い、コーティング面の水分がなくなるまで乾燥した。次に刷毛にコート剤を染み込ませ、均一に塗り延ばし、120 秒静置した後、クロスでコート剤を拭き取った。拭き取り後、上塗りを行い、10 分間乾燥させた。最後に親水剤をクロスに浸して塗りのばし、40 分静置した。

#### 2-3-3-2. 接触角計測方法

CCD 顕微鏡により液滴の画像を取得し、画像処理ソフト ImageJ で接触角を計測した。

#### 2-3-3-3. 微小重力下での液体挙動観察方法

本研究では切り離し式落下塔を用いて微小重力を形成した。用いた落下塔は自由落下距離は約 1.8m で、約 0.3 秒の微小重力が得られる。落下させるカプセル内部に試験液入りの試験体、高速度カメラ（機種：EX-FC400S）、定規、ストップウォッチを配置し、カプセルを懸架している糸をはさみで切り、カプセルを落下させた。このときの液体挙動を高速度カメラで撮影した。

#### 2-3-3-4. 試験液・試験体

本実験では、純水、シリコン油（動粘性係数： $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を試験液、アクリルブロック、卵型カプセル、ステンレス板を試験体として用いた。試験体の詳細を表 3 に示す。アクリルブロックはアクリル樹脂製直方体に円筒をくり抜いたものである。

表 3 試験体

品名	材質	寸法[mm]
アクリルブロック (φ30)	アクリル樹脂	W50×D50×H60
卵型カプセル	アクリル樹脂	φ57×H79
ステンレス板	SUS304	W9.5×D44×T0.5

## 2-3-4. 実験結果と考察

### 2-3-4-1. コーティングがない場合の結果と考察

純水の接触角計測結果を図6-(a)に示す。このときの液滴の直径は約3.7 mmで接触角は90°となった。この結果より、水の濡れ性が非常に悪いことがわかった。

次に直径30 mmのコーティング無しのアクリルブロックに純水を入れ、微小重力下における液体挙動を撮影した。このときの液体挙動を図6-(b)に示す。重力下と微小重力下を比較すると水の液面にほとんど変化がないことがわかった。この結果より微小重力下における水は濡れ性が悪く、表面張力により液体を駆動するのが困難であると予想される。



(a) 純水の接触角

(b) 直径30 mmのアクリルブロックでの液体挙動

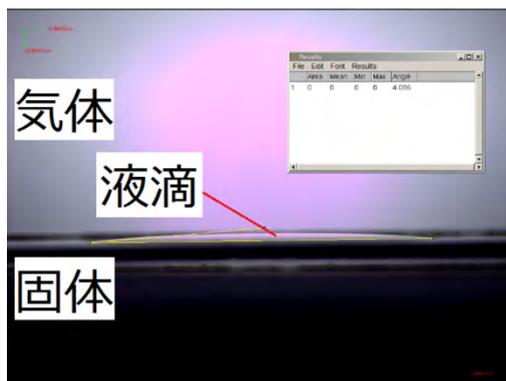
図6 コーティングがない場合の結果

### 2-3-4-2. シリカコーティングの結果と考察

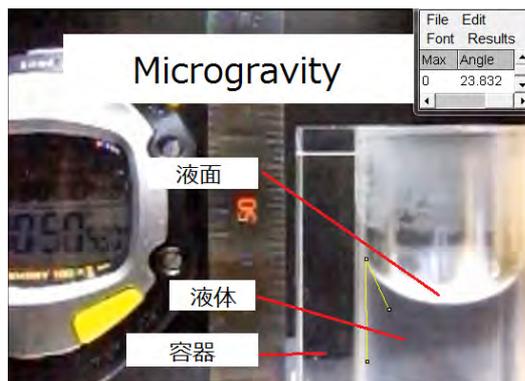
図7-(a)はステンレス板にコーティングを行ったときの接触角計測結果である。シリカコーティングでは、ステンレス板を均一にコーティングすることができた。このときの平均接触角は4°(直径:7 mm)以下となった。上記の結果より、シリカコーティングは水の濡れ性を大幅に改善することができることがわかった。

次にコーティングを施した直径30 mmのアクリルブロックと卵型カプセルに純水を入れ、微小重力下における液体挙動を撮影した。直径30 mmのアクリルブロックでの液体挙動を図7-(b)、卵型カプセルでの液体挙動を図7-(c)に示す。図6-(b)と図7-(b)を比較すると、水の動的接触角が大幅に改善されることがわかった。

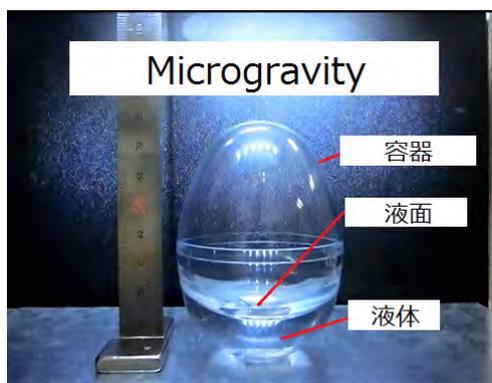
次に濡れ性が良いシリコン油と比較するために、図7-(c)の中身を純水からシリコン油に変えて、同じ条件で実験を行った。この場合の液体挙動の観察結果を図7-(d)に示す。このとき、シリコン油は濡れ性が良いため、表面張力により液面が固体壁面に沿って上昇(駆動)し、湾曲した。図7-(c)と図7-(d)を比較すると表面張力による液面の駆動量と湾曲量が同等であることが確認できた。上記の結果より、シリカコーティングを施すことにより純水でもシリコン油並みに濡れが向上することがわかった。



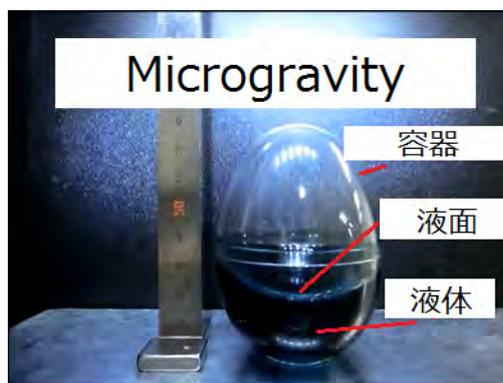
(a) シリカコーティング後の接触角



(b) シリカコーティング後の液体挙動



(c) シリカコーティング後の液体挙動



(d) シリコンオイルの液体挙動

図7 シリカコーティング後の結果

### 3. 結言

水素製造制御法と Al-Zn 合金による水素製造実験に関する研究では、Al/水反応による水素製造での反応制御法と Al-Zn 合金の反応条件について詳細に検討した。その結果、反応温度を変化させることにより、水素製造反応を高度に制御することが可能であること、Al-30 %Zn が水素製造に優れていること、及び Al-30 %Zn 粒径が小さいほど水素を発生させることを明らかにした。今後は Al 合金系での推進系制御法の確立、高圧下での反応制御法の開発を行う予定である。

Al/水系反応における水素製造循環に関する検討では、試料に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AC 系、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AC 系及び  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AC-Fe 系を用いて窒化処理を行った。外観観察の結果、石英管下流において、いずれの場合でも白色の付着物を確認した。この白色物質は AlN と考えられた。XRD 分析では、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合に、AlN とと思われるピークが観測された。AlN 合成は 1000 °C の条件においても水素製造循環が構築できる可能性が示された。今後は付着量増加に向けた更なる検証を進める必要がある。また、XRD 分析において、実験条件（実験温度、時間および炭素の種類）を変えた場合に出現するピークの変化を確認し、AlN 生成の最適条件を解明する。

水貯蔵タンクの液体捕捉機構に関する研究では、シリカコーティングを施すことにより、水の濡れ性が大幅に改善された。また、卵型カプセルを用いた微小重力実験では、濡れ性の良いシリコンオイルと同等の液面駆動、湾曲量を水で観察することができた。上記の結果より、微小重力下における推進用タンクでも水の濡れ性を良くすることで、表面張力により液体を駆動することが可能と考えられる。今後の課題は植松電気の落下塔（施設コスモトーレ）を用いて、より良質で長い時間の微小重力環境で水の液体捕捉の確認を行うことである。

## 参考文献

- [1] 近藤光輝, 東野和幸, 杉岡正敏, 宇宙機推進システムとしての AI と水との反応を利用した常圧および高圧水素製造に関する研究, 第 53 回航空原動機・宇宙推進講演会要旨集, (2013).
- [2] 小野寺英之, 杉岡正敏, 今井良二, 東野和幸, 増田井出夫, アルミー水反応の衛星推進系への応用, 第 58 回宇宙科学技術連合講演会要旨集, 1J11, (2014).
- [3] 東野和幸, 小野寺英之, 今井良二, 杉岡正敏, 増田井出夫, 畑井啓吾, AI/水系反応における水素製造制御法の開発, 第 15 回北海道エネルギー資源環境研究発表会予稿集, p.9-10, (2015).
- [4] 東野和幸, 大堀英雄, 小野寺英之, 杉岡正敏, AI/水系反応における水素製造循環に関する研究, 第 15 回北海道エネルギー資源環境研究発表会予稿集, p.11-12, (2015).