

ハイブリッドロケットエンジンのための亜酸化窒素の反応調査

Investigation of decomposition on nitrous oxide for hybrid rocket engine

○濱崎綾子 (神奈川大・学), 兼頼晴香 (神奈川大・学), 升啓太郎 (神奈川大・学),
熊田光樹 (神奈川大・学), 船見祐揮 (防大), 喜多村竜太 (神奈川大), 高野敦 (神奈川大)
Ayako Hamazaki (Kanagawa University), Haruka Kaneyori (Kanagawa University), Keitaro Masu (Kanagawa
University), Koki Kumada (Kanagawa University), Yuki Funami (National Defense Academy), Ryuta Kitamura
(Kanagawa University), Atsushi Takano (Kanagawa University)

1. 緒言

近年, 大学などで盛んに開発が行われている超小型衛星を迅速かつ安価に打ち上げる為にハイブリッドロケットの研究・開発・製作に取り組んでいる. 2022年に高度100kmへ到達することを目指している.

ハイブリッドロケットは固体燃料と液体酸化剤を反応させることで推力を得るエンジンを搭載している. その液体酸化剤として当研究室は亜酸化窒素を使用している. 一方で, 2019年度の燃焼試験では亜酸化窒素が窒素と酸素に分解する自己発熱分解反応と思われる事象が原因で破裂が生じた¹⁾. 世界的にも亜酸化窒素が原因の破裂が報告²⁾されており, 研究が行われているが, 反応条件について明瞭になっていない.

また, チタンタンクおよびCFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)タンクの開発³⁾を行っており, CFRPタンク製作時に使用するライナー及びチタンが触媒となり亜酸化窒素と反応して破裂する可能性が浮上した.

自己発熱分解反応において触媒として働く物質を特定し, 以後のエンジンおよびタンクの設計に資するために, 亜酸化窒素の自己発熱分解反応の実験装置を開発, 実験を行った.

2. 実験装置の開発

自己発熱分解反応の原因は, 熱, 触媒が原因と考えられている¹⁾. そこで, 実験装置は容器内に試験片(触媒の候補)を設置し, 亜酸化窒素を充填した後, グローブラグ(Y-141T, 約360W)で加熱する仕様とした(図1). グローブラグは装置の天板の中心に取り付けた. 試験片はグローブラグの先端に接するように, 装置内にばねを設置し, ばねの弾性力(約50N)で接触するようにした. 熱電対の取り付け方法は天板から熱電対を通し, グローブラグと熱電対の先端を揃えた後, アルミパイプを用いてかきめることで, 試験片温度を測定する. また, 安全対策として天板にラプチャーディスクを取り付けた. ラプチャーディスクは130bar(約13MPa)になるとラプチャーディスクが破裂し, 装置内の亜酸化窒素が排出される. ラプチャーディスクのバルブ, 圧力計, 脱圧弁はホースで接続している(図2). グローブラグについて, 装置近くにバッテリーを設置することでグローブラグの電圧を12Vに保持した.

文献調査より, 約600°Cで分解が始まり, 触媒により約350°Cで反応が始まるという報告がある⁵⁾. 一方で, 大気圧下において700°C強の熱源であれば連鎖的な分解反応は始まらないという報告もある⁶⁾. 以上より, 温度は750°C, 圧力は実使用状態を模擬した4.0MPaを目標とした

試験は以下の手順で行った.

- (1) 亜酸化窒素の充填を開始し, 内部の空気を押し出す. その後, すぐにN₂O脱圧弁を閉じ, N₂Oが密閉される充填に切り替える(本充填開始).
- (2) 装置下流圧力が4.0MPaになったら本充填を停止し, グローブラグをONにする.
- (3) 試験片温度が750°Cに到達するまで待つ. あるいは, 750°Cに到達せず温度上昇が停止した場合はグローブラグをOFFにし,

N₂O脱圧弁を開け排気を行う.

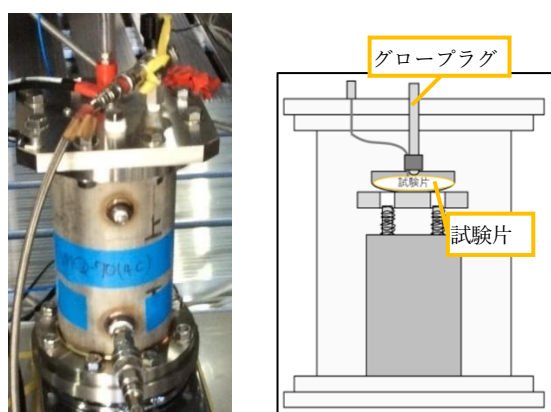


図1 装置概要図(左:実物, 右:断面図)

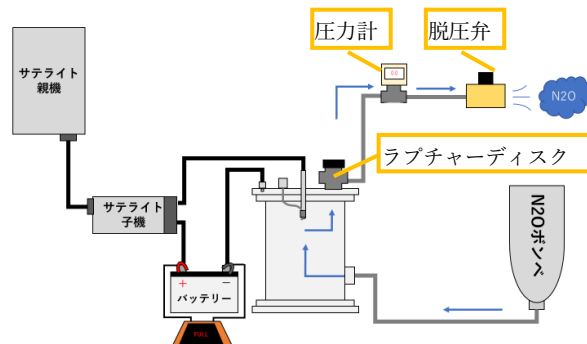


図2 装置接続図

3. 装置の動作確認結果

実験装置の試験運転および亜酸化窒素と熱のみでどのような反応をするか調査するため, 試験片なしでの試験を行った. 充填後にグローブラグを点火すると温度は380°Cまでしか上昇しなかったことに対し, 圧力が低い状態でグローブラグを点火すると670°Cまで上昇することを確認した(図3). 亜酸化窒素を供給すると温度が約50°C下がり点火直前の温度は約10°Cであったため, 亜酸化窒素の影響で装置が冷えて温度が上昇しにくいと考えられる. また, 充填後にグローブラグを点火しても急激な温度上昇, 圧力上昇が確認されなかったため, 連鎖的な自己発熱分解反応に達しなかった. ただし, より高温な熱源を与えたら反応する可能性がある. 自己発熱分解をしていれば, 亜酸化窒素が酸素と窒素に分解するが, 酸素の検知は行わなかったため, 少量の反応はしていた可能性がある.

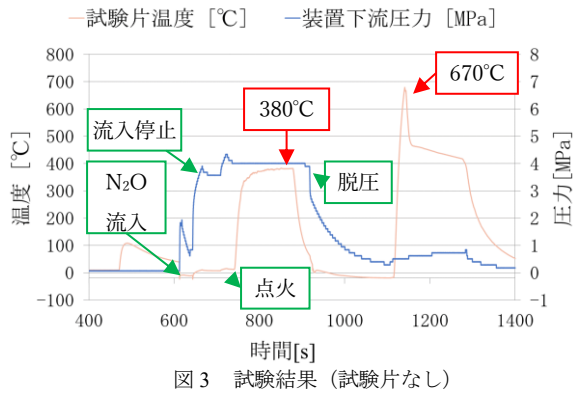


図3 試験結果 (試験片なし)

4. Oリングの試験結果

2019年度の燃焼試験で、エンジンのインジェクターベルに使用するOリングが原因で破裂した可能性があったため、Oリングの反応性を調査した。OリングはNBR, FKM70, PTFE, VMQ-70(4C), EPDM70の5種類を試験した。Oリングの設置方法は、グロープラグの径にはまるサイズのOリングをグロープラグにはめ熱電対の先端で引っ掛けて固定した。

NBRはグロープラグの点火後230°Cに緩やかに到達した直後710°Cまで急激に上昇すると同時に、圧力が3.7MPaから5.1MPaまで上昇した(図4)。また、グロープラグに付けていたOリングが消失していた(図5)。グロープラグに接していた円盤にはOリングが融解した残留物が付着していた。グロープラグが断線していた。以上の反応から自己発熱分解反応に達したと考えられる。ただし、亜酸化窒素とOリングが直接反応し燃焼した、あるいは分解して生じた酸素とOリングが反応して燃焼した可能性もある。

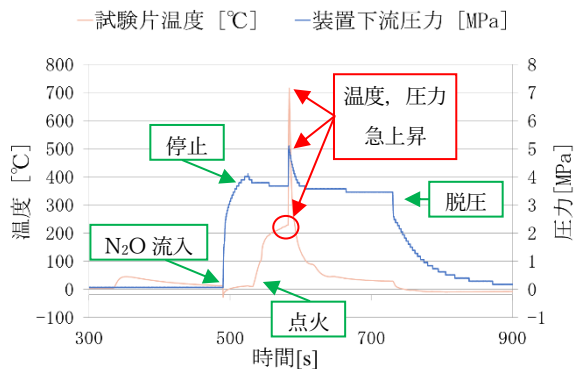


図4 試験結果 (NBR)

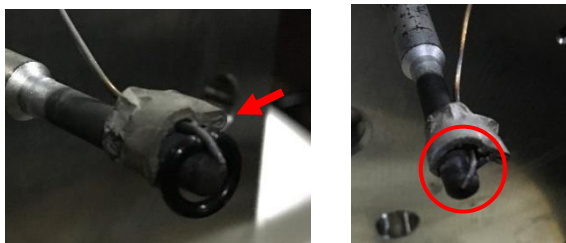


図5 試験片の様子 (NBR) (左; 試験前, 右; 試験後)

FKM70はグロープラグの点火後、180°Cまで緩やかに上昇後、850°C以上まで急激に上昇すると同時に、圧力が4.0MPaから5.1MPaまで上昇した(図6)。また、グロープラグに付けていたOリングが消失していた(図7)。グロープラグに付けていたアルミパイプがボロボロになっていた。グロープラグに接していた円盤にはスス状の残留物が付着していた。以上の反応から自己発熱分解反応に達したと考えられる。ただし、亜酸化窒素とOリングが直接反応し燃焼した、あるいは分解して生じた酸素と

Oリングが反応して燃焼した可能性もある。

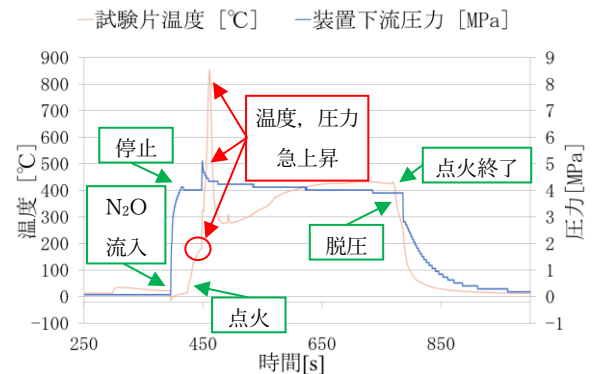


図6 試験結果 (FKM70)

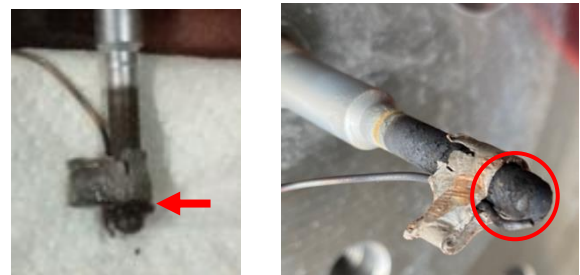


図7 試験片の様子 (FKM70) (左; 試験前, 右; 試験後)

PTFE, VMQ-70(4C), EPDM70はグロープラグ点火後、温度、圧力共に急激に変化することなく、試験後のOリングもグロープラグの熱で一部溶けているのみであった(図8, 9)。以上から自己発熱分解反応に達しなかったと考えられる。

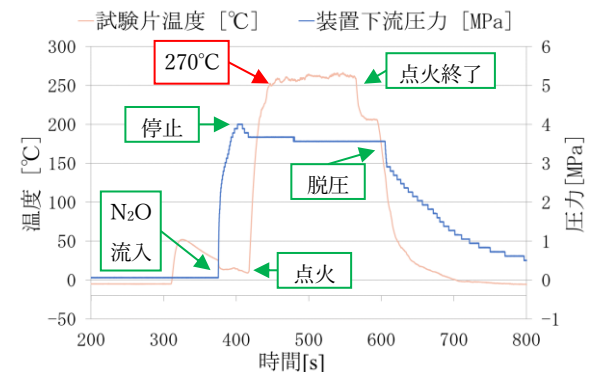


図8 試験結果 (PTFE)

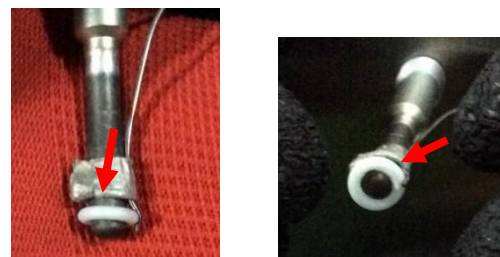


図9 試験片の様子 (PTFE) (左; 試験前, 右; 試験後)

5. 樹脂と離型剤の試験結果

CFRP タンクの開発³⁾⁴⁾に取り組んでおり、タンクの気密を保つため容器内にライナー樹脂を使用する方法を検討している。エンジンからの熱がタンクに伝わり、樹脂が触媒となり亜酸化窒素と反応して自己発熱分解に達する可能性が危惧されたため、インバラ樹脂（ポリエステル樹脂）、離型剤（スミモールド F1(PFOA フリー)）を試験片として試験を行った。

インバラ樹脂は、ステンレスカップに樹脂を垂らし、1時間乾燥したものを試験片とした。グローブプラグ点火後、試験片温度が100℃から730℃まで急激に上昇すると同時に、圧力が3.6MPaから4.7MPaまで上昇した。N₂O 脱圧開始と同時に、温度が350℃から1230℃、圧力が1.8MPaから2.6MPaまで上昇した(図10)。脱圧時にN₂Oが攪拌され、連鎖的な自己発熱分解反応あるいは燃焼に至った可能性がある。また、樹脂は消失しており、装置内に粒上で散らばっていたものと底部に溶けて固まっていた(図11)。少なくとも始めの温度圧力上昇は自己発熱分解によるものと思われる。

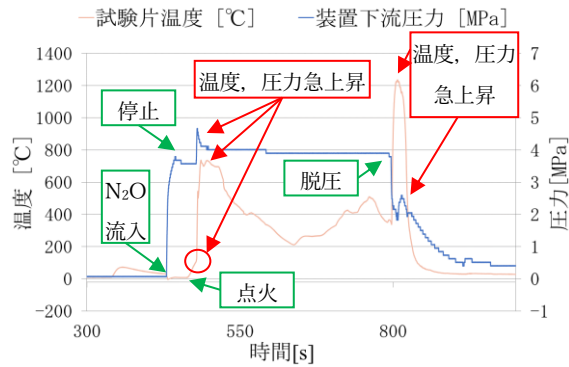


図10 試験結果 (インバラ樹脂)



図11 試験片の様子 (インバラ樹脂) (左; 試験前, 右; 試験後)

亜酸化窒素が窒素と酸素に分解しているか確かめるため、酸素検知管で酸素の発生調査をした。検知方法は以下の手順で行った。

- (1) 自己発熱分解反応後、0.6MPa まで脱圧
- (2) 脱圧弁を閉じ、検知管を脱圧弁の出口に近づける
- (3) 脱圧弁を1分間あげ採取した

しかし、酸素は全く検知されなかった。高圧な状態からの脱圧時に酸素も排出しているため、検知されなかったか他の物質に変わった可能性が考えられる。

離型剤はアルミワッシャーに直接スプレーをかけ、30分間乾燥したものを試験片とした。グローブプラグ点火後、試験片温度は130℃から200℃まで緩やかに上昇し、急激な温度、圧力上昇は確認されなかった(図12)。試験後の試験片はぶつぶつとした模様になっていたが、顕著な変化はみられなかった(図13)。以上から自己発熱分解反応に達しなかったと考えられる。温度が上昇しにくかったことは、試験片を塗布している金属がアルミのため、グローブプラグの熱を吸収して温度が上昇しにくくなったと考えられる。また、グローブプラグの先端と接触するように試験片の中心に穴を設けて固定を試みたが、試験片の中心にグローブプラグが接触していなかった。今後、試験片を塗布する金属はステンレスに変更し、固定方法を再検討する必要がある。

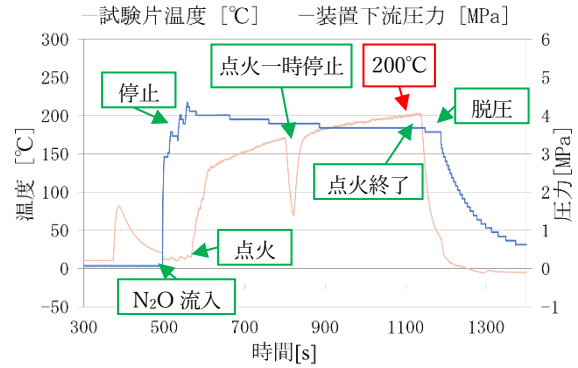


図12 試験結果 (離型剤)



図13 試験片の様子 (離型剤) (左; 試験前, 右; 試験後)

6. Ti-6Al-4V の試験結果

軽量かつ大型のタンクに適用するため、Ti-6Al-4V との反応性を調査した。

試験片は10mm角の試験片の中心にφ3mmの穴が開いたものを用意した(試験片の中心にグローブプラグが接触するようにするため)。また、装置内で試験片が動かないようカップで固定した。グローブプラグ点火後、試験片温度は370℃で一定となり、圧力は3.6MPa前後で急激な圧力上昇は確認されなかった(図14)。試験後の試験片はグローブプラグの熱で一部焦っていたが、原型はとどめていた(図15)。以上から自己発熱分解反応に達しなかったと考えられる。また、グローブプラグの先端が試験片の中心の穴に接触するようにし固定を試みたが、中心に接触していなかったため、固定方法を再検討する必要がある。

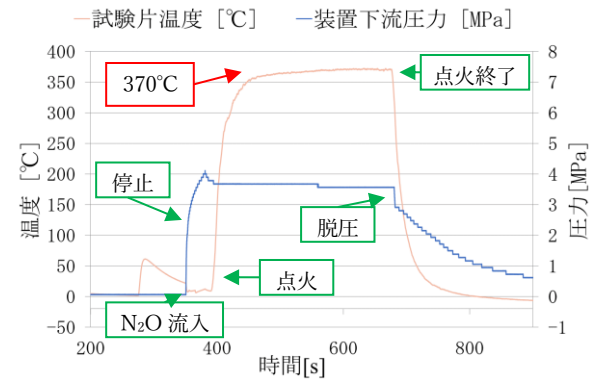


図14 試験結果 (Ti-6Al-4V)

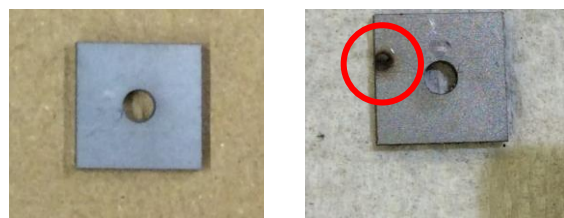


図15 試験片の様子 (Ti-6Al-4V) (左; 試験前, 右; 試験後)

7. 試験結果のまとめ

試験結果のまとめを表1に示す。反応を示した試験片はOリング(NBR,FKM70)とインバラ樹脂であった。自己発熱分解に達すると200°Cから700°Cまで急上昇し、圧力は反応直前の圧力から1MPa上昇した。また、試験片の状態は消失していた。

表1 試験結果まとめ

試験片	反応	温度[°C]		圧力[MPa]		試験片の状態
		前	後	前	後	
なし	無	380 670	-	4.0	-	-
Oリング(NBR)	有	230	710	3.7	5.1	消失
Oリング(FKM70)	有	180	850	4.0	5.1	消失
Oリング(PTFE)	無	270	-	4.0	-	一部溶けた
Oリング(VMQ-70(4C))	無	110	-	4.1	-	一部溶けた
Oリング(EPDM70)	無	230	-	4.4	-	一部溶けた
インバラ樹脂	有	100	730	3.6	4.7	消失
	有	350	1230	1.8	2.6	
離型剤	無	200	-	4.3	-	変化なし
Ti-6Al-4V	無	370	-	4.1	-	焦げた

※反応なしは最高温度、最高圧力

インバラ樹脂（手積み用ポリエステル樹脂）

離型剤（スミモールド F1(PFOAフリー)）

8. 結言

自己発熱分解反応において触媒として働く物質を特定し、以後のエンジンおよびタンクの設計に資するために、亜酸化窒素の自己発熱分解反応の実験装置を開発、実験を行った。

2020年度の結果として、まず試験方法が確立できた。また、試験結果よりOリングは反応するものと反応しないものがあった。インバラ樹脂（ポリエステル樹脂）で生じた2回目の反応の原因及び現象（自己発熱分解か燃焼か）については不明のため、サンプル量との関係や再現性などを調べる必要がある。

9. 今後に向けて

エンジン及びタンクにはEPDMのOリングを使用する。CFRPタンクのライナー樹脂は対策する必要がある。Ti-6Al-4Vは反応を示さなかったためチタンタンクの開発を進めても問題ない。

本実験において、自己発熱分解反応をしているのかあるいは燃焼を起こしているのか区別がつかないため、酸素の検知方法など検討する必要がある。また、試験片の固定方法の検討やスプレータイプの試験片を塗布する金属はステンレスに変更する必要がある。

謝辞

本研究は(公財)高橋産業経済研究財団より助成金の援助により実施された。また、Ti-6Al-4V試験片はツツミ産業株式会社に提供いただいた。

参考文献

- (1) 五十嵐裕貴, 高野敦, 喜多村竜太, 船見祐揮, 亜酸化窒素によるハイブリッドロケットエンジンの破裂事例と対策, 10th UNISEC Space Takumi Conference, 2020.
- (2) U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board Investigation Report One Killed Report Number: 2016-04-I-FL Issue Date: February 2017 Nitrous Oxide Explosion.
- (3) 西野沙也佳, 喜多村竜太, 高野敦, CFRP製めねじを用いたハイブリッドロケット構造物の開発, 宇宙構造材料シンポジウム, 2020.
- (4) Atsushi Takano, Ryuta Kitamura, Takuma Masai, Sayaka Nishino, Development of Pre-molded Internal Thread on Composite Tubes, The Ninth International Multi-Conference on Engineering and Technology Innovation Taichung, Taiwan (Online), 2020.
- (5) M. Galle, D. W. Agar, O. Watzenberger, Thermal NO decomposition in regenerative heat exchanger reactors, Chemical Engineering Science 56 (2001) 1587-1595.
- (6) 永井佑弥, 栗田浩之, 川端洋, 和田豊, 亜酸化窒素の自己発熱分解開始に至るためのエネルギーの調査, 宇宙シンポジウム, 2020.