

HAN/HN系低毒推進薬の高性能化研究

○五十嵐 真二, 福地 亜宝郎, 山本 研吾, 宮川 清 (株式会社IHIエアロスペース 基盤技術部)

Study of the HAN/HN base Low Toxic Mono Propellant developing to obtain High performance

Shinji Igarashi, Apollo B. Fukuchi, Kengo Yamamoto, Kiyoshi Miyagawa

(IHI AEROSPACE(IA) Co., Ltd. Technologies Development Department)

Key Words: HAN, HN, Low Toxic, Mono Propellant, High Performance, Methanol

用語解説

HAN : Hydroxyl Ammonium Nitrate 硝酸ヒドロキシルアンモニウム (固体・結晶状)
 HN : Hydrazinium Nitrate 硝酸ヒドラジン (固体・結晶状)
 TEAN : TriEthanolAmmonium Nitrate 硝酸トリエタノールアンモニウム (固体・結晶状)
 LP1846 : 米国にて過去に研究されていた火砲用液体推進薬
 DSC : 示差走査熱量分析装置

1. 背景

ガスジェット、スラスタ用の一液推進薬として使用されているヒドラジンは毒性が高い[1]。ヒドラジンの取扱いにはスケープスーツなど特殊装備が必要であり、運用・安全に関わるコストが大きい。そのため、ヒドラジンに代わる低毒一液推進薬の研究が進められている。IAでは低毒で高Isp化が可能なHAN/HN系の低毒推進薬の開発を行ってきた。HANは急激な熱分解により自燃性、爆轟性を有しており、過去に重大な事故が発生している [2]。HANの急激な熱分解を抑制する効果がある物質としてHN (硝酸ヒドラジン) が知られている[3]。IAではHNを添加することにより、安全な推進薬を開発してきた[4][5]。

2. IAのこれまでのHAN/HN系推進薬

IAでは推進薬組成設計方針として安全性を最優先として爆轟領域を避けた組成を選定してきた。また、既存スラスタへの適用を念頭に低粘度組成を選定していた。表2-1に既存組成の内訳及び特性値を示す。既存組成は自燃性、爆轟性が無く、安全性は達成したが、 $I_{sp}=203s^{*}$ でありヒドラジン ($237s^{*}$) に比べて低Isp組成を選定していた。一方、各国の低毒推進薬の開発状況を見るとヒドラジン以上のIspを達成しており [6][7][8]、我々の課題は高Isp化である。

3. 高Isp化の方策

既存組成のメリットである自燃性が無いこと、爆轟性が無いことを活かしつつ高Isp化する方策を検討した。図3-1に既存組成の成分系を三角マップに表

し、理論Ispを等高線で、爆轟領域を点線で示した。図より、既存組成の成分系において爆轟領域を避けて高Isp化するためには燃料成分であるTEANを増やす必要がある。ただし、TEANは固形成分であり、TEANを増やすと粘度が上昇する。図3-1の破線で囲んだ領域は爆轟領域を避けつつ高Ispとなる領域であるが、粘度が高く、スラスタ設計への影響が大きくなってしまふ。

そこで燃料成分のTEANを液状成分へ置き換えることにより、高Isp領域の粘度を下げ、適用可能な推進薬を達成する方策を検討した。種々の燃料成分について毒性、物理特性、および推進薬としたときの理論Isp、断熱火炎温度などを検討した結果、液状の燃料成分としてメタノールを採用することとした。メタノールは一般に広く流通しているため入手性も高く、低毒推進薬としての使用実績が多い燃料成分である[6][7]。

表2-1 既存組成の内訳と特性値

| 成分 | HAN | HN | TEAN | 水 |
|-------|--------------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| [wt%] | 46 | 23 | 6 | 25 |
| 特性値 | 理論Isp [*] | 断熱火炎温度 [*] | 密度 | 粘度 |
| | 203 | 1325 | 1.4 | 10 |
| | [s] | [T] | [g/cm ³] | [mPa·s] |
| 安全性 | 自燃性無し、爆轟性無し | | | |

※ 圧力1.0[MPaA], 開口比=100での値

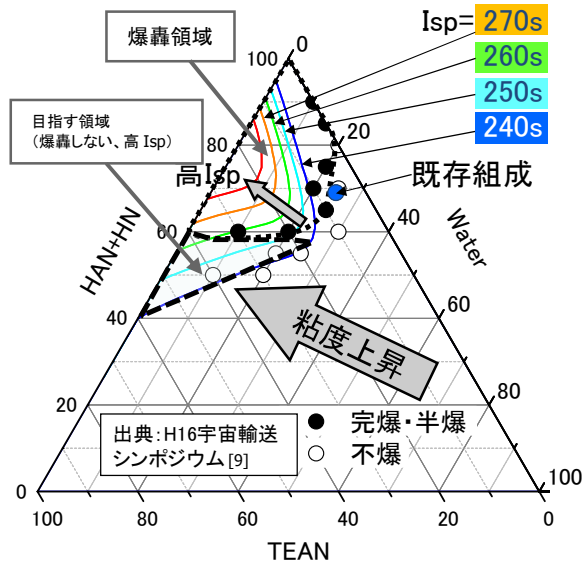


図3-1 既存組成の成分系における理論Isp等高線と爆轟領域

4. 組成設計結果

燃料成分をメタノールとし、ヒドラジンより高Ispでかつ低粘度となる組成を設計した。その際、既存スラストへの適用を想定し、既存スラスト設計に対して影響の少ない粘度の目標値を設定した。表4-1に組成設計結果を示す。

表4-1 組成設計結果

| 成分 | ヒドラジン N ₂ H ₄ | HAN系 | |
|-------------------------------|--|---------------------------|----------------------------|
| | | 既存組成 HAN/HN/ TEAN/水 | 改良組成 HAN/HN/ メタノール/水 |
| 理論真空Isp ^{※1} , sec | 237 | 203 | 250~270 |
| 断熱炎温度 ^{※1} , K | 873 | 1325 | 1508~2055 |
| 密度Isp, g/cm ³ ·sec | 239 | 290 | 309~369 |
| 粘度 mPa·s | 0.9 | 7@15°C | 目標15以下 |

※1 燃焼圧力Pc=1.0MPaA、ノズル開口比ε=100での理論計算値
 ※2 改良組成の粘度は推定値

燃料成分を液状成分とした場合の効果を確認するため、燃料成分をTEANからメタノールに置き換えた組成の粘度を推算した。図4-1にメタノール置き換え組成の理論Ispと推定粘度の三角マップ上の等高線を示す。図より、燃料成分をTEANからメタノールへ置き換えることにより、既存組成と同程度の粘度 (10~15mPa·s) でありながら高Isp化することができる。また、Isp=240s (ヒドラジンと同程度) であれば粘度は10mPa·s以下となり、より低粘度の組成を得ることが可能となる。過去に試作した組成の粘度実績値と今回実施した組成設計による推算

結果とを比較すると、燃料成分をTEANからメタノールへ置き換えることにより、TEANを使用した場合の粘度の半分程度に低下した。

以上より、燃料成分に液状のメタノールを使用することで高Ispかつ低粘度の組成を実現できる目途が立てられた。

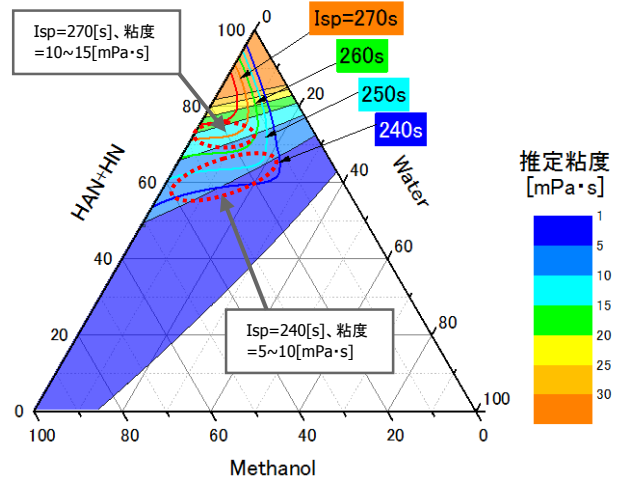


図4-1 メタノール置き換え組成の理論Ispと推定粘度

5. 試作・評価結果

組成設計の結果を元にIsp=250s、260s、270s組成の試作を行った。各組成とも問題無く製造できることを確認した。試作した組成について物性データとして、粘度、密度、pHを取得した。表5-1に取得結果を示す。粘度は組成設計の目標値以下を達成することができた。密度、pHは既存組成とほぼ同じ程度であることを確認できた。

安全性データとして、発熱開始温度 (DSC)、可燃性 (可視化ストランド試験)、爆轟性 (Φ10mm鋼管試験) データを取得した。表5-1に取得結果を示す。大気圧下での発熱開始温度は140~170°Cであり、通常の取扱いにおいて問題無いことを確認した。可燃性については最大7MPaまで自然しないことを確認している。爆轟性はIsp=250sの組成まで爆轟しないことを確認している。

可燃性の確認結果として、可視化ストランド試験の結果 (Isp=270s組成、7MPaの例) を図5-1に示す。本試験は窒素ガスにより調圧した压力容器内で、試験管内に充填した低毒推進薬を電熱線により加熱し燃焼させるものである。燃焼状況をビデオカメラにより録画・観察し、熱分解・燃焼による液面の低下を録画映像から読み取り、燃焼速度を取得する。図より、電熱線による外部からの加熱源が無くなる

と火炎を維持することが出来なくなっていることから、自燃性が無いことを確認できた。

図5-2に可視化ストランド試験結果の燃焼速度と圧力の関係を示す。図には改良組成、既存組成の他、LP1846^{*}、80% HAN水溶液、80% (HAN+HN) 水溶液、既存組成からHNを抜いた組成などを併せて示した。図より、HNが含まれないLP1846、80% HAN水溶液、既存組成からHNを抜いた組成では圧力上昇に伴って燃焼速度が増加しており、最大で数百mm/sという非常に高速な値を示している。一方HNが含まれる80% (HAN+HN) 水溶液では最大でも数mm/sとなっており、HANのみの場合より燃焼速度が一桁以上低い。また、HNが含まれる既存組成や改良組成については燃焼速度=0となっており、自燃性が無いことが示されている。

以上より、燃料成分としてTEANの代わりにメタノールを添加しても自燃性への影響は認められず、安全かつ高Ispの組成を選定できることがわかった。

^{*}LP1846：米国にて過去に研究されていた火砲用液体推進薬であり、組成は次の通り。HAN/TEAN/水=60.8/19.2/20.0%[10]

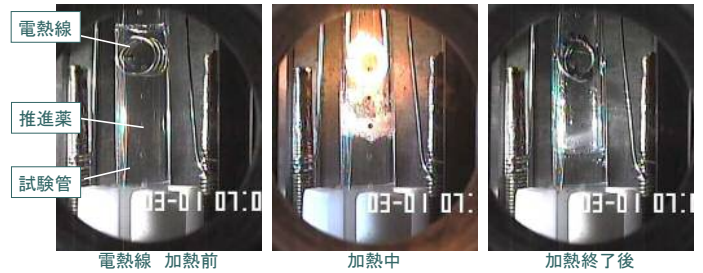


図5-1 可視化ストランド試験 燃焼状況 (Isp=270s組成、7MPaの例)

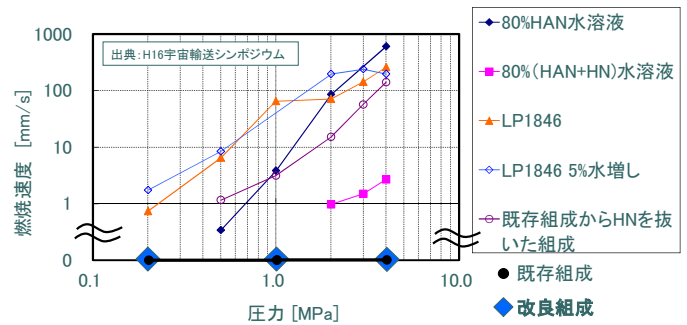


図5-2 燃焼速度と圧力の関係

表5-1 試作・評価結果

| 物性取得結果 | ヒドラジン | HAN系 | |
|-----------------------|-----------|--------|-----------------------------|
| | | 既存組成 | 改良組成 |
| 粘度, mPa·s | 0.9 | 7@15°C | 7~13@15°C |
| 密度, g/cm ³ | 1.0 | 1.4 | 1.2~1.4 |
| pH | 10.1~10.7 | 1.3 | 1.3~1.4 |
| 発熱開始温度 @大気圧, °C | — | — | 140~170 |
| 自燃性 (燃焼速度) | 5MPa以上で無し | 無し | 無し |
| 爆轟性 (管径φ10mm) | 無し | 無し | Isp=250s 組成 無し [*] |

^{*}他の組成も現在データ取得中 —：評価中もしくはデータなし

6. まとめ・今後の取り組み

HAN/HN推進薬の燃料成分をメタノールとし、Isp=250s以上の高Ispかつ低粘度の組成設計を行い、試作することができた。試作した組成に自燃性が無いこと、爆轟 (Φ10mm鋼管試験) しないことを確認した。爆轟試験の結果からIsp=250sとなる組成まで爆轟しないことを確認している。他の組成についても現在データを取得中である。

今後の取り組みとしては、爆轟性の詳細データの取得、推進薬と触媒との反応性評価データの取得、スラスト燃焼試験による実効Ispの取得を予定している。

7. 参考文献

- [1] Special Project Fire, Explosion, Compatibility, and Safety Hazards of Hypergols – Hydrazine, AIAA SP-084-1999.
- [2] TECHNICAL REPORT ON HYDROXYLAMINE NITRATE, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, February 1998.
- [3] The Reaction of Hydrazine Nitrate with Nitric Acid. Takashi KIDA and Susumu SUGIKAWA. Department of Safety Research Technical Support. Tokai Research Establishment. Japan Atomic Energy Research Institute. Tokai-mura, Nka-gun, Ibaraki-ken, JAERI-Tech 2004-019.
- [4] HAN/HN-based Monopropellant Thrusters, Apollo B. FUKUCHI, Tomoyuki INAMOTO, Shigefumi MIYAZAKI, Haruki MARUIZUMI and Masahiro KOHNO, The 26th International Symposium on Space Technology and Science.
- [5] HAN/HN-Based Monopropellant Thrusters, IHI Engineering Review Vol.43 No.1 2010, FUKUCHI B Apollo, NAGASE Sakae, MARUIZUMI Haruki, AYABE Muneo.
- [6] Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium Nitrate Based Liquid Propellant. Combustion Mechanism and Application to Thrusters,

T. Katsumi, H. Kodama, T. Matsuo, H. Ogawa, N. Tsuboi, and K. Hori, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*,
Vol. 45, No. 4, pp. 442–453, 2009.

- [7] Feasibility Study and Performance Assessment of a Myriade Propulsion Module with an ADN based Green Monopropellant, M. Lange, M. Holzwarth, G. Schulte, M. Peukert, O. Feindt, Astrium GmbH - Space Transportation, 74215 Möckmühl, Germany, *46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 25 - 28 July 2010*, Nashville, TN.
- [8] Reduced Toxicity High Performance Monopropellant, Mr. Adam Brand AFRL/RZSP, US Air Force Research Laboratory, September 2011.
- [9] HAN/HNベースモノプロペラントに関する実用化研究, 長瀬 栄, 宮崎繁文, 飯原重保, 綾部統夫, 芝本秀文, 高野雅弘, H16宇宙輸送シンポジウム
- [10] LIQUID GUN PROPELLANT (LGP) 1846 PILOT PRODUCTION PROGRAM: FINAL REPORT, R.G.BRASFIELD, R.A. BIDDLE, J. MALLICK, THIOKOL CORPORATION, JANUARY 1992.