

低毒性一液推進剤の触媒点火特性向上のための添加物選定に関する 実験的研究

伊藤 尚義^{*1}, 川端 健心^{*1}, 早田 和義^{*1}, 濁川 淳^{*2}, 得丸 翔平^{*2},
勝身 俊之^{*3}, 門脇 敏^{*4}

Experimental Study on Improvement of Catalytic Ignition Characteristics of Green Monopropellant by Additive Materials

ITO Hisayoshi^{*1}, KAWABATA Kenshin^{*1}, HAYATA Kazuyoshi^{*1}, NIGORIKAWA Jun^{*2},
TOKUMARU Shohei^{*2}, KATSUMI Toshiyuki^{*3} and KADOWAKI Satoshi^{*4}

ABSTRACT

This report introduces the experimental study on improving the catalytic ignition characteristics of green monopropellants for RCS thruster systems conducted at Nagaoka University of Technology. Our group focuses on two candidates for green monopropellants: HAN (Hydroxyl ammonium nitrate)-based SHP163 propellants and ADN (Ammonium dinitramide)-based AMU propellants. To improve the catalytic ignition characteristics of those propellants, some additive materials are tested. Acetone was added to SHP163 to improve its atomization characteristics, and hydrogen peroxide was added to AMU631 to improve its combustion efficiency. The injection test of acetone-adding SHP163 revealed how the ambient density and the saturation vapor pressure of the propellant affect the breakup mechanism of propellant flow from the injector. The thruster combustion test of hydrogen peroxide-adding AMU631 revealed the influence of additive material on the combustion characteristics and appropriate hydrogen peroxide additive ratio.

Keywords: Green Propellant, Hydroxyl Ammonium Nitrate, Ammonium Dinitramide, Thruster, Ignition, Atomization

摘 要

長岡技術科学大学の研究グループでは、ヒドラジンに替わる低毒性推進剤の開発のため、HAN (Hydroxyl Ammonium Nitrate) または ADN (Ammonium Dinitramide) を基剤とした高エネルギー液体に着目し研究を行っている。これらの液体を推進剤として実用化するためには燃焼効率の向上が求められるため、推進剤液体に添加物を加えることで各種の特性を改善し、反応性向上につなげることを目的とした実験的研究として、混合液系の飽和蒸気圧上昇によってフラッシングによる微粒化促進を目的としたアセトン添加 SHP163 の噴射実験と、粘度低下による微粒化促進のために添加した過酸化水素水による触媒燃焼特性の変化の調査を目的とした過酸化水素水添加 AMU631 の触媒スラスト燃焼実験を実施した。これらの結果より、添加物が推進剤の噴射・燃焼特性に与える影響の評価を行い、推進剤の特性改善とスラスト性能向上のための添加物の種類および添加量の選定指針を検証した。

* 2023年11月30日受付 (Received November 30, 2023)

^{*1} 長岡技術科学大学 大学院 工学研究科
(Graduate School of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

^{*2} 長岡技術科学大学 工学部
(School of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

^{*3} 長岡技術科学大学 機械系
(Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology)

^{*4} 長岡技術科学大学 システム安全系
(Department of System Safety Engineering, Nagaoka University of Technology)

記号の説明

L_{bu} : 分裂長さ (mm), P_a : 雰囲気気圧 (kPa), R_p : 飽和蒸気圧比, M : 運動量流束比, P_c : 燃焼圧力 (kPa), T_{phu} : 予熱層上部温度 (°C), T_{bdc} : 触媒下部中心温度 (°C), T_{bdo} : 触媒下部外側温度 (°C), T_{nozzle} : ノズル温度 (°C)

1. はじめに

高性能かつ低毒性、低コストでヒドラジンを代替可能な低毒性一液推進剤の開発は世界的な関心事となっている¹⁾。本研究グループでは、高エネルギー物質である Hydroxyl Ammonium-nitrate (HAN: $\text{NH}_3\text{OH}^+\cdot\text{NO}_3^-$) を基剤とした HAN 系一液推進剤、Ammonium Dinitramide (ADN: $\text{NH}_4^+\cdot\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$) を基剤とした AMU 系一液推進剤の 2 種類に着目し研究を行っており、HAN 系一液推進剤として HAN、硝酸アンモニウム、水、メタノールの 4 成分からなる SHP163、ADN 系一液推進剤として ADN、モノメチル硝酸アンモニウム (MMAN)、尿素の 3 成分からなる AMU 系推進剤を低毒性一液推進剤の候補としている。これらの推進剤はヒドラジンに比べて低毒性かつ反応性が低い安全な物質であるのみならず、比推力をはじめとした性能面でも優れた特性を有する。詳細は既報²⁾³⁾を参照されたい。反応性の低さはスラスタ燃焼時の反応性の低さという課題点の原因ともなるため、理論通りの性能を発揮することは困難である。そのため、現時点では低毒性一液推進剤スラスタは複数の機関、企業による実証実験の段階に留まっており⁴⁾⁶⁾、ヒドラジン推進剤を置き換えるには至っていない。推進剤をはじめとした液体燃料の燃焼特性を改善させる手法としては、インジェクタ等を用いた燃料液体の微粒化が広く用いられている。しかし、低毒性一液推進剤候補となる物質はいずれも粘度が高く、せん断等の機械力を用いた微粒化には限界がある。推進剤候補物質である SHP163 と AMU631 それぞれの粘度のヒドラジンとの比較を第 1 表に示す。以上の背景から本研究グループでは、推進剤の微粒化特性の向上のための手法として、添加物の添加に着目した。推進剤に添加物を加えることで、添加物による粘度の低下等の物性値の変化によって推進剤の微粒化特性を改善し、スラスタ燃焼室への供給においてより良好な推進剤の噴射を得ることで触媒等に対する反応性を向上させる効果が期待できる。その反面、添加に伴う燃焼特性の変化や、物性値の変化が意図したとおりの効果を微粒化特性や反応性にもたらすのかどうかについては理論計算のみでは予測しきれない部分があるため、実験的研究によってこれを確認する必要がある。本レポートでは、SHP163 に少量のアセトンを添加し、粘度低下および混合液系の飽和蒸気圧上昇によって、減圧雰囲気環境下におけるフラッシング(減圧沸騰)による微粒化促進⁹⁾を目的としたアセトン添加 SHP163 の噴射実験、ならびに、粘度低下による微粒化促進のために AMU631 に過酸化水素水を添加した場合の触媒燃焼特性およびスラスタ性能の変化の調査を目的とした過酸化水素水添加 AMU631 の触媒スラスタ燃焼実験の 2 つの実験とその結果について報告する。

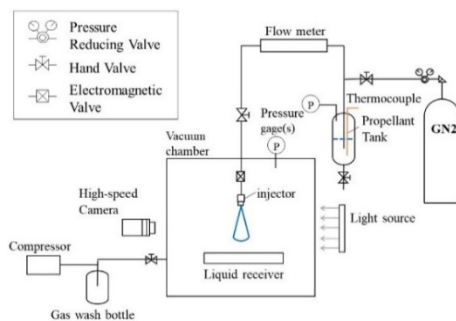
第 1 表 低毒性一液推進剤候補物質粘度比較一覧

	N_2H_4 ⁷⁾	SHP163 ^{4,8)}	AMU631 ⁸⁾
Viscosity μ [Pa·s]	9.7×10^{-7}	0.010	0.024

2. アセトン添加 SHP163 噴射実験

SHP163 の噴射特性改善のため、アセトンを添加した SHP163 の異なる雰囲気気圧環境下における噴射実験を実施した。アセトン添加の意図は、SHP163 に対して低粘度かつ高飽和蒸気圧の添加物を加えることで、粘度低下による微粒化促進に加えて、スラスタの動作環境である低圧～真空雰囲気環境下において推進剤成分の液相から気相への相転移による気泡核生成を促進し、推進剤噴射のフラッシングによる微粒化⁹⁾を促進するためである。実験系の概略図を第 1 図に、実験条件を第 2 表に示す。

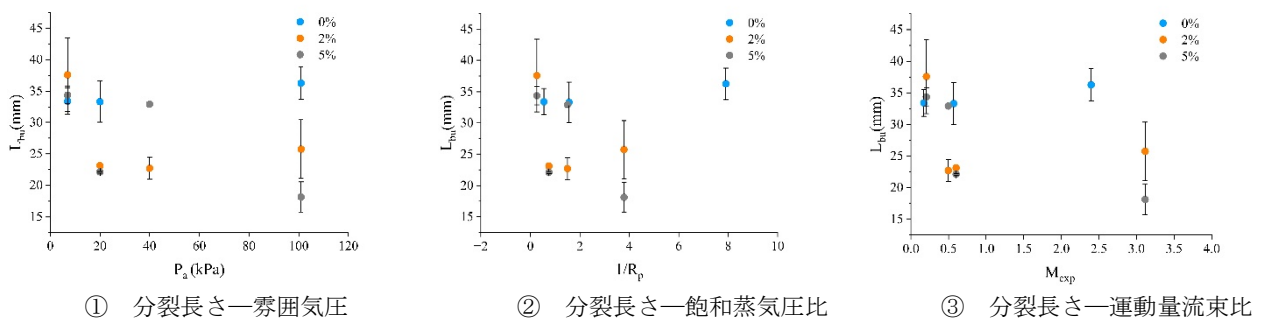
第 1 図 アセトン添加 SHP163 噴射実験系概略



第 2 表 アセトン添加 SHP163 噴射実験実施条件一覧

Propellant	SHP163
Additive ratio	0, 2, 5 (Acetone: wt %)
Feed pressure	800, 720, 700 kPa
Propellant temperature	20°C
Ambient pressure P_a	101.3, 20, 7.5 kPa
Nozzle orifice diameter	$\phi 0.79$ mm
Injection time	1.0 s
Frame rate	20000 fps
Injection amount	7.81 mL (Average)

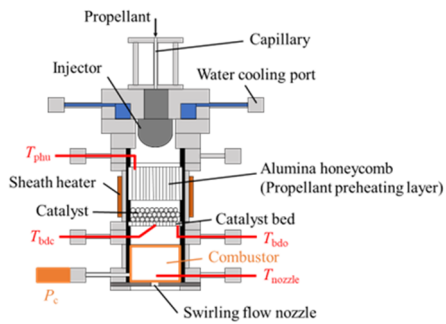
微粒化特性の評価手法としては、噴射された液膜の分裂長さをを用いた。高速度撮影画像の解析により得られた分裂長さの各条件における平均値を①雰囲気圧、②フラッシングの影響の評価指標である飽和蒸気圧比¹⁰⁾、③気液間の力学的影響の評価指標である運動量流束比¹¹⁾、の3つの基準に従い整理した結果を第2図に示す。これらの結果より、雰囲気圧低下に伴って添加物なしのSHP163の分裂長さは推進剤中のメタノール成分のフラッシングの影響を受け微減した。その反面、アセトン添加SHP163の分裂長さは大気圧環境下ではアセトン添加に伴う粘度の低下によって添加物なしのものよりも10mm~15mm程度短くなる一方で、減圧雰囲気環境下において急激に増大し添加物なしのSHP163とほぼ変わらない結果を示した。この分裂長さ増大は、分裂メカニズムの変化とそれに伴う分裂長さ増大の発生する閾値として提唱されている $M_{crit}=0.5$ の前後¹¹⁾で発生していたことから、アセトン添加SHP163の分裂メカニズムにおいては、粘度の低下に伴い気液間の機械力の影響が添加物なしのSHP163に比べて増加し、この分裂メカニズム変化の影響をより強く受けたと考えられる。このことから、実際にスラストシステムが動作する減圧~真空雰囲気環境下において良好な噴射特性を有する低毒性推進剤の開発のために、このような条件下での推進剤噴流の分裂、微粒化メカニズムについてより詳細な実験的研究を実施することの重要性が明らかになった。



第2図 雰囲気圧別アセトン添加SHP163噴射実験結果

3. 過酸化水素水添加AMU631触媒スラスト燃焼実験

AMU631に濃度60wt.%の過酸化水素水を15wt.%および25wt.%添加した2条件において、宇宙空間を模した真空槽内で触媒スラスト燃焼実験を実施した。試験で使用した触媒スラストを第3図に、詳細な試験条件を第3表に示す。



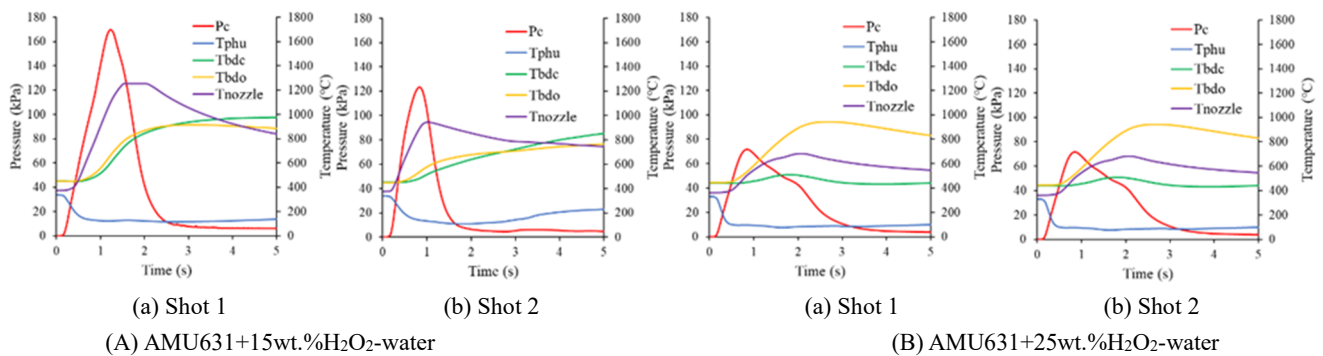
第3図 触媒スラスト

第3表 試験条件

Items	Conditions	
Propellant type	AMU631+ 15wt.%H ₂ O ₂ water	AMU631+ 25wt.%H ₂ O ₂ water
Propellant mass-flow rate	5.50 g/s	4.50 g/s
Catalyst	0.5wt.%Pt / Al ₂ O ₃ (Grain)	
Preheat layer material	Alumina Honeycomb	
Catalyst temperature	450 °C	
Supplying pressure	1000 kPa(Absolute)	
Injection duration	0.5 s	
Nozzle diameter	φ 3.7 mm	
Atmosphere	Vacuum (< 7 kPa)	
Number of Tests	2 shots	

触媒スラスト燃焼実験で取得した測定データを第4図に示す。この測定データを基に算出した力積効率および燃焼圧力上昇速度を第4表に示す。力積効率は推進剤噴射開始から5秒間の積算圧力から算出した力積の実験値を理論力積で除して求めた値で、燃焼性能の評価指標となる。燃焼圧力上昇速度は推進剤噴射開始から終了までの燃焼圧力の上昇量を噴射時間で除して求めた値で、応答性評価指標となる。以上2つの指標を総合的に判断して燃焼特性の評価とする。第4図に着目すると、推進剤供給直後において予熱層上部の温度が低下しているのに対し、触媒下部の温度は上昇していることが分かる。これは予熱層で推進剤が十分に予熱され、触媒によって反応が促進されたことを示唆している。つまり、過酸化水素水の添加により微粒化を促進したことで、推進剤が予熱層を通過する間に予熱が完了したと推測される。そのため、添加物により微粒化を促進することは一定のメリットがあると判断できる。第4表に示した力積効率と燃焼圧力上昇速度に着目すると、過酸化水素水の添加量が15wt.%の場合の方が25wt.%の場合に比べ、両項目ともに優れていることが分かった。ただし、実用化に向けては両項目ともに改善が必須という結果であった。このような課題はあるが、推進剤へ

の熱供給という側面では一定のメリットがあることも判明したため、添加物添加 AMU 推進剤の研究は今後も継続していく価値がある。



第4図 測定データ

第4表 力積効率および燃焼圧力上昇速度

(A) AMU631+15wt.%H ₂ O ₂ -water				(B) AMU631+25wt.%H ₂ O ₂ -water			
	Injection time <i>t</i>	Impulse efficiency η_I	Combustion- pressure rise rate $P_c rate$		Injection time <i>t</i>	Impulse efficiency η_I	Combustion- pressure rise rate $P_c rate$
Shot 1	0.600 s	47.1 %	125.6 kPa/s	Shot 1	0.496 s	43.5 %	88.6 kPa/s
Shot 2	0.394 s	39.5 %	151.3 kPa/s	Shot 2	0.494 s	38.0 %	92.7 kPa/s
Average	—	43.3 %	138.5 kPa/s	Average	—	40.8 %	90.7 kPa/s

4. おわりに

低毒性一液推進剤の反応性向上のための添加物による微粒化特性改善の実験的研究として、アセトン添加 SHP163 の噴射実験と過酸化水素水添加 AMU631 の触媒スラスト燃焼実験の2つの実験を実施した。アセトン添加 SHP163 の噴射実験において、添加物の添加により推進剤の粘度を低下させることで大気圧雰囲気環境下において微粒化を促進させることが実証された。一方で減圧雰囲気環境下においては、粘度低下によって分裂メカニズムに占める機械力の影響が増加したことで、減圧による雰囲気密度の低下に起因する気液間の運動量流束比低下の影響を強く受け、分裂が抑制されるという結果を示した。以上より、今後は減圧雰囲気環境下において微粒化を促進するための手法について、フラッシングの影響と運動量流束比の影響の双方を考慮してより有効な手法を探索していく方針である。過酸化水素水添加 AMU631 の触媒スラスト燃焼実験において、添加物の添加により微粒化を促進することで、推進剤に熱が入りやすくなるメリットがあることが判明した。一方で、今回の条件では実用化が視野に入る燃焼特性は得られなかったため、今後は触媒種の検討などにより燃焼特性の改善を図っていく方針である。

参考文献

- 1) Witze, Alexandra. Green fuels blast off. Nature. 2013, vol. 500, no. 7464, p. 509–510. <https://doi.org/10.1038/500509a>.
- 2) Matsunaga, Hiroki, Itakura, Masataka, Shiota, Kento, Izato, Yu-ichiro, Katsumi, Toshiyuki, Habu, Hiroto, Noda, Masaru, Miyake, Atsumi. Research and development of high energy and low toxic propellant using ionic liquids. JAXA Research and Development Report: Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials. 2016, vol. JAXA-RR-15-004, p. 1–8.
- 3) Katsumi, Toshiyuki, Furusawa, Masaya. Feasibility study on ignition of green monopropellant using a pulse laser. JAXA Research and Development Report: Technical Report of The Research Activity for High Energy Materials. 2017, vol. JAXA-RR-16-006, p. 13–20.
- 4) Katsumi, Toshiyuki, Hori, Keiichi. Successful development of HAN based green propellant. Energetic Materials Frontiers. 2021, vol. 2, p. 228–237.
- 5) Persson, Staffan, D'Amico, S., Harr, J. “Flight results from prisma formation flying and rendezvous demonstration mission”. 61st International Astronautical Congress 2010, IAC 2010. prague, 2010, p. 446–457.
- 6) McLean, Christopher H., Marotta, Brian, Tennant, Scott, Smith, Tim A., Sheehy, Jeffrey A. “Green propellant infusion mission: Program construct, technology development, and mission results”. AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum. VIRTUAL EVENT, 2020, p. 1–23.
- 7) Japan Ministry of Health, Labor and welfare. “Safety data sheet (Hydrazine)”. <https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0056.html>, (参照 2022-12-16).
- 8) Ito, Hisayoshi, Kuroda, Yoshito, Omatsu, Raiki, Hanzawa, Keisuke, Katsumi, Toshiyuki, Kadowaki, Satoshi. “Research on Atomization Characteristics of Green Propellant Candidates”. The 32nd International Symposium on Space Technology and Science. 2019.
- 9) Sher, Eran, Bar-Kohany, Tali, Rashkovan, Alexander. “Flash-boiling atomization”. Progress in Energy and Combustion Science. 2008.
- 10) Bar-Kohany, Tali, Levy, Moti. “State of the art review of flash-boiling atomization”. Atomization and Sprays. Begell House Inc., 2016.
- 11) Fernandez, V. G., Berthoumie, P., Lavergne, G. “Liquid sheet disintegration at high pressure: An experimental approach”. C.R. Mecanique. 2009.