

HAN/HN ベース無毒スラスタの開発

HAN/HN-Based Monopropellant Thrusters

福地 亜宝郎 株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部 主査 博士 (工学)
長瀬 栄 契約法務部 契約グループ
丸泉 春樹 株式会社 IHI エアロスペース・エンジニアリング 代表取締役社長
綾部 統夫 技術開発本部 副本部長 理学博士

HAN (硝酸ヒドロキシルアンモニウム) ベースモノプロペラントはヒドラジン代替推進薬として研究されている。しかし、HAN は爆ごう性や自燃性の危険性があり、着火応答性についても問題がある。そこで、HAN に安定剤および着火改良剤として HN (硝酸ヒドラジン) を添加したモノプロペラントの試作試験を行い、高い安全性と運用性をもつ組成の試作に成功した。この推進薬を用い、1 N から 20 N クラスのスラスタによる燃焼試験を実施し、良好な着火・応答特性の確認、推進性能の取得を行った。

HAN-based monopropellant has been anticipated to be an alternative to hydrazine currently used for space propulsion application. They are very favorable in potentially higher performance, significantly less toxic, and environmentally harmless compared with hydrazine. The practical use of HAN-based monopropellant has not been achieved so far due to the lack of reliable ignition technology with Ir catalysts and because of its complicated combustion mechanism and its high detonatability. This paper presents the development and hot firing test results of a mixture of HAN/HN/TEAN/H₂O. The HN addition realized a reliable catalytic ignition and combustion characteristics with 1 N - 20 N class thrusters and safety characteristics without detonatability.

1. 緒言

HAN (硝酸ヒドロキシルアンモニウム, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$) ベースモノプロペラントは現行の宇宙推進用燃料ヒドラジンの有力な代替推進薬として内外で研究されている^{(1)~(4)}。この推進薬はヒドラジンに比べ極めて毒性が低く、環境負荷低減、製造・取扱いおよび射場での運用コスト低減が期待されている。しかし、HAN ベースモノプロペラントは着火・応答性がヒドラジンと比較すると劣ること、HAN 原材料の製造工場で大規模な爆発事故⁽⁵⁾を起こした原因となる爆ごう性をもつなど、技術および安全に課題が残されている。一方、株式会社 IHI エアロスペース (以下、IA と呼ぶ) では固体推進薬の高エネルギー化研究の一環として、長年にわたり、HAN を取り扱ってきた経験を踏まえ、

第 1 表に示す指標に基づき、低毒性および安全性の確立を優先した HAN ベースモノプロペラント推進系の開発を行ってきた。その結果として HAN の一部を HN (硝酸ヒドラジン) で置換した HAN/HN ベースモノプロペラントの試作試験を行い、爆ごう性や自燃性をもたない、極めて安全性の高い推進薬であることが確認できた。さらにヒドラジンスラスタの現用触媒を用い、安定した着火・燃焼特性と高い応答性をもつことを確認した。

2. HAN/HN ベースモノプロペラントの開発

HAN ベースモノプロペラントは米海軍で液体発射薬として開発された後、宇宙推進用に転用する試みが内外で行われている。オリジナル組成は LP1846 に代表される、高エネルギー酸化剤 HAN と燃料成分 TEAN (硝酸トリエタ

第 1 表 HAN/HN ベーススラスタ開発指針
Table 1 HAN/HN-based thruster development guideline

項目	優先度	目 標	備 考
低毒性	1	通常の強酸薬品程度に取扱えること	低毒性添加物で達成可能
安全性	2	爆ごう性、自燃性がないこと	燃料成分が多くなると爆ごう性が顕著、燃焼速度大
性能	3	密度比推力がヒドラジン以上であること	燃料成分が多くなると比推力が向上
開発期間 開発コスト 最小化	4	既存ヒドラジンスラスタシステムと代替可能であること ヒドラジン適合材料の流用ができること 既存スラスタで使用可能な火炎温度であること	燃料成分が多くなると火炎温度が高くなって耐熱金属などが必要になり、高コストで、さらに納期も長くなる

ノールアンモニウム, $[N(C_2H_4OH)_3](HNO_3)$) およびこれらの硝酸塩 (固体) の溶媒として粘度と燃焼温度そして感度をコントロールする役目をもつ水の 3 成分で構成される. この混合水溶液は, ① 毒性蒸気の発生がほとんどない ② 0.1 MPa で燃焼しない ③ 高密度 ④ 高性能 ⑤ 低凝固点, という特長をもち低温環境使用性の向上が見込めるのに加え, 国内で入手が可能で, かつ低コストであるため, ヒドラジン代替推進薬として注目を集めている.

一方, モノプロペラントの着火方法としては, 外部着火装置を必要とせず触媒との接触によって短時間で分解・反応を開始する触媒着火が最も簡便で信頼性の高い着火方法として挙げられる. 筆者らはヒドラジンスラスタ用の Ir (イリジウム) 系触媒を用いて HAN ベースモノプロペラントの課題となっている着火応答性を改良するために, ヒドラジニウム基をもつ HN (硝酸ヒドラジン, $N_2H_4 \cdot HNO_3$) を酸化剤として HAN の一部を置換することにした. 最初にドロップテストを行い, HN の添加が Ir 系触媒との反応時間の大幅な短縮に寄与することを確認し, HAN/HN ベースモノプロペラントの開発に着手した. HN は核燃料処理サイクルにおいてプルトニウムやウランの還元剤 HAN とともに, 還元剤兼 HAN の安定剤として使用実績をもつ⁽⁶⁾.

一方, 75%以上では爆ごう性をもつことが文献⁽⁷⁾で示されているため, 安全性も含めた各種特性を評価し, 組成設計を行った.

3. HAN/HN ベースモノプロペラントの特性

3.1 物 性

HAN/HN ベースモノプロペラントは密度が $1.4 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ とヒドラジンの 1.0 g/cm^3 を大きく上回るため, 密度比推力が向上し, 燃料タンクなどの構造重量の低減が可能になる. また凝固点が約 -35°C と低く, 低温環境における使用性が向上する. 粘度はヒドラジンより若干高いが, 組成によっては十分供給可能な範囲である.

3.2 毒 性

ヒドラジンは毒性が高く, 蒸発しやすいため, 取扱い時には SCAPE (Self-Contained Atmospheric Protective Ensemble) スーツの装着とそのための空気供給設備, さらに特定作業要員と医療要員が必要であり, 合せて充てん作業時などは他の平行作業が禁止されるため, 打上作業の作業効率低下を招いている.

一方, HAN/HN ベースモノプロペラントの, 有毒蒸気

発生量を計測し, 以下に示す HAZARD INDEX⁽⁷⁾ で評価した結果, 毒性はヒドラジンの約 1/10 000, メタノールの 1/600 と極めて低いことが分かった.

HAZARD INDEX (mmHg/PPM)

蒸気圧 (mmHg 25°C)

LC50 (PPM 4H)

LC50 : 動物実験による 50% の致死量

このことから, HAN/HN ベースモノプロペラントは一般的な化学薬品を扱うのと同程度の保護具 (手袋, 眼鏡, 簡易マスク) で十分対応可能であると考えている.

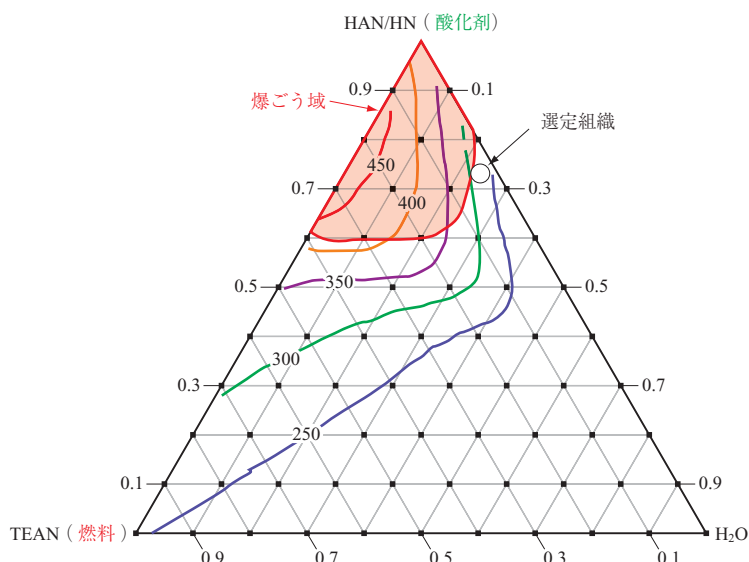
3.3 爆ごう性

JIS 規格の 28 mm 鋼管試験を行って, HAN/HN ベースモノプロペラントの組成の変化に伴う爆ごう性の有無を調査した. これは外径 34 mm, 内径 27.6 mm (板厚 3.2 mm), 長さ 200 mm のステンレススチール製鋼管を試料で満たして, ゴム栓に装着した 6 号雷管で起爆し, 鋼管の破碎状況で爆ごう伝播性を評価するものである. この試験では運用上想定される衝撃に対して, 過負荷な衝撃が入力されると考えられるが, 安全側の評価として本手法を採用した.

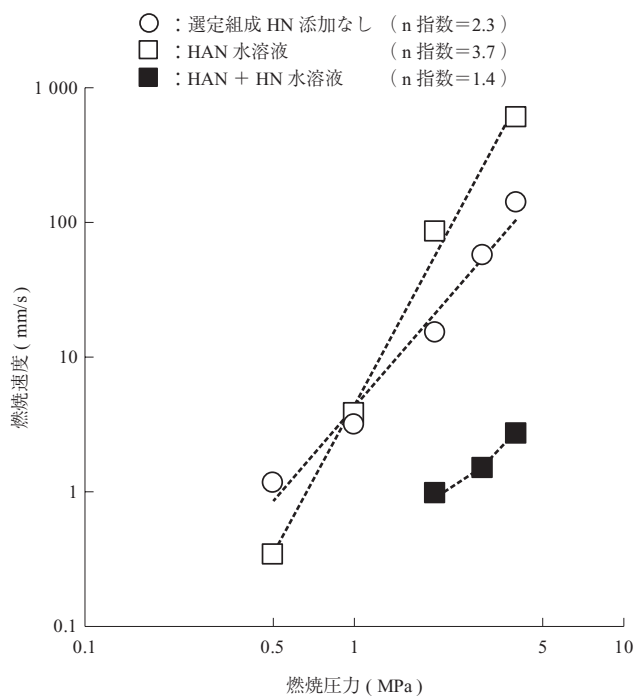
ここでは鋼管の破碎が全長にわたるもの (完爆), 破碎が鋼管の途中まで起こるもの (半爆) を爆ごう性ありとして, 雷管の近傍が若干膨らむのみで鋼管の破碎が全く起こらないものを爆ごう性なしとした. 再現性を確認するため $n = 3$ で試験を行い, 爆ごう性をもたない組成を求め安全性マップを作成した. 第 1 図に性能計算値と合せて爆ごう域を示す. その結果, 量論比に近い領域は爆ごう域であり, 燃焼試験に用いる HAN/HN ベースモノプロペラント組成は量論比を避けて, 燃料成分 TEAN の添加量が過多である燃料リッチな組成か, 燃料成分を抑えた酸化剤リッチの組成とすることにした.

3.4 自 燃 性

HAN ベースモノプロペラントは熱・圧力負荷環境で急激な反応を起こし, 伝熱による昇温によって反応が急速に上流へさかのぼり, 供給配管さらには燃料タンク爆燃の懸念がある. HN は原子力関連の再処理工程では還元剤 HAN の安定剤としての使用実績⁽⁶⁾ をもち, これを抑制する効果が期待されたため, 可視チャンバを用い熱着火による液柱 ($\phi 8 \text{ mm}$) 燃焼試験を行い, HN の燃焼速度に対する効果を確認した. 第 2 図に HAN/HN ベースモノプロペラントの燃焼速度を他の組成の結果と合せて示す. HN を含まない組成は 4 MPa で百 ~ 数百 mm/s と非常に高い燃焼速度を示すのに対し, HN を含む 4 成分モノプロペラ



第1図 密度比推力(理論値)と安全性マップ
 Fig. 1 HAN/HN-based monopropellant composition with ρI_{sp} and detonation area



(注) プロット点無し(自然性無) HAN + HN ベース選定組成を示す.

第2図 HAN/HNベースモノプロペラントの燃焼速度
 Fig. 2 Burning rate of HAN/HN-based monopropellant

ント組成は設備上限の7 MPa まで加圧しても自立した燃焼は起こらず、高い安全性を示した。一方、溶媒の水を増やしても自立燃焼を押さえる効果は得られないことから、HN の添加が自立燃焼に対する抑制効果があることを確認できた。

3.5 理論性能

平衡計算プログラム (NASA-CEA) を用いてチャンバ

圧力 1 MPa, 開口比 100 の条件で性能予測を行った(第1図参照)。前述のように量論比を避け酸化剤リッチ組成の選択によって、理論真空 I_{sp} は 202 秒と、同条件のヒドラジン計算値の 237 秒を下回るが、密度が $1.4 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ とヒドラジンの 1.0 g/cm^3 を大きく上回るため密度比推力ではヒドラジンを 2 割上回ることができ、既存のタンクに本推進薬を充てんでければ、必要な総推力を達成することが可能である。

4. 1 N スラストによる燃焼試験と推進薬組成選定

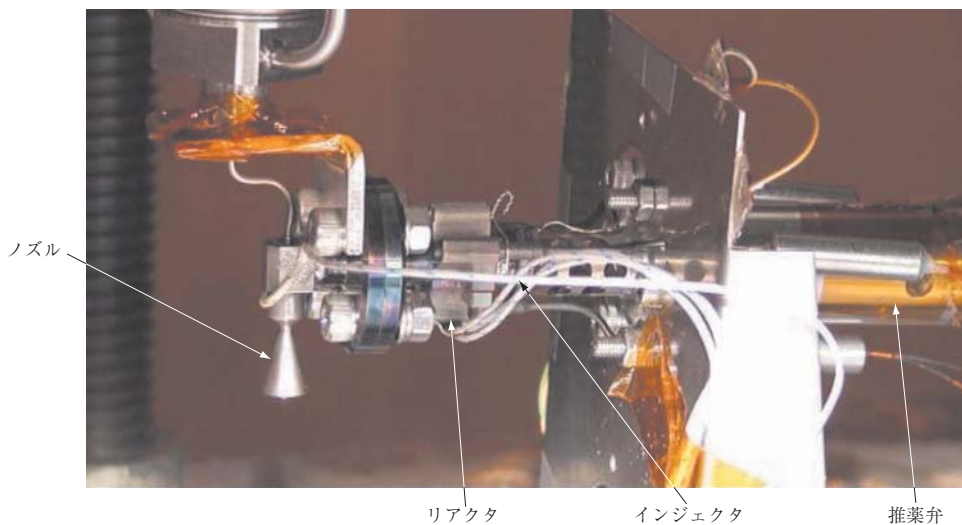
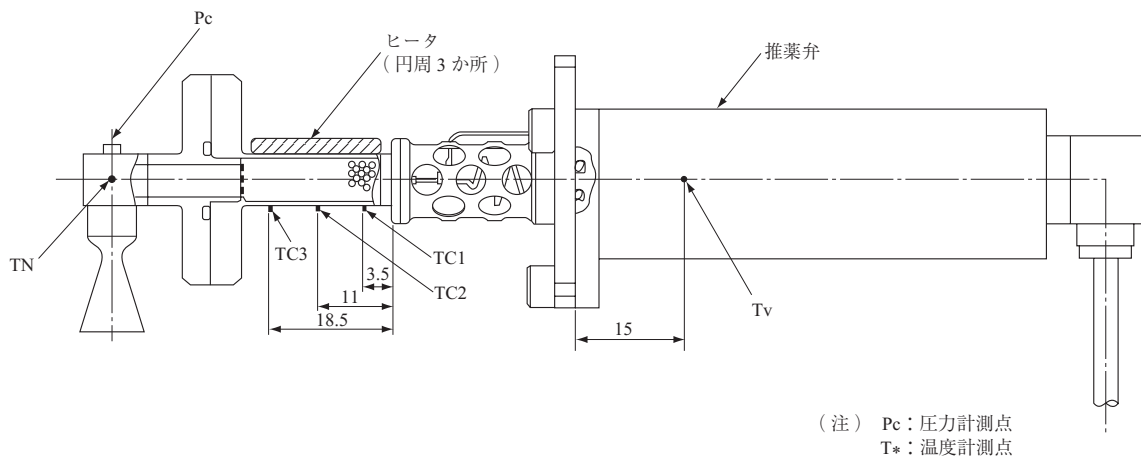
4.1 試験概要

ヒドラジンスラストと同仕様の 1 N スラストおよび推進薬弁を用いて、HAN/HN ベースモノプロペラントの燃焼試験を行った。推力は微小なため計測せず圧力・温度の測定を行った。ヒドラジンと同じく 200°C に触媒を予熱し、パルスモード (0.1 秒噴射, 1 秒サイクル) および連続噴射試験を行った。装置概要を第3図に示す。

HAN/HN ベースモノプロペラント組成は、燃料リッチ組成、酸化剤リッチ組成、燃料成分を含まない酸化剤組成および燃料成分のバリエーション組成(メタノール、エタノールなど)を含む計 16 組成を試験した。

4.2 HN の反応効果

燃焼ガスの成分分析を行った結果、HN の添加がない組成は燃料成分の分解・反応を示す CO_2 が検出されないのに対し、中間生成物 N_2O の大量発生と NO_2 の発生が燃焼時間をとおして確認され、反応がスラスト内部で完結して



第3図 1 N スラスタ試験セットアップ
Fig. 3 1 N thruster setup

いないことを示唆している。

一方、HAN の一部を HN で置換した組成は、燃焼時間をとおして CO_2 が検出され、 N_2O は燃焼時間の経過とともに漸減することが確認され、HN は HAN 系モノプロペラントの分解プロセスの進行を助長することが分かった。

4.3 HAN/HN ベースモノプロペラント組成選定

燃料リッチ組成は量論比の 20% をさらに超えれば爆発性を抑えられるが、その範囲の組成を用いて燃焼試験を行った結果、燃焼温度の上昇は抑えきれず、耐用温度 1100°C といわれる現用触媒へのダメージと、TEAN の燃焼残さによって配管を閉そくさせる高粘度のコンタミネーションの発生、および反応時間が延びることでスラスタとしての致命的な応答性の低下などがあり、燃焼リッチ組成は選択しないことにした。

一方、酸化剤リッチ成分の代表例として燃料成分を含まない 3 成分酸化剤組成を用いて燃焼試験を行った。その結果、応答性・安定性が最も良く、触媒にダメージを与え

るような温度上昇も認められず、また触媒の損耗も少なかった。これらの観点からスラスタ燃料として有望であることが判明した。しかし、ヒドラジンと比較すると、比推力の低下が 3 割程度と著しく、密度比推力でもヒドラジンを下回るため、爆ごうしない範囲で、燃料成分を添加し性能の向上を図ることにした。

これらの検討から、HAN/HN ベースモノプロペラント組成は、HAN/HN/TEAN/ H_2O = 46/23/6/25 (wt%) を選定した。第 2 表に選定した HAN/HN ベースモノプロペラントの特長を示す。表中の値は、理論燃焼計算値以外は実際の試料を用いてデータを取得した実測値である。

4.4 1 N スラスタによる選定組成の燃焼特性

選定組成を用いた燃焼試験を行った結果、0.1 秒パルスの応答性も良好で H-IIA の RCS (Reaction Control System) の応答時間の要求値を満足することが確認できた。また、連続モードの安定性も圧力、温度とも良好で、スラスタ外周温度の測定値は約 600°C において収束を見

第2表 HAN/HN ベースモノプロペラントの特性
Table 2 Characteristics of HAN/HN-based monopropellant

組成	酸化剤 HAN+HN / 燃料成分 TEAN / 水の4成分混合水溶液 酸化剤リッチ組成を第1候補として選定	
物性	密度 (g/cm ³) 粘度 (cP) 凝固点	1.4 6.0 -35℃
安全性	取扱い上の危険 爆ごう性 (衝撃感度) 自燃性 (熱不安定性) 配管内爆燃の危険	低毒性 なし なし なし
理論燃焼計算 @ 1 MPa 計算コード: NASA-CEA	断熱火炎温度 (℃) 比推力 (開口比 100) (s) 密度比推力 (開口比 100) 比熱比	1 052 202 295 1.24
入手性	国内調達 コスト	可 低
スラスタ性能	応答性 安定性 分解反応 (燃焼ガス分析)	良 良 化学平衡に近い

せ、ヒドラジンと同程度の温度環境で使用が可能である。第4図に燃焼試験結果を示す。パルス特性を同一スラスタでヒドラジンを用いた場合の結果と比較すると、連続モードでは圧力変動が小さく、パルス特性に重要な応答性も良好なことが分かった。

5. 20 N スラスタ試作評価

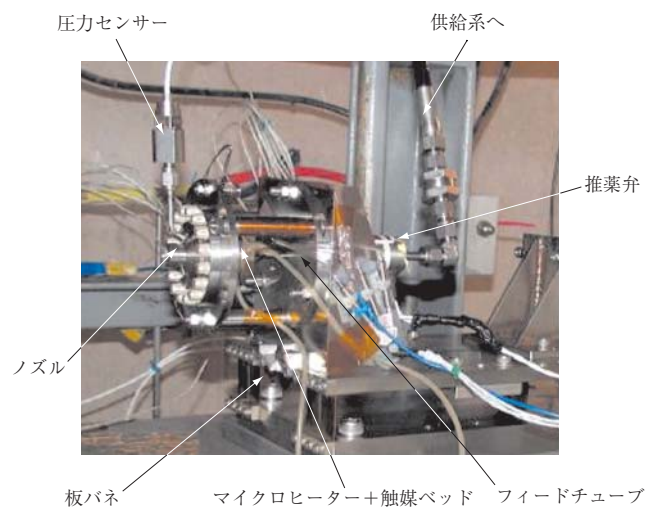
5.1 供試体 (20 N スラスタ)

スラスタの大型化の第1段階として IA 既存のヒドラジン 20 N スラスタの設計思想を踏襲し、燃料を半径方

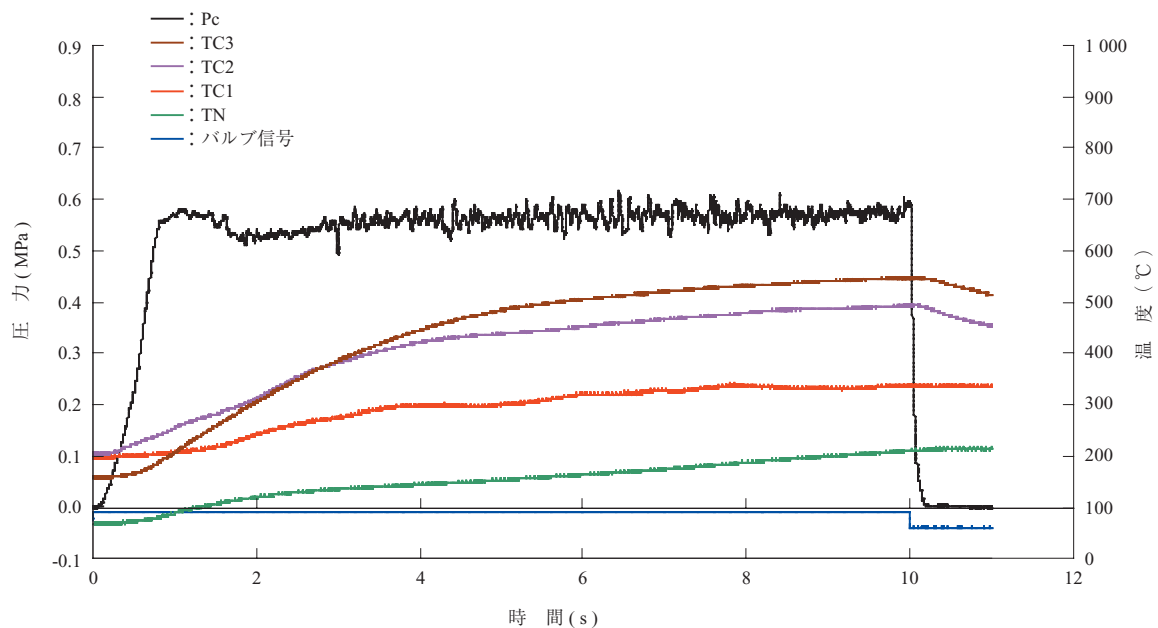
向に噴射するラテラルシャワー式インジェクタを用いたスラスタを設計・試作し試験を行った。推進剤はヒドラジン用とし、フライト品と同等品を用いた。装置概要を第5図に示す。試験は触媒の初期温度を 250℃ とし、圧力・推力・表面温度を取得した。

5.2 パルス応答性

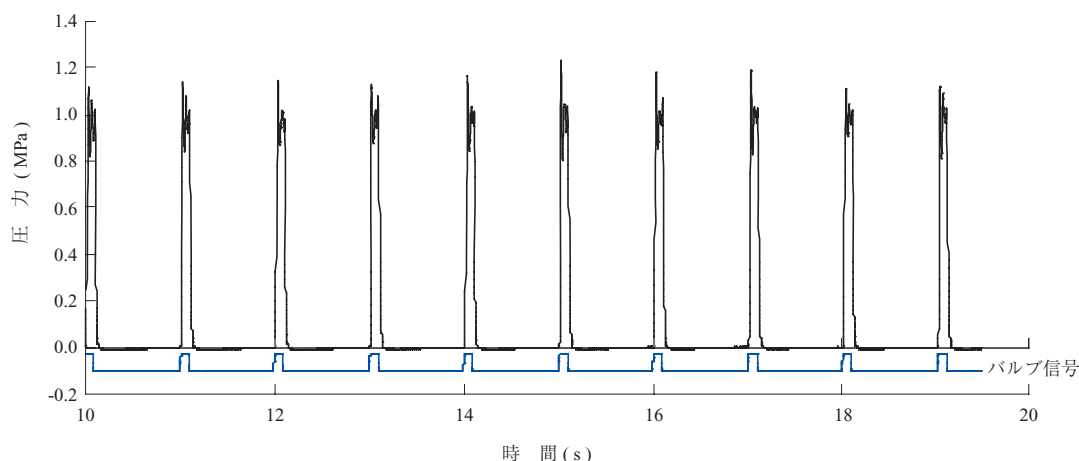
1N と同様に 0.1 秒噴射、1 秒サイクルのパルス特性を確認した。その結果を第6図に示す。応答性は 1 N より良好で、応答時間は約 1/3 になり、バルブの開放 (電磁弁 ON) から最大圧力の 80%到達時間 (立ち上がり時間) は 26 ms, バルブの遮断 (電磁弁 OFF) から最大圧力の 20%到達時間 (減衰時間) は 19 ms であった。



第5図 20 N スラスタ試験セットアップ
Fig. 5 20 N thruster setup



第4図 1 N スラスタ連続モード燃焼試験結果
Fig. 4 1 N thruster hot firing continuous mode



第6図 20 N スラスタパルスモード試験結果
Fig. 6 20 N thruster hot firing pulse mode

5.3 連続モード試験結果

パルスモードに引き続き、130秒連続噴射を行った。130秒はM-V型ロケット#1～3号機のガスジェットの運用実績最大秒時と同程度である。試験結果を第7図に示す。安定した着火と燃焼を確認し、また表面温度が900℃以下で定常に達することも確認した。C*効率は86%であり、今後インジェクタおよび触媒ベッドの設計改良によってさらなる向上を目指す。推力計測から算出した密度比推力実効値はヒドラジンを約1割上回ることを確認した。

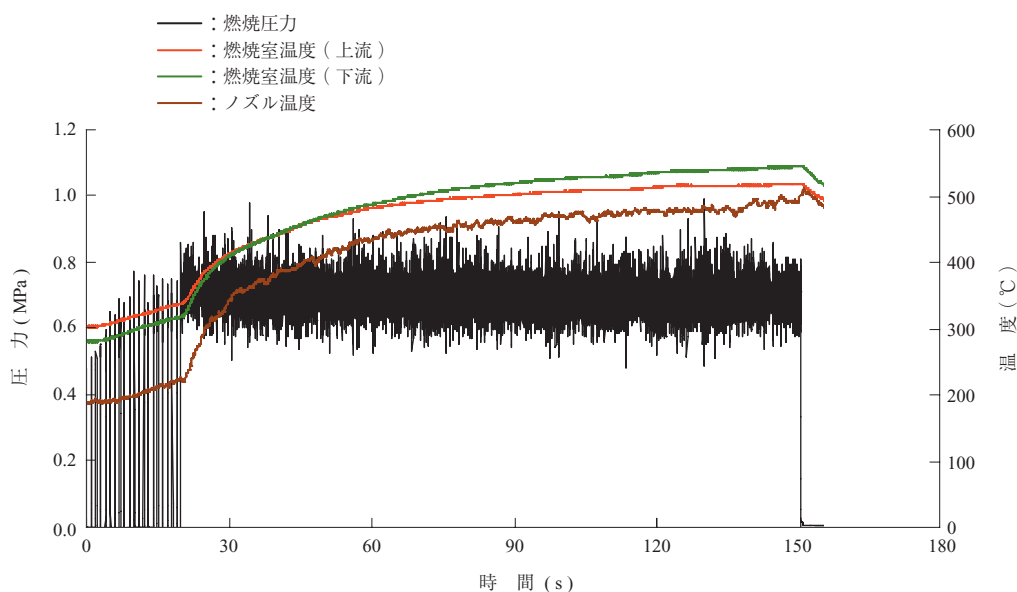
一方、推進薬総流量に対する触媒の損耗率は細粒が6%、粗粒が2%となり、現行ヒドラジンと比較すると損耗が著しいことがわかった。触媒への負荷を減らすようなインジェクタ、触媒ベッドの最適設計および触媒充て

ん方法の改良などで触媒の損耗を低減させることが今後の課題である。

6. 結 言

ヒドラジン代替を目指した低毒性モノプロペラントとして、以下の特長をもつHAN/HNベースモノプロペラントの試作に成功した。

- (1) HAN系推進薬にHNを添加し、爆ごう性、自燃性をもたず、保存・運用上安全な組成である。
- (2) ヒドラジンに比べ、密度×実効比推力で10%以上の向上が可能である。
- (3) 凝固点がヒドラジンと比較して約-35℃低く、低温環境における使用性の向上が可能である。



第7図 20 N スラスタ連続モード試験結果
Fig. 7 20 N thruster hot firing continuous mode

- (4) HN の添加によってヒドラジン並の応答性をもつ。
- (5) 1 N および 20 N クラスのスラスト燃焼試験結果から、安定した着火・燃焼特性をもつことがわかった。
- また、今後は、実用化に向けて以下の課題について研究を進める予定である。

- (1) 触媒の長寿命化を目指した、インジェクタと触媒ベッドの最適設計
- (2) 長秒時燃焼試験による寿命確認

参 考 文 献

- (1) Dennis Meinhardt, Stacy Christofferson et al. : Performance and life testing of small HAN thrusters AIAA-1999-2881
- (2) Dennis Meinhardt, Gerry Brewster et al. : Development and testing of new HAN-based

monopropellants in small rocket thrusters
AIAA-1998-4006

- (3) Dieter Zube, Stacy Christofferson, E. Wucherer and Brian Reed : Evaluation of HAN-Based Propellant Blends AIAA-2003-4643
- (4) Brian Reed and Stephen Harasim : Material compatibility testing with HAN-based monopropellants AIAA-2001-3696
- (5) 失敗知識データベース－失敗百選：ヒドロキシルアミン爆発火災（オンライン）入手先 < <http://shippai.jst.go.jp/> >
- (6) 独立行政法人日本原子力研究開発機構：硝酸溶液中硝酸ヒドラジンの安全性試験 JAERI-Tech 2004 - 019 2004 年
- (7) Eckart Schmidt : Hydrazine and its Derivatives Preparation, Properties, Applications 1st Edition John Wiley & Sons (1984)