

低毒自己着火二液式推薬の創出と
その着火及び燃焼特性に関する研究

2023年 3月

畑井 啓吾

低毒自己着火二液式推薬の創出と
その着火及び燃焼特性に関する研究

畑井 啓吾

理工情報生命学術院
システム情報工学研究群
筑波大学

2023年3月

目次

1. 序論.....	1
1.1. 宇宙機用推進系.....	1
1.2. 貯蔵性推薬と自己着火性.....	2
1.3. 低毒性推薬.....	4
1.3.1. 貯蔵性推薬の毒性.....	4
1.3.2. 低毒一液式推薬.....	6
1.3.3. 低毒二液式推薬.....	7
1.4. 低毒自己着火二液式推薬の先行研究例と課題.....	9
1.4.1. 燃料組成に関する先行研究.....	9
1.4.2. 着火・燃焼特性に関する先行研究.....	10
1.5. 研究目的.....	12
1.6. 本論文の概要.....	13
2. 新規自己着火燃料の創出.....	14
2.1. はじめに.....	14
2.2. 燃料選定の方針.....	14
2.3. 調査及び実験の方法.....	15
2.3.1. 机上検討による絞り込み.....	15
2.3.2. 添加剤溶解性試験.....	16
2.3.3. 推薬滴下試験.....	16
2.4. 調査及び実験の結果.....	19
2.4.1. 机上調査による絞り込み結果.....	19
2.4.2. 溶解性試験結果.....	23
2.4.3. 滴下試験結果.....	25
2.4.4. 燃料成分の選定.....	28
2.5. 選定した燃料成分の評価.....	29
2.5.1. 既存有毒推薬との比較.....	29
2.5.2. 蒸気許容濃度とハザードインデックス.....	32
3. 創出した燃料の着火・燃焼特性の調査.....	34
3.1. はじめに.....	34
3.2. 混合比及び推薬濃度濃度の影響評価試験.....	35
3.2.1. 試験方法.....	35
3.2.1.1. 使用推薬.....	35
3.2.1.2. 滴下試験装置.....	35
3.2.1.3. 試験手順と試験条件.....	35

3.2.2.	結果及び考察.....	37
3.3.	推薬温度影響評価試験.....	44
3.3.1.	試験方法.....	44
3.3.2.	結果及び考察.....	46
3.4.	高混合比影響評価試験.....	48
3.4.1.	試験方法.....	48
3.4.2.	結果及び考察.....	50
3.5.	自己着火反応モデルの検討.....	53
4.	スラスタ形態での検証.....	58
4.1.	はじめに.....	58
4.2.	インジェクタ着火可視化試験.....	58
4.2.1.	試験方法.....	58
4.2.1.1.	推薬.....	58
4.2.1.2.	インジェクタ及び燃焼室.....	59
4.2.1.3.	燃焼試験設備.....	64
4.2.1.4.	試験条件.....	66
4.2.2.	結果及び考察.....	67
4.2.2.1.	燃焼室内の自己着火の様子.....	67
4.2.2.2.	着火遅れ時間と不安定着火事象.....	67
4.2.2.3.	ハードスタート事象.....	69
4.2.2.4.	安定着火領域.....	71
4.3.	スラスタ形態燃焼試験.....	74
4.3.1.	試験目的.....	74
4.3.2.	実験方法.....	74
4.3.3.	結果及び考察.....	77
5.	総括.....	80
5.1.	新規自己着火燃料の創出.....	80
5.2.	創出した燃料の着火特性の調査.....	80
5.3.	スラスタ形態での検証.....	81
	謝辞.....	82
	参考文献.....	83

List of Figures

図 1.1.1 : 宇宙ステーション補給機こうのとりを搭載されているスラスタ	1
図 1.2.1 : 一液式スラスタと二液式スラスタの模式図	4
図 1.3.1 : 宇宙機への推薬充填の様子 (スケープスーツ着用)	5
図 1.4.1 : SBH を添加したピリジンと過酸化水素水の自己着火の様子	11
図 1.4.2 : Kang らの燃焼試験で発生したハードスタートとスラスタ破損	12
図 2.3.1 : 滴下試験装置概要図	18
図 2.3.2 : 滴下試験装置外観	18
図 2.4.1 : 絞り込まれた燃料候補の分子構造図	22
図 2.4.2 : 高速度カメラで撮影した自己着火の様子	26
図 2.4.3 : 着火遅れ比較	27
図 2.5.1 : 理論 Isp と断熱火炎温度の比較	30
図 2.5.2 : 密度比推力の比較	31
図 3.2.1 : 撮影された滴下試験の高速度カメラ画像の例	37
図 3.2.2 : 着火遅れ計測結果	38
図 3.2.3 : 着火後の火炎成長の違いの例	40
図 3.2.4 : 二値化による火炎領域抽出の例	41
図 3.2.5 : 着火後の火炎成長履歴	42
図 3.3.1 : 推薬温度影響評価試験時の滴下受け側 (調温側) の試験管設置形態	45
図 3.3.2 : 推薬温度影響評価試験時の滴下受け側 (調温側) の試験管の外観	46
図 3.3.3 : 推薬温度影響評価試験結果	47
図 3.4.1 : 高速度カメラにて観察された高混合比条件での自己着火の様子	50
図 3.4.2 : 試験管内での火炎成長履歴	51
図 3.5.1 : MMH と HNO ₃ の自己着火反応プロセスのモデル	53
図 3.5.2 : 低毒二液推薬の自己着火反応の各フェーズ	56
図 3.5.3 : 低毒二液推薬の自己着火反応モデル図	57
図 4.2.1 : 調合及びろ過後の燃料	59
図 4.2.2 : インジェクタ及び燃焼室の概要図と外観	60
図 4.2.3 : インジェクタ孔部詳細図面	61
図 4.2.4 : インジェクタ噴霧のシャドウグラフ画像	62
図 4.2.5 : インジェクタの実液流量校正結果	63
図 4.2.6 : 燃焼試験装置系統図	65
図 4.2.7 : 高速度カメラにより撮影された燃焼室内での着火の様子	67
図 4.2.8 : 噴射リードタイムと着火遅れ	68
図 4.2.9 : 不安定着火ケースの例	69

図 4.2.10 : ハードスタートのケースの例	70
図 4.2.11 : ハードスタート発生時の詳細な時間履歴	71
図 4.2.12 : 燃料リード噴射のガス噛みの様子	71
図 4.2.13 : 計測されたインジェクタ圧力と算出された混合比の例	72
図 4.2.14 : 噴射開始直後の平均混合比と着火遅れ及び着火状態の関係	73
図 4.3.1 : スラスタ全体図面	75
図 4.3.2 : ノズル部詳細図面	75
図 4.3.3 : 燃焼中の低毒二液スラスタ	77
図 4.3.4 : スラスタ燃焼試験計測データ	79

List of Tables

表 1.2.1 : 宇宙機用液体推進剤の分類.....	3
表 1.3.1 : 貯蔵性推進剤の毒性値.....	5
表 1.3.2 : 低毒二液式推進剤の分類.....	8
表 2.2.1 : 低毒自己着火燃料への要求項目と目標値.....	15
表 2.2.2 : 毒劇物判定基準.....	15
表 2.4.1 : 絞り込まれた燃料候補一覧	20
表 2.4.2 : SBH 溶解性試験結果一覧.....	24
表 2.4.3 : 滴下試験による着火遅れ計測結果一覧.....	26
表 2.4.4 : 選定した燃料成分の目標値への対応表.....	28
表 2.5.1 : 燃料の特性比較.....	30
表 2.5.2 : アミン系物質の蒸気許容濃度.....	32
表 2.5.3 : 蒸気の許容濃度値と Hazard Index	33
表 3.2.1 : 混合比及び推進剤濃度の影響評価試験 条件一覧.....	36
表 3.3.1 : 推進剤温度影響評価試験 条件一覧.....	45
表 3.4.1 : 混合比及び推進剤濃度の影響評価試験 条件一覧.....	49
表 4.2.1 : 供試体仕様.....	60
表 4.2.2 : インジェクタ設計仕様.....	61
表 4.2.3 : 算出された流量係数.....	63
表 4.2.4 : 計測機器一覧.....	66
表 4.2.5 : インジェクタ着火試験 試験条件一覧.....	66
表 4.3.1 : スラスタ仕様.....	74
表 4.3.2 : スラスタ形態燃焼試験条件.....	76
表 4.3.3 : 計測機器一覧.....	77
表 4.3.4 : C*効率計測結果.....	79

1. 序論

1.1. 宇宙機用推進系

1957年に旧ソ連が世界初の人工衛星であるスプートニク1号を打ち上げて以降、人類は活動範囲を宇宙に拡大させてきた。近年では、気象衛星、通信衛星、測位衛星、災害監視衛星など様々な種類の人工衛星が人々の生活に活用されており、また天文衛星や各天体への探査機は新しい知見を人類にもたらし続けている。このような人工衛星や探査機、またそれを宇宙に打ち上げるためのロケットは、今や重要な社会インフラ化している。

ロケットや人工衛星は様々な領域の技術の集約により成立しているものであるが、その中の重要な技術の一つがロケットエンジンや推進系といった推進系技術である。人工衛星などのペイロードを第一宇宙速度以上に加速させることが主ミッションであるロケットにとって推進系が必要なのは言うまでもないが、人工衛星や探査機においても、目標軌道への遷移や軌道変更、高度変更、姿勢制御、天体への着陸などに推進系が必要であり、スラスタと呼ばれる小型のロケットエンジンや、それに使用される推進剤が搭載されている宇宙機は多く存在している。ミッションによっては推進系が無ければ実現不可能なものも多く、推進系の性能によって実現できるミッションの充実度や宇宙機の自在性が決定付けられると言っても過言ではない。

宇宙機に搭載されているスラスタの例として、日本が開発した宇宙ステーション補給機こうのとりを搭載されているスラスタの写真を図 1.1.1 示す。写真右側に見える4基の大きなスラスタが軌道変更等に用いる推力500N級のメインスラスタであり、一方で側面に多数搭載されている小さいものが推力120N級の姿勢制御用のスラスタである。これらに使用する推進剤は機体内の推進剤タンクに貯蔵されており、各スラスタに配管やバルブ類を経由して供給されている。

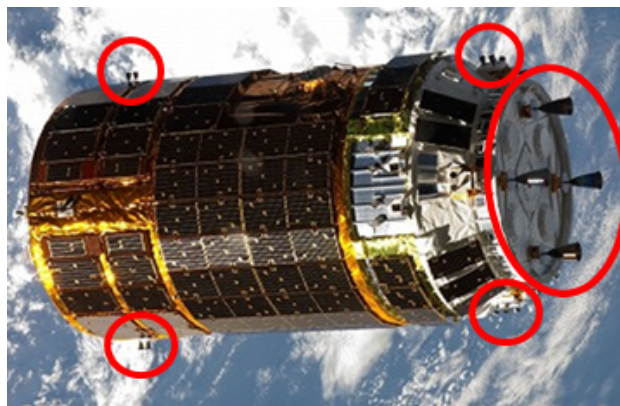


図 1.1.1 : 宇宙ステーション補給機こうのとりを搭載されているスラスタ

1.2. 貯蔵性推進剤と自己着火性

一般的に打上げロケット用のエンジンの推進剤としては、液体酸素と液体水素の組み合わせのような極低温推進剤が使用されることが多い。このような推進剤を使用すると、ロケットエンジンの比推力が相対的に高くなるため、搭載推進剤量を低減し代わりにペイロード重量を増加させることができる。ここで、比推力は以下の式のように推進剤の単位質量流量に対して得られる推力の大きさとして定義される値であり、ロケットエンジンの燃費に相当する指標である[1]。ロケットエンジンの推力は推進剤の単位質量流量と排気速度の積で表されるため、最終的に比推力は排気速度に等しくなる。

$$I_{sp} \equiv \frac{F}{\dot{m}} = \frac{\dot{m}v_e}{\dot{m}} = v_e \quad (1-1)$$

I_{sp} は比推力[N・s/kg or m/s]、 F は推力[N]、 \dot{m} は推進剤の単位質量流量[kg/s]、 v_e は排気速度[m/s]である。しかし人工衛星や探査機などの宇宙機においては、打上げロケットと異なりミッション期間が数ヵ月から年単位の長さとなることから、液体水素や液体酸素といった蒸発率の高い極低温推進剤の使用は困難となる。そのため人工衛星や探査機では、常温で液体である貯蔵性推進剤が一般的に使用されている。

貯蔵性推進剤はさらに一液式推進剤と二液式推進剤に大きく分類される。一液式推進剤は自身の自己分解反応によって高温ガスを発生させる方式であり、一種類の推進剤のみで成立することからシステムが簡素となるメリットがあるが、比推力は相対的に低い。一方で二液式推進剤は、燃料と酸化剤の二種類の推進剤を燃焼室で混合して燃焼させる方式であり、推進剤供給システムが複雑化するというデメリットがあるものの、一液式推進剤に比べて比推力が高く、またエンジンを大型化しやすいというメリットがある。そのような特徴から、一液式推進剤は主に小型の衛星や必要な増速量が小さいミッションに使用され、一方で二液式推進剤は大型の衛星や増速量が大きいミッション、また天体への着陸など大推力が必要なミッションの推進剤として使用される。推進剤の分類を表 1.2.1 に、一液式推進剤を用いる一液式スラスタと二液式推進剤を用いる二液式スラスタの模式図を図 1.2.1 に示す。

この二液式推進剤の中で現在最も多く使用されているのが、燃料としてヒドラジンやモノメチルヒドラジンを使用し、酸化剤として四酸化二窒素を使う組み合わせである。この組み合わせは、貯蔵性推進剤の中でも比推力が高いことに加えて、燃料と酸化剤の二液を混合するだけで自発的に化学反応が起こり着火に至る“自己着火性”を有している点が大きな特徴である[2]。これによりエンジンは点火器を必要とせず、高い信頼性をもって無制限の回数の着火が可能となる。

スパークプラグなどの点火器による着火は自動車用や航空機用のエンジンにおいては一般的な方法であるが、打ち上げ後一切のメンテナンスができない宇宙機において、点火器の偶発故障もしくは摩耗故障は推進機能の喪失ひいてはミッション失敗に直接的に繋がるため、点火器によらないエンジン点火方法は大きな信頼性向上効果をもたらす。また

別の観点では、液体燃料の着火のためにはまず燃料を気化させることが大前提として必要であり、燃料噴射器（インジェクタ）での噴射により燃料を微粒化し表面積を増加させることに加えて、例えばガソリンエンジンではピストン圧縮、ジェットエンジンではコンプレッサー圧縮により高温化された空気との混合によって燃料の気化を促進させている。一方、一般的な宇宙機用スラスタの始動時においては推薬の噴霧・微粒化以外に効果的な気化促進方法が無く、また極低温推薬に比べ貯蔵性推薬は沸点が高いため更に気化しにくい状態にある。そのため、二液の混合による自然発生的な化学反応の熱エネルギーによって推薬を気化させ着火にまで至らせる自己着火方式は理にかなった形態であると言える。自己着火反応であれば数ms～数十ms程度の短い時間で急速に液体推薬から燃焼ガスが生成されるため、高応答性が要求される姿勢制御用スラスタにも適用が可能となる。

表 1.2.1：宇宙機用液体推薬の分類

宇宙機用 液体推薬	極低温推薬 (主にロケット に使用)	二液式	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 液体水素 / 液体酸素 ➤ 液体メタン / 液体酸素 …etc
	貯蔵性推薬 (主に人工衛星や 探査機に使用)	一液式	<ul style="list-style-type: none"> ➤ ヒドラジン ➤ 過酸化水素 …etc
		二液式	<ul style="list-style-type: none"> ➤ ヒドラジン / 四酸化二窒素 ➤ モノメチルヒドラジン / 四酸化二窒素 …etc

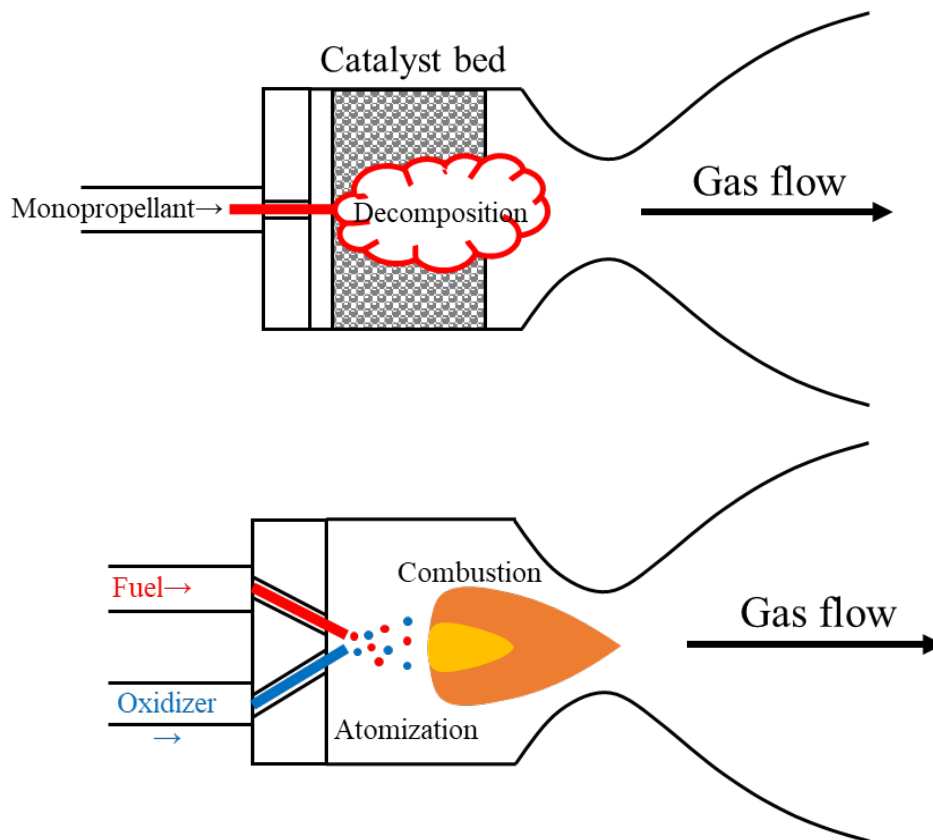


図 1.2.1 : 一液式スラスタと二液式スラスタの模式図
(上段：一液式スラスタ，下段：二液式スラスタ)

1.3. 低毒性推薬

1.3.1. 貯蔵性推薬の毒性

前述の通り，人工衛星等を使用される貯蔵性の二液式推薬としては，燃料としてはヒドラジンもしくはモノメチルヒドラジン，酸化剤としては四酸化二窒素が主に使用されているが，これらの貯蔵性推薬はどれも高い毒性を有するというデメリットがある．表 1.3.1 に各推薬の毒性値を示す．なお，Lethal Dose 50% (LD50) や Lethal Concentration 50% (LC50) は，ラット等を用いた動物実験において経口投与や蒸気吸入によりその半数が死亡に至る投与量もしくは蒸気濃度であり，値が低いほど少量で死に至る，すなわち毒性が高いという指標である．表 1.3.1 で示す通り，既存の貯蔵性推薬はどれも蒸気毒性 (LC50) が国の定める毒劇物判定基準[3]において”毒物”に分類されるレベルの水準にある．なお，国際的な GHS 区分[4]においても同じ閾値が毒性分類に用いられており，毒物は”fatal (致死的)”，劇物は”toxic (有毒)”に相当する．

このため，これらの推薬を射場で宇宙機に充填する際には，図 1.3.1 のように空気供給型の密閉スーツである Self-Contained Atmospheric Protective Ensemble (SCAPE) スーツの着用が義務化されており，作業性の悪化や作業時間の増大化，準備や後処置作業の増大化，

空気供給設備や排ガス処理装置などの設備維持費増加などを招いている。ロケット射場によっては、そのような有毒推薬の扱いに対応していない射場も存在し、衛星設計の制約となる場合もある。

表 1.3.1：貯蔵性推薬の毒性値
(参考文献[5]より)

	ヒドラジン	モノメチル ヒドラジン	四酸化二窒素 (液体摂取として のデータ無し)	(参考) 毒劇物判定基準[3]
LD50_rat [mg/kg]	60	32	(液体摂取として のデータ無し)	毒物：50以下 劇物：50～300
LC50_rat [mg/L/4hr]	0.76	0.14	0.17 (解離後の二 酸化窒素として)	毒物：2以下 劇物：2～10
発がん性	あり	疑いあり	データ無し	-



図 1.3.1：宇宙機への推薬充填の様子（スケープスーツ着用）

また近年の欧州では、REACH 規則という新たな化学物質規制法が始まり、この制度の中で 2011 年にヒドラジンが“高懸念物質” (Substances of Very High Concern, SVHC) に指定された[6]. REACH 規則においては、この SVHC リストの中からさらに“認可対象物質”と呼ばれる物質が選ばれることとなっており、これに選ばれると原則としてその物質の使用が禁止されることとなる。特定の事情がある場合のみ、欧州化学物質庁の認可を受ける

ことで引き続き使用可能ではあるものの、認可を受ける際には代替物質の開発状況や将来の代替化計画についても併せて報告する必要がある、その後の恒久的な使用を許可されるものではない。ヒドラジンは既に SVHC に指定されていることから、その次の段階である認可対象物質に選ばれるかどうかの瀬戸際まで来ており、いずれ欧州内での使用が制限される可能性が高まっている[7]。日本国内においては、その規制は直接的には影響は受けないものの、日本国内で開発した人工衛星を欧州のロケットで打ち上げる可能性もあること、人工衛星市場において国内企業が受注を目指す場合には欧州のニーズにも応える設計が必要となること、現状日本国内で使用しているヒドラジン推薬やヒドラジン分解用触媒などの多くを欧州企業から輸入しており、欧州内でヒドラジンの使用が規制されれば、その供給にも影響が出る可能性があること、欧州を発端としてヒドラジン規制が世界的な動向になる可能性があること、などの点から、無視はできない状況にある。

このような背景から、近年ヒドラジン等の有毒推薬の代替となるより低毒性な推薬への要求が高まっており、その研究開発が世界的に活発となっている。

1.3.2. 低毒一液式推薬

低毒性推薬の研究のうち低毒一液式推薬については、ヒドラジンと同様に自己分解性を持つ、硝酸ヒドロキシルアンモニウム (Hydroxyl Ammonium Nitrate, HAN)、アンモニウムジニトラミド (Ammonium Dinitramide, ADN)、過酸化水素が主な候補となっており、それらをベースとした推薬が各国で開発され、既に複数の軌道上実証例が存在するフェーズまで研究開発が達している。HAN や ADN は、単体では常温で結晶状の固体であるが、非常に水溶性が高く潮解性もあるため、90 wt%以上の濃度の水溶液が作成可能である。そのため、水溶液状態のものに更にメタノールなどの燃料成分を加え、一液式推薬として使用することが可能である。また過酸化水素は常温で液体の物質であり、水溶液は酸化剤、消毒剤、漂白剤など多種の用途で工業的にも広く使用される物質であるが、概ね 80 wt%を超えるような高濃度ものは液体推進剤として使用可能であり、第二次世界大戦の時代から使用されている。その後、宇宙機用の一液式推薬としての使用はヒドラジンに、酸化剤としての使用は四酸化二窒素にそれぞれ置き換えられたが、近年はその毒性の違いから再び過酸化水素に注目が集まっている。

各国での開発状況については、まず欧州ではスウェーデンの ECAPS 社が ADN を主成分とした LMP-103S という名称の低毒一液式推薬を開発し、2011 年に低毒性推薬の軌道上実証を世界で初めて達成した[8]。その後、複数の推力レベルのスラスタ開発が進められている[9]。また、高濃度の過酸化水素水を使用する低毒一液式スラスタの開発も欧州内の大学や企業で複数報告されている[10][11][12][13]。欧州の開発する中型ロケットである VEGA-C ロケットの姿勢制御用スラスタにも、過酸化水素水が使用される予定となっている[14]。

米国では、AF-M315E という HAN を主成分とした低毒一液式推薬が空軍研究所にて開発され、NASA の Green Propellant Infusion Mission (GPIM) により 2020 年から 2021 年に

かけて軌道上実証を達成している[15].

日本国内でも SHP163 という HAN に硝酸アンモニウムやメタノールを加えた一液式推薬が開発され、2019 年から 2020 年にかけて HAN 系推薬としては世界で初めて軌道上実証を達成した[16]. また、同じく HAN を主成分とし硝酸ヒドラジンやメタノールを加えた HNP 推薬も開発され、軌道上実証に向けた研究が進められている[17].

1.3.3. 低毒二液式推薬

低毒二液式推薬の候補について、まず酸化剤に関しては、常温で液体貯蔵が可能かつ毒性の低いものに限定すると候補は過酸化水素もしくは亜酸化窒素に限られ、低毒二液式推薬として研究されているもののほとんどが、これらのどちらかを酸化剤としている。一部では、硝酸水溶液に二酸化窒素を溶解させた発煙硝酸を酸化剤とする研究例もあるが、表 1.3.1 で示した通り二酸化窒素は四酸化二窒素が解離した際に発生するガスであり毒性が高いため、低毒性な酸化剤としては有力ではない。

次に燃料の候補については、ケロシンなどの炭化水素や、そこに酸素原子や窒素原子が加わったアルコール類、エーテル類、アミン類などの可燃性液体が考えられ、その化学種の多さから多数の候補が存在する。ただし、そのほとんどが過酸化水素や亜酸化窒素とは自己着火性を示さないことが大きな課題として挙げられる。そのため着火の方式の一つとして、まず予備燃焼室にて触媒により過酸化水素や亜酸化窒素をまず自己分解させ、発生した高温酸素を含むガスと燃料を主燃焼室で混合して着火させる二段階方式が用いられる。この方式であればスパークプラグのような点火器が必要なく、点火器の故障による推進機能喪失のリスクは無いものの、二段階のステップを踏むために高い応答性を持って推薬を着火・燃焼させることが困難である。そのため、姿勢制御などの用途には使うことが難しく、現行のヒドラジン系二液式推薬の完全な代替とはならない。

そこで、自己着火性を持たない推薬に自己着火性を付与する方法として、酸化剤である過酸化水素と反応を起こす何らかの固体の添加剤を予め燃料に溶解させておき、その反応熱で主燃料の着火を誘起させるというという方法が考案されている。さらに添加剤の種類により、過酸化水素の自己分解を促進させる触媒型の添加剤を用いる形態と、酸化剤である過酸化水素と直接酸化還元反応を起こす還元剤型の添加剤を用いる形態の、2 パターンが存在する。触媒型添加剤の方は、過酸化水素分解の触媒となるマンガンなどの重金属の化合物が主に使用され、溶媒となる主燃料成分の選択の幅が広いというメリットはあるものの、添加剤自身は触媒であり燃焼には寄与しないため推薬の比推力低下を招くというデメリットがある。一方で還元剤型添加剤は、強力な還元剤である水素化ホウ素ナトリウムなどの有機金属化合物が主に使用され、還元作用を受けず安定的に十分な量を溶解できる燃料種に限られるものの、添加剤自身も燃焼するため比推力低下がほとんどなく、燃料の種類によっては現行の MMH/NTO の組み合わせと同等レベルの比推力を実現できるものもある。また着火応答性についても、過酸化水素の触媒分解で発生するエネルギーよりも

過酸化水素と還元剤の酸化還元反応による発生エネルギーの方が大きいため、還元剤型添加剤の方が短い着火遅れを期待できる。なお添加剤を加えるタイプの燃料の場合、添加剤の溶解性の点からケロシンのような低極性の炭化水素燃料は使用することができず、無機塩を溶解しやすい高極性溶媒であるアルコール類、エーテル類、アミン類などが用いられることが多い。

以上をまとめると、低毒二液式推薬の候補としては表 1.3.2 のような分類となる。自己着火性及び性能面から考えれば、過酸化水素を酸化剤とし、何らかの可燃性液体に還元剤型添加剤を加える燃料を用いる形態が、現行の有毒推薬の代替として最も有力と考えることができる。

表 1.3.2 : 低毒二液式推薬の分類

	パターン①	パターン②	パターン③	パターン④
酸化剤	過酸化水素	過酸化水素	過酸化水素	亜酸化窒素
燃料	アルコール, エーテル, アミンなど	+還元剤型添加剤 +触媒型添加剤	炭化水素, アルコール, エーテル, アミンなど	
	+還元剤型添加剤			
比推力[m/s]	3100~3200 程度	3000~3100 程度	3100~3200 程度	2900~3000 程度
着火方式	自己着火	自己着火	予備燃焼室での触媒による分解や スパークプラグなどを利用	
着火応答性	◎	○	△ (姿勢制御には利用困難)	

各パターンの推薬の研究開発例について、まずパターン③の形態については 1950 年代の宇宙開発初期の時代から既に使用されており、イギリス、米国、ロシアなどでエンジンの開発事例が存在している[18]。その後、二液式の貯蔵性推薬はヒドラジンと四酸化二窒素の有毒な自己着火推薬に置き換わっていったが、1990 年代後半になってから、Rusek ら[19]や Lormand ら[20]がパターン②のような過酸化水素と自己着火性を有する燃料を考案し、更に着火性を向上させたパターン①が Diede ら[21]によって研究された。その後は推薬の低毒化の要求の高まりにより、これらの各パターンの推薬は各国の大学や研究機関で継続して研究されている[22][23][24]。なお、これらのパターン①やパターン②のような、自己着火性を有するタイプの低毒二液式推薬の先行研究については、次項にて詳細を述べる。亜酸化窒素を酸化剤とする推進系については、主に固体燃料と組みあわせたハイブリッドロケットエンジンの研究が多いが、Grayson ら[25]や Kim[26]らなどがパターン④に該当する亜酸化窒素とエタノールの組み合わせのエンジンの研究を行っている例が複数存在している。

ただし、これらのうち実用に至っている例は現状パターン③のみである。パターン③の

形態は近年の例では、米国が開発したスペースプレーン X-37 に、90 wt%過酸化水素水とジェット燃料 JP-8 を推進剤とする AR2-3 エンジンが搭載され[27]、軌道上でのマヌーバに使用されている。

国内では、パターン②は安武ら[28]が、パターン③は佐原ら[29]が、パターン④は徳留ら[30]が研究を行っている例があるが、パターン①の還元剤型添加剤を用いる自己着火燃料の研究はこれまで行われていない状況である。

1.4. 低毒自己着火二液式推薬の先行研究例と課題

1.4.1. 燃料組成に関する先行研究

前項で述べたパターン①やパターン②のような、可燃性液体に何らかの添加剤を加えて過酸化水素と自己着火性を持たせるタイプの低毒自己着火二液式推薬は、これまで複数の先行研究例が存在している。その研究のさきがけとなったのが、米国海軍の研究所である Naval Air Warfare Center Weapons Division (NAWCWD) で行われた研究である。この研究では、最大 98 wt%濃度の過酸化水素水を用いた推薬滴下試験により多くの燃料と添加剤の組み合わせを試験し、その中から Block0 という名称の燃料が選定された[19]。これはメタノールに対して 22.3 wt%相当の酢酸マンガンの四水和物を添加剤として溶解させたものである。この燃料が過酸化水素と混合すると、マンガン化合物が触媒として働くことでまず過酸化水素の分解を引き起こし、それにより発生した熱と酸素ガスにより主燃料が着火するというものであった。Block0 は高濃度過酸化水素水との自己着火性を示したものの、時間とともにコロイド状の酢酸マンガンの沈殿する難点があったため、酢酸を加えて pH を調整し、長期安定性を向上させた改良版が後に Lormand らによって開発されている[20]。

さらに NAWCWD では、更なる長期安定性の向上や着火遅れの短縮化を目指した研究が進められ、Diede らによって新たな燃料が選定された[21]。これらは燃料としてトリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）もしくはジエチレントリアミンが使用され、添加剤は水素化ホウ素ナトリウム (Sodium Borohydride, SBH) が使用された。SBH は、還元剤として汎用的に広く使用されている固体の物質であるが、その還元力の高さから過酸化水素と直接酸化還元反応を起こし、その際の反応熱は過酸化水素のみが自己分解する際の反応熱よりも大きい。そのため酢酸マンガンの重金属の触媒作用によって誘起される自己着火方式よりも着火応答性が高く、また添加剤の添加による比推力の低下も小さくすることが可能となる。特にトリグライムに SBH を添加した燃料については着火応答性が良いことから、トリグライムを主成分とした自己着火推薬は、米国パデュー大学[24][31]、欧州の Institute of Aviation[22][32]など複数の研究機関で継続して研究されており、低毒二液推薬の主力候補の 1 つとなっている。また韓国科学技術院では、ジエチレントリアミンに対してテトラヒドロフランを加え揮発性や引火性を向上させた推薬が、stock3 という名称で研究されている[23]。

しかし、生殖毒性があることを理由にトリグライムは 2012 年 6 月に欧州 REACH 規則

の高懸念物質に指定され[6]、ヒドラジンと同じく将来的に使用が規制される可能性がある状況となった。また、ジエチレントリアミンについても同じく生殖毒性があり、また蒸気吸入毒性は国内基準では毒物相当の値が報告されているなど[33]、毒性の点でいまだ懸念がある状況である。

このように先行研究では、酸化剤として高濃度過酸化水素水を使用し、燃料に SBH を添加することで高応答の自己着火性を実現している低毒二液式推薬の研究例は複数あるものの、燃料成分については、欧州 REACH 規則にて高懸念物質に指定されている点や日本では毒物に相当する毒性値を有するなど、理想的な低毒性燃料とは言えない状態である。また、トリグライムなど先行研究で選定された燃料は既に特許化[21]されていることから、我が国の宇宙活動の自在性が失われることも懸念される。

1.4.2. 着火・燃焼特性に関する先行研究

前述したような先行研究で開発された低毒自己着火二液式推薬の着火及び燃焼特性については、これまで推薬の滴下試験による着火遅れ計測や、スラスト形態での燃焼の実証などが行われている。

滴下試験による着火遅れの計測では、最短となる条件で概ね 10 ms 前後の着火遅れが達成できることが報告されている。例えば、Frolik ら[34]は Block0 燃料と 98.3 wt%過酸化水素水の着火遅れを滴下試験によって計測しており、平均で 15.54 ms であることを報告している。また Blevins ら[35]は、ジメチルブチルアミンにヘキサン酸エチルコバルト添加した燃料と 98 wt%過酸化水素水との滴下試験を実施し、着火遅れが平均 9.8 ms であったと報告している。Florczuk ら[22]は、複数パターンの主燃料成分及び添加剤の組み合わせについて 98 wt%過酸化水素水との滴下試験を実施し、着火遅れの計測を行っている。その結果、触媒型の添加剤を用いる燃料の場合は、主燃料成分によって 7.8 ms～82.7 ms の着火遅れを示すのに対し、還元剤型添加剤である水素化ホウ素ナトリウムを添加したパターンでは、主燃料成分によって 3.2 ms～16.4 ms の着火遅れとなり、還元剤型の方がより短い着火遅れを達成できることを報告している。図 1.4.1 に、Florczuk らの実験において最も短い着火遅れを示した燃料組成の自己着火の様子を示す。

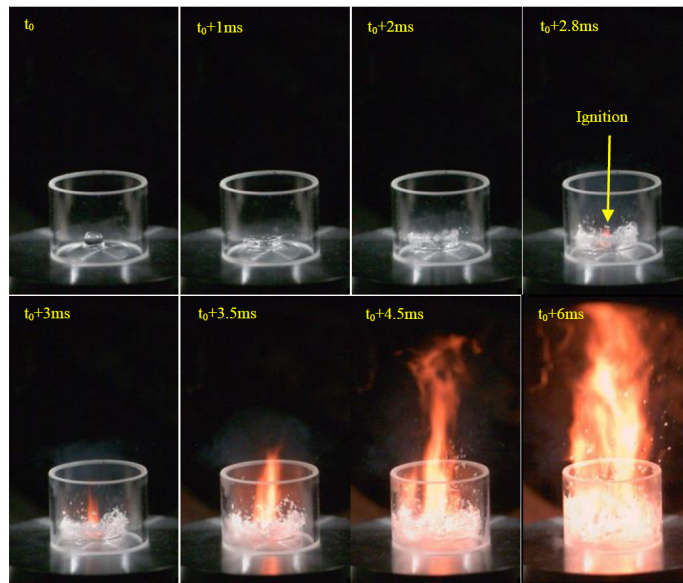


図 1.4.1 : SBH を添加したピリジンと過酸化水素水の自己着火の様子
(参考文献[22]より抜粋)

次に、低毒自己着火二液推薬を用いたスラスタ形態での着火や燃焼に関する研究もこれまで複数実施されているが、不着火、もしくは過大な圧力上昇を伴うハードスタートなど、異常な着火状態を起こした例が多数報告されている。

例えば、Funk ら[36]は block0 燃料と 98.8 wt%濃度過酸化水素水を使ってスラスタの燃焼試験を実施しているが、インジェクタ単体では自己着火が確認できたにも関わらず、燃焼室やノズルが付いたスラスタ形態ではどの試験条件でも着火できなかった事象を報告している。彼らはこの事象の要因は燃焼室容積に対して推薬の着火遅れが過大であったためと結論付けている。block0 と過酸化水素の着火遅れ時間は MMH/NTO の組み合わせよりも大きい一方で、彼らが使用したスラスタは MMH/NTO 推薬に最適化されたものであったため、推薬が燃焼室内に滞在する時間が不足し、燃焼室滞在中に着火に至らなかったものと考えられる。

また Kang ら[37]は、低毒自己着火二液スラスタの燃焼試験において、ハードスタートが発生してスラスタが破損したことを報告している。この研究では、95 wt%濃度の過酸化水素を酸化剤として使用し、燃料はテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）に水素化ホウ素ナトリウムを溶解させたものを使用している。図 1.4.2 に、ハードスタートによってスラスタに亀裂が生じ、そこから火炎が噴出している様子の写真を示す。彼らの試験では、混合比（Mixture ratio, MR）や過酸化水素濃度を調整することでハードスタートを抑制できたと報告している。

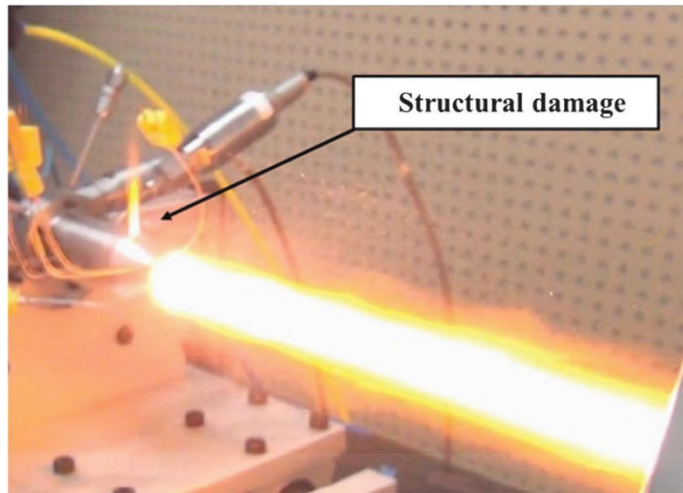


図 1.4.2 : Kang らの燃焼試験で発生したハードスタートとスラスタ破損
(参考文献[37]より抜粋)

このように、過酸化水素水と自己着火性を有する低毒性燃料に関する先行研究では、滴下試験やスラスタ燃焼試験により自己着火性の検証や着火遅れの計測などが行われてきている。しかし、上述した滴下試験による着火遅れ計測はどれも、混合比・推薬濃度・温度などの試験パラメータを固定、もしくは1つのパラメータのみを変化させているに留まっており、より網羅的に広い試験条件下で着火特性を検証している例は無い。またスラスタ形態での着火・燃焼についても、従来のヒドラジン系推薬に向けて設計されたスラスタをそのまま流用することが難しく、また推薬濃度や混合比などの条件によって不着火やハードスタートを招く可能性が示されている。

そのため、低毒性な自己着火二液推薬の着火・燃焼特性を網羅的に把握し、それを踏まえスラスタ形態での安定着火・燃焼のための設計指針や運用方法の確立が必要である。

1.5. 研究目的

以上までに述べた背景や先行研究の課題点を踏まえ、本研究では以下のテーマに取り組む。それぞれの研究目的を以下に示す。

①独自の低毒自己着火燃料の創出

先行研究にて開発されている低毒自己着火二液推薬の課題を踏まえ、推薬に求められる各種要求事項も考慮して、自己着火性を有する独自の低毒二液燃料の探索を行う。

②選定した新規燃料の着火及び燃焼特性の解明

選定した新規燃料についての着火及び燃焼の特性を解明し、特に安定した着火・燃焼を実現するためのスラスタ設計指針や運用指針について明らかにする。

なお、②の着火・燃焼特性評価に関する成果は、本研究で創出する新規燃料に対してだけでなく、先行研究例で示したような類似形態の低毒自己着火二液式推薬に対しても有用な知見となると期待される。

1.6. 本論文の概要

第一章では本研究の背景や先行研究の例と課題について述べた。

第二章では新規の燃料成分選定に関する研究について述べる。各種要求項目の目標値を設定した上で、データベース調査や実験によりそれらを満たす燃料成分の探索を行う。

第三章では、第二章で決定した新規組成燃料の着火・燃焼特性を明らかにする研究として、まず試験管内での燃料と酸化剤の反応試験について述べる。幅広い条件下での自己着火反応を観察し、網羅的に着火・燃焼特性をまとめるとともに、そこから自己着火反応のモデルについて考察する。

第四章では、実際のスラスト形態に近い条件下での着火・燃焼試験を実施した結果についてまとめる。実用形態での着火・燃焼特性を調査するとともに、特に安定した着火・燃焼を実現するための条件の解明を行う。

最後に第五章では本研究の結論を示す。

2. 新規自己着火燃料の創出

2.1. はじめに

前章で述べた通り，NAWCWD 等で行われた先行研究では，トリグライムやジエチレントリアミンといった燃料成分に水素化ホウ素ナトリウムを溶解させることで，高濃度過酸化水素水との自己着火性を付与することが可能であることが示された．しかし，生殖毒性を理由にトリグライムは欧州 REACH 規則の高懸念物質に指定され，ヒドラジンと同じく将来的に使用が規制される可能性がある状況となっている．また，ジエチレントリアミンについては蒸気吸入毒性が毒物相当の値であるなど，毒性の点でいまだ懸念がある状況である．また上記の燃料組成は既に特許化されており，日本の宇宙活動の自在性を奪われる可能性もある．

そこで本章では，過酸化水素を酸化剤とし燃料に水素化ホウ素ナトリウムを添加して自己着火性を付与するという方法は継承しつつ，先行研究で使用される燃料成分に代わる独自の燃料成分の選定に向けた研究を行う．

2.2. 燃料選定の方針

低毒自己着火二液推薬の燃料に求める要求として，本研究では現行の有毒推薬の特徴や先行研究の低毒推薬の研究実績及び課題を基に，表 2.2.1 に示すような各要求項目と目標を設定した．以下にその内容を説明する．

前述の通り，先行研究で選定された燃料は毒性や化学物質規制の点で懸念があるという課題点を踏まえ，まず毒性値については，急性毒性の指標である経口，経皮及び吸入の三種類の経路の 50%致死量（Lethal Dose 50% , LD50 及び Lethal Concentration 50%, LC50）を評価し，表 2.2.2 に示す厚生労働省が定める毒劇物判定基準[3]と比較して毒物及び劇物の基準の範囲外となることを目標とした．なお，化学物質分類の世界標準である GHS の急性毒性に関する分類基準においても，区分 3（toxic）の閾値として同じ値が採用されている[4]．化学物質規制についても，欧州 REACH 規則で高懸念物質に挙げられていないことや日本の毒劇物取締法で毒劇物に指定されていないことを目標とした．常温貯蔵性については，一般的な人工衛星の運用温度範囲を踏まえ-30℃から 60℃の範囲で液体であることを目標とした．コストについては，現状のヒドラジン系推薬の価格を参考にして 3 万円/kg 未満を目標とした．比推力については，現行の有毒二液推薬からの大幅な性能低下は低毒推薬への置き換えのハードルとなることや，先行研究の低毒二液推薬の実績を参考にし，MMH/NTO 比で 95 %以上を目標とした．SBH の溶解性及び着火応答性については，先行研究によれば概ね 5 wt%以上の添加で自己着火性を付与できており，着火遅れは良い例で 5 ms から 10 ms 程度の値が達成されていることから，それらと同等の性能を維持するために，5 wt%以上の SBH の溶解と 10 ms 未満の着火遅れを目標とした．

以上の要求項目について、まず試験による確認が必要ない内容について各種データベースの机上調査を行い、燃料候補の絞り込みを行うこととした。次に絞り込んだ燃料候補に対して SBH の溶解試験を行い、溶解性の高いものを絞り込み、さらにそれらに対して過酸化水素水の滴下試験を行い、自己着火性の確認や着火遅れの計測を行うこととした。

以上の調査及び実験を行い、最終的に全ての要求を満たす候補が1つもしくは複数あれば、それらを最適な低毒二液推薬用の燃料成分として選定する方針とした。

表 2.2.1：低毒自己着火燃料への要求項目と目標値

要求項目	目標値
毒性	急性毒性値が毒劇物基準外
化学物質規制	高懸念物質対象外，毒劇物対象外
常温貯蔵性	融点 < -30 °C ， 沸点 > 60 °C
コスト	3 万円/kg 未満
比推力	MMH/NTO 比 95 %以上
添加剤 (SBH) の溶解性	5 wt%以上の溶解
着火応答性	着火遅れ:10 ms 未満

表 2.2.2：毒劇物判定基準
(参考文献[3]より抜粋)

項目	毒物基準	劇物基準
急性経口毒性 [mg/kg]	$LD_{50} \leq 50$	$50 < LD_{50} \leq 300$
急性経皮毒性 [mg/kg]	$LD_{50} \leq 200$	$200 < LD_{50} \leq 1000$
急性吸入毒性 (ガス) [ppm(4hr)]	$LC_{50} \leq 500$	$500 < LC_{50} \leq 2500$
急性吸入毒性 (蒸気) [mg/L(4hr)]	$LC_{50} \leq 2$	$2 < LC_{50} \leq 10$
急性吸入毒性 (ミスト) [mg/L(4hr)]	$LC_{50} \leq 0.5$	$0.5 < LC_{50} \leq 1$

2.3. 調査及び実験の方法

2.3.1. 机上検討による絞り込み

各要求項目のうち、特に大きな制約となるのは添加剤である SBH の溶解性である。筆者が事前に行った予備試験の結果によれば、ケロシン等の極性の低い炭化水素系燃料は SBH がほとんど溶解せず、またエタノール等のアルコール系燃料は SBH と反応して発泡する

ため燃料としては使用できないなど、複数の制約が存在することが分かった。そこで本研究では溶解性試験を実施するに先立ち、SBHのような無機塩の溶解性が高いと推測される燃料成分を、以下の考え方で絞り込んだ。

① 一般に無機塩をよく溶解する溶媒である極性非プロトン性溶媒の用途として販売されている溶媒は候補に加える

② ①以外にも、分子内に電気陰性度の高い酸素原子や窒素原子を複数含む有機溶媒（アミン、エーテル）はNa⁺イオンに対して配位構造を取りやすく、SBHの溶解性が高いと推測されるため、候補に加える

③ SBHによって還元される物質（アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル）は除外する

④ 低極性分子や疎水性の高い分子構造（炭素数が3以上のアルキル基）を含むものは、無機塩の溶解性が低いと推測されるため除外する

上記の考え方で選定した候補について、さらに他の要求項目についての調査を行い、更なる絞り込みを行った。毒性値や貯蔵性（融点・沸点）については、各化学物質の安全データシート（Safety Data Sheet, SDS）[5]や、アメリカ国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology, NIST）等のデータベース[38][39][40]での調査を行った。化学物質規制については、欧州化学物質庁のウェブサイトで開催されている高懸念物質リスト[6]の調査と、国立医薬品食品衛生研究所のウェブサイトにもとめられている毒物及び劇物の一覧[41]の調査を行った。コストについては、東京化成工業株式会社のウェブサイト[42]で公開されている試薬の価格を調査し、その価格から1 kgあたりの単価を算出した。比推力については、各燃料の生成エンタルピーをNIST等のデータベース[38][43]で調査し、その値を基にNASA-CEA[44]によって理論比推力を計算した。

2.3.2. 添加剤溶解性試験

粉末のSBHを0.050 g, 0.075 g, 0.100 gそれぞれ試験管に用意し、そこに前項の調査で絞り込んだ各燃料候補の液体を追加して、合計1.000 gとなるように調合することで、SBHの添加濃度が5.0 wt%, 7.5 wt%, 10 wt%の3条件の試験サンプルを各燃料候補について準備した。なお、試薬は全て東京化成工業株式会社の製品を購入して使用した。調合したものを入れた試験管は、栓をした状態で超音波洗浄機（US-30KS, 発生周波数:38 kHz）の水槽内で1時間の振動を与え、その後に室温で24時間静置した。なお、試験期間中の室温は24±2 °Cの範囲であった。

超音波の振動を与えた後の時点で沈殿がみられるものや、その時点では沈殿がみられない場合でも24時間静置後に結晶の析出がみられるものは溶解性が無いと判断した。

2.3.3. 推薬滴下試験

前項で5.0 wt%以上のSBHの溶解性があると判断された候補について、酸化剤である過

酸化水素水の滴下試験を行うことで自己着火性の確認や着火遅れの計測を行った。実験装置概要図及び外観を図 2.3.1 及び図 2.3.2 に示す。マイクロピペットによって過酸化水素水を所定の容量だけ吸い取り、真下に設置した燃料の入った試験管に向けて手動で滴下し、それによって起こる反応を高速度カメラによって撮影した。なお、試験は全て室温・大気圧の空気中で行った。

燃料については、前項で調合した 5.0 wt%、7.5 wt%及び 10 wt%の SBH を溶解させた各燃料を引き続き使用した。酸化剤については、現状国内では 60 wt%より高い濃度の過酸化水素水は販売されていないため、多摩化学工業の超高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-100（濃度 30 wt%）をロータリーエバポレータで減圧蒸留して濃縮することで準備した。一般に自己分解率の低い過酸化水素水とするためには、金属不純物の含有量を低く抑えることが必要であるが、今回使用したこの試薬は金属不純物レベルの濃度を 100 ppt (= 0.0001 ppm) 以下に抑えた、一般工業用と比べてより高純度な過酸化水素水である。濃縮後の過酸化水素水をアタゴ社製の過酸化水素濃度計 (PAL-39S) で濃度計測したところ、濃度は 87.5 wt%であった。なお、PAL39S の計測範囲は 0~50 wt%であるので、濃縮した過酸化水素水を精製水で約 2 倍に薄めた状態で計測を行い、そこから元の濃度を算出した。

1 回の滴下に使用した酸化剤および燃料の量はどちらも 30 μL で統一した。マイクロピペットの先端チップは、そのままの状態では 30 μL 分の液が数滴に分かれて滴下されるため、30 μL を 1 滴で全て滴下できるよう、チップの先端を切断して適切な穴径となるよう調整した。なお、滴下の際は初速を与えないよう注意しながらゆっくりとピペットを押すことで液滴が自重でチップ先端から落下するようにし、またチップの先端から試験管に入った燃料までの高さは 20 cm と固定することで、酸化剤が燃料に向かって落下衝突する際の速度を一定となるようにした。ピペットと試験管の間に設置した保護プレートは、意図しないタイミングでの滴下を防ぐことに加えて、発生した火炎が上方に噴き上がることを抑制する目的で設置した。使用した高速度カメラは Phantom Miro M310 で、撮影速度は 10000 コマ/秒とし、0.1 ms 刻みで現象を捉えられるようにした。

着火遅れについては各種の定義が存在する[45]が、ここでは、燃料と酸化剤の液が接触を開始してからオレンジ色の輝炎が見え始めるまでの時間と定義し、高速度カメラの映像により 0.1 ms 単位で着火遅れを計測した。

試験回数は各条件につき 3 回とした。なお、滴下される試験管内の推薬の蒸気濃度は時間経過とともに徐々に上昇していくと考えられる。そこで 3 回の試験間のばらつきを抑えるため、予め 3 回分の試験管にまとめて推薬を投入しておくようなことはせず、毎回の滴下の直前に投入するようにした。

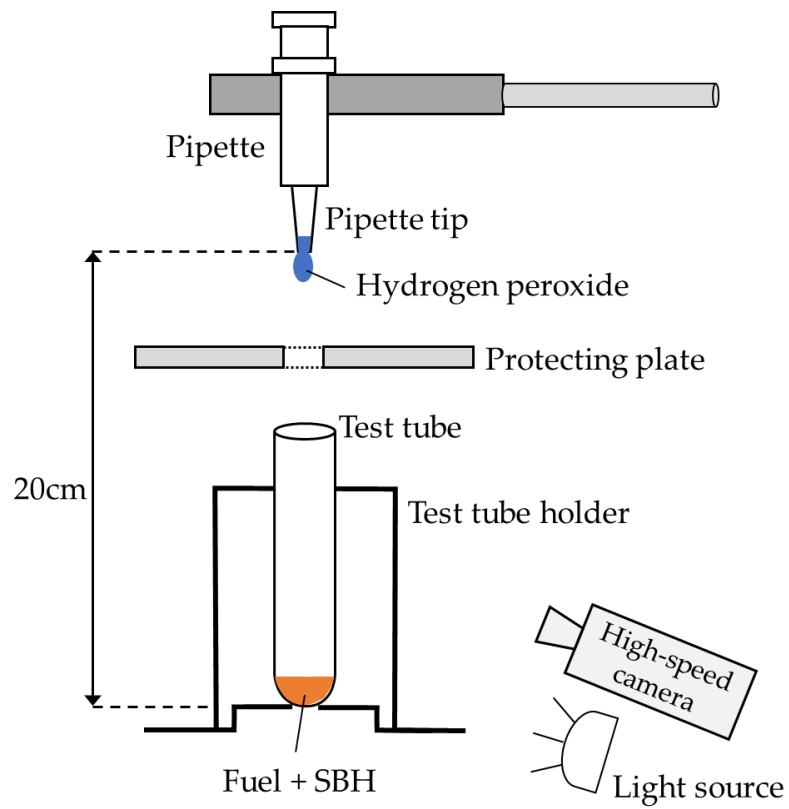


圖 2.3.1 : 滴下試驗裝置概要圖

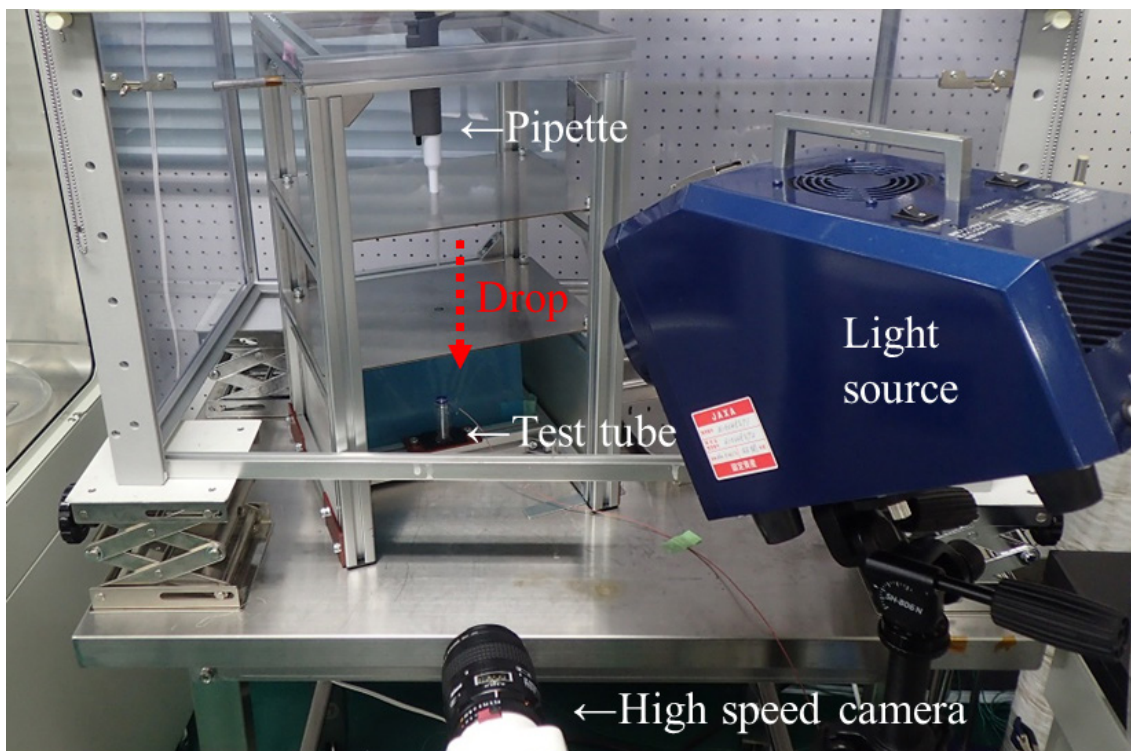


圖 2.3.2 : 滴下試驗裝置外觀

2.4. 調査及び実験の結果

2.4.1. 机上調査による絞り込み結果

3.1 項のデータベース調査によって絞り込まれた燃料候補の一覧を表 2.4.1 に示す。またそれぞれの分子構造を図 2.4.1 に示す。なお No.1, 3, 7, 13, 14, 15 については、急性毒性や沸点／融点などの目標を一部満たしていないが、毒劇物及び高懸念物質には指定されていないこと、高い理論比推力を有すること、無機塩に対する溶解性が高い汎用溶媒であることなどの点から、この時点では候補から除外しないこととし、以降で実施した添加剤溶解試験や推薬滴下試験の結果を含めた上で最終的な燃料選定を行うこととした。

表 2.4.1 : 絞り込まれた燃料候補一覧 (※1)

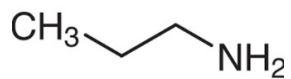
No.	名称	分子式	CAS No.	融点/沸点 [°C]	LD50 (oral-rat) [mg/kg]	LD50 (skin-rabbit) [mg/kg]	LC50 (inhalation)	比推力 [m/s] (※2)
				目標値 <-30 / 60<	300 以上	1000 以上	10mg/L/4hr 以上	3109 以上
1	プロピルアミン	C ₃ H ₉ N	107-10-8	-83 / 48	370	400	2310 ppm/4hr	3210
2	1,2-ジアミノシクロヘキサン	C ₆ H ₁₄ N ₂	694-83-7	No data	4556	No data	LCLo: 3.2 mg/L/4hr	3180
3	1,2-ジアミノプロパン	C ₃ H ₁₀ N ₂	78-90-0	-37 / 120	2230	435	蒸気圧(42.3 mg/L/8hr) で死亡例なし	3192
4	3-メチルアミノプロピルアミン	C ₄ H ₁₂ N ₂	6291-84-5	-72 / 143	982	2294	11.1 mg/L/4hr	3206
5	ビス(2-メトキシエチル)アミン	C ₆ H ₁₅ NO ₂	111-95-5	- / 172	GHS 区分 4 相当	GHS 区分 4 相当	-	3167
6	3-メトキシプロピルアミン	C ₄ H ₁₁ NO	5332-73-0	-75.7 / 118	598.4 ~ 998.9	2000	-	3175
7	1,4-ブタンジオールビス (3-アミノプロピル)エーテル	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	7300-34-7	- / 136	3450	>200	1.5 mg/L/4hr	3170
8	エチレングリコールビス (3-アミノプロピル)エーテル	C ₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	2997-01-5	No data	2830	1250	-	3167
9	エチルジグリム	C ₈ H ₁₈ O ₃	112-36-7	-44.3 / 188.9	4970	6070	-	3153
10	プログリム	C ₈ H ₁₈ O ₃	111109-77-4	-75 / 175	3300	>2000	-	3154
11	ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₃	4246-51-9	-32 / 151	4333	2525	-	3159

表 2.4.1 : 絞り込まれた燃料候補一覧 (続き) (※1)

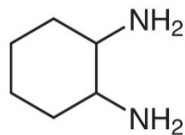
No.	名称	分子式	CAS No.	融点/沸点 [°C]	LD50 (oral-rat) [mg/kg]	LD50 (skin-rabbit) [mg/kg]	LC50 (inhalation)	比推力 [m/s] (※2)
				目標値 <-30 / 60<	300 以上	1000 以上	10 mg/L/4hr 以上	3109 以上
12	ジエチレングリコール エチルメチルエーテル	C ₇ H ₁₆ O ₃	1002-67-1	- / 179	5980	6504	-	3149
13	N,N'-ジメチルエチレン尿素	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	80-73-9	7.5 / 222	1261	986	-	-
14	N,N'-ジメチルプロピレン尿素	C ₆ H ₁₂ N ₂ O	7226-23-5	-23 / 240	1300 (腹腔)	-	-	-
15	15-5 クラウンエーテル	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	33100-27-5	-22 / 351	1410	2520	-	3128
Ref.1	トリグリム	C ₈ H ₁₈ O ₄	112-49-2	-43.8 / 216.3	5390	6900	-	3132
Ref.2	ヒドラジン	N ₂ H ₄	302-01-2	2 / 114	60	91	570 ppm/4hr (0.76 mg/L/4hr)	3304
Ref.3	モノメチルヒドラジン	CH ₆ N ₂	60-34-4	-52.4 / 87.5	32	93	0.14 mg/L/4hr	3272

※1 : 表中のデータは各物質の SDS や参考文献[38]~[43]から抜粋, データの無いものは“-”で表す

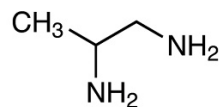
※2 : NASA-CEA[44]による理論計算値 (酸化剤は 98wt%過酸化水素水, 推薬温度 300K, ノズル開口比 100, 凍結流@スロート, 初期圧力 1.0MPa, 各混合比の中で最高となる点での値を記載, 添加剤は含まず)



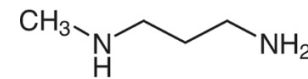
No.1



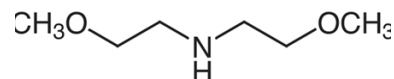
No.2



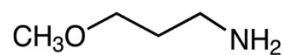
No.3



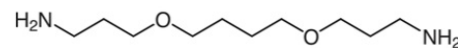
No.4



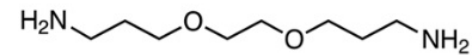
No.5



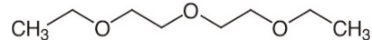
No.6



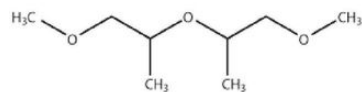
No.7



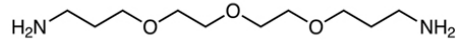
No.8



No.9



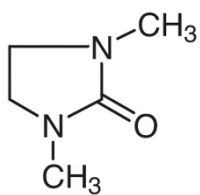
No.10



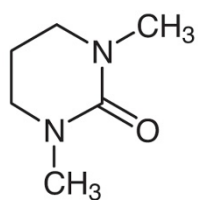
No.11



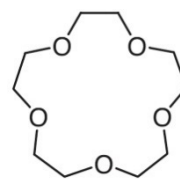
No.12



No.13



No.14



No.15

図 2.4.1 : 絞り込まれた燃料候補の分子構造図

2.4.2. 溶解性試験結果

前項で選定された燃料候補について SBH の溶解試験を実施した。その結果を表 2.4.2 に示す。表中の各燃料の番号は、表 2.4.1 のものと一致させてある。なお、表中で (*) で示した一部の候補については、超音波による振動の直後は沈殿は見られなかったものの、液体が白濁していることが観察された。24 時間静置後はその白濁は無くなり、一方で試験管の底面に白色の沈殿が見られた。その沈殿の量は表 2.4.2 中で“x”と判定されている試料の沈殿と比べると大幅に少ないものであった。この白濁の事象について考察すると、もし 5.0 wt%分の溶解の時点で既に溶解性が不足して添加剤が沈殿しているのだとすると、7.5wt% や 10 wt%の溶解の時点では SBH の増量分が全て沈殿となるはずであるが、実際にはそれに相当する量の沈殿の増加は見られなかったことや、次項で述べる着火遅れの計測結果において SBH の添加濃度の影響が実際に現れていることから、この白濁及び沈殿は溶解性の不足によるものではないと考えられる。そのため、これらの燃料候補については溶解性ありと判断し、表 2.4.2 中では“○”と表記している。なお白濁の原因については、沈殿物の成分分析等を行っていないため確定ではないものの、SBH が水と反応して生成される白色沈殿物と類似していることから、溶解燃料側に不純物として当初から含まれていた水分が SBH と反応してできたものと推測される。

溶解性の高かった候補とそうでなかった候補を比べると、分子内にメチル基を含む燃料 No.3 や No.4 は 10 wt%分の SBH が溶解したが、一方でエチル基やプロピル基を含む燃料 No.1, 9, 12 は 5 wt%分の SBH すら溶解しなかったことから、SBH を 5 wt%もしくはそれ以上溶解させるためには、炭素数が 2 以上のアルキル基が分子内には含まれていないことが望ましいと考えられる。燃料 No.1, 9, 12 を除けば、12 候補中 10 候補の高い割合で 7.5 wt% 以上の SBH の溶解が確認されたため、3.1 項で述べた分子構造の観点からの絞り込みの考え方は、アルキル基の炭素数の点を修正すれば概ね有効であると考えられる。この指標は、今後更なる燃料探索を行う際に活用することができる。

表 2.4.2 : SBH 溶解性試験結果一覧

No.	燃料名	5 wt%	7.5 wt%	10 wt%
1	プロピルアミン	×	×	×
2	1,2-ジアミノシクロヘキサン	○	○	○
3	1,2-ジアミノプロパン	○(*)	○(*)	○(*)
4	3-メチルアミノプロピルアミン	○(*)	○(*)	○(*)
5	ビス(2-メトキシエチル)アミン	○(*)	○(*)	○(*)
6	3-メトキシプロピルアミン	○(*)	○(*)	○(*)
7	1,4-ブタンジオールビス (3-アミノプロピル)エーテル	○	○	×
8	エチレングリコールビス (3-アミノプロピル)エーテル	○	○	○
9	エチルジグリム	×	×	×
10	プログリム	×	×	×
11	ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル	○	○	○
12	ジエチレングリコールエチル メチルエーテル	×	×	×
13	N,N'-ジメチルエチレン尿素	○(*)	○(*)	○(*)
14	N,N'-ジメチルプロピレン尿素	○(*)	○(*)	○(*)
15	15-5 クラウンエーテル	×	×	×

(*) : 溶解後に白濁が観察された

2.4.3. 滴下試験結果

前項で 5 wt%以上の添加剤の溶解性ありと判断された燃料候補について、過酸化水素水の滴下試験を行い自己着火性の検証及び着火遅れの計測を行った。その結果を以下に述べる。なお、添加剤の溶解性確認試験で白濁が観察された燃料候補については、推薬滴下試験に使用する際には、24 時間静置した後の沈殿を含まない上澄みのみを使用して試験を行った。

図 2.4.2 に高速度カメラで撮影した過酸化水素水滴下時の様子の例を示す。SBH の添加濃度が 7.5 wt%以上の条件では、推薬滴下試験を実施した全ての燃料候補について図 2.4.2 のようなオレンジ色の火炎が観察され、過酸化水素水との自己着火性が確認された。また、5 wt%の SBH 添加で不着火であったものは、全てのケースで発泡はみられるものの、オレンジ色の火炎は観察されなかった。

表 2.4.3 に各燃料についての着火遅れの計測結果を示す。燃料の各番号は、表 2.4.1 や表 2.4.2 で各燃料候補に割り当てられた番号に対応している。また図 2.4.3 に、各燃料について着火遅れの計測結果の平均値をプロットしたグラフを示す。なお、不着火であったケースについては着火遅れが無限大とみなせるため、便宜上グラフの上部欄外にプロットしてある。また、燃料 No.7 については 10 wt%分の SBH が不溶であったため、その条件はグラフにはデータをプロットしていない。

各燃料の着火遅れを比較すると、表 2.2.1 で示した目標である 10 ms 未満の着火遅れを示したのは燃料 No.3 及び No.4 であり、No.4 では 7.5 wt%の SBH 添加で平均 11.8ms、10 wt%の SBH 添加では平均 8.6 ms の着火遅れが計測された。表 2.4.3 に示す 3 回分の実験結果のばらつきを考慮しても、No.3 及び No.4 の着火遅れは他の候補と比べ有意に小さいことが分かる。この結果と先行研究の低毒二液推薬の着火遅れとの比較を行うと、今回と同様な条件で実験を行っている Mahakali ら 11)の報告によれば、トリグリム燃料に 8 wt%の SBH を添加した燃料に対し、88.5 wt%濃度の過酸化水素水を滴下した結果、平均で 10.6 ms の着火遅れが報告されている。そのため、滴下高さや過酸化水素濃度などの実験条件が完全には同一ではないため必ずしも単純な比較はできないものの、先行研究例と同水準の着火遅れが達成されたと言える。また、ヒドラジンもしくは MMH と NTO の組み合わせの自己着火と比較すると、それらの着火遅れはおおよそ 3 ms と報告されており[46]、それと比べると 3 倍程度大きい状況である。着火遅れが大きいと、燃焼室圧力が上昇しないために着火に至るまでに多量の推進薬が燃焼室内に投入され、それが着火によって一気に反応することにより、過大な圧力スパイクが発生するハードスタート[47]を招くことが懸念される。そのためスラストの実用化に向けては、インジェクタ形状や噴射シーケンスの最適化などにより、着火遅れを低減させる手法を研究していく必要があると考えられる。

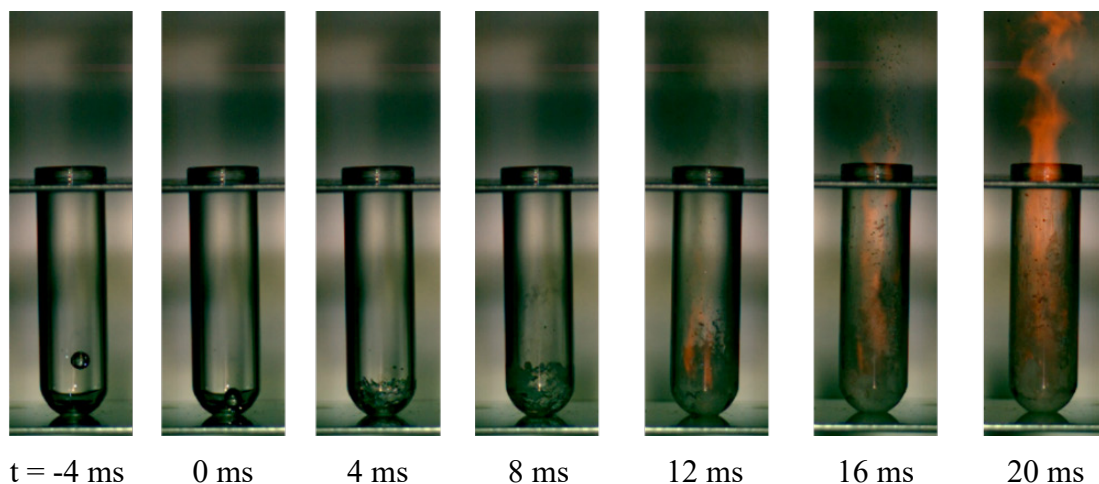


図 2.4.2 : 高速度カメラで撮影した自己着火の様子
(燃料 No.3, SBH 添加濃度 10 wt%)

表 2.4.3 : 滴下試験による着火遅れ計測結果一覧 (単位 : ms)

No.	5 wt%添加	7.5 wt%添加	10 wt%添加
2	全て不着火	14.8/ 15.6/ 15.6	15.8/ 17.5/ 20.7
3	全て不着火	10.8/ 9.0/ 11.8	8.6/ 6.2/ 10.0
4	32.4/ 41.8/ 30.6	9.3/ 13.6/ 12.4	8.1/ 9.1/ 8.7
5	48.6/ 46.7/ 47.5	15.9/ 16.4/ 19.5	15.0/ 16.4/ 15.5
6	全て不着火	20.5/ 20.1/ 18.0	12.6/ 14.1/ 11.9
7	28.8/ 26.8/ 19.6	22.4/ 22.2/ 19.7	(添加剤不溶)
8	23.9/ 23.9/ 25.7	13.8/ 21.4/ 20.3	18.0/ 20.3/ 18.6
11	全て不着火	24.4/ 23.4/ 27.0	29.8/ 23.7/ 24.3
13	24.8/ 26.7/ 21.1	15.5/ 14.3/ 13.6	18.1/ 16.5/ 15.1
14	23.6/ 24.5/ 25.4	14.8/ 15.9/ 14.1	21.9/ 19.4/ 16.3

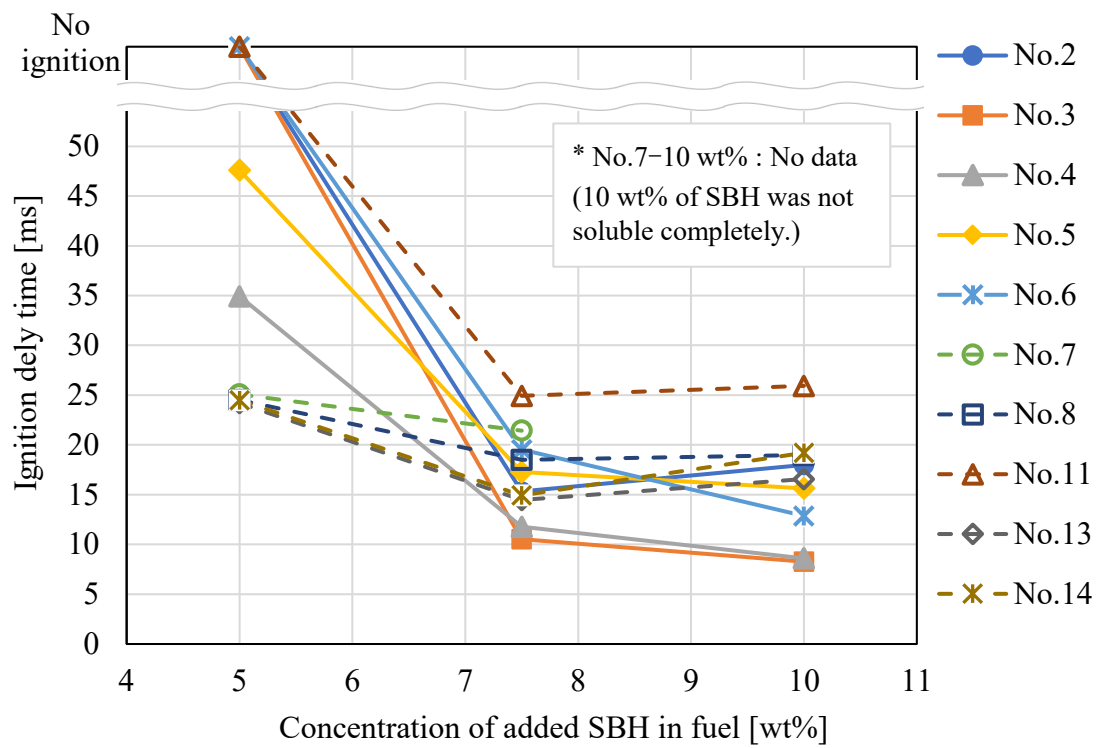


図 2.4.3 : 着火遅れ比較

2.4.4. 燃料成分の選定

前項の通り，着火遅れの目標値 10 ms 未満を達成したのは，燃料 No.3 の 1,2-ジアミノプロパンと No.4 の 3-メチルアミノプロピルアミン (3-methylaminopropylamine, MAPA) の 2 候補であった。しかし，1,2-ジアミノプロパンは実際には劇物指定はされていないものの，急性毒性値（経皮）が基準上は劇物相当の値が報告されていることを踏まえると，2.2 項で示した要求項目の目標値を全て満たす候補は No.4 の MAPA のみとなる。また，1,2-ジアミノプロパンと比べて MAPA の方が理論比推力が高いことや，MAPA の方が融点が低く凝固しにくいことなどからも，MAPA の方が優れていると言える。以上の理由から，本研究では MAPA を低毒自己着火推薬用の最適な燃料成分として選定する。以下の表 2.4.4 に，設定した目標値と実際の MAPA の値をまとめる。

表 2.4.4：選定した燃料成分の目標値への対応表

要求項目	目標値	MAPA の値	合否
毒性	急性毒性値が毒劇物基準外	全て毒劇物基準外	合
	LD50 経口>300 mg/kg	LD50 経口= 982 mg/kg	
	LD50 経皮>1000 mg/kg	LD50 経皮= 2294 mg/kg	
	LC50 吸入（蒸気） >10 mg/L/4hr	LC50 吸入（蒸気） = 11.1 mg/L/4hr	
化学物質規制	高懸念物質対象外 毒劇物対象外	高懸念物質非該当 毒劇物非該当	合
常温貯蔵性	融点<-30 °C，沸点>60 °C	融点：-72 °C 沸点：143 °C	合
コスト	3 万円/kg 未満	2.2 万円/kg （試薬価格）	合
比推力	MMH/NTO 比 95 %以上	3198 m/s (MMH/NTO 比 98.3 %)	合
添加剤（SBH） の溶解性	5 wt%以上の溶解	溶解度 10 wt%以上	合
着火応答性	着火遅れ:10ms 未満	着火遅れ 8.6ms with 87.5%H ₂ O ₂	合

2.5. 選定した燃料成分の評価

2.5.1. 既存有毒推薬との比較

選定された MAPA と現行の有毒燃料との比較を表 2.5.1 にまとめる。ここでは有毒推薬の一例として MMH を参照している。本表にまとめた通り、MMH と比べると MAPA の各種 50 %致死量は 1 桁から 2 桁大きく低毒性側の値であり、また発がん性有無のスクリーニングとなる Ames 試験が陰性である点でも低毒性であると言える。理論比推力については、SBH を 10 wt%添加のケースで計算すると MMH/NTO に対しては 98.3 %と同等に近い値を維持している。

また、各比推力に対する理論比推力と断熱火炎温度の比較を図 2.5.1 に示す。今回選定した燃料と 98 wt%過酸化水素の組み合わせは、MMH/NTO の組み合わせと比較すると、比推力が最大となる混合比が高く 4~5 付近となることが特徴である。これは、酸素 1 g を発生させるために 2.125 g の過酸化水素を自己分解させる必要があり、適正な酸素量を確保するのに相対的に多くの過酸化水素を必要からである。理論比推力(最大値)については、MAPA に SBH を 10 wt%添加したケースで計算すると MMH/NTO と比較して 98.3 %に相当し、やや劣るものの同等に近いレベルを達成している。一方、断熱火炎温度については、MAPA の方が約 300 K 低いいため、燃焼室内面を冷却するフィルム冷却に使用する推薬量の低減が見込め、比推力の差を埋めることが可能となる。

なお上述の通り、過酸化水素を酸化剤とする二液式推薬では、理論比推力が最大となる混合比は NTO を酸化剤とする組み合わせと比べ高くなる傾向にあり、すなわち過酸化水素の占める割合が多くなるが、高濃度な過酸化水素は密度が 1.4 付近と高いことから、推薬の体積を低減する効果がより大きく得られることとなる。その効果を含めた性能を評価するため、ここでは密度比推力による比較を行う。密度比推力は、推薬の単位体積流量当たりの得られる推力であり、以下の(2-1)式の通り比推力に推薬の平均密度を掛け合わせて得られる値である。

$$\text{Density } I_{sp} \equiv \rho_{ave} \cdot I_{sp} = \frac{(1 + MR) \cdot \rho_o \cdot \rho_f}{\rho_o + MR \cdot \rho_f} \cdot I_{sp} \quad (2-1)$$

ここで $\text{Density } I_{sp}$ は密度比推力[N・s/L]、 ρ_{ave} は二液式推薬の平均密度[kg/L]、 ρ_o は酸化剤密度[kg/L]、 ρ_f は燃料密度[kg/L]、 MR は混合比[-]である。実際に計算した結果を図 2.5.2 示す。本図の通り今回選定した燃料は、98wt%過酸化水素を酸化剤とした場合、現行のヒドラジン/NTO や MMH/NTO といった組み合わせの有毒推薬と比較して密度比推力が約 5%~10%高く、90wt%過酸化水素を使用した場合でも同等以上の密度比推力が得られる。すなわち、限られた宇宙機内のスペース内により効率的に推薬を搭載し多くの力積を生み出すことが可能となる。

表 2.5.1 : 燃料の特性比較

項目	3-メチルアミノプロピルアミン (MAPA) [48]	モノメチルヒドラジン (MMH) [49]
化学式	C ₄ H ₁₂ N ₂	CH ₆ N ₂
融点/沸点	-72 °C / 143 °C	-52.4 °C / 87.5 °C
LD50 (経口)	982 mg/kg	32 mg/kg
LD50 (経皮)	2293.6 mg/kg	93 mg/kg
LC50 (吸入)	11.1 mg/L/4hr	0.14 mg/L/4hr
発がん性	Ames 試験 : 陰性	発がん性の疑い
理論比推力[*1]	326.1 s (with 98 % H ₂ O ₂)	331.6 s (with NTO)

*1 : NASA-CEA[44]で計算, MAPA は 10 wt%の SBH 添加を仮定, ノズル開口比 100・凍結流@スロート・初期圧力 10 atm・推薬温度 300K の条件で計算, MMH 及び NTO の熱力学データはプログラム内のものを使用, MAPA 及び SBH の熱力学データ NIST[38]から引用

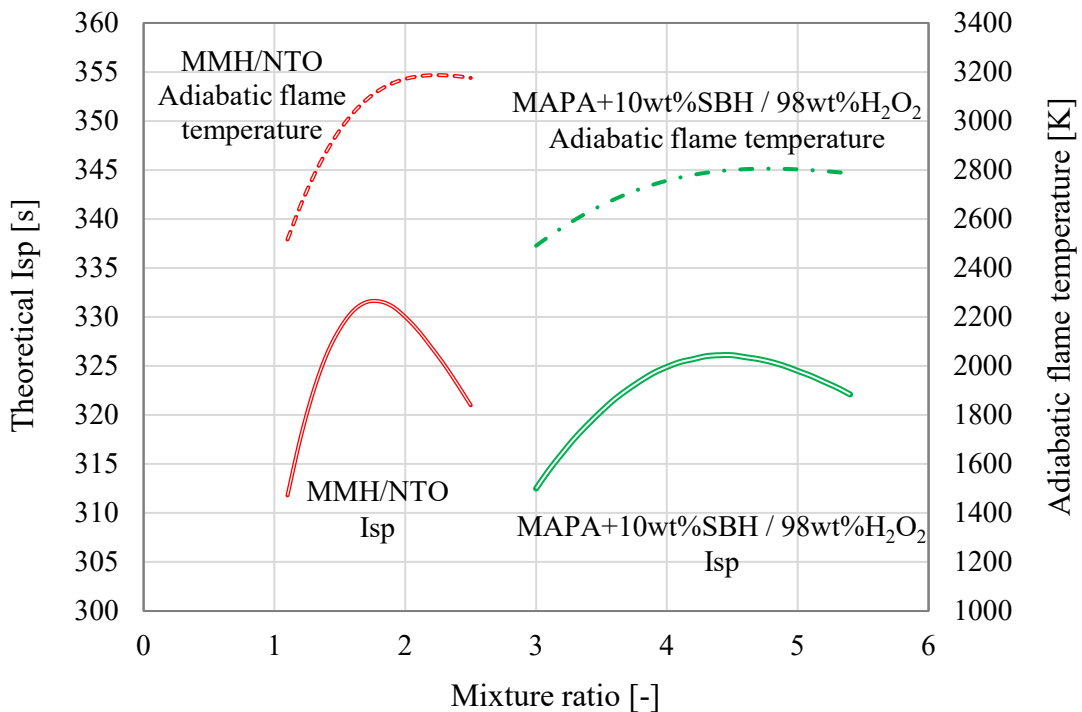


図 2.5.1 : 理論 Isp と断熱火炎温度の比較
(NASA-CEA プログラム[44]にて計算, 計算条件は表 2.5.1 と同様)

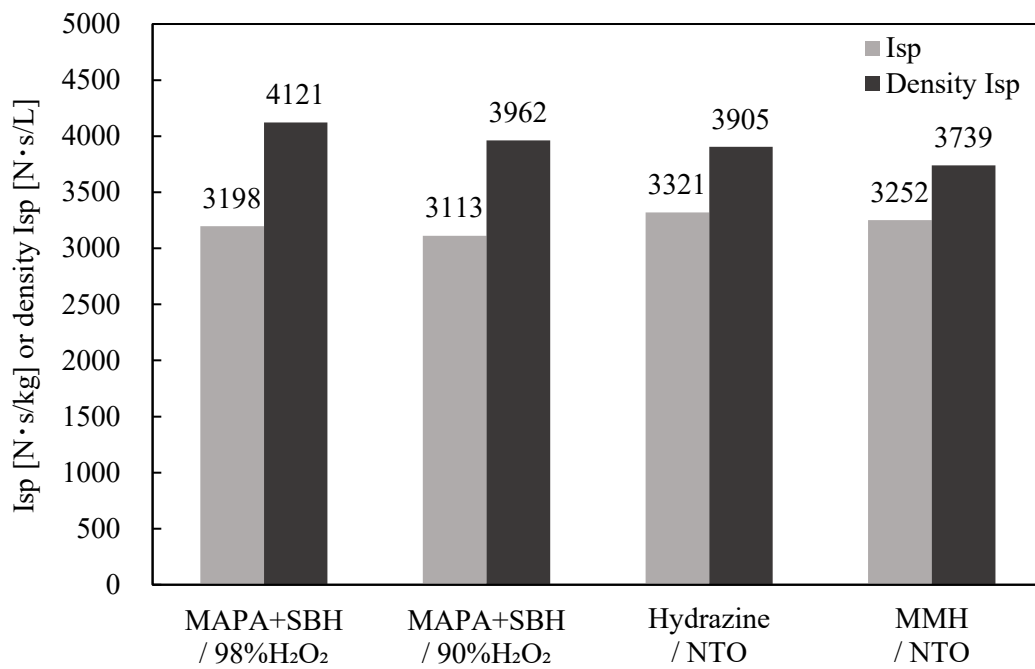


図 2.5.2 : 密度比推力の比較

((NASA-CEA プログラム[44]にて計算, 計算条件は表 2.5.1 と同様, Isp が最大となる混合比での値を採用)

2.5.2. 蒸気許容濃度とハザードインデックス

次に、有毒推薬の取り扱い時に最も制約となる推薬蒸気の許容濃度について、MAPA と各推薬の比較を行う。まずヒドラジンの蒸気の許容濃度については、日本産業衛生学会の勧告では 0.1 ppm が設定されているが、アメリカ産業衛生専門家会議（American Conference of Governmental Industrial Hygienist ; ACGIH）では 0.01ppm が設定されている[50]。国内の種子島宇宙センター等の射場でも 0.01ppm を許容値として採用しているため、ここではより厳しい 0.01ppm を比較対象とする。一方 MAPA の蒸気許容濃度については現時点では国内外とも設定されていないが、表 2.5.2 に示すように類似のアミン系液体から推測すると 10 ppm が妥当であると推定される。そのため許容濃度基準では MAPA の方が 1,000 倍安全側にあると言える。

更に各燃料の飽和蒸気濃度まで考慮して評価をするために、Hazard Index による比較を行う。Hazard Index は、一般的に各物質の飽和蒸気濃度を許容濃度で割った値として定義される指標であり、ヒドラジン等の有毒な推薬の安全性評価の指標の一つとして使用される[51]。この指標で比較した結果を表 2.5.3 に示す。この表の通り、MAPA はその低蒸気圧の効果が加わり、ヒドラジンと比較しておよそ 4,200 倍、MMH と比較しておよそ 9,600 倍安全側にあることが分かる。またガソリンと比較した場合でも、MAPA はハザードレベルが 1 桁小さいことが分かる。これにより、スケープスーツ着用ではなく汎用的な局所排気装置等で対応が可能になると期待できる。

表 2.5.2 : アミン系物質の蒸気許容濃度

物質名	管理濃度(*1)	蒸気吸入毒性 (LC50_rat)
エチルアミン	10 ppm	12.6 mg/L/4hr
エチレンジアミン	10 ppm	7.1~14.1 mg/L/4hr
ジエチルアミン	10 ppm	12.2 mg/L/4hr
ブチルアミン	5 ppm	4.2 mg/L/4hr
メチルアミン	5 ppm	5.7 mg/L/4hr
3-メチルアミノプロピルアミン (MAPA)	10 ppm (*2)	11.1 mg/L/4hr

(*1)日本産業衛生学会の勧告値[52]による

(*2)上記類似物質との比較より推定

表 2.5.3 : 蒸気の許容濃度値と Hazard Index

	MAPA	ヒドラジン	MMH	ガソリン
許容濃度(*1) [ppm]	10	0.01	0.01	100
飽和蒸気圧(*2) @20 °C [kPa]	0.5	2.1	4.8	33
飽和蒸気ガス濃度換算 [ppm]	4,930	20,714	47,345	325,500
Hazard Index [ppm/ppm]	493	2,071,400	4,734,500	3,255

(*1) MAPA は表 2.5.2 より, ヒドラジンは文献[50]より, ガソリンは文献[52]より, MMH は設定が無いためヒドラジンと同値と仮定

(*2)MAPA は文献[48]より, ヒドラジン及びMMH は職場の安全サイトモデル SDS 情報 [49] [50]より, ガソリンは文献[53]による

3. 創出した燃料の着火・燃焼特性の調査

3.1. はじめに

第2章では、低毒自己着火二液式推薬の新しい燃料主成分の選定を目的とした研究を行い、3-メチルアミノプロピルアミンを燃料主成分として選定した。この燃料にSBHを添加し過酸化水素水と反応させることで、先行研究と同等レベルの着火遅れで自己着火することを実験的に確認している。

しかし第2章の実験で検証した着火遅れは、添加剤濃度、過酸化水素濃度、混合比、推薬温度などの各種パラメータがある特定の値に固定された条件でのデータであり、それらの各種パラメータを変化させた場合の着火遅れへの影響については未検証である。低毒自己着火二液推薬の先行研究例においても、各パラメータが着火に与える影響を網羅的に検証した例は無く、ある特定の条件下にて1つのパラメータのみを変化させた実験の報告例があるのみである[22][23][24][32]。一方で、幅広い条件下での着火遅れデータの取得やそれに基づく着火特性の明確化は、インジェクタ設計、噴射シーケンス、インジェクタ加温要求など、スラストの設計や運用条件を定める上でも必要である。

そこで本章は、第2章で選定した低毒二液推薬の組み合わせについて、添加剤濃度、過酸化水素濃度、混合比、推薬温度の各パラメータを変化させた場合の着火遅れやその後の燃焼の状態を実験的に観察し、各パラメータが着火遅れや燃焼状態に与える影響を網羅的に整理するとともに、その結果から本推薬の着火・燃焼特性を明確にすることを目的とする。

まず3.2項では、添加剤濃度、過酸化水素濃度、混合比を網羅的に変化させた条件での着火遅れやその後の火炎成長を滴下試験により計測する。次に3.3項では、燃料及び酸化剤の推薬の温度をそれぞれパラメータとして変化させた状態で滴下試験を行い、着火遅れに与える影響を調査する。3.4項では3.2項の試験では捉えられていないより大きな混合比条件下での自己着火及び燃焼の様子を滴下試験により観察する。最後に3.5項では、以上の試験結果を総合的に考察した上で、それらを説明できるような低毒二液推薬の自己着火反応モデルの検討を行う。

なお、本論文の最終的な目標はスラスト形態での着火・燃焼特性を解明することであるが、本章では2.3.3項でも行った推薬滴下試験による試験管内での二液の反応の観察によって着火・燃焼特性の調査を行う。これは、推薬滴下試験の方が幅広い条件下での実験を低コストで容易に多数回行うことができるためである。ここで本推薬の着火・燃焼特性の概要を調査し、特に支配的なパラメータなどを把握した上で、次の第4章にてスラスト形態での検証を行う。

3.2. 混合比及び推薬濃度濃度の影響評価試験

3.2.1. 試験方法

3.2.1.1. 使用推薬

燃料については、主燃料成分である 3-メチルアミノプロピルアミンに添加剤として SBH を溶解させたものを使用した。両成分とも東京化成より購入した試薬を使用し、それらを後述する各試験条件の濃度に対して ± 0.1 wt%以内に収まるよう重量を計測し混合させた。

酸化剤については、JAKUSZ Space Tech 社より購入した High Purity グレードの過酸化水素水を使用した。これは推薬用過酸化水素のスペックである MIL-16005F [54]で要求される不純物レベルを満足する製品である。これに精製水を加えることで、各試験条件で設定される濃度に対して ± 0.1 wt%以内に収まるよう調整した。濃度は密度計（京都電子工業製:DA-130N）を用いて温度と密度を計測し、それらの値から濃度を算出した[55]。

3.2.1.2. 滴下試験装置

第 2 章で行った滴下試験と同様の手法で試験を行った。ただし、後述する試験条件の通り本試験では酸化剤の量を変化させることで混合比を変化させることとしているため、液量の調整を行いやすい滴下される側の試験管に過酸化水素を所定量入れておき、上から燃料を一定量滴下する形態とした。

3.2.1.3. 試験手順と試験条件

添加剤である SBH の添加濃度、酸化剤である過酸化水素の濃度、及び混合比の影響を評価するための試験では、表 3.2.1 に示す通り燃料添加剤濃度は 8 wt%~12 wt%、過酸化水素濃度は 86 wt%~98 wt%、混合比は 1~4 の範囲で網羅的に各パラメータを変化させた条件で着火遅れの計測を行った。

燃料添加濃度と過酸化水素濃度については、前述の通り ± 0.1 wt%以内の精度で所定の条件の濃度となるよう調合された推薬を準備して使用した。混合比については、滴下用マイクロピペットでの燃料の採取量を 20 μ L に固定し、酸化剤である過酸化水素の試験管内への投入容量を変化させることで燃料と酸化剤の体積基準での混合比を調整した。なお、混合比については通常は質量比を採用することが一般的であるが、今回の実験ではピペットによって採取する容量をコントロールする方が効率的であるため体積比を基準とし、酸化剤体積/燃料体積と定義した。燃料は SBH の添加濃度によって密度が 0.86~0.88（添加濃度 8 wt%~12 wt%）、過酸化水素は濃度によって密度が 1.37~1.43（濃度 86 wt%~98 wt%）の範囲で変化するため[55]、同じ体積混合比 1 で比較しても質量混合比では推薬濃度により最大で 1.56~1.66 の範囲で異なることとなることに注意が必要である。

なお、上記の通り本試験では燃料側の容量を固定し酸化剤側の容量を変化させることとしたため、試験の効率性からピペットで滴下する側を燃料としてピペットの採取容量を固定し、滴下を受ける試験管側に各種容量の酸化剤を設置する形態とした。

表 3.2.1 : 混合比及び推薬濃度の影響評価試験 条件一覧

試験 No.	燃料添加剤濃度 [wt%]	H ₂ O ₂ 濃度 [wt%]	燃料量 [μL]	酸化剤量 [μL]	体積混合比 [-]	滴下高さ [cm]	試験管寸法 [mm]	ピペット	試験回数 [times]
1 ~ 4	8	86	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
5 ~ 8	8	90	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
9 ~ 12	8	94	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
13 ~ 16	8	98	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
17 ~ 20	10	86	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
21 ~ 24	10	88	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
25 ~ 28	10	90	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
29 ~ 32	10	94	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
33 ~ 36	10	98	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
37 ~ 40	12	86	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
41 ~ 44	12	90	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5
45 ~ 48	12	94	20	20, 40, 60, 80	1, 2, 3, 4	20	φ 12×50	手動式	5

3.2.2. 結果及び考察

図 3.2.1 に撮影された高速度カメラの画像の例を示す。この図の 2.1 ms 時点での画像のように、輝炎が見え始めた時点に着火タイミングとして計測を行った。図 3.2.2 (a) ~ (c) に計測された着火遅れをまとめたグラフを示す。横軸は過酸化水素濃度で整理し、同じグラフ内に異なる混合比条件の試験結果をまとめて示している。また燃料への SBH 添加濃度を変化させた 3 条件については、それぞれグラフを分けて作成している。

これらの図から分かる通り、どの添加剤濃度の条件についても、ある過酸化水素濃度を分岐点として、混合比によらずほぼ一定の着火遅れを示す着火モード（以下、着火モード①）と、混合比の増加に応じて着火遅れも増大する着火モード（以下、着火モード②）の、二つの着火モードが存在することが分かった。例えば SBH 濃度 10 wt% と 12 wt% のケースでは過酸化水素 90 wt% 以上、SBH 濃度 8 wt% のケースでは過酸化水素 94 wt% 以上の条件で混合比への依存性がほとんど見られないことから、これらを着火モード①の領域と分類する。一方で、上記濃度より過酸化水素濃度が低い条件では混合比への依存性が現れており、これらを着火モード②と分類する。着火遅れの大きさは、過酸化水素の濃度が低下し着火モード②の領域に入ると急激に増大していく傾向が見られた。

さらに、着火モード①の領域では、図 3.2.2 (a) ~ (c) に示したどの SBH 濃度条件でも概ね同じ直線に収束していることが分かった。つまり、この領域では混合比だけでなく SBH 濃度についても実験を行った範囲内においては着火遅れに与える感度がほとんど無くなり、過酸化水素濃度が最も支配的なパラメータとして着火遅れが決まっていると判断できる。前段落で着火モード①と分類した領域のデータのみ抜き出し、最小二乗法により収束する直線の近似値を求めると、

$$t_i = -0.21c + 23.1 \quad (3-1)$$

となる。ここで、 t_i は着火遅れで単位は[ms]、 c は過酸化水素濃度で単位は[wt%]である。決定係数は $R^2=0.92$ であり高い精度で収束していることが分かる。

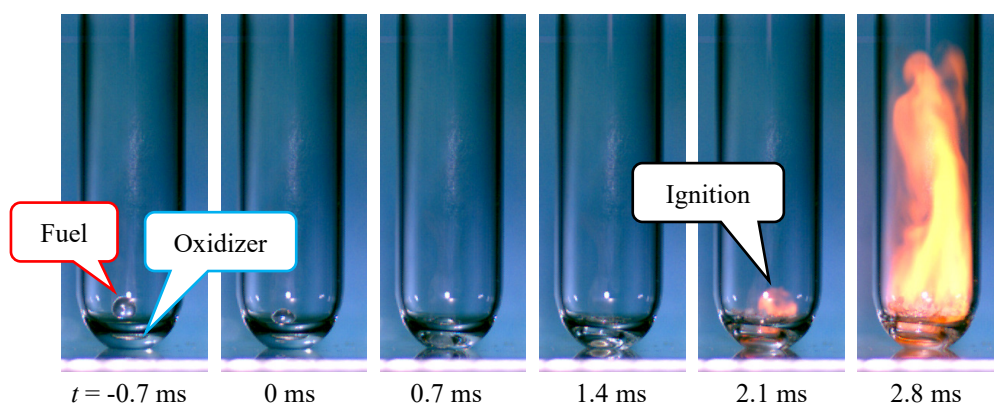


図 3.2.1 : 撮影された滴下試験の高速度カメラ画像の例

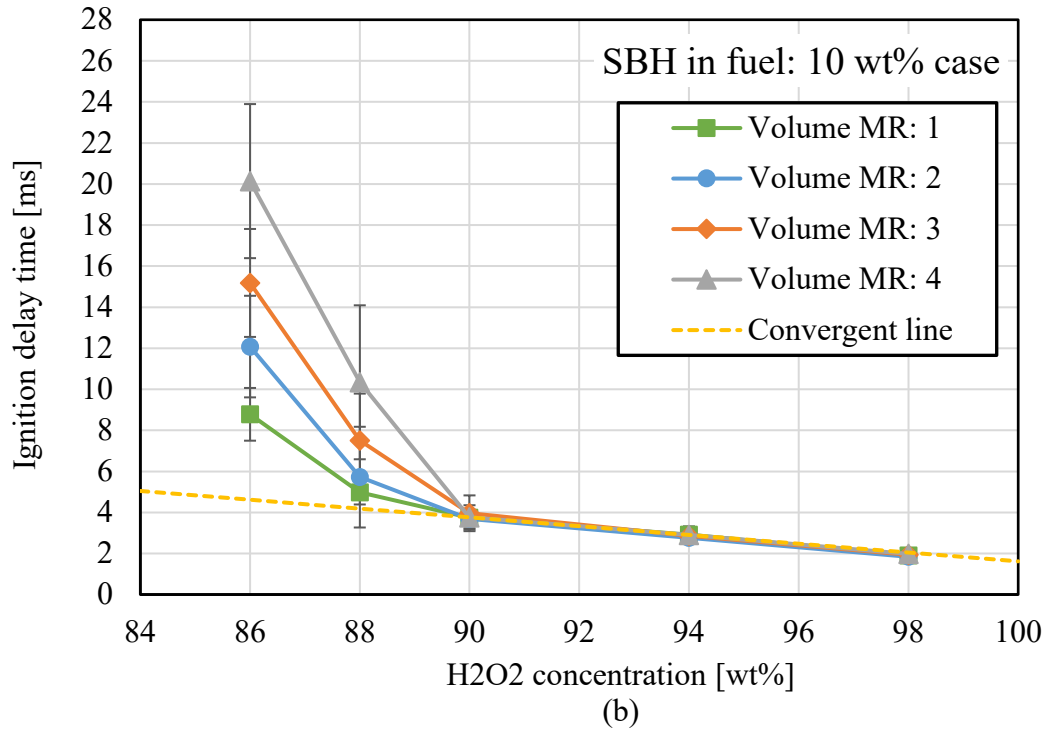
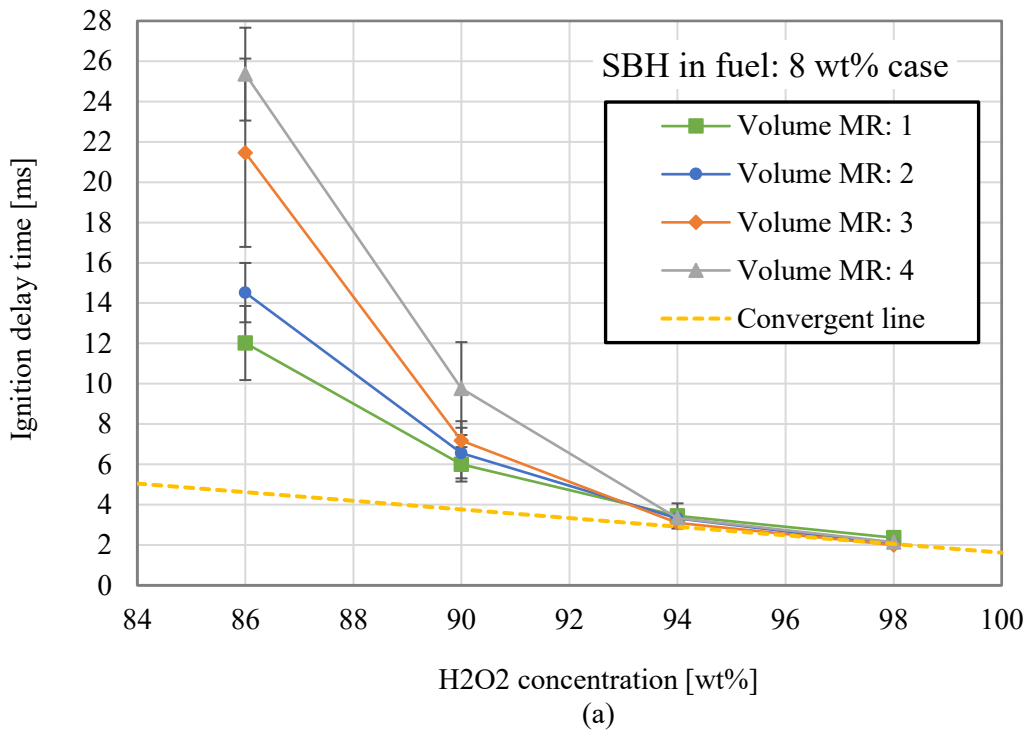


図 3.2.2 : 着火遅れ計測結果
(SBH 添加濃度 (a): 8 wt%, (b): 10 wt%)

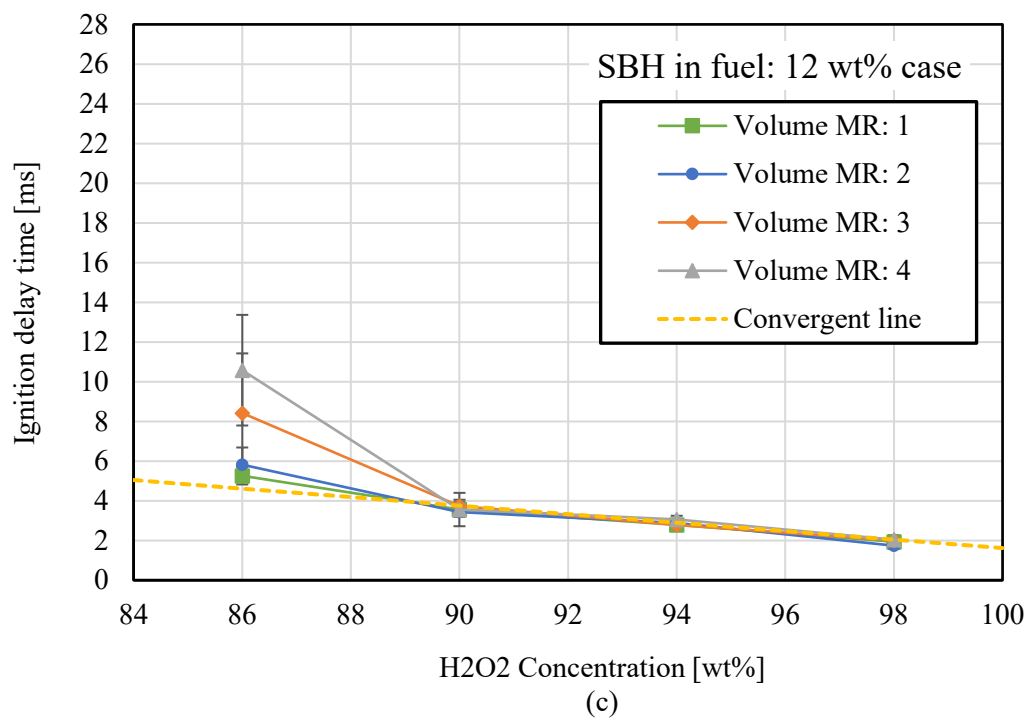


図 3.2.2 : 着火遅れ計測結果
(SBH 添加濃度 (c): 12 wt%)

次に、着火後の火炎の成長の様子を観察した結果、前述した二つの着火モードの分岐点付近において特徴的な火炎の成長の様子が観察された。その例を図 3.2.3 に示す。この図は SBH 濃度 10 wt%、過酸化水素濃度 90 wt%、混合比 1 及び 3 の条件であるが、この図から分かる通り、4 ms まではどちらも同様な着火の経緯を辿っているが、その後の火炎の成長には違いが現れており、混合比 3 のケースでは火炎の成長が一時的にほぼ停滞するような現象が見られている。同様な事象はその他の SBH 濃度条件においても着火モード分岐点付近にて見られた。

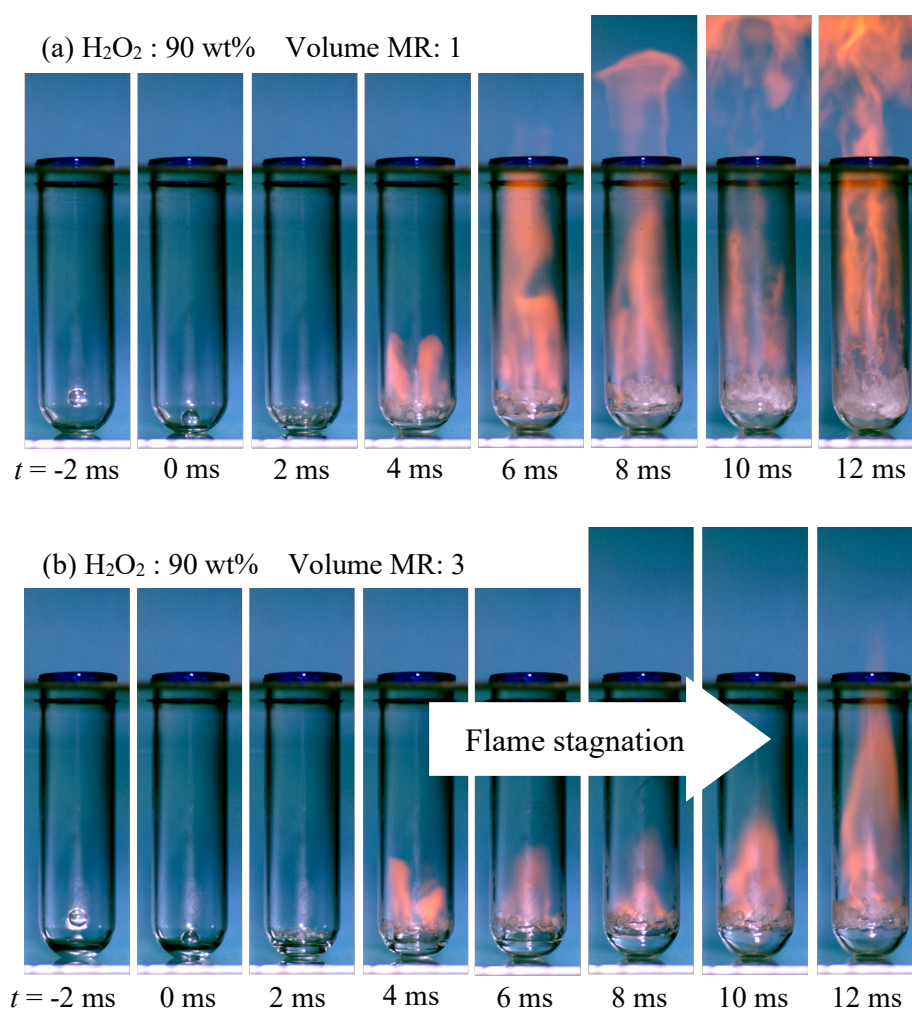


図 3.2.3 : 着火後の火炎成長の違いの例

そこでここでは、画像処理ソフトウェアである ImageJ[56]を用いて撮影したカラー画像のヒストグラム分析を行い、赤色成分の輝度範囲 0~255 のうち 100 以上の領域が火炎であるとみなすことで火炎の領域を二値化して抽出し、その画像より試験管底部から火炎上端部までの距離を計測して履歴をプロットすることで試験管内の火炎成長の時間経過を簡易的に記録することとした。分析の対象とする試験条件については、先述した通り二

つの着火モードの分岐点付近で特に顕著に火炎停滞の事象が現れていることから、このような遷移領域に注目することで両者の特徴を理解することができると考え、(b) で示した試験結果のうち過酸化水素濃度 88 wt% 及び 90 wt% のデータを分析した。

図 3.2.4 に火炎領域の抽出の例、実際に作成したグラフを図 3.2.5 (a) ~ (c) に示す。なお時間の間隔は 0.5 ms ごととし、試験管の長さである 50 mm までの範囲を示している。また n 数 5 回分の結果を全て同じグラフ内に示している。全ての条件において高速度カメラ撮影の際の光源の強度は同じ設定であった。

図 3.2.5 (a) の通り、体積混合比 1 の条件では火炎成長の停滞はほとんど見られないのに対し、同図 (b) で示した同じ濃度条件で体積混合比 3 としたケースでは、いったん 4 ms 付近で一旦火炎が発生するものの成長は停滞し、その後 9 ms 付近が再び火炎の成長が始まる変曲点となっていることが分かる。また同図 (c) では同じく着火モードの分岐点付近であった過酸化水素 88%, 混合比 3 の条件の結果を示しているが、ここでは二つの着火モードが混在するような結果となっており、5 ケースのうち 2 ケースは同図 (b) と同様な 9 ms 付近で変曲点を持つ火炎成長履歴を示しているが、一方残りの 3 ケースでは 9 ms 付近で着火し火炎は停滞することなく成長していた。このように、図 3.2.5 (b) や (c) で見られた火炎成長の変曲点および着火のタイミングがほぼ 9 ms 付近で一致していることから、過酸化水素濃度が 88 wt% ~ 90 wt% で混合比 3 の条件ではおよそ 9 ms の時点から液相内で何らかの要因で熱の発生量が急激に増加しているものと考えられ、それよりも前に着火していたケースでは 9 ms が火炎成長の変曲点となり、それまでに着火していなかったケースでは 9 ms が着火のタイミングになったと考えられる。発生熱量の急激な増加の要因については、混合比の高い条件でこのような現象が顕著に現れていることから考えると過酸化水素に起因するものと考えられ、かつ急激な発熱を伴う過酸化水素の反応を考えれば自己分解による発熱である可能性が高いと推測される。

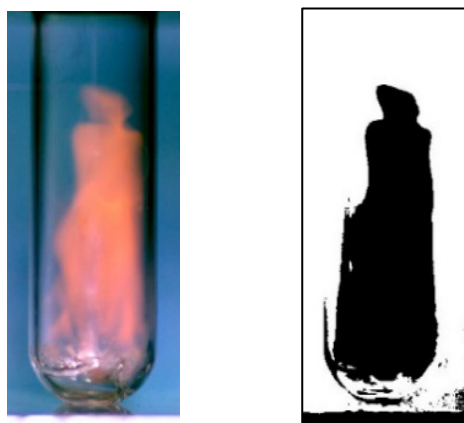


図 3.2.4 : 二値化による火炎領域抽出の例 (左 : 元画像, 右 : 抽出後)

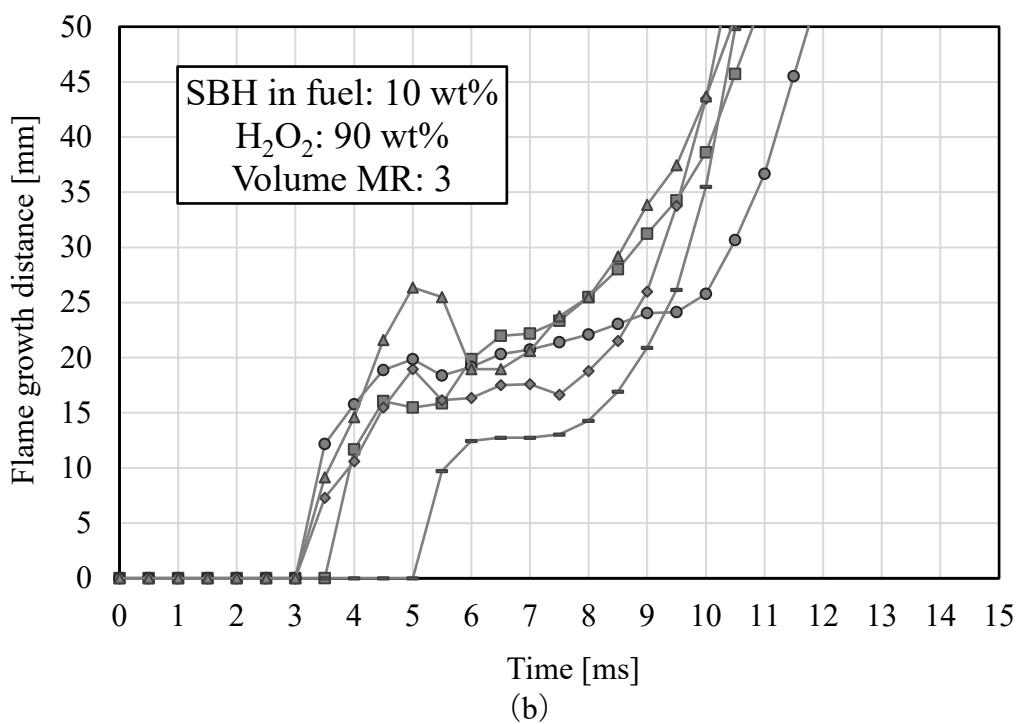
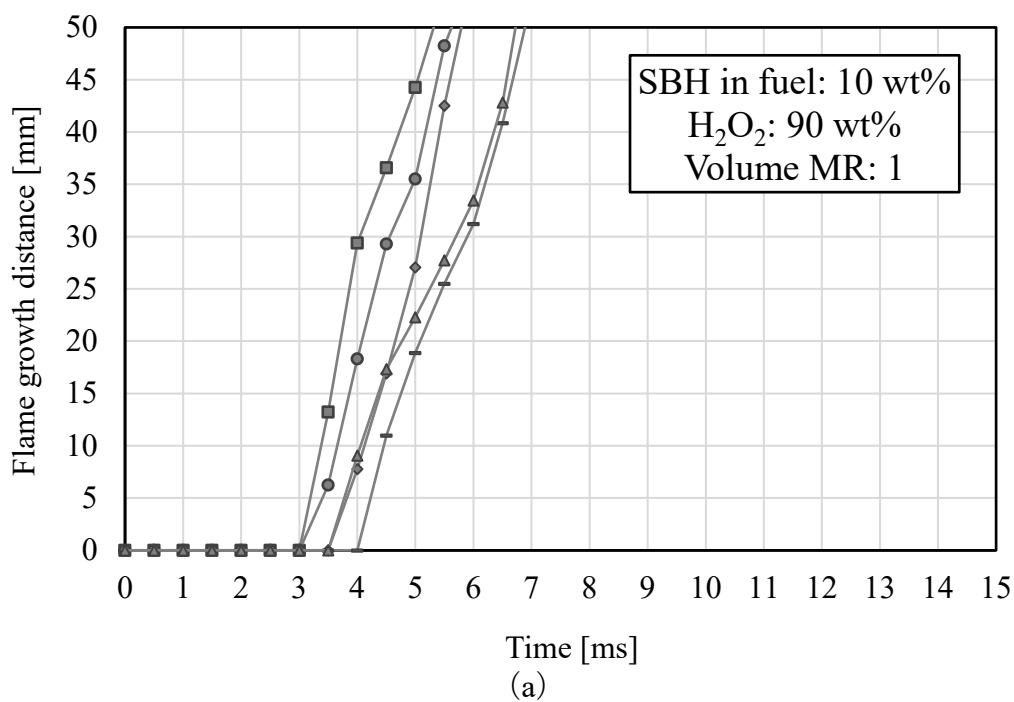


図 3.2.5 : 着火後の火炎成長履歴

(各条件 5 回分の試験結果を同一グラフに記載)

(a) : 燃料添加剤濃度 10 wt%, 酸化剤濃度 90 wt%, 体積混合比 1

(b) : 燃料添加剤濃度 10 wt%, 酸化剤濃度 90 wt%, 体積混合比 3

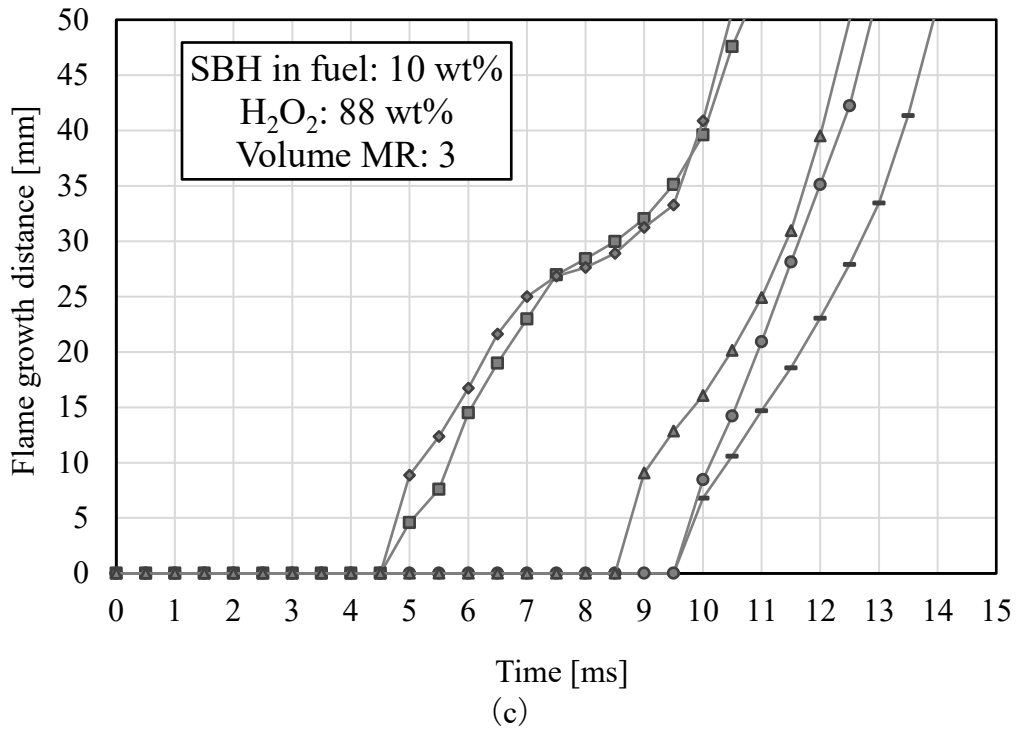


図 3.2.5 : 着火後の火炎成長履歴

(各条件 5 回分の試験結果を同一グラフに記載)

(c) : 燃料添加剤濃度 10 wt%, 酸化剤濃度 88 wt%, 体積混合比 3

3.3. 推薬温度影響評価試験

3.3.1. 試験方法

推薬の温度影響評価については、その他のパラメータの影響評価とは分けて個別に評価試験を行った。表 3.3.1 に試験条件を示す。燃料のみを温度変化させるケースと、酸化剤のみを温度変化させるケースの両方を実施することし、温度調整しない側の液については室温のままとした。実験実施時の実験室内の室温は 26 °C であった。

なお温度調節の方法については、温度調整する側の推薬が入った試薬瓶を密栓した状態で恒温槽 (ESPEC 製:SU-241) に入れ、冷却もしくは加熱を行った。また恒温槽から取り出した後の推薬の保温を目的として、滴下試験時には滴下される側の試験管は水をいれたバイアル瓶の中に設置することとし、その試験管や水をいれたバイアル瓶も推薬と同じく恒温槽で温度調整しておくこととした。さらに推薬の採取に使用するピペットやチップも同様に恒温槽に入れ同じ温度にしておくことで、ピペットでの採取時の温度変化を最小限とするようにした。

最終的に滴下試験を実施する時点での調温する側 (滴下される側) の推薬の液温については計測が困難なため、本試験では保温用の水の温度を T 型熱電対で計測し、その中に設置された推薬もその水温と同じ温度であると仮定した。なお恒温槽にて温度調整する際には所定の温度条件よりも余裕を持たせた状態で加熱もしくは冷却させておき、恒温槽から取り出し滴下試験装置に設置した後、伝熱によって温度上昇もしくは温度低下し室温に近づいていく過程で、水温の計測値が所定の試験条件の温度になった時点で滴下を行うこととした。図 3.3.1 と図 3.3.2 に試験管とバイアル瓶の設置形態、及び温度計測の概要図と外観を示す。

滴下試験の推薬量については、燃料及び酸化剤とも 30 mg として同じ質量条件とした。滴下の上下関係は試験条件によって入れ替わるものの、滴下する側の液の質量及び落下高さは同じであるため、空気抵抗を無視すれば二液が衝突する際の運動量は全ての試験条件について同一である。

表 3.3.1 : 推薬温度影響評価試験 条件一覧

No.	燃料添加剤 濃度 [wt%]	過酸化水素 濃度 [wt%]	燃料質量 [mg]	酸化剤質量 [mg]	燃料温度 [°C]	酸化剤温度 [°C]
1	10	90	30	30	5	室温
2	10	90	30	30	15	室温
3	10	90	30	30	室温	室温
4	10	90	30	30	35	室温
5	10	90	30	30	45	室温
6	10	90	30	30	室温	5
7	10	90	30	30	室温	15
8	10	90	30	30	室温	室温
9	10	90	30	30	室温	35
10	10	90	30	30	室温	45

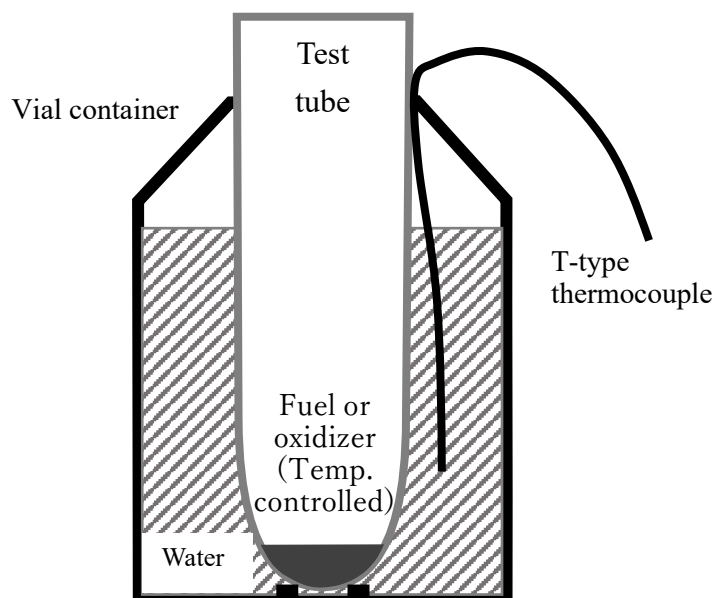


図 3.3.1 : 推薬温度影響評価試験時の滴下受け側（調温側）の試験管設置形態



図 3.3.2 : 推薬温度影響評価試験時の滴下受け側（調温側）の試験管の外観

3.3.2. 結果及び考察

図 3.3.3 に計測された着火遅れを示す。この図に示す通り、燃料を温度変化させたケースでは着火遅れに変化がほとんど見られない一方で、酸化剤を温度変化させたケースでは酸化剤温度が低くなるほど着火遅れが増大していく傾向が見られた。

なお、室温での試験条件は 3.2 項の結果によれば着火モード①の領域となるが、過酸化水素の液温を上げることで更なる着火遅れ低減を実現していることから、3.1 項で示した着火遅れの収束ラインは過酸化水素の濃度だけでなく液温にも依存するものと考えられ、3.2 項で求めた(1)の近似式は液温が 26 °Cにおける収束ラインとなる。

過酸化水素側の液温のみが着火遅れに大きな感度を持っていたことから考えると、何らかの過酸化水素単独の化学反応が着火に至るまでの律速になっていることが示唆され、具体的には蒸発もしくは自己分解であると推測される。

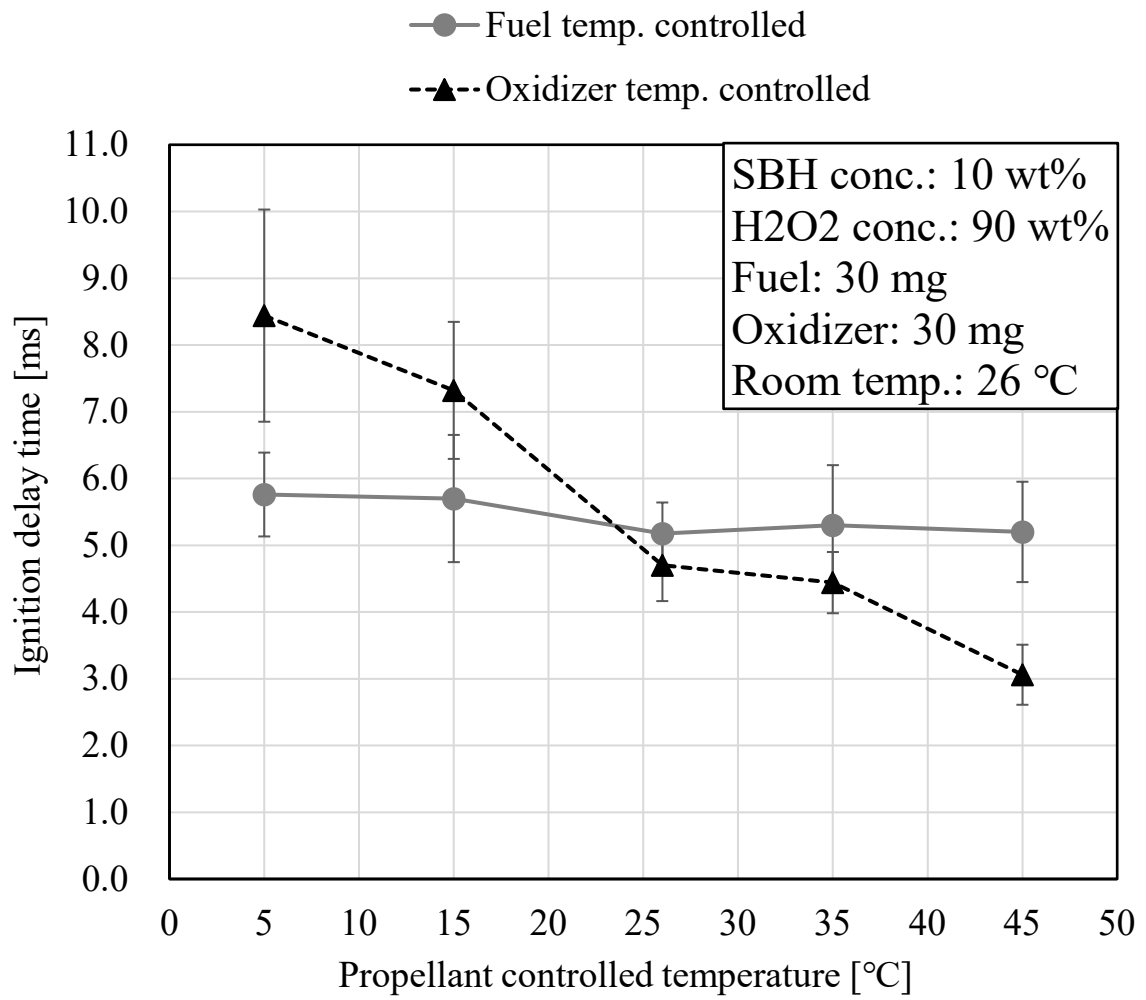


圖 3.3.3 : 推藥溫度影響評估試驗結果

3.4. 高混合比影響評価試験

3.4.1. 試験方法

3.2 項の試験結果では、過酸化水素濃度が高い領域では火炎成長の停滞が観察されていなかったが、より高い混合比条件とすれば過酸化水素濃度が高い領域でも同様な現象が観察される可能性を検証するため、ここでは混合比条件をより高く設定して滴下試験を行った。

滴下試験装置は 3.2 項の実験と同じものを使用した。但し、本試験では火炎成長の履歴をより長い距離の範囲まで観察できるようにするため、試験管のサイズを $\phi 13 \times 90 \text{ mm}$ に拡大させることとした。また、混合比が高く過酸化水素水の量が多いことから、安全性を考慮してここでは電動式のピペット（高砂電気工業，SBP-100G-DT）を使用して遠隔で滴下を行った。ピペットの先端は前項までの実験で使用したのと同じピペットチップで先端を適切な径になるようカットしており、ピペットの電動駆動のスピードは滴下時に初速を与えないよう十分遅く設定した。

試験条件の一覧を表に示す。過酸化水素濃度は 97.8 wt%，混合比は体積ベースで 3～15 の範囲で試験を行った。

表 3.4.1 : 混合比及び推薬濃度の影響評価試験 条件一覧

試験 No.	燃料添加剤濃度 [wt%]	H ₂ O ₂ 濃度 [wt%]	燃料量 [μL]	酸化剤量 [μL]	体積混合比 [-]	滴下高さ [cm]	試験管寸法 [mm]	ピペット	試験回数 [times]
1	10	97.8	10	30	3	20	φ 13×90	電動式	5
2	10	97.8	10	50	5	20	φ 13×90	電動式	5
3	10	97.8	10	100	10	20	φ 13×90	電動式	5
4	10	97.8	10	150	15	20	φ 13×90	電動式	5

3.4.2. 結果及び考察

高速度カメラにて観察された着火の様子を図 3.4.1 に示す。また、火炎成長の傾向を正確に把握するため、3.2.2 項で行った ImageJ ソフトウェアでの二値化による火炎領域の抽出と同じ手法を用いて、ここでも火炎成長履歴をグラフにプロットすることとした。その結果を図 3.4.2 に示す。なお、各試験条件に対して 5 回行った実験の結果を同一のグラフにまとめて示してある。

図から分かる通り、混合比が低い領域では単調な火炎成長が見られる一方で、混合比が大きくなるにつれて火炎成長の停滞が顕著になるという傾向が見られた。特に体積混合比が 10 及び 15 の条件では特に長い火炎成長の停滞が見られ、停滞は 10 ms 以上継続している。体積混合比が 10 の条件では 5 回中 2 回にそのような長時間の停滞事象が見られていることから、この混合比付近が火炎成長の停滞が起こる閾値であると推測される。

なお 3.2 項で行った実験では、過酸化水素の濃度が 94 wt% や 98 wt% といった十分高い濃度の推薬を用いる条件では火炎成長の停滞は全く観察されていなかったが、これは混合比が 4 までしか検証していなかったためと考えられる。本項の試験結果から、推薬の濃度が十分高く発生熱量が多い場合であっても、混合比が 10 や 15 程度の大きい条件では 3.2 項の実験で見られたような火炎成長の停滞が同様に起こり得ることが明らかとなった。

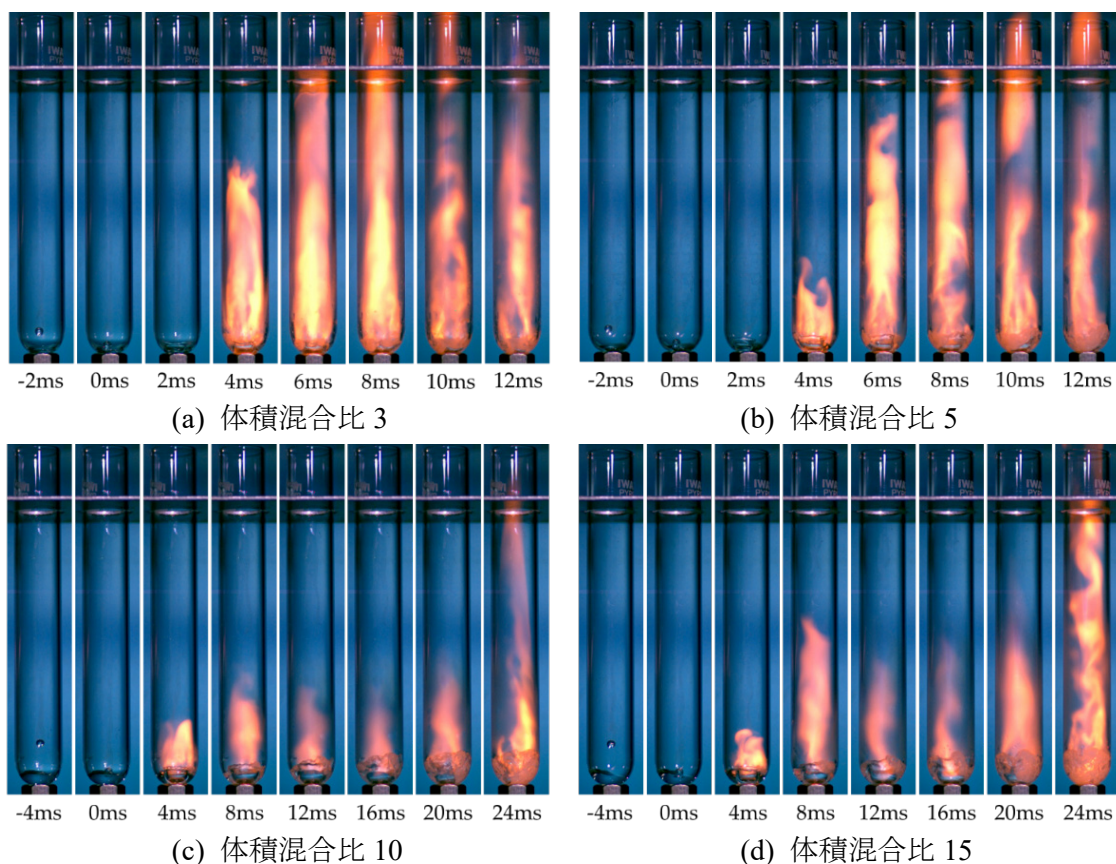
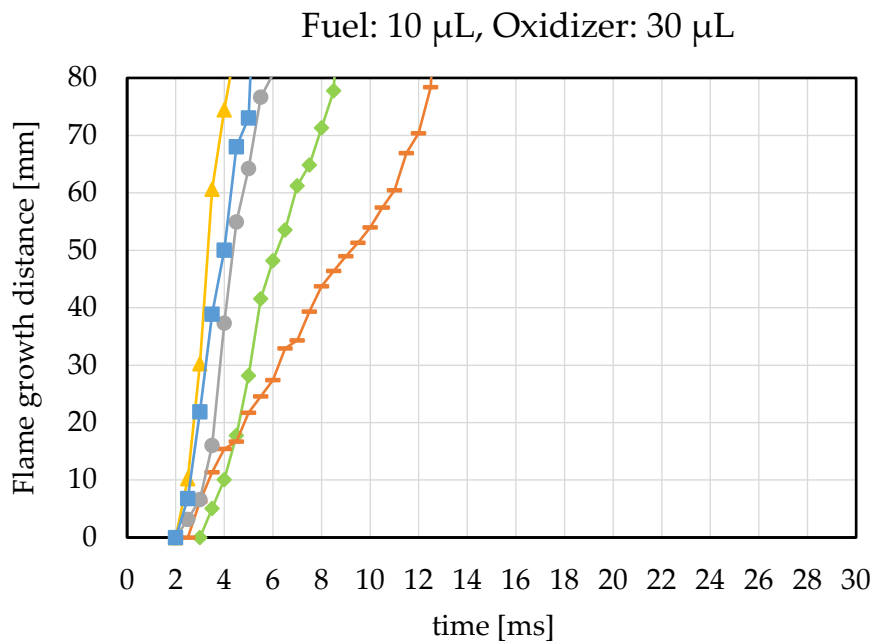
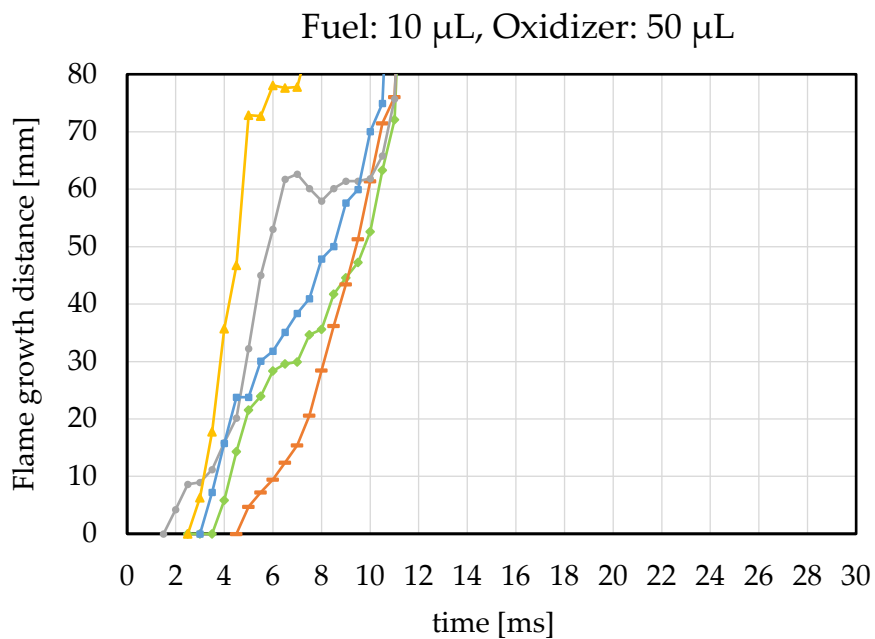


図 3.4.1：高速度カメラにて観察された高混合比条件での自己着火の様子

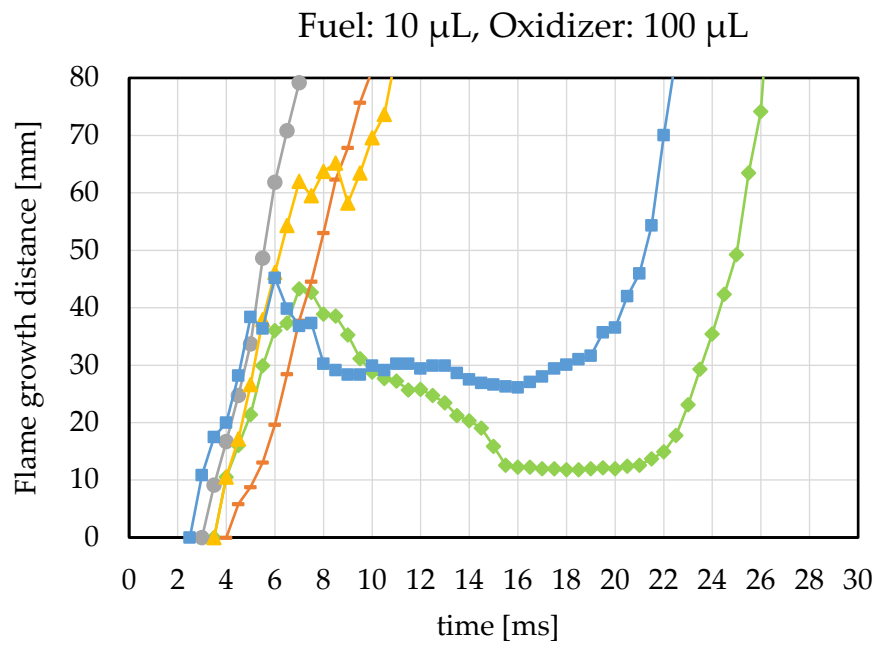


(a) 体積混合比 3

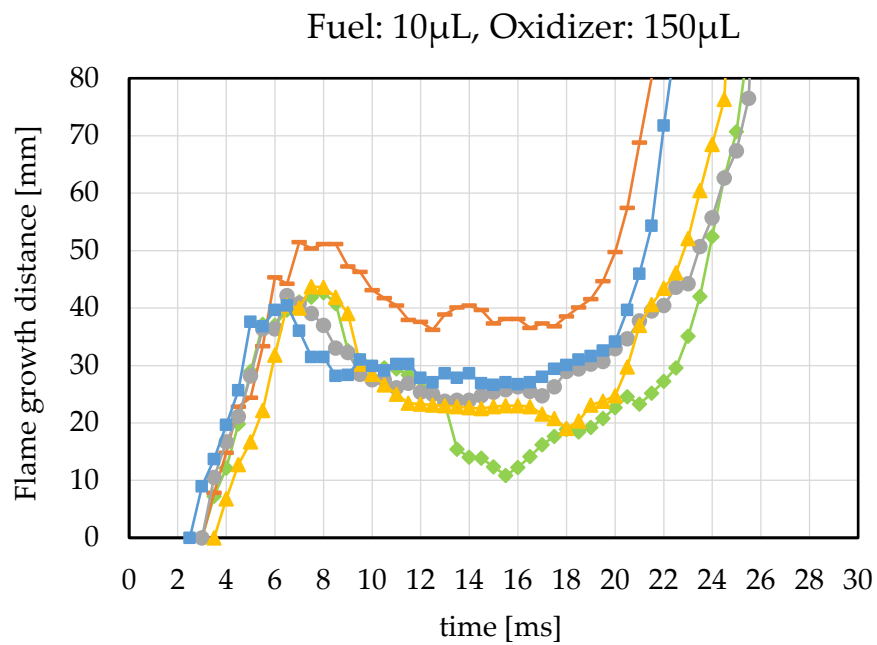


(b) 体積混合比 5

図 3.4.2 : 試験管内での火炎成長履歴
(各条件 5 回分の試験結果を同一グラフに記載)



(c) 体積混合比 10



(d) 体積混合比 15

図 3.4.2 : 試験管内での火炎成長履歴
(各条件 5 回分の試験結果を同一グラフに記載)

3.5. 自己着火反応モデルの検討

過酸化水素を用いた低毒二液推薬の自己着火反応に関する詳細な物理モデルは未だ明らかとなっていないが、ヒドラジンと硝酸の自己着火反応については Wang らによってモデルが示されている[57]. これによれば、まず二液接触部で二液の液相反応が起こり、それによって反応ガスの生成や、発生熱による周囲の推薬の気化が行われ、それによって生成したガスの温度がある閾値よりも高ければ気相反応が進んで最終的に着火に至り、もしガス温度がある閾値より低ければ気相反応が進んでも着火には至らない、というものである. そこでここでは、この自己着火反応モデルを基にした上で、今回の実験結果を踏まえて本低毒二液推薬が自己着火に至るまでの事象を考える.

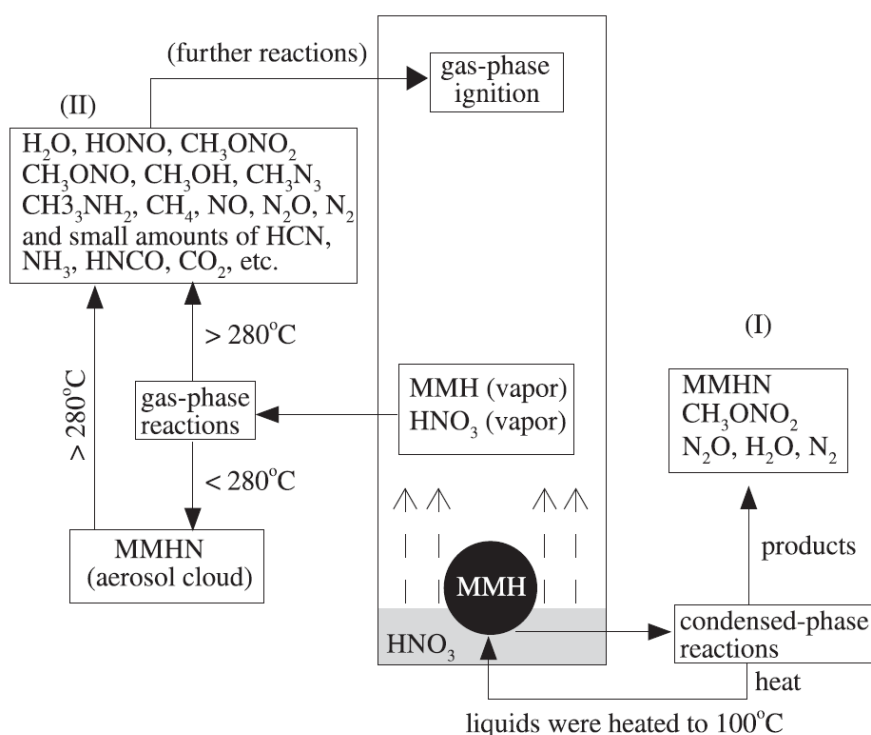


図 3.5.1 : MMH と HNO₃ の自己着火反応プロセスのモデル
(参考文献[57]より抜粋)

まず 3.2 項の着火遅れ計測結果図 3.2.2 で見られた着火モード①では、混合比に関係なくほぼ同じ時間で着火に至っていたことから、過酸化水素の量の大小が着火遅れに影響を及ぼしていない. つまり、二液間の物理的な混合が十分に行われないうちに二液の接触開始直後の接触面付近の領域のみで液相反応が進み、更に液相反応の熱が十分に周囲の推薬に伝導しないうちに、液相反応によって発生した高温ガスの気相反応が進むことで早期に着火しているものと推測される. なお二液が接触を開始してから、接触面の液相反応が進みガスが発生し始めるまでの時間は MMH と NTO の反応の例では室温下でおおよそ 20 μ s 未満、MMH と赤煙硝酸の反応でも 140 μ s 未満と、着火に至るまでの全体の時間

スケールと比べて極めて短い時間で起こることが報告されており[58]、本二液推薬も同程度のオーダーの時間スケールで液相反応が起こると考えれば、周囲の推薬への熱伝導によって熱を奪われる影響をほとんど受けないうちに液相反応は進み、高温のガスが発生して着火に至っていると考えられる。また、推薬温度の影響評価試験結果において過酸化水素側の液温のみが着火遅れに大きな感度を持っていたことから考えると、何らかの過酸化水素単独の化学反応が着火遅れに影響を与えていることが示唆され、具体的には蒸発もしくは自己分解であると推測される。そのため上記で述べた気相反応が進むにあたって、酸化性のガスである過酸化水素ガスもしくは酸素ガスが適切な量だけ用意されることが全体の過程の中で時間的な律速になっているものと考えられる。

次に、図 3.2.5 (a) と (b) の違いのように着火モード①の高混合比条件において火炎成長が停滞する現象については、これらの試験条件の違いは過酸化水素水の量が増加した点だけであることから、この火炎成長が停滞する現象の要因は過酸化水素水側にあると考えられる。ここで、今回の試験では上から滴下する燃料の量や高さは一定であるため、どの混合比条件でも二液の接触開始直後は同程度の接触面積及び液相反応領域が確保されると考えると、高混合比の条件ほど未反応の過酸化水素水の量が増えることとなり、それらは大きな熱容量を持った冷却媒体として働くこととなる。このことから、高混合比条件で見られた火炎成長の停滞は、液相反応からの反応熱が未反応の過酸化水素水に奪われ、ガス生成が阻害されているためと推測される。しかし、熱伝導が進み未反応の過酸化水素の温度が上昇するとアレニウス則に従って自己分解率が指数関数的に上昇し過酸化水素は一転して発熱源として働くことになるため、ある時点からは火炎成長率が再び上昇するものと考えられる。

一方着火モード②では、混合比の増加に伴って着火遅れも増大していることから、過酸化水素の量が着火遅れに大きく影響を及ぼしている。このことから、着火モード②では着火モード①と異なり二液接触開始直後の接触面付近のみの液相反応及びそこから発生するガスの気相反応だけでは着火には至っていないと考えられる。その後は時間経過とともに着火モード①と同じく未反応の過酸化水素水に熱を奪われる効果が液相内で働くことで、着火に至るに十分な温度のガスは生成されず着火に至るまでの時間がこのフェーズで更に増大し、その後、着火モード①と同じく未反応の過酸化水素の温度上昇により自己分解率が高まり、その分解熱によるサポートを受けることで生成されるガスの温度は上昇し始め、気相反応が進んでここで初めて着火に至ると考えられる。混合比が大きいく程着火遅れが増大するのは、相対的に過酸化水素水の熱容量が大きくなり液温が上昇しにくいので、過酸化水素の自己分解率の増大までに時間を要するためと考えられる。

以上の内容をまとめると、図 3.5.2 及び図 3.5.3 のような 3 つのフェーズのモデルとなる。まずフェーズ (1) では、初期の接触面付近の限られた液相領域内にてまず液相反応が起こり、それによって反応ガスや推薬蒸気が生成される。そのガスの温度が十分に高ければ気相反応が進んで着火に至り、これが早期に着火する着火モード①であると考えられる。

一方、着火モード②の条件では過酸化水素や SBH の濃度が低く発生するガスの温度が相対的に低いため、気相反応が進んでもこのフェーズでは着火には至らない。次にフェーズ (2) では液相内にて熱の伝導が進むが、特に高混合比条件では未反応の過酸化水素の熱容量が大きいことから液相反応からの反応熱を奪われやすいため、前フェーズで既に着火していた着火モード①では火炎成長の停滞が発生する。一方まだ着火に至っていない着火モード②ではこのフェーズで更に着火遅れ時間は増大し、特に混合比が大きいほど増大幅は大きくなるため、着火遅れ時間の混合比に対する依存性が発生する。最後にフェーズ (3) では、未反応過酸化水素の温度が上がることで自己分解率が上昇し、高温酸素ガスの発生や推薬蒸発の促進が進み、着火モード①ではここで火炎の再成長が見られる。一方、まだ着火に至っていない着火モード②では、このフェーズで過酸化水素の自己分解反応による発熱を受けることで生成するガス温度が上昇し、気相反応が進んで着火に至ると考えられる。

なお、実験結果の図 3.2.5(c)で見られた二種類の火炎成長パターンについては、この試験条件が着火モード①と②のちょうど分岐点上に存在しており、同じ試験条件内の 5 回分の実験の中に両着火モードの現象が混在していたと考えられる。そのため、これらの結果が着火モード①から②に遷移する様子を捉えたものであると見ることができ、両着火モードの過程の違いを示した前段落までの考察を裏付ける根拠となる。また図 3.2.5 (a) 及び (b) の結果は、3.1 項で述べた分類の中ではどちらも着火モード①となる範囲であるが、(a) の方は混合比が小さく未反応過酸化水素水による吸熱の効果が少ないために図 3.5.2 や図 3.5.3 においてフェーズ (2) の時間が極めて短くなった着火モード①の状態と見ることができ、一方 (b) の方はフェーズ (2) の影響が明確に現れている状態であると考えられる。

以上のように、低毒二液推薬の着火やその後の火炎成長の挙動に対しては、特に過酸化水素が支配的な役割を果たしていると考えられ、特にその挙動を特徴付けているのは、過酸化水素が、自身の熱容量で熱を吸収する吸熱体としての役割と、自己分解によって熱を発生する発熱体としての役割の、相反する二つの働きをする点にあると言える。また、その影響の大きさを決めるパラメータが混合比である見ることができる。一般的に二液式のロケットエンジンやスラスタにおいて、混合比は定常燃焼時の燃焼温度や推進性能を決定付ける化学的なパラメータとして認識されるが、本章の実験結果及び考察から分かる通り、自己着火性の二液式推薬の着火時においては、混合比は二液の液量の不釣り合いさを表す物理的なパラメータと見することもできる。この値が 1 から外れて大きくなっていくほど、未混合の酸化剤が大きくなり、その領域が熱量を奪うことによって起きる現象が顕著に表れる。従来のヒドラジンや MMH を燃料とする有毒自己着火二液式推薬では、一般的に混合比は体積ベースで 1 付近で酸化剤と燃焼させるのに対し、過酸化水素を酸化剤とする低毒二液推薬では高比推力を実現するには混合比を体積ベースで 3~4 付近で燃焼させる必要があり、本章で見られたような火炎成長の停滞のような現象がより顕著に表れやすい側

にあると考えられる。そのため、低毒二液スラストの設計や運用の際にこの点を考慮する必要がある。

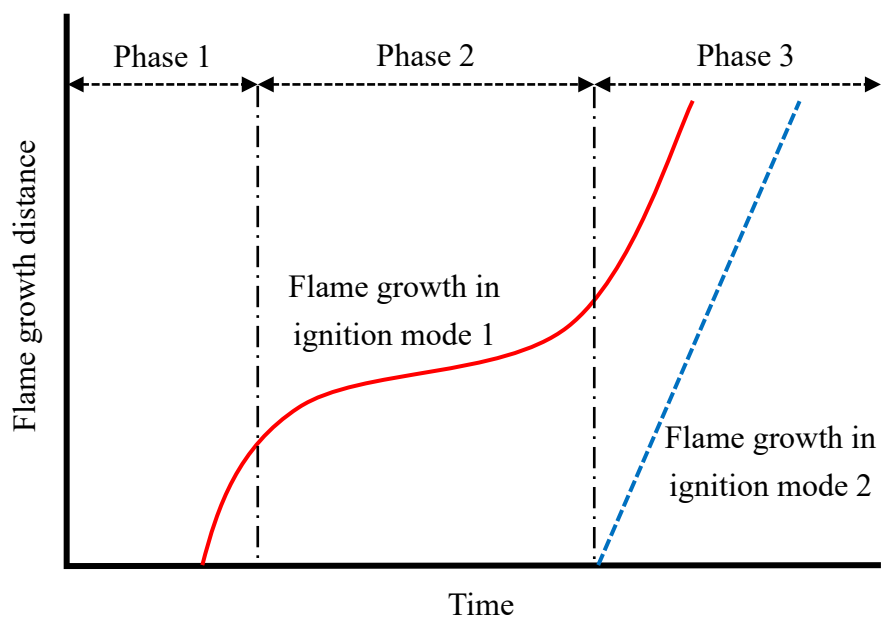


図 3.5.2 : 低毒二液推薬の自己着火反応の各フェーズ

フェーズ	(1)	(2)	(3)
モデル図			
発生事象	<ul style="list-style-type: none"> 過酸化水素蒸気と燃料液滴の反応により、燃料液滴が周囲に生成ガスをまとった状態で落下・衝突 過酸化水素と SBH が接触面付近の薄い液相領域内で急速に反応 反応ガスの生成、反応熱による推薬の気化や過酸化水素の自己分解 	<ul style="list-style-type: none"> 過酸化水素と SBH の反応熱が周囲の未反応推薬へ伝導 初期反応領域の温度低下 推薬蒸発の一時停滞 	<ul style="list-style-type: none"> 未反応領域の過酸化水素の自己分解率の増加と高温酸素ガスの生成 発生熱量増加による推薬蒸発の促進 気泡による二液の混合の促進
着火モード①	生成したガスの温度が十分高く、気相反応が進んで着火に至る	過酸化水素の量が多い場合、火炎成長が一時的に鈍化	火炎の再成長
着火モード②	生成したガスの温度が低く、気相反応が進むが着火には至らない	過酸化水素の量が多い程、このフェーズが長期化し着火遅れが増大	十分に高い温度のガスが生成され、気相反応が進んで着火に至る
根拠となる実験結果	<ul style="list-style-type: none"> 過酸化水素濃度や燃料添加濃度が高い条件では、混合比によらず同じ着火遅れ時間を示している (図 3.2.2) 	<ul style="list-style-type: none"> 高混合比条件にて火炎成長の一時的な停滞が観察されている (図 3.2.5(b)(c), 図 3.4.2(c)(d)) 	<ul style="list-style-type: none"> 図 3.2.5(b)や(c)において、火炎成長の変曲点と遅延して着火するタイミングがほぼ同時刻 (9 ms 付近) で起きており、この時点で液相内の発熱量上昇が示唆される

図 3.5.3 : 低毒二液推薬の自己着火反応モデル図

4. スラスタ形態での検証

4.1. はじめに

第3章までの研究において、滴下試験により試験管内での自己着火反応を広い条件下で観察し、創出した低毒自己着火燃料と過酸化水素水の着火・燃焼特性について明らかにした。その結果、低毒自己着火二液推進剤では特に過酸化水素が着火及びその後の火炎成長の挙動の特徴を決定付けていることが明らかとなり、特に混合比がその影響の大きさを表す指標となることが明らかとなった。そこで本章では次のステップとして、実際のスラスタ形態での着火及び燃焼について実験を行い、特に混合比を重要なパラメータとして認識した上で、着火・燃焼特性の調査や特に安定した着火・燃焼のための条件の明確化を行う。

まず4.2項では、自己着火式スラスタで一般的に採用されている衝突型インジェクタでの着火の様子について、可視化用燃焼室を用いることで高速度カメラにより観察し、実機に近い形態での安定した着火・燃焼の条件の探索を行う。なお、Kangら[59]によれば、90 wt%濃度の過酸化水素水を用いた低毒自己着火推進剤のスラスタにおいて、スラスタが破損するようなハードスタートが発生したものの、98 wt%濃度の過酸化水素水を用いることでハードスタートは抑制できた、と報告している。しかし、前章の結果によれば、98 wt%濃度の過酸化水素水を用いる場合であっても、体積混合比が10や15程度に大きい場合には、着火後に火炎成長の停滞が観察されており、スラスタ形態においても何らかの不安定な着火・燃焼事象が発生する可能性が示唆される。そこで本実験では、燃料及び酸化剤の噴射タイミングや噴射圧力を変化させることにより過渡的な混合比を変化させ、自己着火の様子について観察することで、推進剤を早期に着火させ、その後に安定的に燃焼を継続させるための条件を明らかにする。

最後に4.3項では、本研究の集大成として前項の試験形態にさらに超音速ノズルを装着し、実際のスラスタ形態での燃焼試験を行うことで、実用形態での安定的な着火及び燃焼の実証を行う。

4.2. インジェクタ着火可視化試験

4.2.1. 試験方法

4.2.1.1. 推進剤

燃料については、主燃料成分である3-メチルアミノプロピルアミン (MAPA) に添加剤としてSBHを10 wt%溶解させたものを使用した。どちらの成分も東京化成より購入した試薬を使用し、所定の濃度に対して ± 0.1 wt%以内に収まるよう重量を計測して混合し、超音波洗浄機の水槽内にて1時間以上振動を与えて溶解させた。なお混合後の燃料は、SBHに元々含まれる不純物、もしくはMAPAに含まれる微量の水分がSBHと反応して生成したと推定される不純物により、わずかに白濁した状態となるため、 $1 \mu\text{m}$ サイズのメンブ

レンフィルターで加圧ろ過した後のものを使用した。ろ過後の燃料の外観を図 4.2.1 に示す。図の通り、ろ過後は濁りの無い透明な液体となる。

酸化剤については、JAKUSZ Space Tech 社より購入した High Purity グレードの過酸化水素水を使用した。濃度は密度計(京都電子工業製:DA-130N)を用いて温度と密度を計測し、それらの値から濃度を算出した[55]。試験前の計測の結果、過酸化水素濃度は 97.8 wt%であった。



図 4.2.1 : 調合及びろ過後の燃料

4.2.1.2. インジェクタ及び燃焼室

実際のスラスタに近い状態での着火を観察するため、衝突型インジェクタと燃焼室を接続した形態で着火試験を行うこととした。但し、ハードスタートや異常燃焼により過大な圧力上昇が発生しスラスタを破損させてしまう可能性を考え、ここではスロートとノズルは装着していない状態で実験を行うものとし、その点は実機スラスタと異なっている。

インジェクタ及び燃焼室は、スロート及びノズルを装着した場合に真空中推力が 10N 級となることを想定して設計した。その概要図を図 4.2.2 に、仕様を表 4.2.1 に示す。燃焼室の内直径は 7.5 mm で長さは燃焼室ホルダーを含めて 85.6 mm である。この燃焼室は石英ガラスで作られた円筒形状のもので、内部を高速度カメラで観察できるようにしてある。

インジェクタ孔部の詳細図面を図 4.2.3 に、詳細仕様を表 4.2.2 に示す。このインジェクタは 3 点衝突 (2-on-1) タイプのインジェクタであり、燃料噴射孔が中心軸上に 1 点あり、それに対して外側から半頂角 30°で衝突するよう酸化剤噴射孔が 180°位相間隔で 2 点設けられている。図 4.2.4 にこのインジェクタで水を噴射した際のシャドウグラフ画像を

示す。この図では、燃料と酸化剤の両ラインを同時に噴射している。燃料ラインを単体で噴射した場合は一本の直線的な液柱となるが、それに対して両側から酸化剤ラインの噴射をすることで、この図のように酸化剤の噴射孔の位相に対して90°ずれた方向に液膜が形成される形となる。

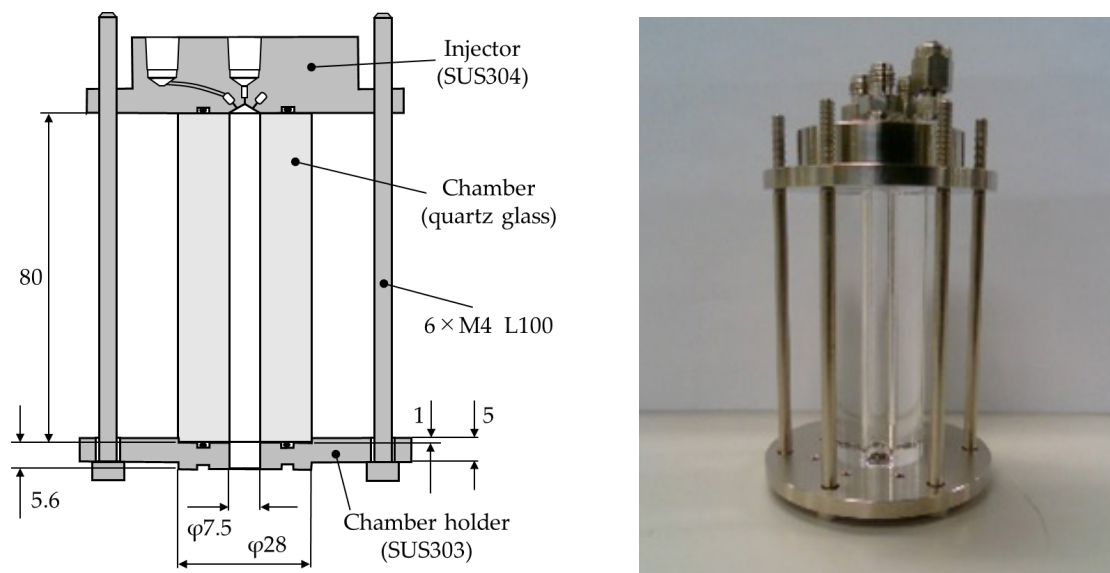


図 4.2.2 : インジェクタ及び燃焼室の概要図と外観

表 4.2.1 : 供試体仕様

項目	設計値
燃焼室内直径	φ7.5 mm
燃焼室長さ	85.6 mm (ホルダ含む)
燃焼室材質	石英ガラス
スロート	無し
ノズル	無し

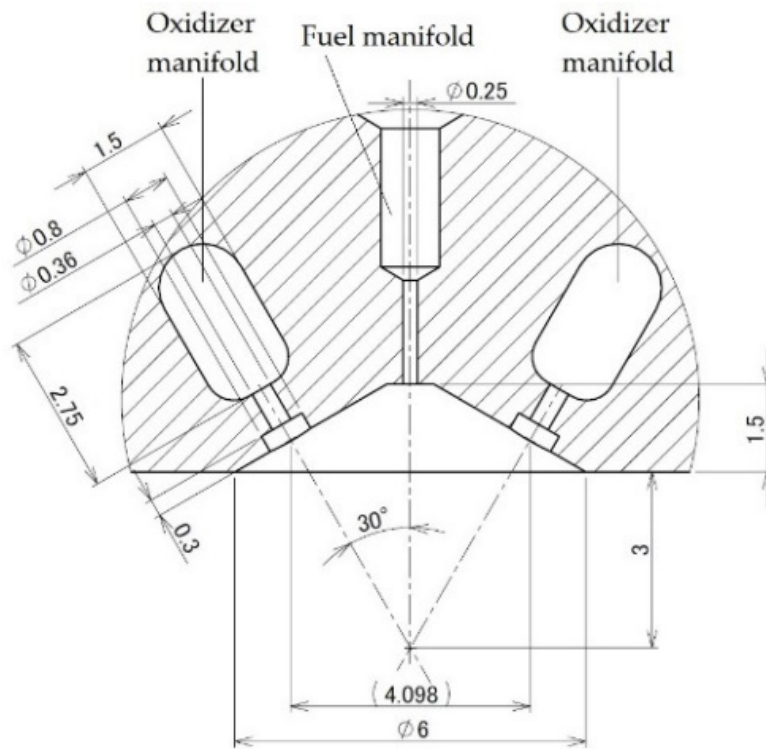


図 4.2.3 : インジェクタ孔部詳細図面

表 4.2.2 : インジェクタ設計仕様

項目	設計値
衝突パターン	3点衝突型 (燃料1点, 酸化剤2点)
孔径 (酸化剤側)	$\phi 0.36 \text{ mm} \times 2 \text{ 点}$
孔径 (燃料側)	$\phi 0.25 \text{ mm} \times 1 \text{ 点}$
衝突角度	30° (半頂角)
フィルム冷却	無し

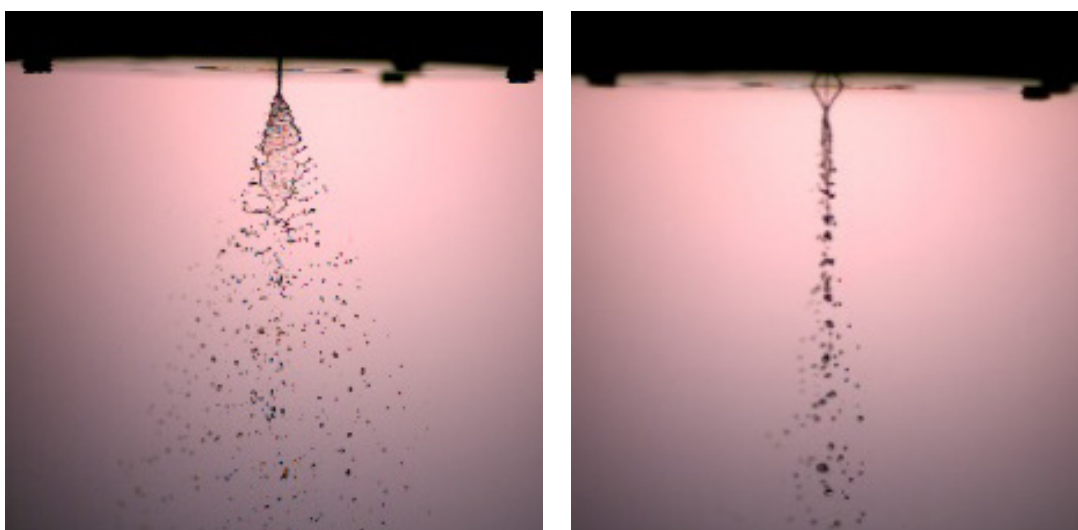


図 4.2.4：インジェクタ噴霧のシャドウグラフ画像
 (左：0°位相，右：90°位相，流体：水，燃料及び酸化剤の両系統を噴射)

インジェクタについては，噴射差圧と流量の校正データを実推薬を用いて事前を取得し，そこから近似式を算出した．噴射差圧と流量の関係式については，一般的にはベルヌーイの定理に基づき，

$$\dot{m} = C_d A \sqrt{2\rho\Delta P} \quad (4-1)$$

と表されることが知られている[60]．ここで， C_d は流量係数[-]， A は噴射孔面積[m²]， ρ は流体密度[kg/m³]， ΔP は噴射差圧[Pa]である．しかし，ベルヌーイの定理は流体が非粘性流体であることを前提としたものであるが，一方で本研究の低毒二液推薬は燃料及び酸化剤とも粘性が比較的大きく水よりも大きい値を有している．そのため上記の式では正確な近似とならない可能性がある．

そこで本研究では，以下の式のようにべき乗近似を行って噴射差圧と流量の関係式を求めた．

$$\dot{m} = \alpha \Delta P^\beta \quad (4-2)$$

実際の流量校正の結果を図 4.2.5 に，そこから算出した α と β の値を表 4.2.3 に示す．決定係数はどちらも 0.99 以上となっており，高い精度で近似できている．

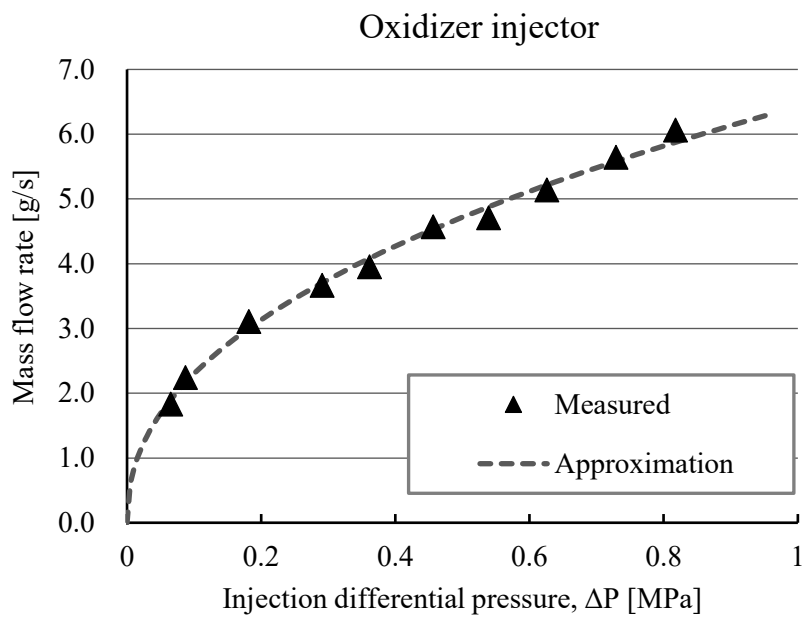
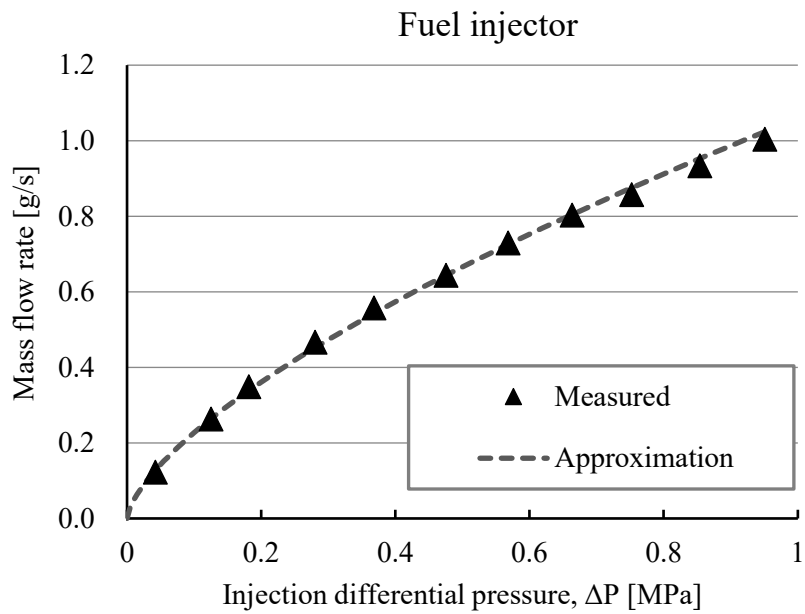


図 4.2.5 : インジェクタの実液流量校正結果

表 4.2.3 : 算出された流量係数

	α	β	R^2
燃料	1.059	0.669	0.999
酸化剤	6.427	0.446	0.995

4.2.1.3. 燃焼試験設備

燃焼試験設備の系統図を図 4.2.6 に示す。燃料と酸化剤のタンクはそれぞれ個別の値に設定できるようになっており、それにより両者の流量や混合比を調整することができる。推薬弁とインジェクタの間には逆止弁を設けてあり、万一燃焼室内が異常着火等によりノミナル条件より高圧になった際に燃焼ガスや推薬の逆流を防止できるようにしてある。また推薬弁の下流には窒素ガスパージを入れられるようにしてあり、毎試験ごとにガスパージを行ってインジェクタマニホールド内の推薬を排出させることで、各試験の初期状態の再現性を高めている。同様の理由で、燃焼室内へも窒素ガスパージと水パージを入れられる形態としている。

計測については、燃料及び酸化剤の両ラインについて、推薬タンク圧力 (P_{if} 及び P_{io}) とインジェクタ圧力 (P_{if} 及び P_{io}) の各値を圧力センサにて計測した。 P_{if} 及び P_{io} については、前項で述べた流量近似式により流量を算出する際に用いた。今回はねスラスト燃焼室にスロートが装着されておらず燃焼室内は大気圧のままであるため、 P_{if} 及び P_{io} がそのまま噴射差圧 ΔP となる。圧力に加えて、石英製の燃焼室内を高速度カメラで撮影することで、着火やその後の燃焼の様子を高速度カメラで可視化した。撮影周期は 10,000 fps とし、0.1 ms 間隔で事象撮影を行った。計測器の一覧を表 4.2.4 に示す。

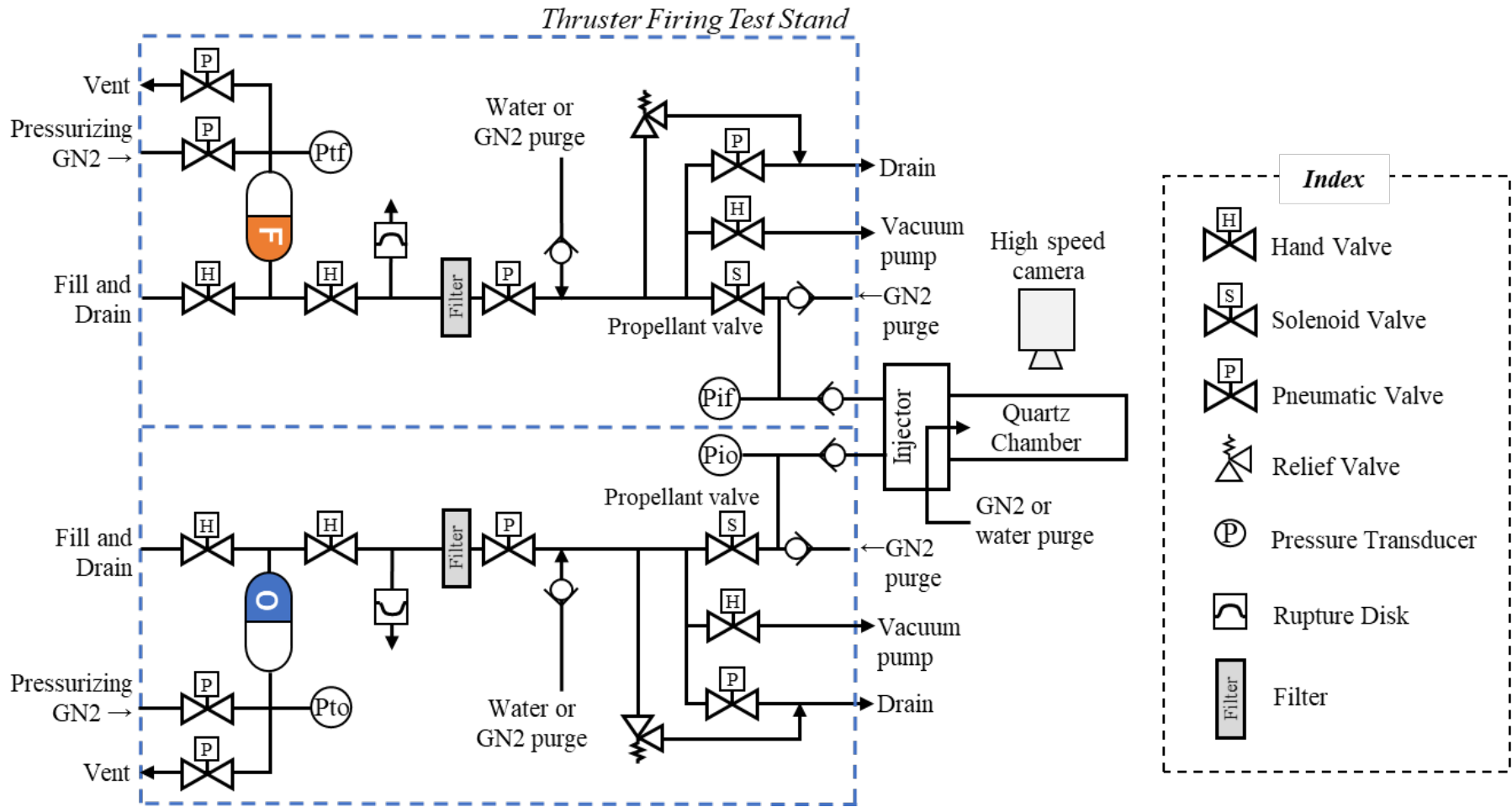


图 4.2.6 : 燃烧试验装置系统图

表 4.2.4 : 計測機器一覧

計測項目	計測機器	機器メーカー	仕様等
燃料タンク圧力, P_{tf}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3MPa レンジ
酸化剤タンク圧力, P_{to}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3MPa レンジ
燃料インジェクタ圧力, P_{if}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3MPa レンジ
酸化剤インジェクタ圧力, P_{io}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3MPa レンジ
高速度カメラ	Miro 310	Vision Research	10,000fps 設定

4.2.1.4. 試験条件

試験条件の一覧を表 4.2.5 に示す。圧力条件は 2 パターン実施し、燃料側の加圧圧力を変化させることで混合比を変化させた。また燃料及び酸化剤の噴射タイミングについて、同時噴射以外に、燃料を先行して噴射開始する燃料リード噴射、酸化剤を先行して噴射開始する酸化剤リード噴射を行い、そのリード時間を変化させて試験を行った。これは先行噴射を行うことで、吹き始めの過渡的な混合比を大きく変化させることを狙っているものである。なお、ここでの噴射開始タイミングとは、推薬弁の開信号をオンにする時点のことを指す。全体の噴射時間は、一般的な自己着火スラスタの着火及び安定燃焼に至るまでの時間を包絡する長さとして、リード噴射を覗いて 300 ms と設定した。試験は全て大気中で行い、試験中の気温は 12 °C~18 °Cであった。

表 4.2.5 : インジェクタ着火試験 試験条件一覧

項目	圧力条件その 1	圧力条件その 2
P_{tf}	0.86 MPaG	0.95 MPaG
P_{to}	0.70 MPaG	0.70 MPaG
噴射シーケンス	<ul style="list-style-type: none"> ・燃料リード： 50, 100, 150, 200, 250 ms ・同時噴射 ・酸化剤リード：50 ms 	<ul style="list-style-type: none"> ・燃料リード： 50, 100, 150, 200, 250 ms ・同時噴射：N/A ・酸化剤リード：N/A
噴射時間	300 ms (リード噴射を除く)	300 ms (リード噴射を除く)
周囲環境	大気中, 12 °C ~ 18 °C	大気中, 12 °C ~ 18 °C

4.2.2. 結果及び考察

4.2.2.1. 燃焼室内の自己着火の様子

図 4.2.7 に、高速度カメラで撮影された燃焼室内での自己着火の様子の例を示す。なおこの実験では、後から噴射を開始した側（先行噴射ではない側）の推薬の推薬弁開信号を 0 ms とする。

この図のケースでは、燃料リードで噴射が開始し、その後に酸化剤の噴射が始まっている。二液の衝突が開始してからおよそ 11 ms 後に最初の着火火炎が発生し、その後、火炎は燃焼室内に拡がり安定した定常燃焼状態に遷移していることが分かる。

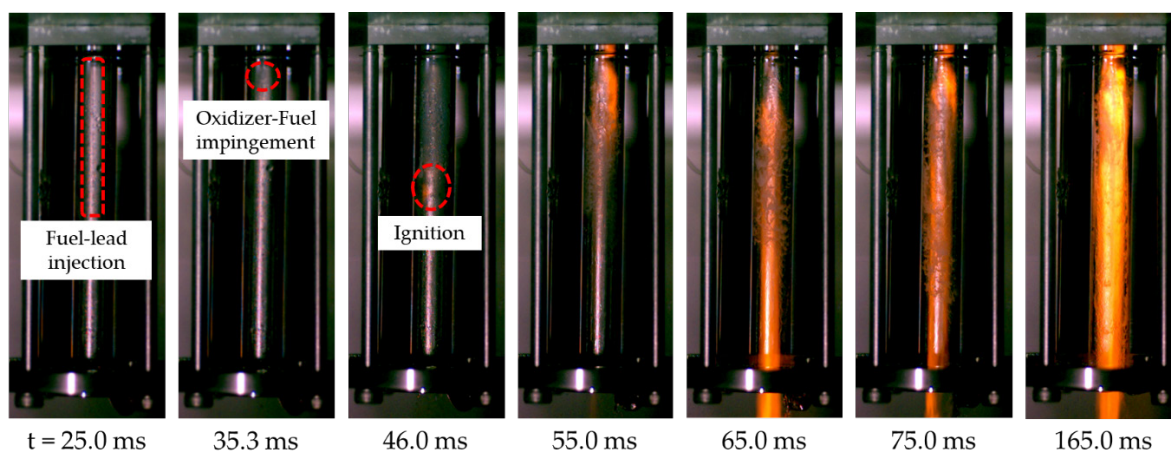


図 4.2.7：高速度カメラにより撮影された燃焼室内での着火の様子

4.2.2.2. 着火遅れ時間と不安定着火事象

図 4.2.8 に高速度映像から計測された各試験条件の着火遅れを示す。この図では燃料リード噴射を横軸のマイナス時刻，酸化剤リード噴射を横軸プラス時刻として示しており，横軸の 0 ms は，燃料と酸化剤の推薬弁を同時に開にしたケースとなる。着火遅れ時間は，ここでは最初に輝炎が出現した時刻と定義している。本実験では，あとから噴射を開始した側（先行噴射ではない側）の推薬の推薬弁開信号を 0 ms としているため，そこから輝炎発生までが着火遅れ時間となるが，今回の実験では実用のスラスタよりも相対的に大きな値となっていることに注意が必要である。これは，今回の実験のスラスタ供試体のドリブルボリューム（dribble volume, 推薬弁下流からインジェクタ噴射孔までの容積）が実用のスラスタと比べて相対的に大きく，かつそのボリュームは毎試験ごとに窒素パージされ推薬が排出されるため，推薬弁が開いてから噴射孔から噴射開始されるまでに長い時間を要しているからである。

図 4.2.8 から分かる通り，大部分の燃料リード噴射の条件では，概ね 40 ms から 50 ms 程度で着火が確認された。二液の衝突時刻がおおよそ $t=35$ ms 付近であることを考えると，二液の混合開始からおおよそ 5 ms から 15 ms 程度で着火に至っていることとなり，自己着

火スラストとしては十分実用的なレベルの値となる。一方で、一部の燃料リード条件と全ての酸化剤リード条件の噴射において、不安定着火現象が観察された。図上では三角のプロットで示している。これらのケースは、最初の火炎発生時刻が遅くかつばらつきが大きいことに加え、着火と失火を繰り返すような様子が観察されたことが特徴である。図 4.2.9 に不安定着火の様子のを示す。本図の通り、不安定着火のケースでは着火と失火を複数回繰り返していることが観察された。ただし、最終的には全ての条件で安定した定常燃焼に至っていた。

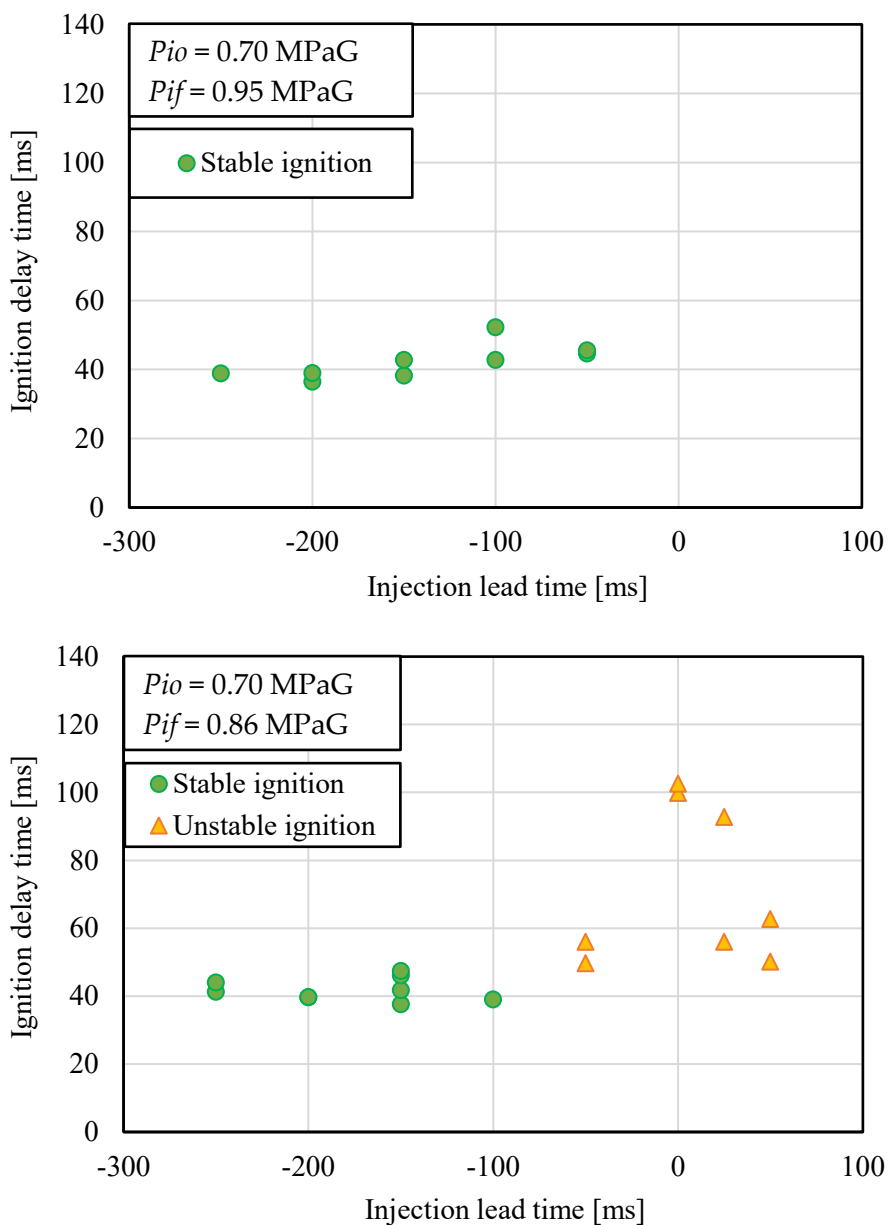


図 4.2.8 : 噴射リードタイムと着火遅れ
(燃料リードを横軸マイナス時刻, 酸化剤リードを横軸プラス時刻で表示)

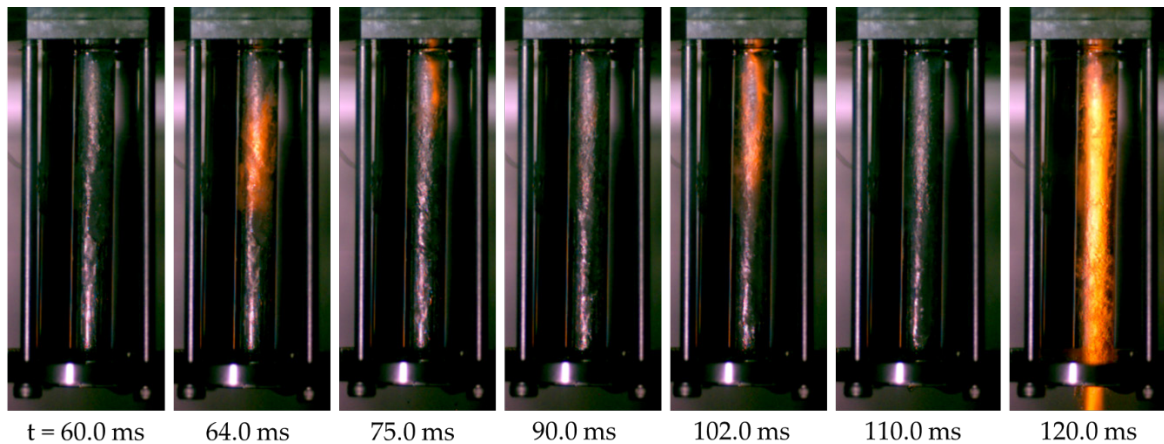


図 4.2.9：不安定着火ケースの例

4.2.2.3. ハードスタート事象

前項までに述べた実験結果とは別に、本試験シリーズの中で2回のハードスタート事象が観察された。図 4.2.10 に、高速度カメラで観察された燃焼室内の様子を示す。この図の例では、噴射開始後 200 ms 以上経過しても噴射された推薬は着火せず、燃焼室の壁面に堆積していつているのが分かる。その後その推薬は発泡する様子が見られ、最終的に通常の着火とは異なる激しい着火が起きている。この着火によって燃焼室内のほとんどの推薬は消費もしくは排出されており、その後再び噴射され始めた推薬は、他の正常な着火ケースと同様な安定的な着火の様子を示していた。

ハードスタート発生直前のより詳細な時間履歴を図 4.2.11 に示す。爆発的な反応が発生する 0.5 ms 付近から燃焼室後方で最初の火炎が発生し始めており、この時点では他の正常着火と同様な様子を示している。しかし、その後 $t=258.7$ ms から $t=258.8$ ms にかけて燃焼の状態が急激に変化しており、反応の速さからこの時点でデフラグレーションからデトネーションに遷移していると考えられる。さらに、この爆発的な反応が起きる 10 ms 程度前から、壁面に堆積していた推薬の発泡が顕著に見られるようになってきていることから、デトネーションに至った直接的な要因は、この壁面に堆積していた推薬から可燃性及び酸化性の予混合ガスが多く発生し、未着火のまま燃焼室内に充満したためと推定される。

なぜ噴射された推薬が着火しないまま燃焼室壁面に堆積していったのかを明らかにするため、高速度カメラの映像をさらに調査した結果、燃料リードの噴射が途中で一時的に途切れており、ガス噛みを起こしていることが分かった。この時の様子を図 4.2.12 に示す。その後、燃料リードの噴射が再び出始めるよりも前に酸化剤の噴射が始まっていた。そのため、燃料の噴射再開がどの時点であったかは映像からは判別できないものの、酸化剤噴射開始直後の燃焼室内は酸化剤の液のみ、もしくは極めて混合比の大きい状態の二液混合液が存在する状態となっていたと考えられ、このことが、推薬が未着火のまま壁面に堆積

し、最終的にハードスタートに至った直接的な要因であると推定される。

なお、ハードスタートが発生した2ケースは、両方とも燃焼試験設備の推薬タンク及び配管への推薬充填作業の直後に行った試験であった。この充填作業は推薬タンク及び推薬弁上流までの配管を真空に引いてから推薬を注入しており、配管内は全て液で満たされているものとして試験を進めていた。しかし、真空ポンプの能力により多少のガスが残っていた可能性があり、そのため充填作業後初回の噴射でガス噛みが起こり、ハードスタートに至ったと推定している。

このように、今回のハードスタート事象は試験運用上の問題により偶然起きたものと考えられ、先行研究例で発生していたハードスタートが、これと同じ要因の事象であるかどうかは不明である。しかし今回の事象は、噴射開始直後の過渡的な混合比を適切にコントロールすることの重要性を示す一つの例として貴重なサンプルであると言える。一度混合比が極めて高い状態の噴霧が燃焼室内で形成されると、その多くは燃焼室の壁面に付着・残留し、続いて噴射されてくる推薬もそこに取り込まれ着火に至らず、未燃の推薬の更なる堆積を招くものと考えられる。過酸化水素を酸化剤とする低毒二液推薬は、第2章で述べた通り有毒二液推薬と比べより高い混合比での運用がそもそも必要であり、そこにガス噛みや推薬弁の作動遅れなど予期せぬ事象が加わった場合、ハードスタートに至るような極めて高い混合比の噴霧が容易に形成されやすいものと考えられる。

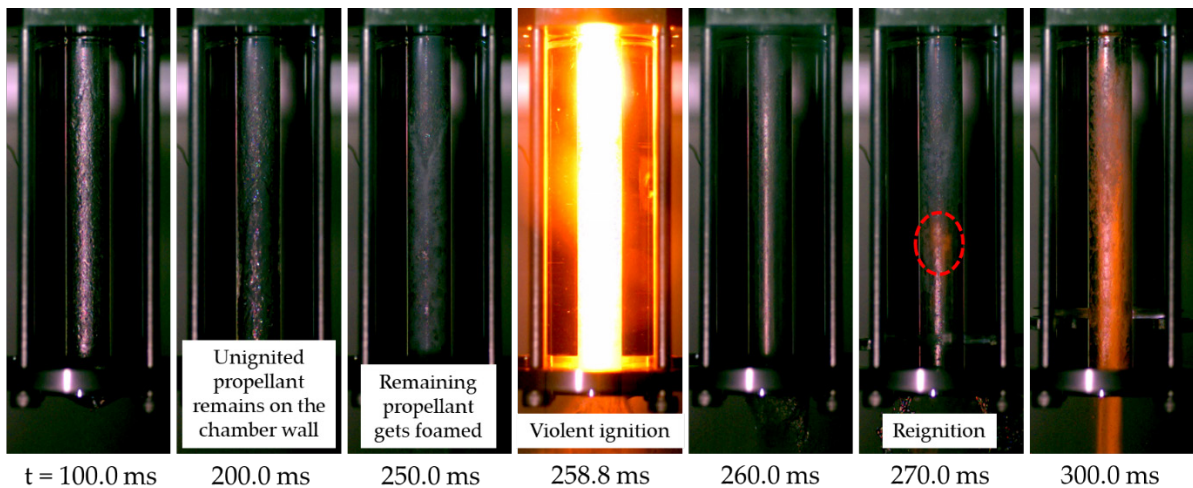


図 4.2.10 : ハードスタートのケースの例

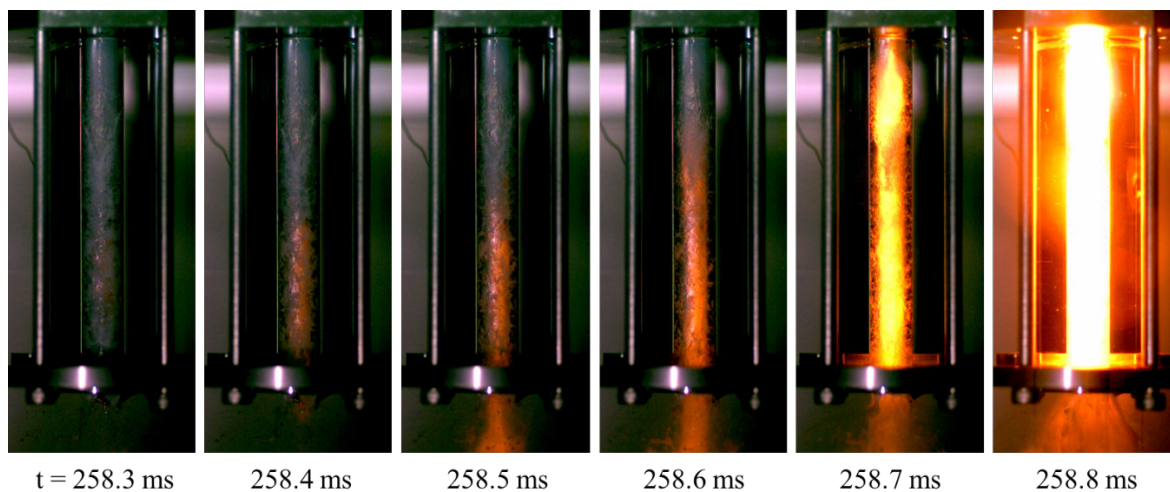


図 4.2.11 : ハードスタート発生時の詳細な時間履歴



図 4.2.12 : 燃料リード噴射のガス噛みの様子

4.2.2.4. 安定着火領域

本実験の中で観察された失火を伴うような不安定着火事象について、図 4.2.8 では、噴射リードタイムの観点で着火遅れの大きさや不安定着火の発生有無を整理した。しかし、噴射リードタイムが同じであっても、推薬弁の駆動速度やインジェクタのマニホールド容積などは各スラストごとに異なるため、噴射リードタイムによる整理は十分に一般化されているとは言えない。

そこでここでは、噴射リードタイムではなく噴射開始直後の過渡的な混合比の観点で再整理することで、実験結果の一般化及び定量的な評価を行う。3 章での研究の結果より、自己着火二液推薬の混合及び着火のフェーズにおいて、混合比は二液の液量の不釣り合いさを表す指標となり、この値が大きいと余剰の過酸化水素が熱を奪うことによる火炎生成の停滞などの悪影響を招くことが分かっている。その点から、特に推薬噴き始めの過渡的な混合比に注目することは理にかなっており、評価がより一般化され、どんな設計のスラストに対しても適用できる共通かつ定量的な指針を導くことが可能になると考える。

推薬弁の駆動にかかる時間、及び途中の流路やインジェクタのマニホールドに推薬が満たされるのにかかる時間の影響を排除するため、ここでは、インジェクタ圧力 (P_{if} もしくは P_{io}) が 0 から上昇し始めるタイミングを、流量及び混合比の算出開始時間とする。噴射シーケンスにより P_{if} と P_{io} の立ち上がるタイミングは異なるため、どちらか遅い方の上昇開始時間を $t=0\text{ms}$ と定める。この時間軸で見た場合、安定着火を示していたケースの全てが 30 ms 以内に着火していたため、ここでは最初の 30 ms 間の平均混合比を求めることとし、30 ms の間に噴射された燃料及び酸化剤それぞれの総推薬量の比から平均混合比を算出した。図 4.2.13 に、計測されたインジェクタ圧力とそこから算出される混合比の例を示す。この例では、酸化剤の方が後から噴射開始しているため、 P_{io} が立ち上がるタイミングを $t=0\text{ms}$ とし、図 4.2.5 で示した流量校正結果を用いて燃料及び酸化剤の瞬時流量を算出している。最終的にこれらの積算値から 30 ms 間の平均混合比を算出した。

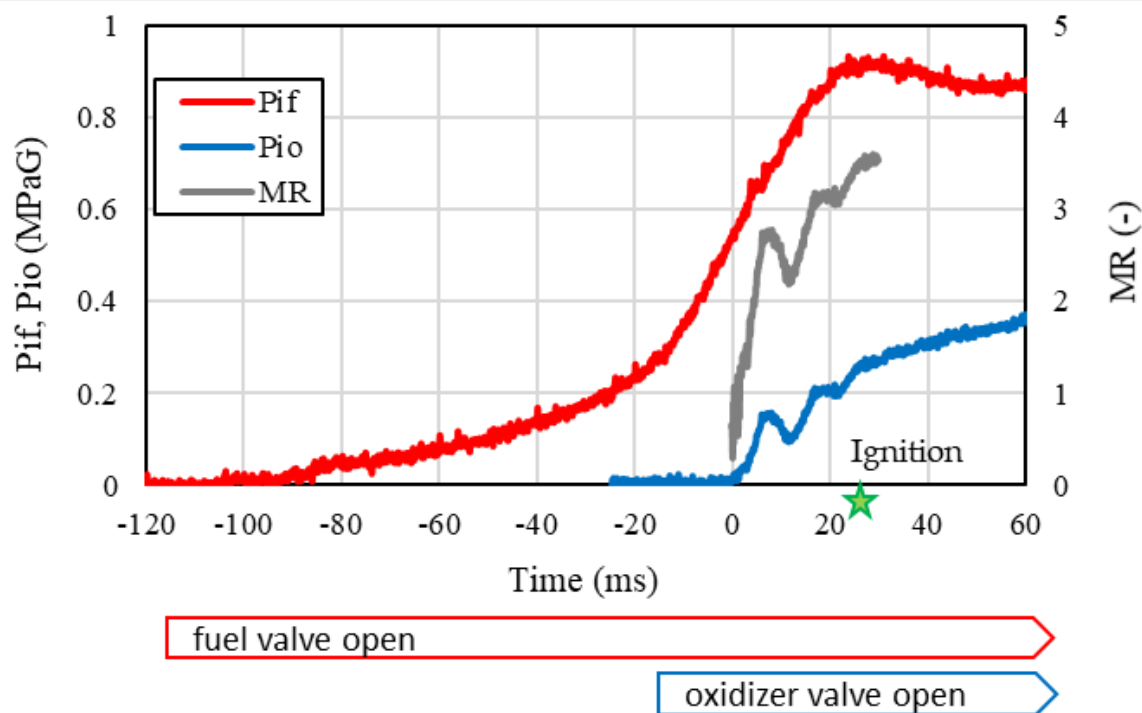


図 4.2.13 : 計測されたインジェクタ圧力と算出された混合比の例

再整理した実験結果を図 4.2.14 に示す。なお前項で述べた通り、ハードスタート発生の 2 ケースは燃料側のガス噛みによるものと推定しており、そのため噴射差圧から瞬時流量や平均混合比を算出することが困難である。そこでここでは、燃料側のガス噛みにより混合比が極めて高い状態にあったと推定し、グラフ横軸（平均混合比）の高い側の枠外に記載している。

この図の通り、混合比が 3 以下の条件では着火遅れの小さい安定着火を示している。一

方で、平均混合比が 10 付近では安定着火と不安定着火が混在するようになり、さらに平均混合比が 40 以上と極めて高い条件では、全ての条件で不安定着火を示し着火遅れも増大しやすいという傾向が定量的に示された。なお、3.4 項の高混合比影響評価試験で行った滴下試験は本章の燃焼試験に用いた推薬と同じ濃度条件で試験しており、その結果によれば、火炎成長の停滞が発生するかどうかの閾値は体積混合比で 5 と 10 の間であった。これは質量ベースの混合比に換算すると 8.2 から 16.4 の間ということとなり、図 4.2.14 において MR=10 付近で安定着火と不安定着火が混在するという結果と傾向は概ね一致しており、スラスト形態での不安定着火現象が、滴下試験で見られていたような火炎成長の停滞現象とリンクしていることが示唆される。

以上の結果より、低毒自己着火二液スラストの作動においては、特に噴射開始直後の過渡的な混合比を低く抑えることが安定した着火にとって重要であり、定量的には MR=3 以下の噴霧を作り出すことが好ましいということが分かった。なお、今回の使用したスラストのように、たとえ定常燃焼時の想定混合比が 4 や 5 付近であっても、噴射開始直後の過渡的な混合比は、噴射シーケンスや電磁弁の駆動速度などによっては容易に 40 や 50 付近になり得ることに注意が必要である。

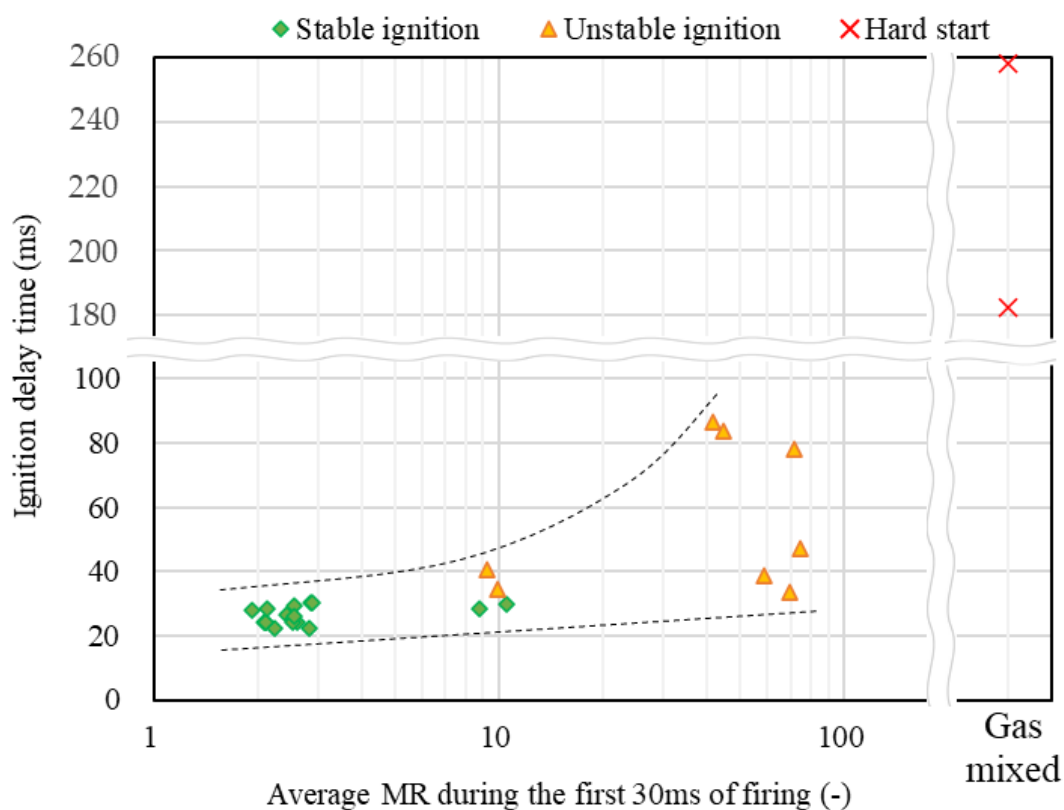


図 4.2.14 : 噴射開始直後の平均混合比と着火遅れ及び着火状態の関係

4.3. スラスタ形態燃焼試験

4.3.1. 試験目的

前章の結果及び本章 4.2 項の結果により、低毒自己着火二液推薬の安定した着火・燃焼のためには、過酸化水素水の濃度については混合比によらず早期着火する濃度領域（概ね 90wt%以上）であること、また、その濃度であっても着火後の火炎成長の停滞が発生しうるため、スラスタの噴射開始直後の過渡的な混合比を低く抑えること、が必要であることが明らかとなった。ただしこれらの結果は、試験管レベル、もしくはインジェクタと燃焼室のみの形態での実験によるものである。

そこで本項では、本研究の集大成として、完全なスラスタ形態での着火・燃焼試験を実施し、明らかとなった安定着火・燃焼条件を適用することで、完全なスラスタ形態での安定着火・燃焼を実現できることを実証することを目的とする。

4.3.2. 実験方法

燃焼試験設備、推薬、インジェクタについては、4.2 項と同じである。4.2 項の試験からの変更点としては、燃焼室を金属製のものに変更している点と、燃焼室の先に超音速ノズル（ラバルノズル）を装着している点である。スラスタの仕様を表 4.3.1 に、スラスタ全体図面及びノズル部の詳細図面を図 4.3.1 及び図 4.3.2 示す。

表 4.3.1 : スラスタ仕様

項目	設計値
燃焼室内直径	φ7.5 mm
燃焼室長さ	95.5 mm (ノズルパーツの直胴部含む)
燃焼室及びノズル材質	SUS304
スロート直径	φ 2.7 mm
ノズル開口比	3.3

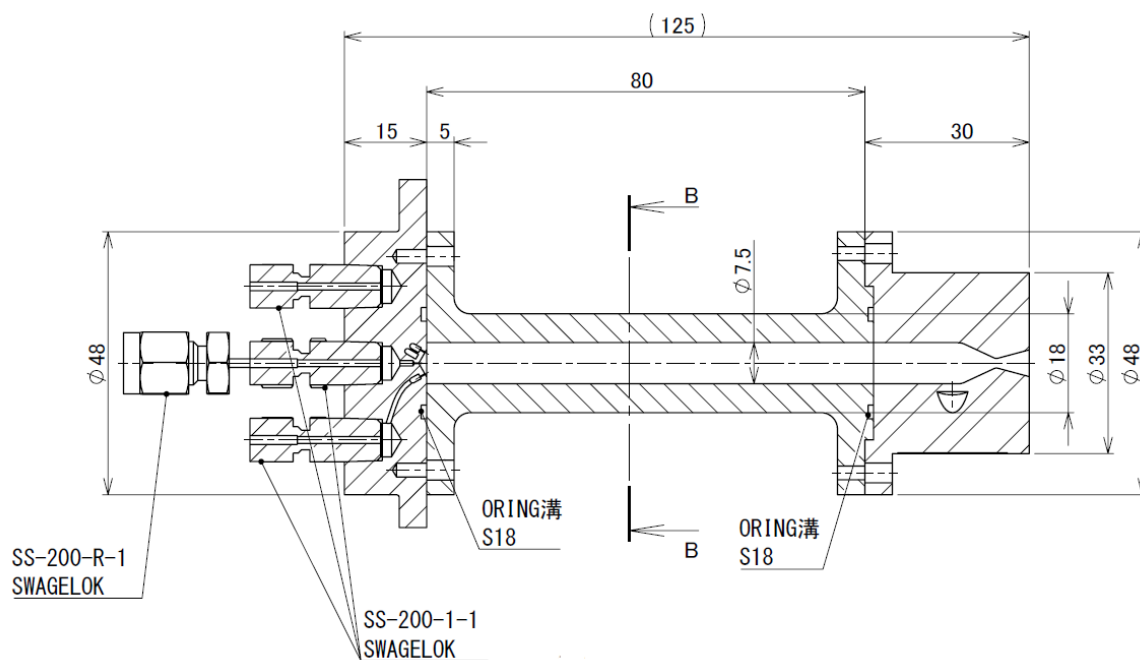


図 4.3.1 : スラスタ全体図面

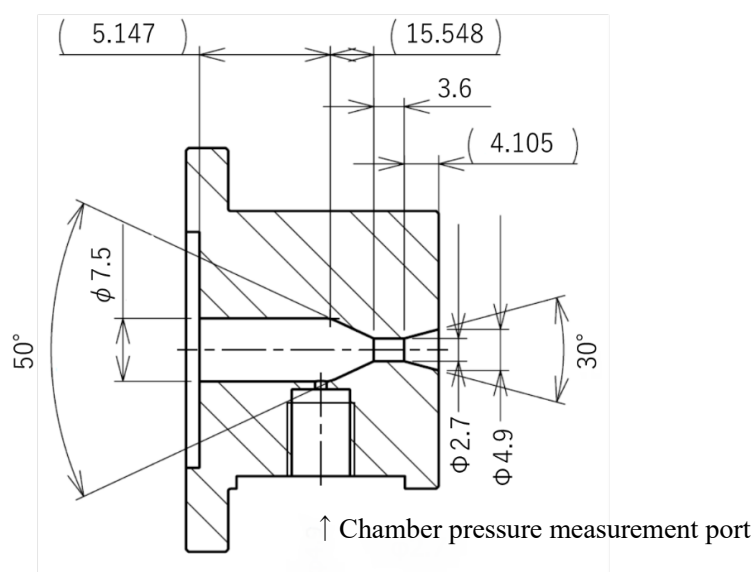


図 4.3.2 : ノズル部詳細図面

試験条件を表 4.3.2 に示す。これまでの研究成果を踏まえ、過酸化水素水の濃度は十分に高い 97.8wt%，噴射シーケンスは吹き始めの過渡的な平均混合比を十分に低く抑えられる値として 200ms の燃料リード噴射を設定した。また，本スラスタは燃焼室冷却（フィルム冷却）のための推薬噴射孔を有しておらず長時間の連続燃焼が難しいため，スラスタの噴射時間は 1s に設定した。

また表 4.3.3 にスラスタ燃焼時の計測器の一覧を示す。計測項目については，4.2 項で行

った高速度カメラでの燃焼室内撮影の代わりに燃焼室圧力 (P_c) を計測し、そこから特性排気速度 (C^*) や C^* 効率を評価した。

一般的にロケットエンジンの燃焼の効率を評価する指標として、特性排気速度 (C^*) が用いられる[60]。定義は以下の式の通りである。

$$C^* \equiv \frac{P_c \cdot A_t}{\dot{m}} \quad (4-3)$$

P_c は燃焼室圧力[Pa], A_t はスロート面積[m²], \dot{m} は推薬の総流量[kg/s]である。 C^* の理論値は燃料と酸化剤の種類や二液の混合比を用いて化学平衡計算プログラムにより算出されるが、実際のスラスタでは、燃焼室内での燃焼反応が十分に進行しないこと、燃焼室の容積が不十分であること、二液の混合状態が均一でないこと、周囲へ熱が逃げること、などの影響により C^* の値は低下する。その際の効率を表す指標として C^* 効率が用いられ、以下の式で定義される。

$$\eta_{C^*} \equiv \frac{C_{measured}^*}{C_{theory}^*} \quad (4-4)$$

本実験では、推薬弁を閉にして燃焼を終了する直前の 0.3 秒間の期間について、燃料及び酸化剤の流量や燃焼室圧力から平均 C^* を算出し、さらにその期間中の平均混合比に対応する理論値との比較から C^* 効率を求めた。

表 4.3.2 : スラスタ形態燃焼試験条件

項目	設定条件
燃料	MAPA + 10wt% SBH
酸化剤	97.8wt% 過酸化水素水
燃料側タンク圧力, P_{tf}	0.95 MPaG
酸化剤側タンク圧力, P_{to}	0.81 MPaG
噴射シーケンス	燃料リード : 200 ms
噴射時間	1000 ms (リード噴射を除く)

表 4.3.3 : 計測機器一覧

計測項目	計測機器	機器メーカー	仕様等
燃料タンク圧力, P_{ff}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3 MPa レンジ
酸化剤タンク圧力, P_{io}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3 MPa レンジ
燃料インジェクタ圧力, P_{if}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3 MPa レンジ
酸化剤インジェクタ圧力, P_{io}	PHL-A-3MPa-A	共和電業	3 MPa レンジ
燃焼室圧力, P_c	PHL-A-5MPa-A	共和電業	5 MPa レンジ

4.3.3. 結果及び考察

図 4.3.3 に燃焼中のスラスタの様子を示す。燃焼中は、ノズル出口からの火炎のみの観察ではあるが、4.2 項の試験の一部で見られた失火やハードスタートのような現象が起きている様子は見られなかった。また、超音速流に伴うマッハディスクも形成されていることから、燃焼室外で外燃しているのではなく、燃焼内で燃焼したガスがノズルによって加速し超音速で噴射されていることが分かる。

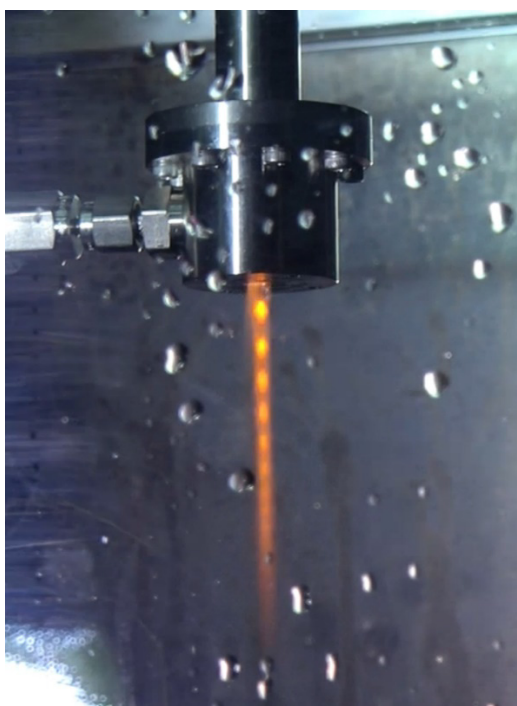


図 4.3.3 : 燃焼中の低毒二液スラスタ

次に、計測された圧力等のデータを図 4.3.4 に示す。過大な圧力上昇などは見られず、滑らかに定常状態まで燃焼室圧力が上昇し、その後安定して燃焼が継続していることが分かる。これにより、4.2 項で見られたような着火と失火を繰り返すような不安定な燃焼状態

には至っていないと判断できる。なお、燃焼室圧力が定常状態まで立ち上がる時間は、実用的な自己着火二液式スラスタの値（10 ms 程度のオーダー）と比べると本スラスタの方が大きい。これは圧力計測用配管の分岐などに伴い推薬弁下流からインジェクタ噴射孔までのボリューム（ドリブルボリューム）が大きいためである。そのため、燃焼圧の立ち上がりの応答時間をより正確に比較評価するためには、実用スラスタと同様なレベルまでドリブルボリュームを低減した設計のスラスタを用意する必要がある。

また、燃焼圧力が安定した $t=0.7$ ms から 1.0 ms までの期間について、平均の C^* 及び C^* 効率を算出した。その結果を表 4.3.4 に示す。 C^* 効率は 88.5% となり、実用スラスタとするにはより効率の向上が必要ではあるものの、少なくとも燃焼室内にて燃焼が行われていることが示された。今後更なる効率の向上のためには、インジェクタの衝突精度の向上や噴射運動量比の最適化による混合の促進、燃焼室容積の最適化、などが考えられる。

以上により、本研究で新規に創出した低毒自己着火燃料について、適切な過酸化水素水濃度と、吹き始めの過渡的な混合比を低く抑えられる適切な噴射シーケンスを適用することにより、実際のスラスタ形態にて安定した自己着火及び燃焼が可能であることが実証された。

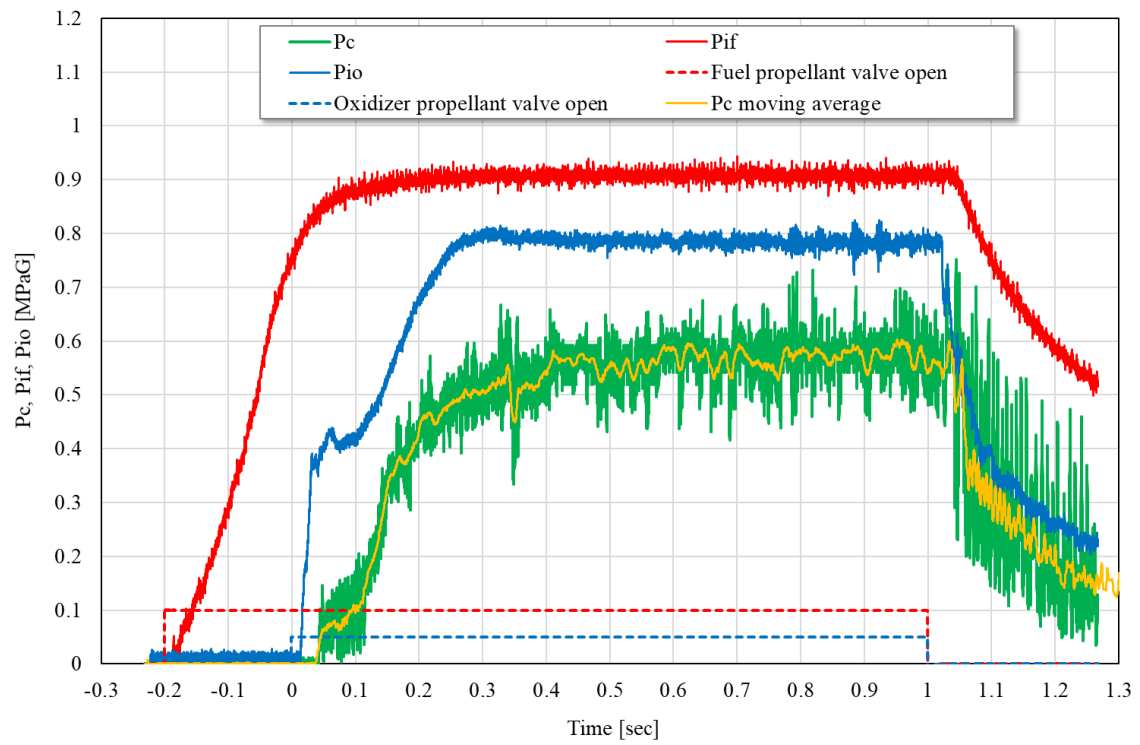


図 4.3.4 : スラスタ燃焼試験計測データ

表 4.3.4 : C*効率計測結果

項目	値
計測期間	0.7~1.0 ms
平均混合比	6.29
平均燃焼室圧力	0.58 MPaG
平均 C*	1394 m/s
C*効率	88.5 %

5. 総括

5.1. 新規自己着火燃料の創出

新規燃料の創出の研究では、水素化ホウ素ナトリウムを添加する方式はそのまま踏襲した上で、より良い燃料成分を探索することを目標とした。燃料選定の条件項目として、毒性、法規制、価格、常温貯蔵性、添加剤の溶解性、着火応答性、性能（比推力）の目標値を設定し、まず机上調査により候補物質の絞り込みを行い、次に絞り込んだ候補物質について添加剤溶解性の確認を行い、更に十分な溶解性が見られたものについては過酸化水素との反応試験を実施し、着火応答性の確認を行った。

机上調査による絞り込み及び過酸化水素との反応試験の結果、3-メチルアミノプロピルアミン (MAPA) が設定した目標値を全て満たす最適燃料成分として選定された。MAPA に 10 wt% の水素化ホウ素ナトリウムを添加した燃料は、87.5 wt% 濃度の過酸化水素水と自己着火性を示すことが滴下試験により確認され、その着火遅れは平均 8.6 ms であった。この結果は先行研究例と比べても同水準の値を達成している。この燃料の理論比推力については、98 wt% 濃度の過酸化水素水と組み合わせた場合は、従来の MMH と四酸化二窒素の組み合わせに対して 98.3% と同等に近いレベルの値を維持できる。推薬密度まで考慮した密度比推力で比較すれば、およそ 10% 程度の性能向上が見込め、限られた宇宙機内の容積に対し効率的に推薬を搭載し多くの力積を生み出すことができる。また MAPA の毒性については、ヒドラジンや MMH と比べ致死量の値が 2 桁程度大きく安全側であり、また発がん性のスクリーニング試験である Ames 試験も陰性が報告されているなど、十分な低毒性を有していると言える。

MAPA の蒸気許容濃度については、毒性値の近い類似物質からの推測で 10 ppm が妥当と考えられ、これは MMH の許容濃度 0.01 ppm より 1,000 倍大きい。また MAPA の飽和蒸気濃度が MMH の 1/10 程度であることを考慮すると、ハザードインデックスで評価した場合、リスクの大きさは約 9,600 倍緩和される側である。

5.2. 創出した燃料の着火特性の調査

着火特性の解明に関する研究では、創出した新たな自己着火推薬について、各種パラメータ（推薬温度、混合比、燃料添加剤濃度、過酸化水素濃度）を変化させた条件下での着火特性を、試験管内での燃料と酸化剤の反応を観察することで調査した。

その結果、混合比によらず 2 ms～4 ms 程度で早期に着火するモードと、混合比の影響を受け混合比が大きい（酸化剤が多い）ほど着火遅れが大きくなっていくモードの、2 つの着火モードが存在することが分かった。なお早期に着火するモードになるのは、過酸化水素水の濃度が概ね 90wt% 以上の範囲であることが分かった。また、着火後の試験管内での火炎成長履歴に注目した結果、混合比が大きい条件では火炎成長が一時的に中断する現象

が発生することが明らかとなった。この現象は、反応性や発生熱量が最も高い98%濃度の過酸化水素を用いた場合でも発生していた。さらに、推薬の液温が着火遅れに与える影響を調べた結果、燃料の液温が着火遅れに与える影響がほとんど無い一方で、酸化剤である過酸化水素側の液温は、高いほど着火遅れが低減するという特徴的な傾向も明らかとなった。以上の実験結果から、酸化剤である過酸化水素側が着火遅れ時間やその後の火炎成長に対して支配的な影響を与えており、この特徴は過酸化水素が初めは反応熱を奪う冷却剤として働く一方で、温度上昇により自己分解が活発になると、一転して加熱源として着火や燃焼を促進させる、という働きによることが示唆された。

最終的にそのような実験結果を説明できるような着火・燃焼モデルを考案し、2つの着火モードが存在する理由や火炎成長の停滞が発生する理由について説明を可能とした。

5.3. スラスタ形態での検証

スラスタ形態での検証に関する研究では、まず実際のスラスタで用いられる衝突型インジェクタと燃焼室を用いて新規推薬の着火・燃焼試験を行い、実用近い形態での自己着火性の確認や、安定した着火を実現する条件の探索を行った。具体的には、混合比や噴射シーケンス（先行噴射タイミング）を変化させて着火の様子を確認し、自己着火性の可否や安定的に自己着火・保炎できる条件を明らかとした。3章の研究の結果では、特に過酸化水素側が着火遅れに支配的に作用していることが分かっていたが、スラスタ形態での着火・燃焼においても、噴射圧力や先行噴射時間等の条件を変えて噴射開始直後の混合比を変化させ、特に過酸化水素過剰な状態とした場合に、着火と失火を繰り返す不安定な着火モードに陥ることを実験的に示し、安定な着火を実現できる領域を、スラスタ始動時の過渡的な混合比の観点から定量的に明らかにした。

最終的に本研究の総括として、インジェクタに燃焼室、スロート、超音速ノズルを装着した形態での燃焼試験を行った。その結果、過酸化水素濃度を十分に高くすること、及び噴射開始直後の過渡的な混合比を低く抑える噴射シーケンスとすること、というここまでの研究で明らかとなった安定着火・燃焼のための条件を適用することで、新規創出燃料を実用スラスタ形態で安定的に自己着火及び燃焼させることが可能であることを実証した。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、様々な方のお世話になりました。

筑波大学 システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻の西岡牧人教授には、ご多忙の中で主指導教員を引き受けて頂き、論文執筆に加えて在学中の全般に渡る指導をして頂きました。ここに感謝申し上げます。

副査としての確な指導を下さった、筑波大学システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻の石田政義教授、横田茂准教授、及び金子暁子准教授にも感謝申し上げます。同じく副査として特に低毒性推薬に関する指導や知見を頂いた、宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所の堀恵一教授にも感謝申し上げます。

所属する宇宙航空研究開発機構研究開発部門第二研究ユニットの杉田寛之ユニット長、池田博英氏、長田泰一氏、中塚潤一氏をはじめとした職場の方には、研究予算の獲得から研究の実施や論文作成に至るまで大変お世話になりました。また、社会人ドクターと業務の両立に理解を頂き多くのサポートをして頂きました。心より感謝申し上げます。

各種実験を行うにあたっては、これまで使用実績のない新規の推薬を取り扱う難しさがある中で、実験装置の製作や安全対策の検討、試験の実施に至るまで多くの支援をして頂いた、株式会社エイ・イー・エス萩原葉花氏、株式会社ダイナックス高橋慶行氏、森川太郎氏、井本恵美氏に厚くお礼申し上げます。

最後に、社会人学生として博士号取得を目指すことを応援してくれた妻、娘、両親に心より感謝致します。

畑井 啓吾

参考文献

- [1] Sutton, George P., Biblarz, Oscar. *Rocket Propulsion Elements*. John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [2] Brown, C. D. *Spacecraft Propulsion*. AIAA, 1996.
- [3] 厚生労働省医薬・生活衛生局. 毒物劇物の判定基準の改定について（通知）. <https://www.nihs.go.jp/law/dokugeki/kijun.pdf>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [4] *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, 9th Edition*. United Nations, 2021.
- [5] 厚生労働省 職場のあんぜんサイト：化学物質：GHS モデル SDS 情報. https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx. Accessed Oct. 20, 2022.
- [6] European Chemical Agency. Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List. .
- [7] Rohr, T., Nikulainen, M. IMPACT OF REACH LEGISLATION ON EUROPEAN SPACE PROGRAMS. Presented at the 12th International Workshop on Environment and Alternative Energy, Greenbelt, Maryland, USA, 2012.
- [8] Anflo, K., Möllerberg, R. “Flight Demonstration of New Thruster and Green Propellant Technology on the PRISMA Satellite.” *Acta Astronautica*, Vol. 65, No. 9, 2009, pp. 1238–1249. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2009.03.056>.
- [9] Persson, M., Anflo, K., Dinardi, A., Bahu, J. A Family of Thrusters for ADN-Based Monopropellant LMP-103S. Presented at the 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Atlanta, Georgia, USA, 2012.
- [10] Scharlemann, C., Schiebl, M., Marhold, K., Tajmar, M., Miotti, P., Kappenstein, C., Batonneau, Y., Brahmi, R., Hunter, C. Development and Test of a Miniature Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster. Presented at the 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2006.
- [11] Koopmans, R.-J., Shrimpton, J., Roberts, G. Validation and Design Optimization for a Hydrogen Peroxide Thruster. Presented at the 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2011.
- [12] Ryan, C. N., Fonda-Marsland, E., Roberts, G. T., Lear, A., Fletcher, E., Giles, L., Palmer, M. J., Gibbon, D. “Experimental Validation of a 1-Newton Hydrogen Peroxide Thruster.” *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 36, No. 2, 2020, pp. 158–166. <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/1.B37418>.
- [13] Gramatyka, J., Paszkiewicz, P., Grabowski, D., Parzybut, A., Bodych, D., Wróblewski, K., Surmacz, P., Pietrzak, K. “Development of POLON—A Green Microsatellite Propulsion Module Utilizing 98% Hydrogen Peroxide.” *Aerospace*, Vol. 9, No. 6, 2022, p. 297.

<https://doi.org/10.3390/aerospace9060297>.

- [14] B. Haemmerli, D. Digre, T. Joraholmen. Overview of the Development of a H₂O₂ Based Chemical Attitude Control System for VEGA-C. Presented at the 7th Edition of Space Propulsion Conference 2020+1, Estoril, Portugal, 2021.
- [15] McLean, C. H. Green Propellant Infusion Mission: Program Construct, Technology Development, and Mission Results. Presented at the AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum, 2020.
- [16] Hori, K., Katsumi, T., Sawai, S., Azuma, N., Keigo, H., Nakatsuka, J. “HAN-Based Green Propellant, SHP163 – Its R&D and Test in Space.” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 44, No. 9, 2019, pp. 1080–1083. <https://doi.org/10.1002/prop.201900237>.
- [17] Igarashi, S., Matsuura, Y. 0.5N Thruster for Small Satellite Using HAN/HN-Based Safety-Focused Green Monopropellant. Presented at the AIAA Propulsion and Energy 2021 Forum, 2021.
- [18] Ventura, M., Garboden, G. A Brief History of Concentrated Hydrogen Peroxide Uses. Presented at the 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1999.
- [19] J. Rusek, N. Anderson. Non-Toxic Hypergolic Miscible Bipropellant, US Patent 5,932,837 B2, 1999.
- [20] Lormand, B. M. Non-Toxic Hypergolic Miscible Fuel with Stable Storage Characteristics, US6419771B1Jul 16, 2002.
- [21] Diede, A. Reduced Toxicity Hypergolic Bipropellant Fuels, US6695938B2Feb 24, 2004.
- [22] Florczuk, W., Rarata, G. P. Performance Evaluation of the Hypergolic Green Propellants Based on the HTP for a Future next Generation Spacecrafts. Presented at the 53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Atlanta, Georgia, USA, 2017.
- [23] Kang, H., Kwon, S. “Green Hypergolic Combination: Diethylenetriamine-Based Fuel and Hydrogen Peroxide.” *Acta Astronautica*, Vol. 137, 2017, pp. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.04.009>.
- [24] Mahakali, R., Kuipers, F., Yan, A., Anderson, W., Pourpoint, T. Development of Reduced Toxicity Hypergolic Propellants. Presented at the 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, San Diego, California, USA, 2011.
- [25] Grayson, G., Watts, D. Nitrous Oxide and Ethanol Propulsion Concepts for a Crew Space Vehicle. Presented at the 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007.
- [26] Kim, D., Lee, G., Koo, J. “Combustion Characteristics of a Coaxial Porous Injector.” *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 30, No. 6, 2014, pp. 1620–1627. <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/1.B35123>.
- [27] Mikula, D., Holthaus, M., Jensen, T., Kubo, D., Redgate, M. X-37 Flight Demonstrator

- System Safety Program and Challenges. Presented at the Space 2000 Conference and Exposition, 2000.
- [28] 安武 昭典, 立石 正和, 朝長 成之, 野崎 昭宏, 西田 満, 森合 秀樹. 低毒性推進薬, 特開 2004-75497Mar 11, 2004.
- [29] 佐原宏典, 小林悠也, 中村健二郎, 尾又由佳乃, 阿部 K., 染谷昂, 西尾勘汰, 飯塚俊明. “超小型衛星との相性の良い多用途の推進系の二液式モードの作動実証.” 日本航空宇宙学会論文集, Vol. 67, No. 6, 2019, pp. 205–210. <https://doi.org/10.2322/jjsass.67.205>.
- [30] 徳留 真一郎, 八木下 剛, 羽生 宏人, 鈴木 直洋, 大毛 康弘, 嶋田 徹. 亜酸化窒素 (N_2O)/エタノール推進系の実験的研究. Publication JAXA-RR-07-027. 宇宙航空研究開発機構, 2008.
- [31] Anderson, W., Dambach, E. M., Solomon, Y., Mahakali, R., Yan, A. Reduced Toxicity Hypergolic Propellants, US20120273099A1Nov 01, 2012.
- [32] Florczuk, W., Rarata, G. Assessment of Various Fuel Additives for Reliable Hypergolic Ignition with 98% HTP. Presented at the 66th International Astronautical Congress, Jerusalem, Israel.
- [33] 製品安全データシート: ジエチレントリアミン. 職場のあんぜんサイト MSDS 情報. <https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0084.html>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [34] Frolik, S., Austin, B. Development of Hypergolic Liquid Fuels for Use with Hydrogen Peroxide. Presented at the 39th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2001.
- [35] Blevins, J., Gostowski, R., Chianese, S. An Experimental Investigation of Hypergolic Ignition Delay of Hydrogen Peroxide with Fuel Mixtures. Presented at the 42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2004.
- [36] Funk, J., Heister, S., Humble, R., Purcell, N. Development Testing of Non-Toxic, Storable Hypergolic Liquid Propellants. Presented at the 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1999.
- [37] Kang, H., Jang, D., Kwon, S. “Demonstration of 500 N Scale Bipropellant Thruster Using Non-Toxic Hypergolic Fuel and Hydrogen Peroxide.” *Aerospace Science and Technology*, Vol. 49, 2016, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2015.11.038>.
- [38] National Institute of Standards and Technology. *NIST*. <https://www.nist.gov/>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [39] 有害性情報 DB ポータル. https://www.jcia-bigdr.jp/jcia-bigdr/material/material_search. Accessed Sep. 26, 2022.
- [40] U.S. National Library of Medicine. TOXNET. <https://toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [41] 国立医薬品食品衛生研究所. 毒物劇物の検索. <http://www.nihs.go.jp/law/dokugeki/kennsaku.html>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [42] 東京化成工業株式会社ホームページ. <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/>. Accessed Sep.

- 26, 2022.
- [43] Cheméo. <https://www.cheméo.com/>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [44] Gordon, S, McBride, B. J. *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications.* , 1994.
- [45] 新岡崇, 河野通方, 佐藤順一. *燃焼現象の基礎*. オーム社, 2001.
- [46] Fisher, H. G., Johnson, B., Fisher, H. D., Gerstein, M. “Modification of the Hydrazine-Nitrogen Tetroxide Ignition Delay.” *AIAA Journal*, Vol. 2, No. 12, 1964, pp. 2222–2223. <https://doi.org/10.2514/3.2775>.
- [47] Miron, Y., Perlee, H. E. *The Hard Start Phenomena in Hypergolic Engines. Volume 2: Combustion Characteristics of Propellants and Propellant Combinations*. Publication NASA-CR-134314. 1974.
- [48] European Chemical Agency. Brief Profile - 3-Aminopropylmethylamine. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.025.950>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [49] 安全データシート：メチルヒドラジン. *職場のあんぜんサイト MSDS 情報*. <https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0245.html>. Accessed Sep. 26, 2022.
- [50] 職場のあんぜんサイト：化学物質：ヒドラジン. https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx. Accessed Oct. 20, 2022.
- [51] Eckart W. Schmidt. *Hydrazine and Its Derivatives*. John Wiley & Sons, Inc.
- [52] 日本産業衛生学会. 許容濃度等の勧告（2021年度）. *産業衛生学雑誌*, 63, 5, May 18, 2021, pp. 179–211.
- [53] 吉田 浩陽. ガスクロマトグラフィーによるガソリンの蒸気圧及び引火点の簡便な予測法の開発と蒸発ガソリンの分析への適用. *BUNSEKI KAGAKU*, 61, 7, , 2012, pp. 569–576.
- [54] Performance Specification - Propellant, Hydrogen Peroxide -. Defence Standardization Program Office, Aug 01, 2003.
- [55] Walter C. Schumb, Charles N. Satterfield, Ralph L. Wentwort. *Hydrogen Peroxide*. Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1956.
- [56] Rasband, W. S. Image J. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 2012, 1997.
- [57] Wang, S. Q., Thynell, S. T. “An Experimental Study on the Hypergolic Interaction between Monomethylhydrazine and Nitric Acid.” *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 1, 2012, pp. 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.07.009>.
- [58] Black, A. T., Drolet, M. P., Pourpoint, T. L. “Early Liquid and Gas Phase Hypergolic Reactions between Monomethylhydrazine and Nitrogen Tetroxide or Red Fuming Nitric Acid.” *Combustion Science and Technology*, Vol. 191, No. 11, 2019, pp. 1990–2005. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1540471>.

- [59] Kang, H., Lee, E., Kwon, S. “Suppression of Hard Start for Nontoxic Hypergolic Thruster Using H₂O₂ Oxidizer.” *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 33, No. 5, 2017, pp. 1111–1117. <https://doi.org/10.2514/1.B36510>.
- [60] Dieter K. Huzel, David H. Huang. *Design of Liquid Propellant Rocket Engine*. NASA, 1971.