



宇宙推進システムに用いるグリーンプロペラントの 基本特性に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 東, 伸幸 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009190

宇宙推進システムに用いるグリーン
プロペラントの基本特性に関する研究

**Study on Basic Characteristics of Green Propellant
for Space Propulsion System**

東 伸幸

目次

用語表	1
第 1 章 序論	4
1.1 宇宙輸送システムの現状と展望	4
1.2 グリーンプロペラントの現状	6
第 2 章 研究概要	8
2.1 バイオエタノールのサルファアタック及びコーキング	8
2.1.1 サルファアタック及びコーキング	8
2.1.2 研究課題及び目的	15
2.2 HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性評価	16
2.2.1 HAN 系推薬の特性	16
2.2.2 研究課題および目的	18
第 3 章 バイオエタノールの高圧環境下でのサルファ アタック及びコーキング特性の解明	19
3.1 はじめに	19
3.2 燃焼室冷却溝への影響評価及び現象解明	20
3.2.1 試験装置と試験方法	20
3.2.2 バイオエタノール試料	26
3.2.3 結果と考察	27
3.3 エンジンシステムへの影響解析と対策の提案	38
3.4 まとめ	45

第4章 硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) の基本特性 の解明	46
4.1 はじめに	46
4.2 毒性影響評価	47
4.2.1 評価方法	47
4.2.2 結果と考察	48
4.3 衝撃感度	49
4.3.1 試験装置と試験方法	49
4.3.2 結果と考察	52
4.4 熱分解開始温度	53
4.4.1 試験装置と試験方法	53
4.4.2 結果と考察	55
4.5 線燃焼速度	58
4.5.1 試験装置と試験方法	58
4.5.2 結果と考察	60
4.6 まとめ	66
第5章 結論	68
5.1 バイオエタノールのサルファアタック及びコーキング	68
5.2 HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性評価	69

APPENDIX	70
APPENDIX 1 エンジンサイクル計算[44][45]	70
APPENDIX 2 JISHA 手法の概説[47].....	76
APPENDIX 3 MIL-STD-1751A METHOD 1041	80
参考文献.....	86
公表記録.....	93
謝辞	96

用語表

略語

ACGIH	米国産業衛生専門家会議
ADN	アンモニウムジニトラミド
AIST	産業技術総合研究所
AN	硝酸アンモニウム
BL	ブリード比
COSHH	有害化学物質衛生管理規則
EEL	推定暴露限界値
EL	暴露レベル
EPMA	電子線マイクロアナライザ
GG	ガスジェネレータ
HAN	硝酸ヒドロキシルアミン
HB	ブリネル硬さ
HEHN	ヒロドキシエチルヒドラジニウム硝酸塩
HL	ハザードレベル
JAXA	宇宙航空研究開発機構
JIS	日本工業規格
JISHA	中央労働災害防止協会
LNG	液化天然ガス
LOX	液体酸素
LSGT	Large Scale Gap Test
NASA	米国航空宇宙局
NIST	米国標準技術局
OEL	職業性ばく露限界
RL	リスクレベル
SEM	電子顕微鏡
TLV-TWA	8時間加重平均濃度
XRD	X線回折装置

記号

A	比例定数
A_c	燃焼室平行部断面積
A_e	供試体部内部表面積
A_t	ノズルスロート面積
A_x	燃焼室断面積
b	冷却溝幅
c^*	特性速度
c_p	定圧比熱
D_e	代表長さ
D_t	ノズルスロート径
E_a	活性化エネルギー
f	管摩擦係数
h	熱伝達係数
h_{cc}	冷却溝高さ
hb_m	流体平均深さ
h_c	冷却壁から冷却剤への熱伝達係数
h_g	燃焼ガスから冷却壁への熱伝達係数
k	反応速度定数
L	冷却溝長さ
L^*	燃焼室特性長さ
L_c	燃焼室平行部長さ
M_x	局所マッハ数
$\dot{m}$	流量
Nu	ヌセルト数
P_a	外気圧
P_c	燃焼室圧力
Pr	プラントル数
Pr_{fu}	冷却剤プラントル数
P_{wall}	壁面静圧
$\dot{q}$	供試体部平均熱流束
q_1	燃焼ガス側境界層内に伝達する熱流束
q_2	冷却壁内部を伝導する熱流束
q_3	冷却剤側境界層内に伝達する熱流束

R	気体定数
Ra	表面粗さ
Re	レイノルズ数
R_{td}	スロート部曲率半径
T	温度
T_c	ノズル淀み温度
T_{fu}	冷却剤温度
T_{gas}	燃焼ガス温度
T_{in}	供試体部入口バイオエタノール温度
T_{out}	供試体部出口バイオエタノール温度
T_{wc}	冷却剤側燃焼室壁面温度
T_{wg}	燃焼ガス側燃焼室壁面温度
t_w	冷却壁厚さ
u	断面平均流速
V_t	狭まり部燃焼室体積
$[X]$	物質 X のモル濃度
$[Y]$	物質 Y のモル濃度
x	物質 X の反応分子数比
y	物質 Y の反応分子数比
γ	比熱比
ε_r	表面粗さ
λ	熱伝導率
λ_{fu}	冷却剤熱伝導率
λ_w	冷却溝熱伝導率
μ	粘性係数
ρ	密度
ρ_{fu}	冷却剤密度
σ_{bartz}	Bartz の修正因子

第1章 序論

1.1 宇宙輸送システムの現状と展望

現在，世界では次期宇宙輸送システムの開発が加速している．日本では H-IIA，H-IIB ならびにイプシロンロケットが安定的に運用されているが，次世代のロケットとして H3 ロケットおよび強化型イプシロンロケットの開発が JAXA にて行われており，それぞれ 2020 年度および 2016 年度の打ち上げを目指している[1][2]．米国では，低コストを売りにした Falcon9 が SpaceX 社により開発・運用されており，さらに大量輸送を目指した新型 Falcon Heavy の開発が進行中であり，2017 年の打ち上げを目指している[3]．欧州では，Arian5 が運用され衛星打ち上げ市場を席巻しているが，2020 年代以降の市場をターゲットとして，低コスト化を目指した Ariane6 の開発が進行中であり，2020 年の打ち上げを目指している[4]．このように，4～5 年先からの衛星打ち上げ市場の獲得を目指し，現在のロケットの 1/2 程度の「低コスト」な宇宙輸送を目指した新たな開発競争が世界で繰り広げられている．

次期宇宙輸送システムのさらに次の将来宇宙輸送システムの研究も活発化してきている．NASA の分析では，輸送コストが現在の 1/10 になっても宇宙輸送の需要を拡大する事はできないが，1/100 になると大規模な需要増加が見込まれるとされている[5]．さらに，年間十数機以上の打ち上げを行う場合には，現在のような使い切りロケットよりも再使用型宇宙輸送システムの方が低コストとなるという報告もある[6]．このように，現在のロケットよりも 1/100 程度の「さらに低コスト」な宇宙輸送を目指し，将来宇宙輸送システムの研究が世界中で行われている．JAXA では，再使用宇宙輸送システムの研究も継続的に実施されている[7][8]．欧米では SKYLON（英国），SpaceLiner（欧州），Dream Chaser（米国）などの将来宇宙輸送システムの研究も加速している[9]．

また，将来宇宙輸送システムでは「低コスト」であることと同時に「環境適合性（グリーン）」や「運用性」も重要視されており，製造に大量のエネルギーが必要な液体水素に変わり，火力発電よりも CO₂ 排出量が少なく，環境に優しい発電用燃料として大量に輸入されている「液化天然ガス（LNG: Liquefied Natural Gas）」や，常温で取扱性がよく，植物由来のため CO₂ 排出量がゼロであり環境適合性が高い「バイオエタノール」が自動車やロケット用燃料として注目を浴びている[10][11]．さらに，ロケット用燃料だけでなく，現在の宇宙輸送システムの姿勢制御装置や衛星推進薬として用いられている毒性の高いヒドラジン系推進薬に変わる代替燃料（グリーンプロペラント）

の研究も盛んに行われている．JAXA でも本論文にて掲載する「HAN (Hydroxylammonium Nitrate)」を用いるグリーンプロペラントの研究を行っており，欧州では ECAPS 社が ADN (Ammonium DiNitramide) 系グリーンプロペラントを用いた衛星推進システムを開発し，小型衛星に搭載され運用を始めている[12]．また，米国でも HAN 系グリーンプロペラントを用いた衛星フライト実証試験が 2017 年頃に計画されている[13]．

1.2 グリーンプロペラントの現状

現在の宇宙機から将来宇宙機への転換に伴い、宇宙機に用いる燃料の革新も起こりつつある。ロケット用燃料についてはより「低コスト」で「取扱性に優れる」炭化水素系燃料が注目されている。また、衛星推進系やロケットの姿勢制御装置に用いられているヒドラジン系の推進薬は、毒性の低いグリーンプロペラントに変わりつつある。1.1項で示したように、グリーンプロペラントとして「LNG」、「バイオエタノール」、「HAN」の研究が活発に行われているが、それぞれの現状について以下に示す。

【LNG】

LNG は、水素より高密度であり機体の小型化が可能、水素より沸点が高く漏れにくいため取扱が容易で貯蔵性に優れる、炭化水素系燃料であるが燃焼する際に煤がほとんど発生しない、水素より安価である等の特徴がある。これらの理由から、近年、液体ロケットエンジンの推進剤の候補として、LOX/LNG に注目が集まっており、実用化にむけてサルファアタックやコーキングなどの技術課題を克服するための研究が進められている[14][15][16][17][18][19][20][21][22]。

【バイオエタノール】

ここ数十年の間、様々な種類の炭化水素燃料が宇宙機に使われてきた。最近では、「低コスト」と「環境適合性」という新しい評価軸の重要性が増している。このような状況において、バイオエタノールがロケット燃料として注目されている。バイオエタノールは毒性が低く、常温での保存が可能であることから、取り扱いが容易である。さらに、バイオエタノールは自動車用燃料として広く使われるようになってきており、低コスト生産基盤の整備が行われている。また、バイオエタノールを用いるロケットエンジン設計に資するために、LOX/バイオエタノールロケットエンジン燃焼器の熱伝達特性評価に関する研究も国内で行われている[11]。

【HAN】

ロケットや衛星の姿勢制御装置や推進システムはヒドラジンなど毒性の高い燃料を取り扱うため、推進薬充填作業は打上げ射場において最も危険な作業の一つである。それゆえ、推進薬充填作業の作業者はスケープスーツという保護着を着用している。この作業をより安全かつ容易にし、さらにロケットや衛星にとってより効率的な推進システムを提供するために、ヒドラジンに代わる「グリーン推進薬」の研究が盛んに行われている。宇宙推進システム

の燃料として、HANやADNをベースとした混合溶液など、様々な種類の高エネルギー物質が研究されてきた[12][13][23][24]. これらの高エネルギー物質のなかで特に、日本では高性能と低毒性が期待できるHANとAN (Ammonium Nitrate) の混合溶液を用いるグリーンモノプロペラントに関し、燃焼メカニズム解明に関する研究や安全評価に資するための衝撃感度などの様々な基礎データ取得が活発に行われている[25][26][27]. また、米国ではHANとHEHN (Hydroxyethylhydrazinium nitrate) の混合溶液、欧州ではADNとアンモニアの混合溶液によるグリーンモノプロペラントを用いたスラスト開発と衛星推進系での実用計画が進んでいる[12][13].

第2章 研究概要

2.1 バイオエタノールのサルファアタック及びコーキング

2.1.1 サルファアタック及びコーキング

LNG を冷却剤とする再生冷却型ロケットエンジンの開発リスク低減のため、JAXA は再生冷却 LNG エンジン特有の技術課題を抽出し、将来の技術基盤構築も見据え各種の要素試験を実施した[21]。その重要課題として、サルファアタックやコーキングが挙げられた[28][29][30]。

サルファアタックは、ロケットエンジンの再生冷却溝において、燃焼壁を冷却する燃料の中の硫黄分が燃焼室銅合金を腐食させる現象であり、冷却溝での圧力損失増加や熱伝達係数の変化などエンジンシステムに悪影響を及ぼす。エンジン燃焼室冷却溝内のサルファアタック過程推定メカニズムを図 2-1 に示す。また、コーキングは再生冷却溝内やノズルダンプ冷却部等で炭化水素燃料が熱分解を起こし炭素が析出し流路壁面に堆積する現象であり、エンジンシステムに悪影響を及ぼす。エンジンノズルダンプ冷却部でのコーキング過程推定メカニズムを図 2-2 に示す。

LNG のサルファアタック及びコーキングの過去の研究について文献[16][17][20]の概要を示す。

文献[16][20]の LNG のサルファアタック試験では、最も影響が懸念される燃焼室冷却溝スロート部を想定した形状の供試体を実機燃焼室の素材候補 (OMC) を用いて製作し、実機の使用環境を模擬した条件 (供試体壁面温度、ガス温度、流体せん断力等) によりサルファアタックの影響を評価した。

銅合金 (OMC) の供試体部は実機の燃焼室冷却溝を模擬しており、内径 ϕ 2mm×長さ 150mm である。中心の 100mm 部分は供試体外側から赤外線ヒータで加熱される。サルファアタックは母材のエロージョン・コロージョンにより発生すると推定されている[28]ため、エロージョン・コロージョンの過程を支配すると考えられる冷却剤側の壁面温度、冷却溝表面のせん断応力、 H_2S 濃度に関して、それぞれ 491～729K、509～1094Pa、1.5～5.0ppm の範囲で試験を行い、サルファアタックの発生有無および圧力損失や熱伝達係数への影響を評価した。

試験後供試体の断面拡大写真を図 2-3 に、EMPA 分析結果を図 2-4 に示す。壁面温度が高いケースで流路の閉塞が確認された。また、分析結果からサルファアタックの詳細プロセスを推定した結果を図 2-5 に示す。さらに、壁面

温度と硫化物成分分圧に関して本試験の結果と他の文献[28][31]と比較した結果を図 2-6 に示す. この図から, 壁面温度が高いときにサルファアタックの影響が表面に大きく現れていること, ならびにサルファの分圧(濃度)の感度は低いことを示した.

文献[20]の試験により, 数 ppm の H_2S によりサルファアタックが発生し, エンジンシステムに影響を及ぼす可能性があることが判明した. よってサルファアタック防止策として, 文献[31][32]でも報告がある表面コーティングによるサルファアタック防止策の効果確認を行った. 試験後供試体の断面拡大写真を図 2-7 に, EMPA 分析結果を図 2-8 に示す. その結果, 硫黄分の表面への影響は小さく, 金メッキを施工した供試体についてはサルファアタックが抑制されることが分かった[17].

コーキング試験では, 流路壁面の素材中の Ni が触媒となりコーキング発生開始温度が低下することが報告されていることから[33], 文献[20]では最も影響が懸念されるノズルスカートダンプ冷却部を想定した供試体を実機の素材候補(Inconel 600)を用いて製作し, 実機環境を模擬した条件によりコーキングの発生有無を評価した.

Inconel600 の供試体部は実機のノズルダンプ冷却部を模擬しており, $\phi 8.5\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ である. その他の部分はサルファアタック試験装置と共通であるが, コーキング試験時にはメタンガスに H_2S ガスを混合せず高純度メタンガスのみ使用した. コーキングはメタンガス中及び供試体表面での熱分解反応に支配されると推定されることからガス温度と冷却剤側の壁面温度の 2 つのパラメータに関してそれぞれ 418~517K, 896~950K においてコーキング発生有無を評価した.

試験後に供試体を中心軸に平行に切断したときの写真を図 2-9 に, 同じ面の SEM 及び EPMA 分析結果を図 2-10 に示す. これらより, 表面に炭素成分はみられずコーキングは発生していないことを確認した.

LNG 以外の炭化水素燃料の研究では, RP-1, n-ドデカン, プロパン, メタンなどの炭化水素燃料がいくつかの種類の金属材料と接触する場合のサルファアタック影響について, 1ppm 程度の硫黄分でもサルファアタックが発生したと報告されている[28][29]. コーキングについては, プロパンでのコーキング発生温度閾値に関する報告[30]がある. また, バイオエタノールに関しては, 銅合金やニッケル合金との材料適合性に関し, バイオエタノールの流動を伴わない静的な高温(500K, 750K)・高圧(10~19MPa)環境での試験で供試体の銅合金やニッケル合金表面に硫黄分が検出されたとの報告[34]があるが, エンジン作動を模擬した高温・高圧かつバイオエタノール実流動環境でのサルファアタックやコーキングに関する報告はみられない.

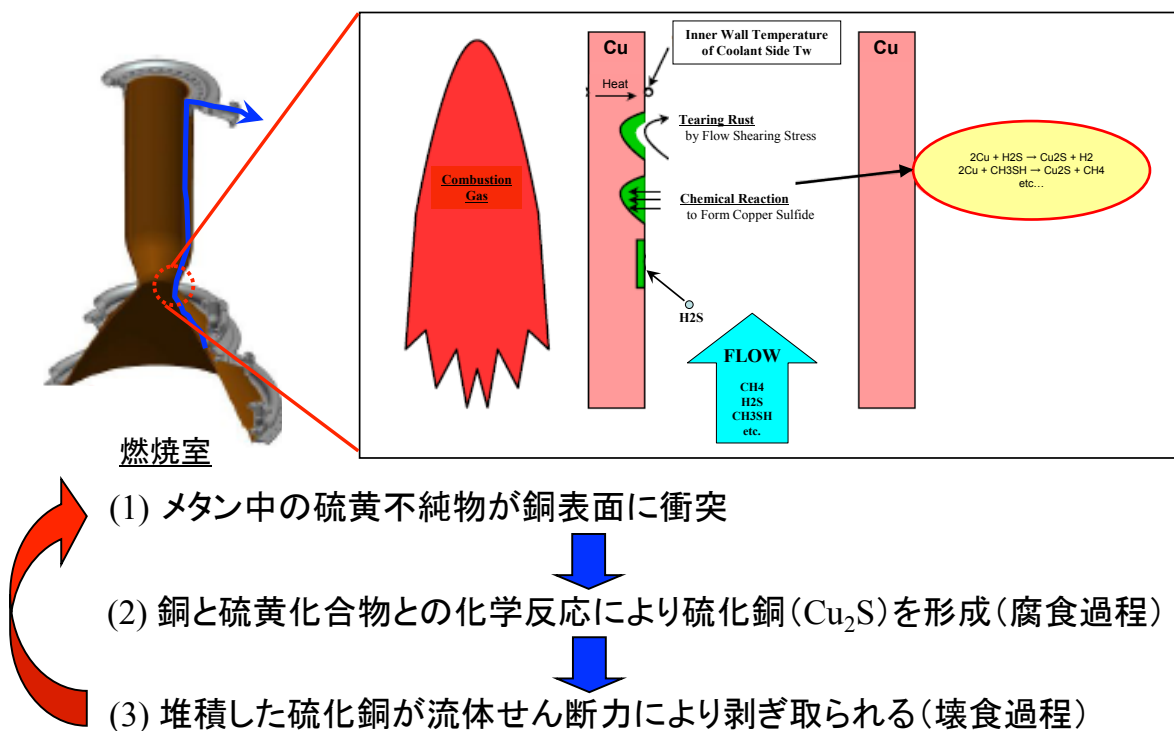


図 2-1 サルファアタック過程推定メカニズム (燃燒室冷却溝内)

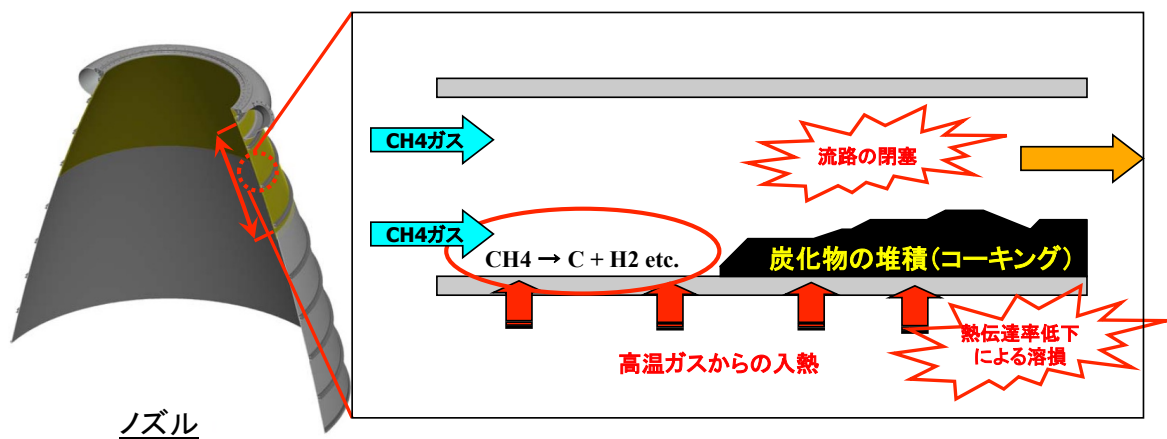


図 2-2 コーキング過程推定メカニズム (ノズルダンプ冷却部)

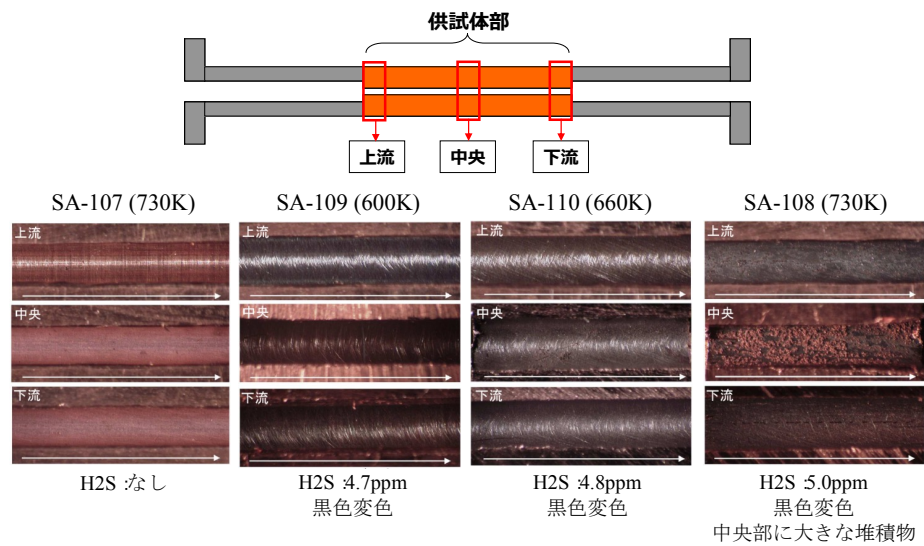


図 2-3 面拡大写真(供試体中心軸と平行な断面)
(出典：文献[20]図 6)

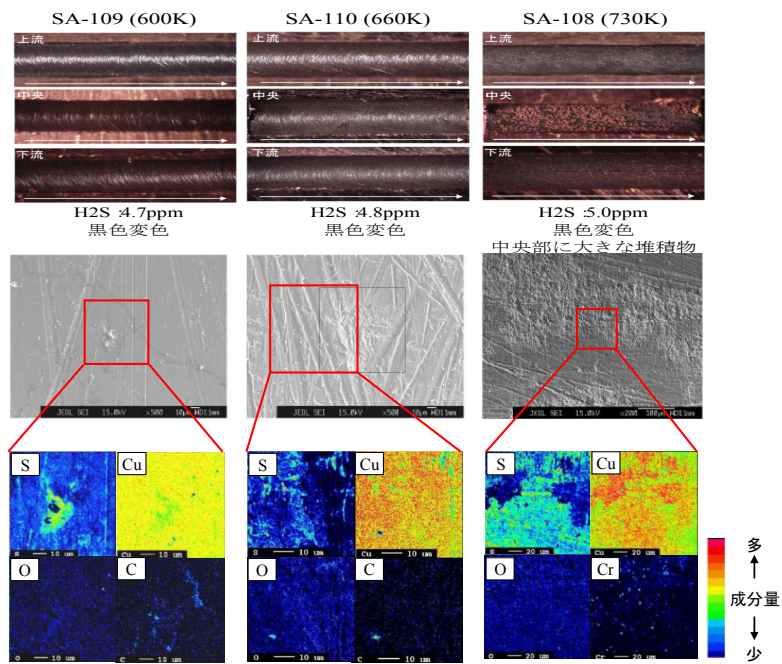


図 2-4 EPMA 分析結果 (供試体中央部)
(出典：文献[20]図 7)

➤ 推定されるサルファアタックの詳細プロセス

①表面が化学反応により硫化銅(Cu_2S)に覆われる(数 μm)。



②せん断力により Cu_2S が母材を伴って剥離する。

↓ (新しい銅表面が現れる)

③剥離した堆積物がエロージョン・コロージョンを加速させる。

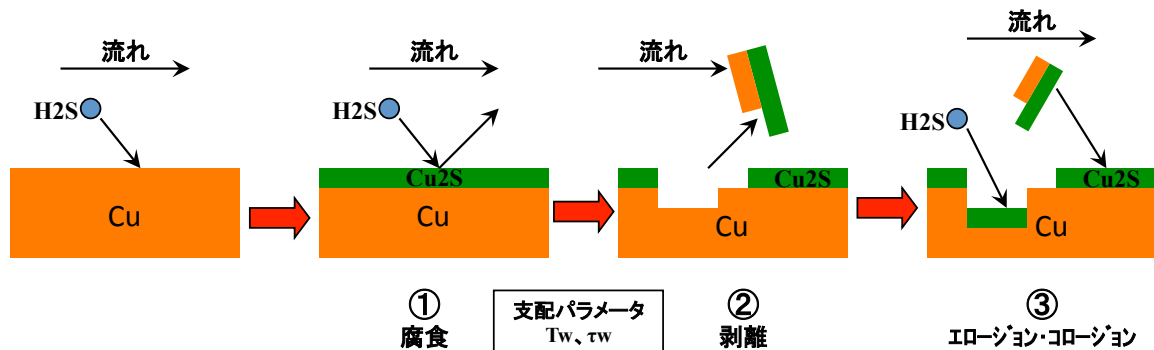


図 2-5 サルファアタックの詳細プロセス

(出典：文献[20]図 11)

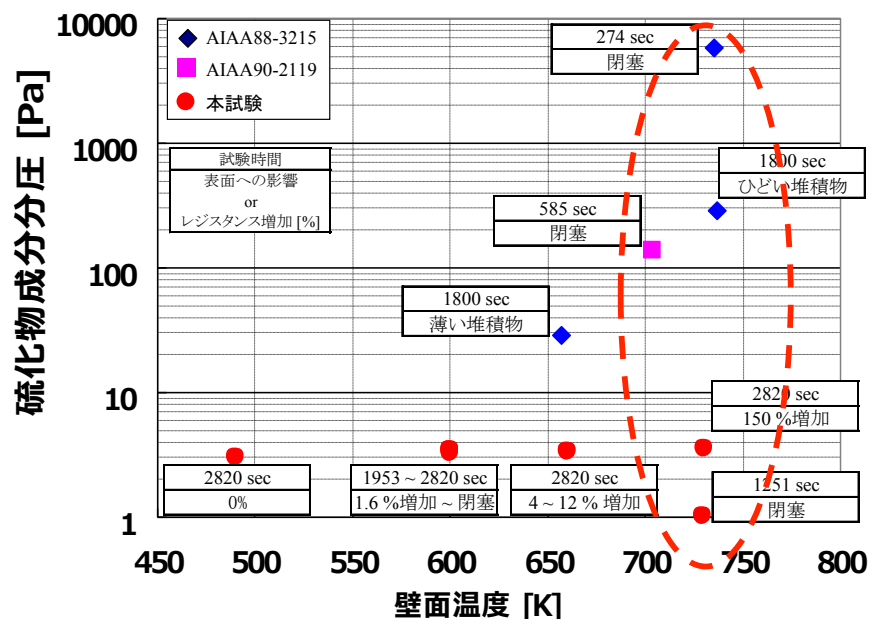


図 2-6 他の文献[28][31]との比較

(壁面温度 vs 硫化物成分分圧)

(出典：文献[20]図 14)

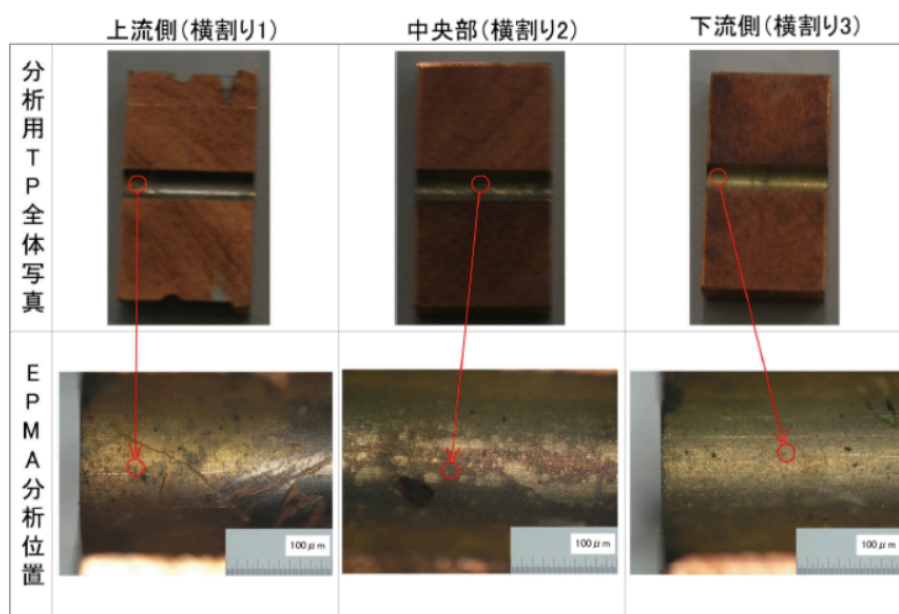


図 2-7 金メッキ供試体の試験後供試体断面外観観察
(出典：文献[17]図 6)

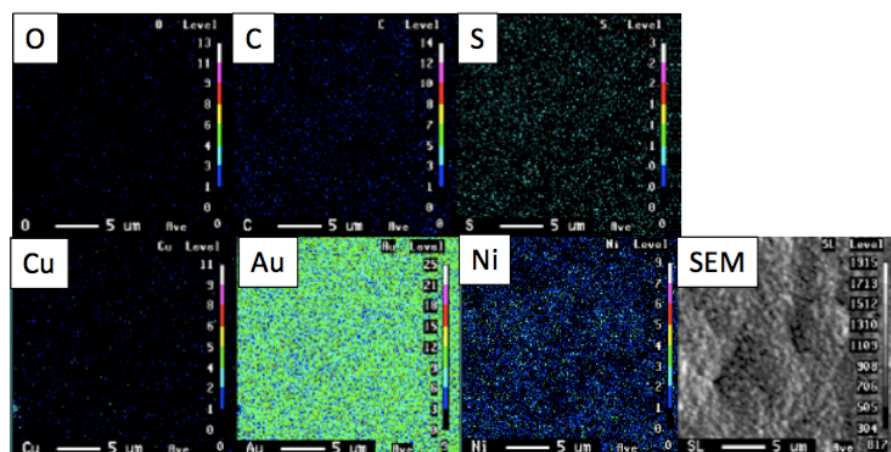


図 2-8 金メッキ供試体の試験後供試体断面 EPMA 分析結果
(出典：文献[17]図 7)



図 2-9 試験後供試体内表面写真

(出典：文献[20]図 18)

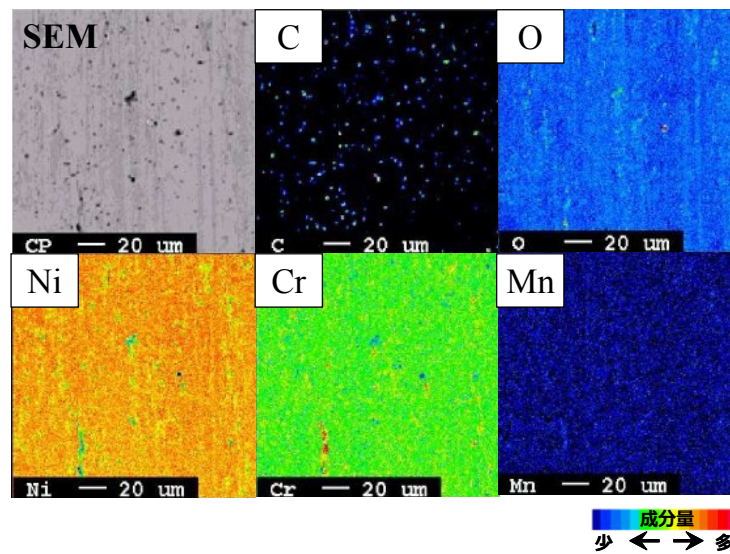


図 2-10 試験後供試体内表面 SEM 及び EPMA 分析結果

(出典：文献[20]図 18)

2.1.2 研究課題及び目的

バイオエタノールは、とうもろこし、てんさい、米などの植物由来の有機物から製造される。植物由来の有機物であるバイオエタノールは、ロケットエンジンの燃焼室銅合金を腐食させる硫黄不純物を含有している。さらに、コーキングも炭化水素燃料に共通する重要な課題のひとつである。よって、バイオエタノールに関しても LNG と同様に、再生冷却エンジンでの使用を想定した高温・高圧環境下でのサルファアタックおよびコーキングの影響を評価し、メカニズムを解明することを目的として本研究を実施した。

2.2 HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性評価

2.2.1 HAN 系推進薬の特性

HAN はヒドラジンよりも毒性が低く、「グリーンプロペラント」として研究が続けられており，スケープスーツなしでのオペレーション（図 2-11）が期待されている．そのうえ，ヒドラジンよりも比推力が約 10-20% 高く，密度は約 1.4 倍高いため，推進系システムの小型化が可能であり，さらに凝固点も低くヒータの搭載数や使用電力の削減に寄与できる[35]．これらの利点から，HAN をベースとする推進薬はヒドラジン代替燃料と考えられている．

一方で，純粋な HAN の線燃焼速度（燃焼面に垂直な方向における燃焼速度）は制御できないほど高い．その反応性を抑制するためには，他の物質との混合溶液として用いることが有効であることが判明しており，国内では勝身らが，線燃焼速度が比較的穏やかで[23]，比推力・密度比推力などの性能が優れ，触媒との反応性が良いとされる HAN/硝酸アンモニウム（AN）/メタノール/水の混合溶液に着目し，燃焼特性と燃焼メカニズムについて研究を行い[36][37]，図 2-12 に示すようにメタノールが線燃焼速度低下に寄与することを示した．また，この混合溶液について発がん性や組成の違いによる爆轟範囲（図 2-13），爆轟限界径，国連輸送試験など安全性評価に関する基礎データの収集が行われてきた[38]．

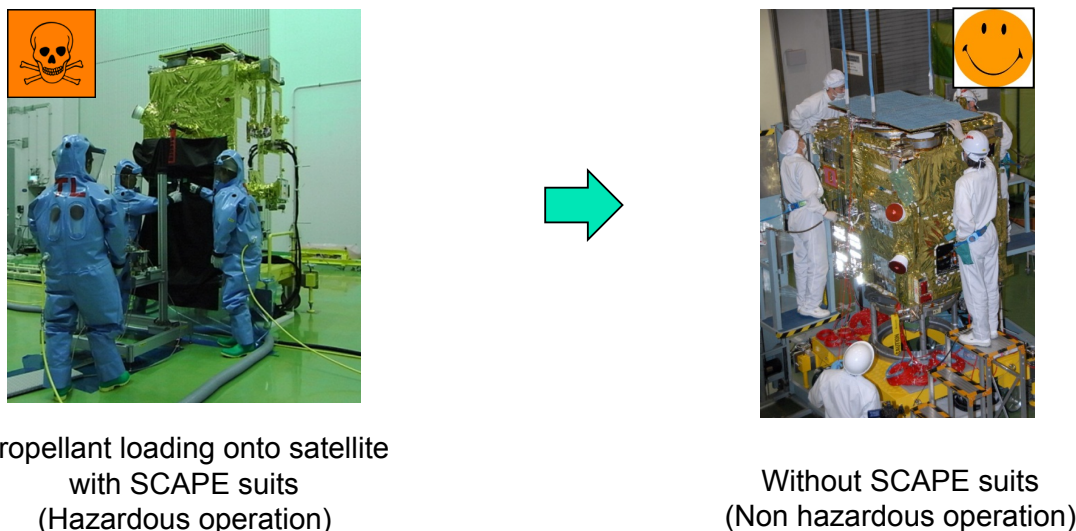


図 2-11 衛星推進薬充填作業例
（左：ヒドラジン，右：グリーンプロペラント）

Propellant Compositions (Mass Ratio of Components)				
Sample	HAN	AN	H ₂ O	Methanol
Control	95	5	8	0
SHP069	95	5	8	8
SHP163	95	5	8	21

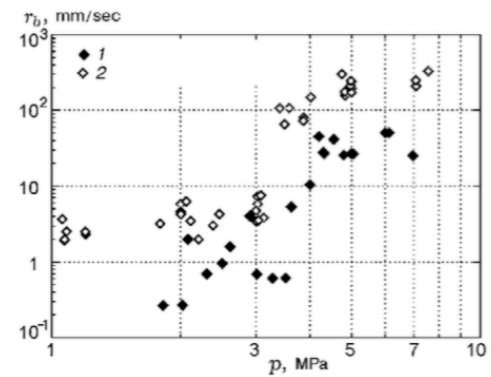


Fig. 1. Burning rate of a HAN/AN/water/methanol mixture versus pressure: points 1 refer to the SHP163 composition and points 2 refer to the control sample.

図 2-12 HAN 混合溶液の線燃焼速度

(出典：文献[20]Table1, Fig.1)

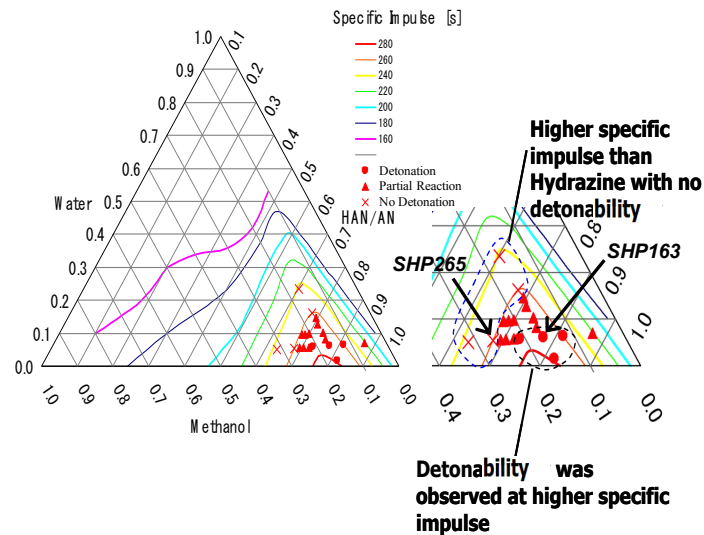


図 2-13 HAN 混合溶液の爆轟範囲マップ

(出典：文献[38]Fig.2)

2.2.2 研究課題および目的

HAN/硝酸アンモニウム (AN) /メタノール/水の混合溶液は、2.2.1 項のような研究は行われてきたものの、安全に利用できる温度・圧力・防護手法等の運用条件を規定するために必要なデータおよび評価が少なく、混合溶液中の各成分が線燃焼速度に及ぼす影響も全て解明されておらず、実運用時に安全制御を行うためには、さらなる調査が必要である。

よって、本研究において、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性を評価することを目的として、スケープスーツ要否の判断材料となる毒性に関するリスクアセスメント、取り扱い時に必要な情報である衝撃感度評価、さらに熱分解温度が低下するメカニズムの解明、混合溶液中の各成分が線燃焼速度に及ぼす影響評価とメカニズムの解明を行った。

第3章 バイオエタノールの高圧環境下での サルファアタック及びコーキング特性 の解明^[公表記録 1(2), 2(1)(2), 3(1), 4(7)]

3.1 はじめに

本研究において、実際のエンジンで使用される可能性がある範囲を想定し、高温・高圧等の条件にてサルファアタックとコーキングの影響について表面状態、熱伝達係数、寿命等を評価し、エンジン性能に影響を与える因子について考察した。さらに、エンジンシステム性能解析を行い、サルファアタックおよびコーキングがエンジン再使用回数へ与える影響についても評価した。

なお、本研究は一部の試験を除き、JAXA と室蘭工業大学の共同研究にて実施した。

3.2 燃焼室冷却溝への影響評価及び現象解明

3.2.1 試験装置と試験方法

試験装置の概要，写真及び系統図をそれぞれ図 3-1，図 3-2 及び図 3-3 に，試験供試体を図 3-4 に示す．バイオエタノールは予熱されたバイオエタノールタンクから供給され，供試体に到達する前に目的の温度まで予熱器（3.4kW×2 台：光洋サーモシステム社製 KTF050N1，2kW×1 台）で加熱される．供試体部の材料は銅（SMC: Cu 99.04%，Cr 0.9%，Zr 0.06%）およびニッケル合金（Inconel 600: 主成分 Ni 74.47%，Cr 15.63%，Fe 8.75%）であり，エンジン燃焼室冷却溝を模擬した内径 $\phi 2\text{mm}$ ×長さ 150mm の穴が空いている．

供試体壁面温度は 150mm の中心位置で，内側の穴の壁面から 2mm の位置で K 型熱電対により壁面温度を計測した．流体温度は供試体部の入口及び出口付近の流路内に挿入した K 型熱電対により計測した．供試体入口及び出口の圧力は高圧用圧力センサ（共和電業社製 PHB-A-10MP）を用いて計測した．

バイオエタノールはタンクの上流から窒素ガスにより加圧され圧送される．また，供試体部は出力 12kW の赤外線ヒータ（アルバック理工社製 VHT-E64）により加熱されている．この試験装置は供試体入口での最大圧力 7MPaG，供試体壁面温度は最大 900K まで実現可能であり，エンジン作動条件に近い状況を模擬できる．

本装置で実現可能な供試体入口部でのレイノルズ数と供試体部の平均熱流束はそれぞれ（3.1）式および（3.2）式にて計算でき，供試体部入口のバイオエタノール圧力 7MPaG，流量 5g/s のときの計算結果を図 3-5，図 3-6 に示す．レイノルズ数は 10^4 から 10^5 オーダーであり，供試体部での流れは乱流と考えられる．また，熱流束は 2MW/m^2 から 7MW/m^2 であるが，実際の炭化水素系ロケットエンジンでは数 MW/m^2 （燃焼室平行部）から約 90MW/m^2 （スロート部）であり[39]，本試験の熱流束は実機よりも低い．

試験条件を表 3-1 に示す．燃焼室冷却溝でのサルファアタックとコーキングを調査するため，本試験では（1）供試体壁面温度，（2）供試体入口のバイオエタノール温度，（3）含有硫黄濃度，をパラメータとして設定した．圧力は一定とし，試験時間はエンジンのミッションデューティサイクルを 500 秒と想定し，その 4 倍である 2,000 秒を基本設定とした．S005 の高濃度硫黄影響評価試験では，バイオエタノールにジメチルジスルフィドを添加して全硫黄でおよそ 100mg/kg となるように調整し，高濃度バイオエタノール（BE No.100）として使用した．

試験後，供試体は図 3-4(b)のように切断され，EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, 日本電子社製 JXA-8900R)分析，SEM (Scanning Electron Microscope,

日本電子社製 JXA-8900R) 分析, ブリネル硬さ HB (Brinell Hardness, 佐藤商事社製 DHT-100), 表面粗さ (ミットヨ社製 SJ-400) などの分析を行った. また, 供試体下流のフィルタで捕捉された炭化物について XRD (X-ray diffractometer, Rigaku 社製 Multi Flex-120NP (装置), JADE6.0 (ソフト)) 分析を行った.

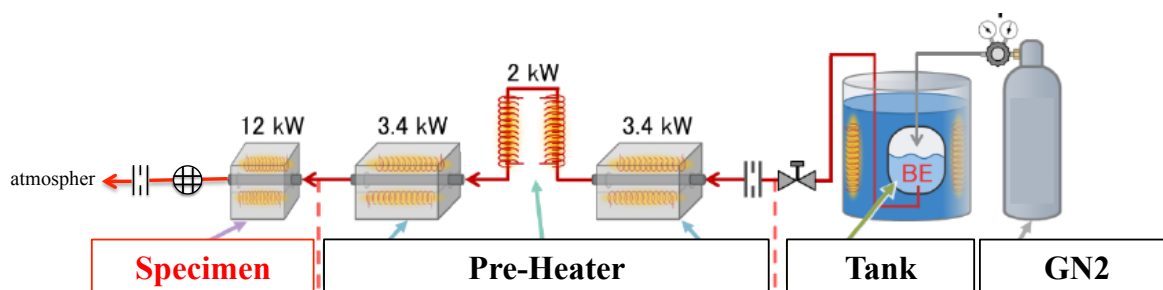


図 3-1 試験装置概要

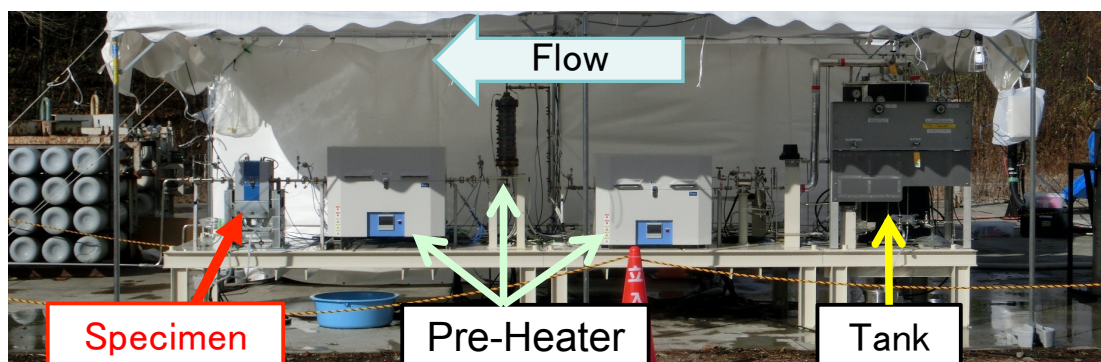


図 3-2 試験装置写真

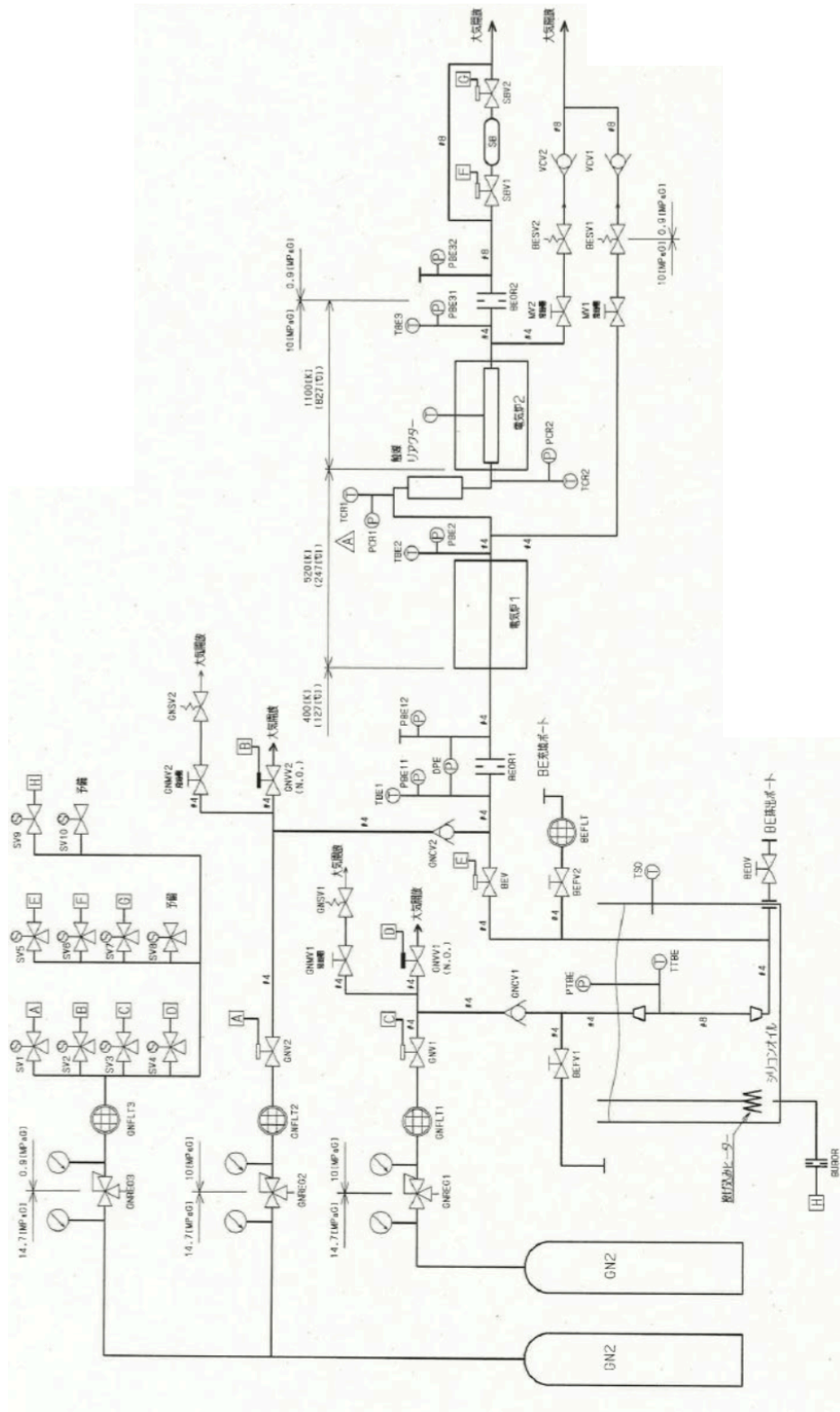


図 3-3 試験装置系統図

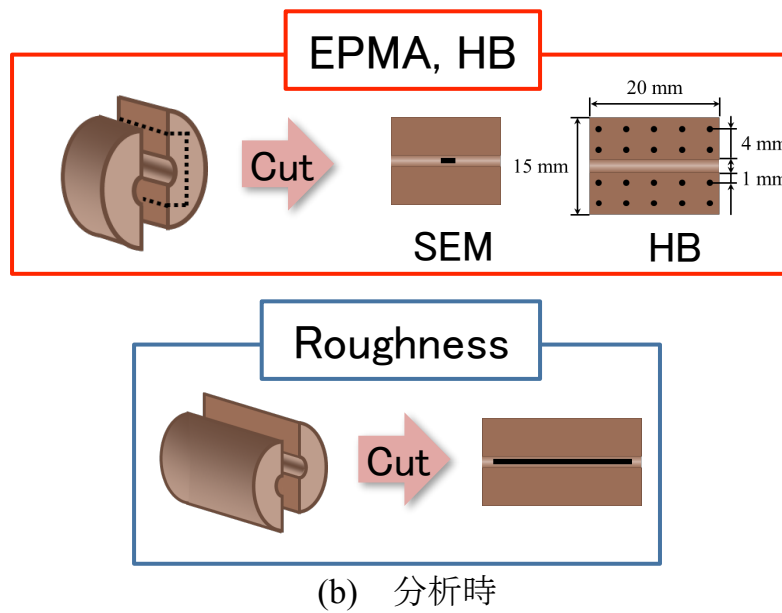
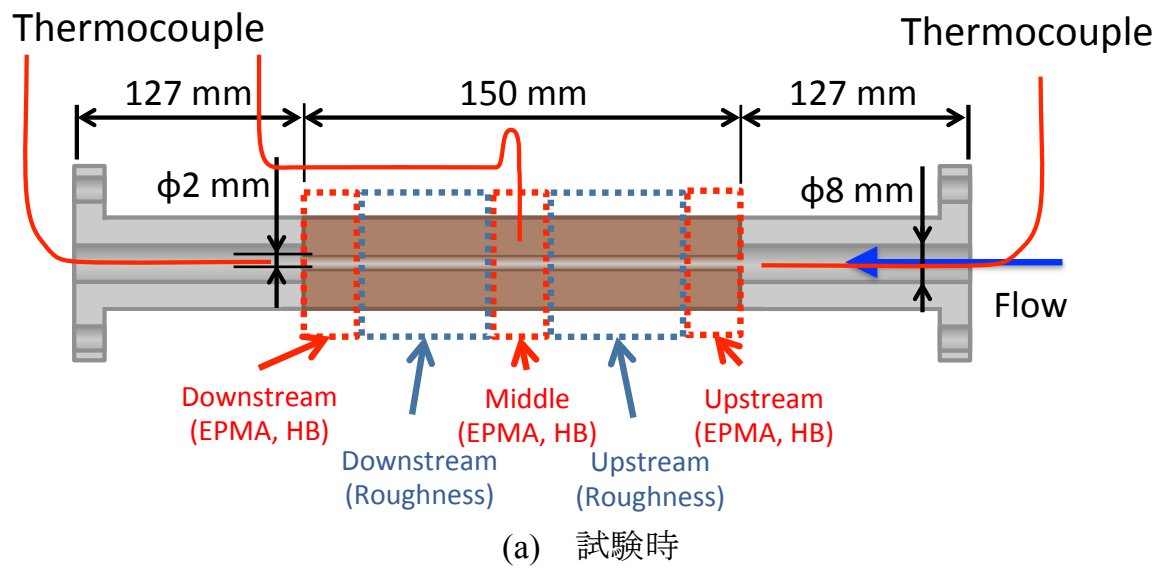


図 3-4 試験供試体

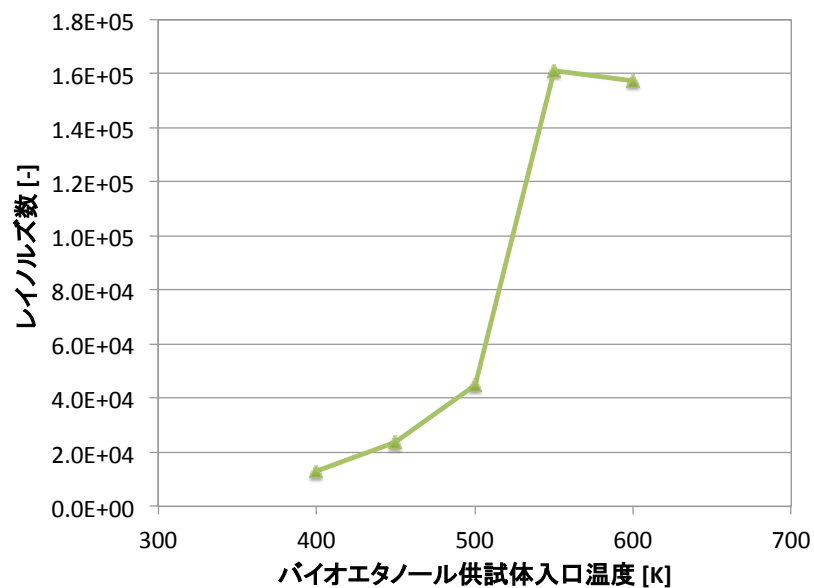


図 3-5 実現可能レイノルズ数
(供試体入口圧力 7MPaG, 流量 5g/s の場合)

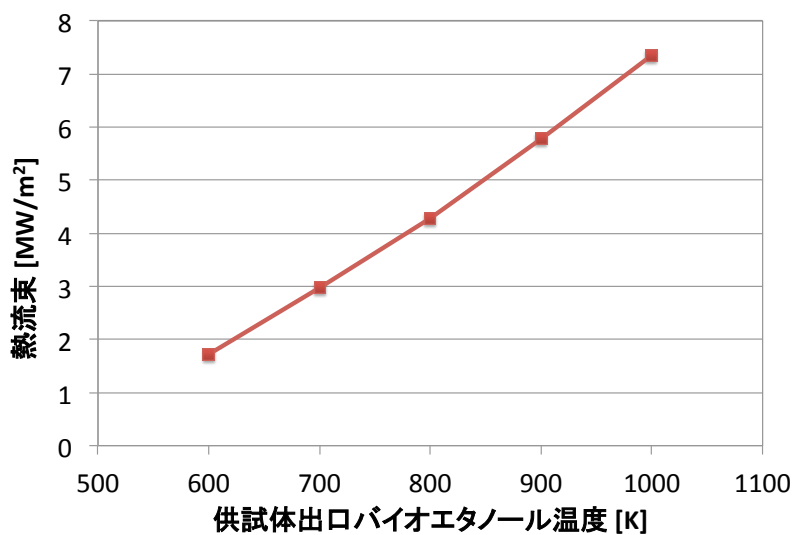


図 3-6 実現可能熱流束
(供試体入口圧力 7MPaG, 流量 5g/s, 温度 520K の場合)

表 3-1 試験条件

Test name	Material of specimen	Pressure [MPaG]	Inner wall temp. range [K]	Inlet bio- ethanol temp. range [K]	Accumulate test duration [s]	BE No.
S001	SMC	7.0	900 - 475	500 - 420	2000	A-3
S002	SMC	7.0	800 - 600	750 - 550	2000	A-3
S003	SMC	7.0	600 - 465	520 - 410	2000	A-3
S004	SMC	7.0	750 - 465	480 - 410	2000	A-4
S005	SMC	7.0	750 - 450	500 - 400	2000	100
I002	Inconel 600	7.0	750 - 470	520 - 430	2000	A-4
I003	Inconel 600	7.0	900 - 500	500 - 400	2000	A-4
I004	Inconel 600	7.0	850 - 500	800 - 400	10000	A-4
I005	Inconel 600	7.0	600 - 540	490 - 410	2000	A-4

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot De}{\mu} \quad (3.1)$$

$$\dot{q} = \frac{\dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{out} - T_{in})}{A_e} \quad (3.2)$$

3.2.2 バイオエタノール試料

本試験で用いるバイオエタノールに含まれる硫黄濃度分析を産業技術総合研究所（AIST）にて行った．JIS K 2541-6 (原油及び石油製品-硫黄分試験方法-)に基づき，微量硫黄分析装置（三菱化学アナリテック社: TS-100V および TRU-100）を用いて，試料に含まれる種々の硫黄化合物の硫黄の総量である全硫黄の分析を行った．分析対象のバイオエタノールは表 3-2 に示すように，2 つの工場で製造されたものであり，一方はロットが異なるものを分析しフィールドデータを取得した．その結果，分析したバイオエタノールには 0.241～0.612 mg/kg の全硫黄が含まれていることが明らかになった．なお，本試験ではこれらのうち A-3 と A-4 を試験に供した．

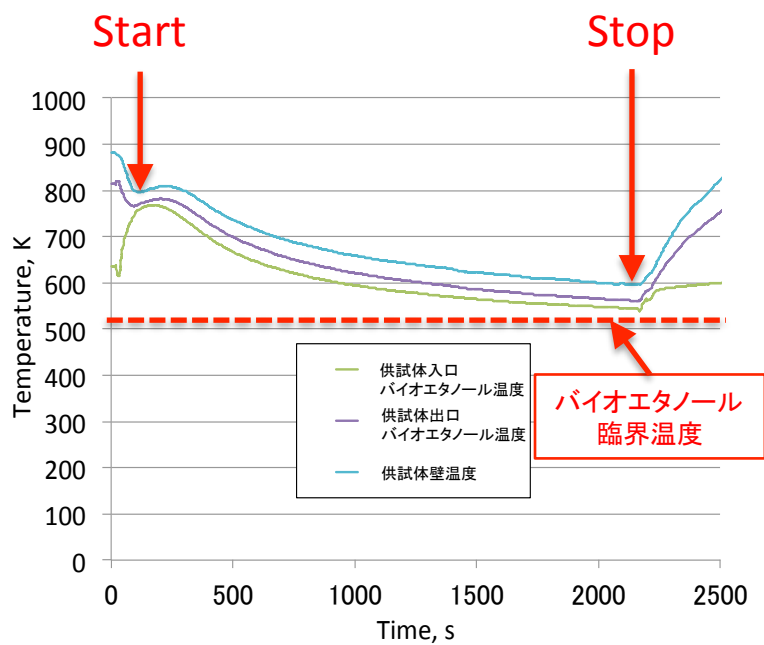
表 3-2 バイオエタノールに含まれる硫黄濃度

Sample No. (Plant-Lot)	Ethanol >99.5 w.t. %	Concentration of sulfur [mg/kg]
A-1	OK	0.612
A-2	OK	0.409
A-3	OK	0.418
A-4	OK	0.241
B-1	OK	0.560

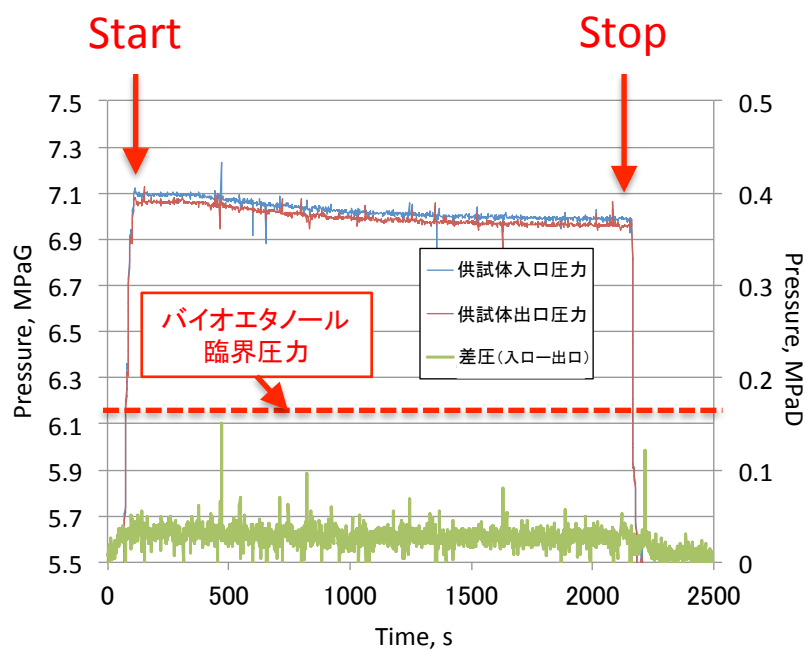
3.2.3 結果と考察

3.2.3(a) 圧力・温度計測

圧力と温度の計測結果の一例（S002）を図 3-7 に示す．表 3-1 の試験ケースの中には，燃料タンクの容量制約から，2,000 秒を複数回に分けて試験したケースもある．供試体入口圧力はどの試験ケースも概ね 7.0MPaG に維持されている．図 3-7(b)の一例で示されるように，供試体部分の閉塞による圧力損失の有意な増加は確認できなかった．なお，エタノールの臨界圧力及び臨界温度はそれぞれ，6.14MPaG と 513 K であり，本試験のすべての条件は臨界圧力以上である．しかしながら，供試体入口のバイオエタノール温度は試験中に降下が見られた．これは，予熱器の赤外線ヒータの出力が小さく，流れるバイオエタノールを所定の温度に維持するために必要なエンタルピーを与えることができなかったためである．



(a) 温度プロファイル



(b) 圧力プロファイル

図 3-7 試験データ (S002)

3.2.3(b) 分析および計測結果

試験後、供試体は中心軸に沿って切断され、EPMA 分析、硬度分析、表面粗さ計測を行った。I004 で供試体下流のフィルタで捕捉した炭化物については XRD 分析を行った。冷却溝模擬部の中心位置での EPMA による面分析結果 ($30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$: $300\text{pixels}\times 300\text{pixels}$) を図 3-8(a)(b)に示す。すべての EPMA 面分析結果において極微量の硫黄分が計測されているが、図 3-8(a)の高濃度硫黄ケース S005 の供試体における結果も硫黄に接触していないブランクと同レベルで検出している。炭素成分はすべての EPMA 結果において計測されており、特に図 3-8(b)の I004 において特に強い信号を示している。なお、面分析では分析精度が低い可能性があるため、定量的な評価は点分析にて行うこととした。冷却溝模擬部の中心位置での硫黄成分と炭素成分の点分析 ($1\text{pixel}\times 1\text{pixel}$, 各供試体を上流から均等に 5 分割したそれぞれの中心点 5 点を計測した平均値) を行った結果を図 3-8(c)(d)に示す。その結果、S005 では 5.6 wt.%硫黄分、I004 では 89.0 wt.%の炭素成分が検出された。

I004 において供試体下流で捕捉された炭化物の XRD 分析結果を図 3-9 に示す。分析結果の波形は、 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8$ もしくは $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ のカタログ波形と比較的近いことがわかる。これより、捕捉された炭化物は炭素、水素、酸素、窒素から成る可能性が示唆される。なお、バイオエタノールには窒素分は含まれていないため、窒素は試験装置のパージガスに由来するものと考えられる。

図 3-10 に試験後の溝の表面粗さ (Ra) 計測結果を示す。試験前の Ra は、SMC は $0.10\mu\text{m}$, Inconel は $0.14\mu\text{m}$ である。SMC では、2,000 秒の試験後は S001~004 のうち S003 で最大 $0.17\mu\text{m}$ を示し、Inconel では、10,000 秒の試験後 I004 が最大 $0.67\mu\text{m}$ を示した。Inconel の 2,000 秒試験後の供試体では $0.17\mu\text{m}$ から $0.31\mu\text{m}$ であり、Inconel 供試体での Ra の増加は概ね試験時間に比例して増加していると考えられる。高濃度サルファの試験ケースである S005 の Ra は $1.24\mu\text{m}$ であり特に大きい。この結果から、サルファアタックにより冷却溝の表面粗さが増加したと考えられる。

ブリネル硬さの計測結果を表 3-3 に示す。各列 (上流 U・中流 M・下流 D) の最大値と最小値に下線を引いて示している。表中の各値は 5 点計測した平均値である。SMC では、内側の HB が高い傾向にある。これは、供試体の穴加工時の影響を受けた可能性がある。表 3-3 を見ると、SMC および Inconel のどちらも有意な硬さ低下がないことがわかる。

上記の分析および計測結果から、S005 (高濃度サルファケース) においてサルファアタックによる有意な表面粗さ増加が確認されたが、一般に製造さ

れているバイオエタノールを用いたその他のケースからは有意なサルファアタックの影響は確認されなかった。また、コーキングによるものと考えられる表面粗さの増加が Inconel のすべてのケースにおいて計測され、特に I004 の 10,000 秒長秒時試験にて顕著な増加が確認された。

サルファアタックは腐食反応であり、コーキングは熱分解反応である。これらの反応は化学反応によっている。一般に、化学反応論では、反応速度は (3.3) 式のように反応速度定数に比例し、各成分の濃度のべき乗の関数となる。そして、反応速度係数は (3.4) 式のように温度増加とともに増大する[40]。よって、高温・高圧の超臨界状態において、サルファアタックやコーキングの影響は常温・常圧よりも大きく出るものと考えられる。

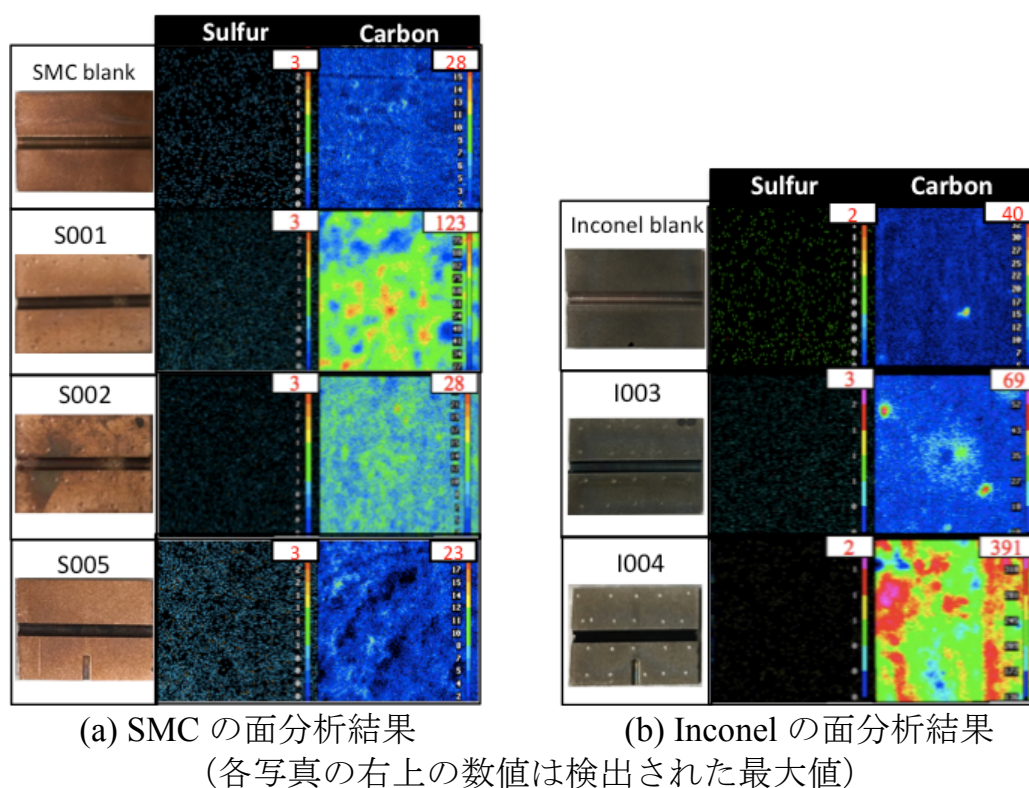
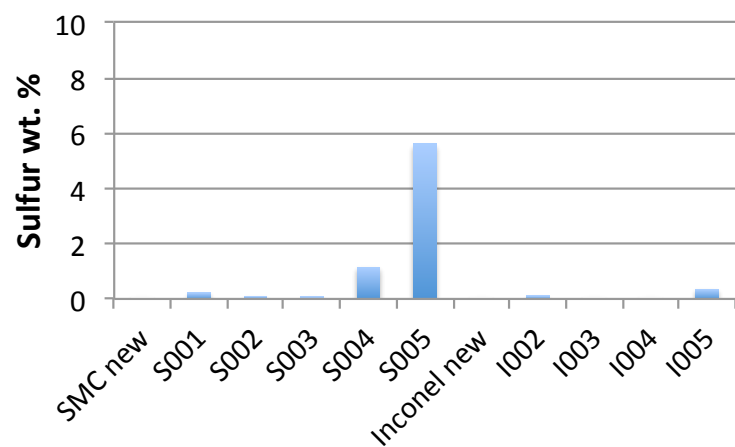
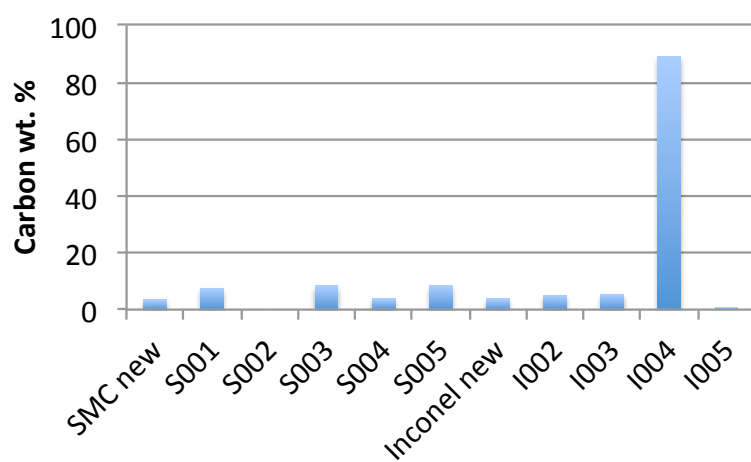


図 3-8 EPMA 分析結果



(c) 硫黄成分の点分析結果



(d) 炭素成分の点分析結果

図 3-8 EPMA 分析結果

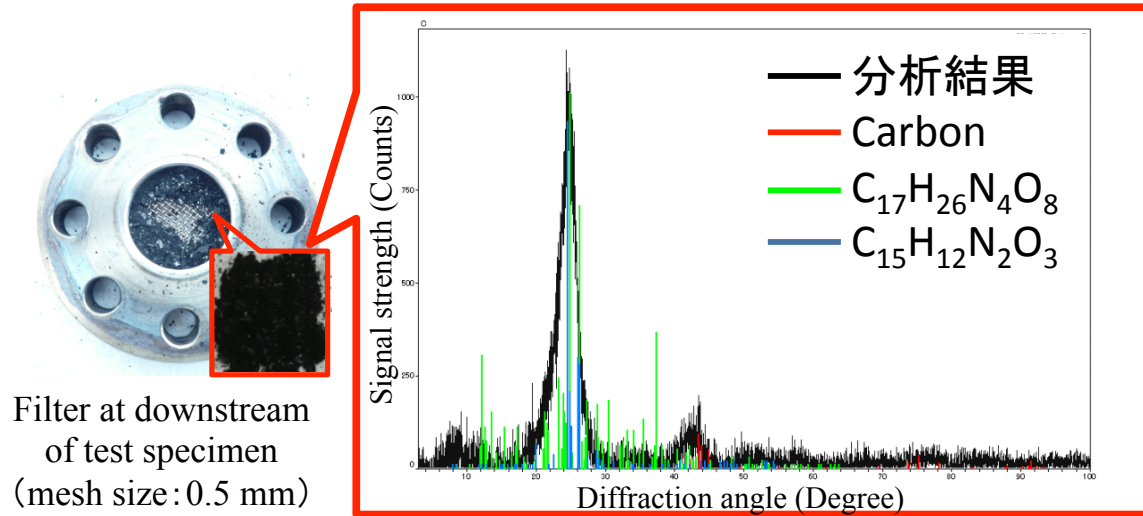


図 3-9 XRD 分析結果 (I004)

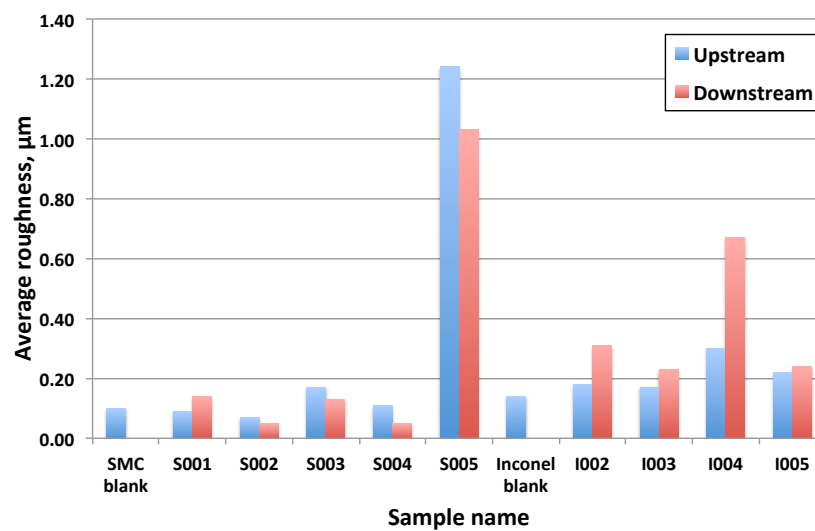


図 3-10 表面粗さ計測結果

表 3-3 ブリネル硬さ（HB）計測結果

		S001			S002			S003			S004			S005		
		U	M	D	U	M	D	U	M	D	U	M	D	U	M	D
Upper	Outer	107	109	109	98	86	89	79	80	82	113	<u>116</u>	111	112	93	111
	Inner	<u>124</u>	<u>117</u>	<u>115</u>	<u>100</u>	<u>91</u>	<u>98</u>	<u>92</u>	<u>90</u>	<u>91</u>	<u>121</u>	<u>116</u>	<u>119</u>	<u>118</u>	<u>110</u>	<u>125</u>
Lower	Inner	<u>113</u>	<u>115</u>	<u>116</u>	<u>100</u>	<u>91</u>	<u>101</u>	<u>85</u>	<u>78</u>	<u>84</u>	108	<u>116</u>	<u>112</u>	108	<u>129</u>	<u>124</u>
	Outer	112	111	111	94	87	89	82	76	81	<u>110</u>	107	111	<u>110</u>	110	116

		I002			I003			I004			I005		
		U	M	D	U	M	D	U	M	D	U	M	D
Upper	Outer	<u>133</u>	126	125	116	115	117	121	<u>129</u>	127	125	92	121
	Inner	131	<u>129</u>	<u>130</u>	<u>121</u>	<u>129</u>	<u>122</u>	<u>131</u>	126	<u>128</u>	<u>128</u>	<u>126</u>	<u>125</u>
Lower	Inner	<u>130</u>	128	126	115	<u>129</u>	<u>120</u>	<u>126</u>	<u>130</u>	111	125	110	123
	Outer	129	<u>131</u>	<u>129</u>	<u>118</u>	117	119	125	123	<u>127</u>	<u>128</u>	<u>153</u>	<u>124</u>

U: Upstream, M: Middle, D: Downstream

$$\text{反応速度} = k[X]^x[Y]^y \quad (3.3)$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.4)$$

3.2.3(c) 質量流量および熱伝達係数

熱伝達係数はヌセルト数を用いて、(3.5) 式により導出した。ヌセルト数はエタノールの超臨界圧において実験値とよく一致するとされている Petukhov の式 (3.6) 式を用い、管摩擦係数、レイノルズ数、プラントル数はそれぞれ (3.7) 式、(3.8) 式、(3.9) 式を使用した[41]。なお、エタノールの物性値は、冷却溝入口と出口のエタノール温度の平均温度での値を NIST REFPROP 9.1 を用いて算出した。(3.8) 式中の流速は、流量を供試体部の断面積で割った断面平均流速を用いた。

S001～S005 の質量流量および熱伝達係数を図 3-11 および図 3-12 に示す。質量流量（流速）が変化すると熱伝達係数に影響するため、図 3-11 のように質量流量が異なる各試験の熱伝達係数の定量的な比較は難しい。しかしながら、図 3-12 から定性的にはおよそ 500K 以下の温度では流量が下がるにつれて熱伝達係数が増加しているのに対して、およそ 500K 以上の温度ではその傾向が逆になっており、500K 周辺でピーク値を取った後に流量減少にともない熱伝達係数も減少している。

本試験において供試体部のエタノール圧力は約 7MPaG であり、図 3-13 に 7MPaG (7.1MPaA) での定圧比熱 c_p 、密度 ρ 、熱伝導率 λ 、粘性係数 μ の温度変化を図 3-13 に、 c_p 、 ρ 、 λ 、 μ をそれぞれ 2 倍したときの熱伝達係数への感度を図 3-14 示す。図 3-13 では定圧比熱 c_p が臨界温度 (513K) 近辺の 500K から 550K で急激に変化し最大値をとる。密度と粘性係数は 530K 付近までは温度増加にともない大幅に減少するが、550K より高い温度では変化量は少ない。熱伝導率は他の物性に比べると比較的溫度変化は小さい。また、図 3-14 から密度 $\rho >$ 定圧比熱 $c_p >$ 熱伝導率 $\lambda >$ 粘性係数 μ の順に熱伝達係数への感度が高いことがわかる。密度（流量）と粘性係数の 530K 付近までの急激な温度変化の影響は (3.5) 式から (3.9) 式の計算過程で打ち消し合い、定圧比熱 c_p の変化が支配的となり熱伝達係数が変化したと推定できる。これらを含めて考察すると、バイオエタノールは 500K 付近を超えると、物性変化の影響（特に定圧比熱の変化）により、熱伝達係数が温度上昇に伴い増加傾向から低下傾向に転じたと考えられる。よって、エンジン燃焼室再生冷却部の設計においてエタノール温度が 500K 付近を超える場合は、熱伝達特性の変化を考慮した設計が必要である。

また、バイオエタノールは高温環境下で熱分解吸熱反応を示すことが知られており[42]、文献[43]ではバイオエタノールの自己分解は約 650K で始まり、SMC や Inconel に接触している場合は、それらの触媒作用により分解開始温度が約 550K まで下がるという報告がある。本検討において、物性の温度変

化はエタノールの分解を考慮していないため、500K 付近を超える場合は分解時の熱分解吸熱反応の影響を受ける場合の熱伝達係数への影響については今後詳細な評価が必要な課題である。

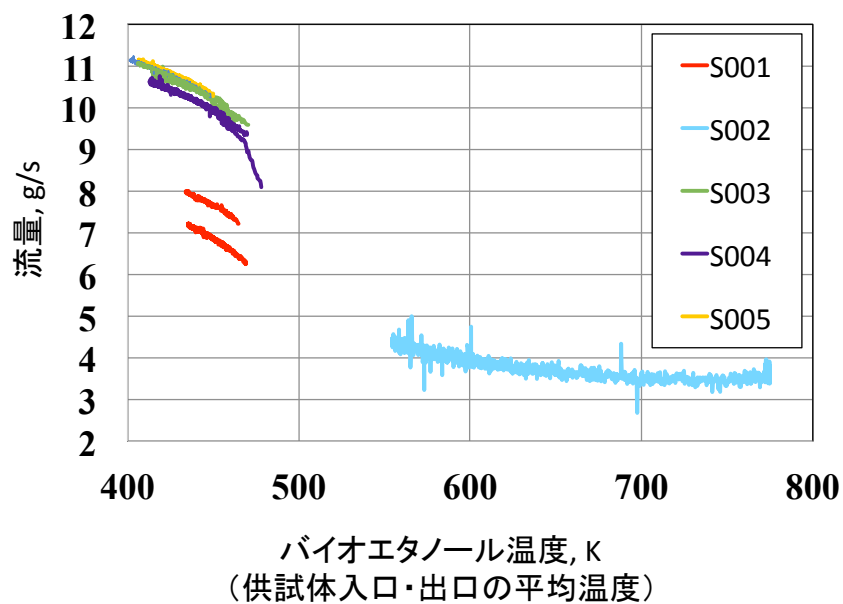


図 3-11 バイオエタノール温度と質量流量

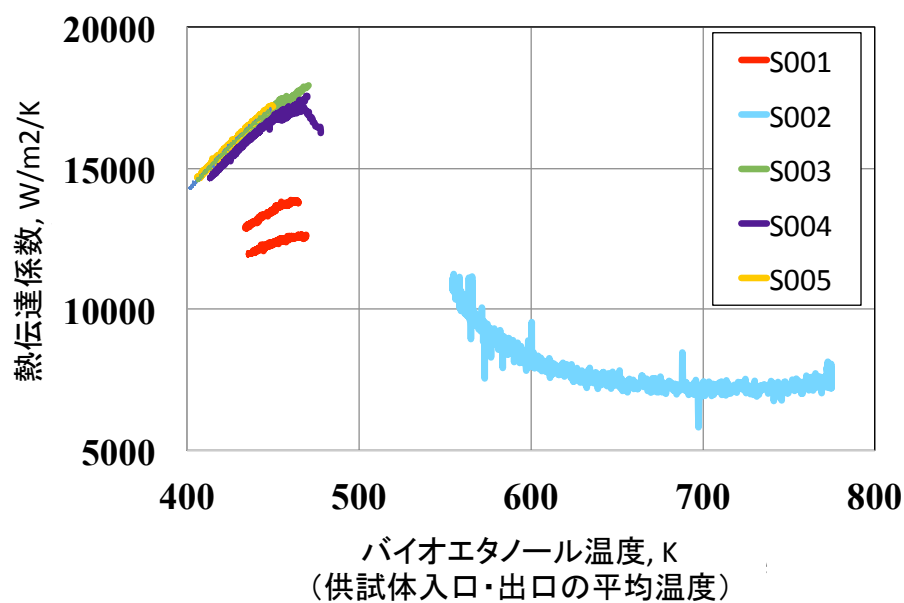


図 3-12 バイオエタノール温度と熱伝達係数

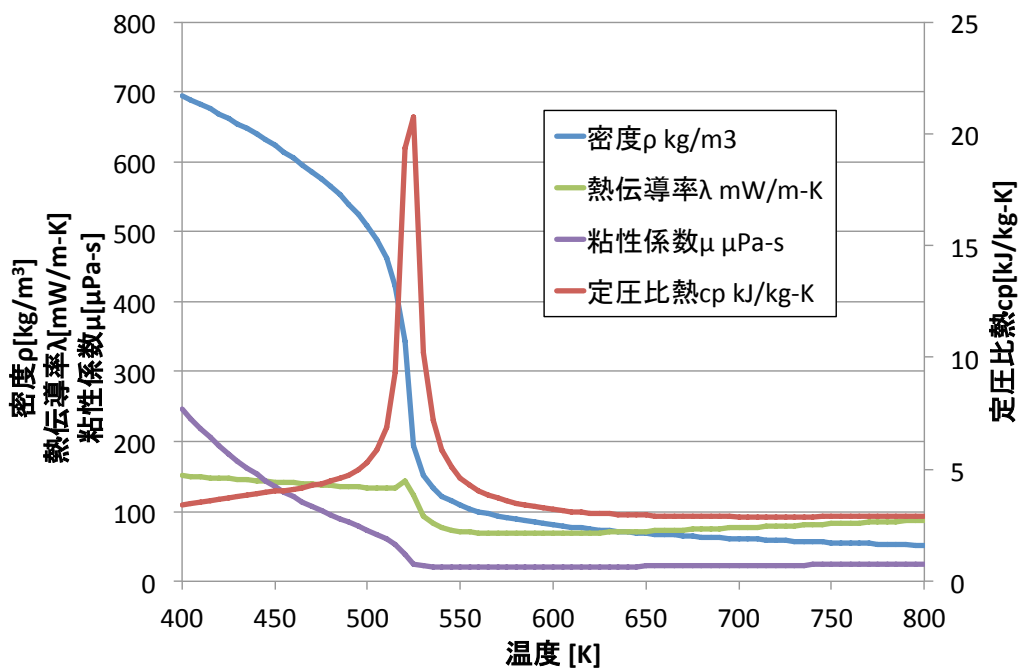


図 3-13 7.0MPaG での物性値の温度変化

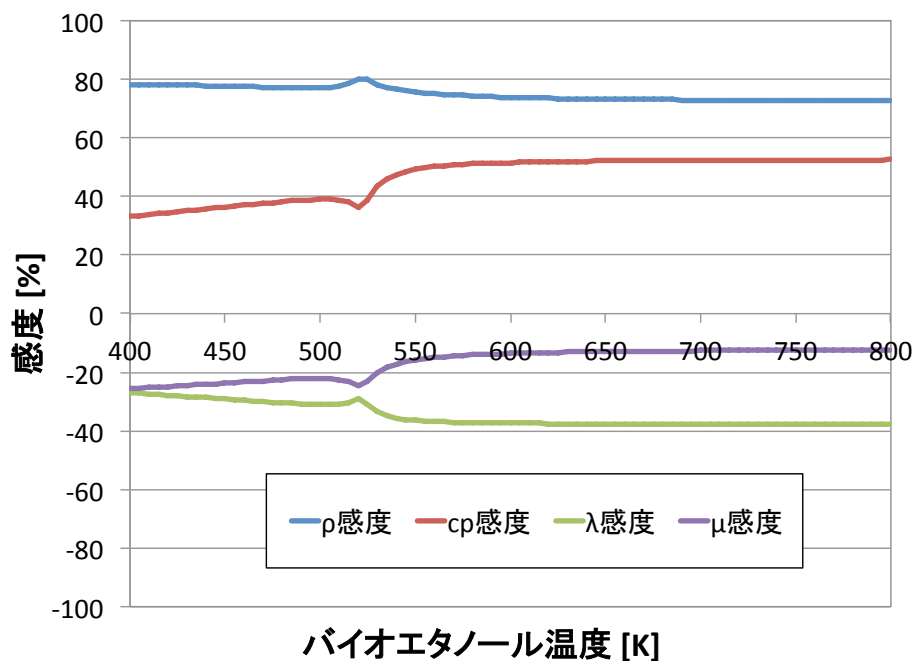


図 3-14 7.0MPaG での各物性値変化の熱伝達係数への感度

$$h = Nu \frac{\lambda}{De} \quad (3.5)$$

$$Nu = \frac{(f/2)Re \cdot Pr}{1.07 + 12.7 \sqrt{f/2} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (3.6)$$

$$f = \left(3.64 \log_{10} Re - 3.28 \right)^{-2} \quad (3.7)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot De}{\mu} = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi \cdot De \cdot \mu} \quad (3.8)$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\lambda} \quad (3.9)$$

3.3 エンジンシステムへの影響解析と対策の提案

将来輸送リファレンスシステムのための LOX/エタノール GG サイクルエンジンシステム解析が先行研究として行われてきた[44][45](図 3-15, 表 3-4). 本研究では, 文献[44]でのエンジンサイクル計算にコーキングの影響である表面粗さの増加を取り込んだ. エンジンサイクル計算手法詳細については Appendix 1 に示す. また, 再生冷却部の熱計算と再使用回数の計算手法について文献[44]の手法を次に概説する.

再生冷却溝形状は図 3-16 に示す. 燃焼ガス側境界層内に伝達する熱流束は(3.10)式, 冷却壁内部を伝導する熱流束は(3.11)式, 冷却剤側境界層に伝達する熱流束は(3.12)式を用いた. 燃焼ガスと冷却溝壁面の熱伝達係数は Bartz の式(3.13)(3.14)式[58]を用い, 冷却溝壁面と冷却剤の熱伝達係数は Dittus-Boelter の式(3.15)式を用いた. ただし, 再生冷却溝の流路直径は本来円管の直径を用いるが, 本検討では再生冷却溝は矩形を想定しているため, (3.16)式に示す平均深さ hb_m を用いて計算した. 再生冷却溝内における圧力損失は(3.17)式により算出し, 管摩擦係数は Swamee-Jain の式 (3.18) 式を用いた.

これらの式を用いて行った初期計算結果を表 3-5 に示す. 銅の使用制限温度上限はおよそ 850K であるが, 燃焼ガス側の温度がこれを超えている. このため, 燃焼ガス側壁面に厚さ $10\mu m$, 熱伝導率 $3 W/m/K$ のサーマルバリアコーティングを施工することとすると, コーティングと銅壁面の界面での銅温度は 836K, 冷却剤側の銅壁面温度は 686K となった.

再使用寿命の計算は NASA-TM X-73655[46]を参照した. 前述の再生冷却部の計算から, 燃焼室銅の燃焼ガス側と冷却剤側の温度差は約 200K とした. このとき文献[46]の図 3-17 から, 燃焼ガス側温度と燃焼室背面(BACK-SIDE-WALL-TEMPERATURE)の温度差は約 500K であり, 図 3-18 から $\Delta T=500K$ のとき, 燃焼室材料の破断回数は約 1000 回となる. 4 倍の安全率を考慮すると再使用寿命は約 250 回となる.

しかしながら, 前述の検討にはサルファアタックやコーキングの影響は考慮されていない. 本研究では, 一般に製造されているバイオエタノールを用いた時でも, コーキングにより冷却溝内の表面粗さが増加する結果が得られた. そこで, エンジンシステム計算で使用している冷却溝の管摩擦係数の式である Swamee-jain 式 (3.18) 式の表面粗さ ϵ_r を変化させることにより, コーキングによる表面粗さ増加をエンジンシステム計算の中に取り込んだ. 本検討では, 再生冷却入口圧力は燃焼室圧力の 1.5 倍とし, 冷却溝の入口圧力と燃焼圧力はそれぞれ 10.5MPa と 7MPa とした. 冷却溝の幅と高さは, スロート部ではそれぞれ 2mm と 12mm である. 冷却溝出口での必要最低圧力要

求は、インジェクタで燃焼室圧力の 20%の圧力損失を考慮し、 $7.0\text{MPa} \times 1.2 = 8.4\text{MPa}$ とした。3.2 項の試験結果から、表面粗さの初期値は $0.1\ \mu\text{m}$ とし、1 サイクル毎に表面粗さが $0.07\ \mu\text{m}$ 増加するとして計算した。上記を考慮した計算の結果、冷却溝出口圧力が各サイクル毎に初期値である約 9.1MPa から徐々に低下し、約 75 サイクル後に冷却溝出口最低圧力要求 8.4MPa に達した (図 3-19)。1 サイクルの燃焼時間はミッションデューティサイクルの 4 倍の燃焼時間を考慮しているため、4 倍のマージンを含んだ再使用回数寿命として約 75 回という結果を得た。この結果は、燃焼室冷却溝外筒に Inconel が使われた場合、再使用回数の評定が燃焼室冷却溝の熱サイクル疲労ではなくコーキングが評定になることを意味している。

将来輸送システムの再使用寿命回数要求としては 100 回以上が提案されている[44]ことから、コーキングの影響を抑制するために、冷却溝内面にコーティングを施工してコーキングを抑制する等の対策の検討が今後必要となる可能性がある。

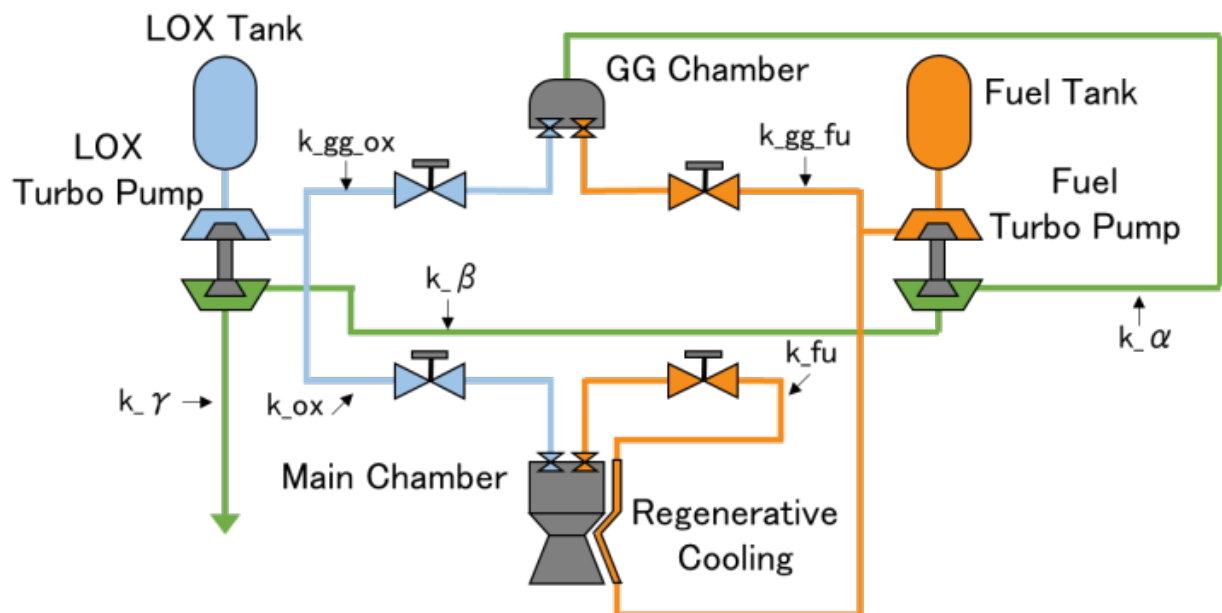
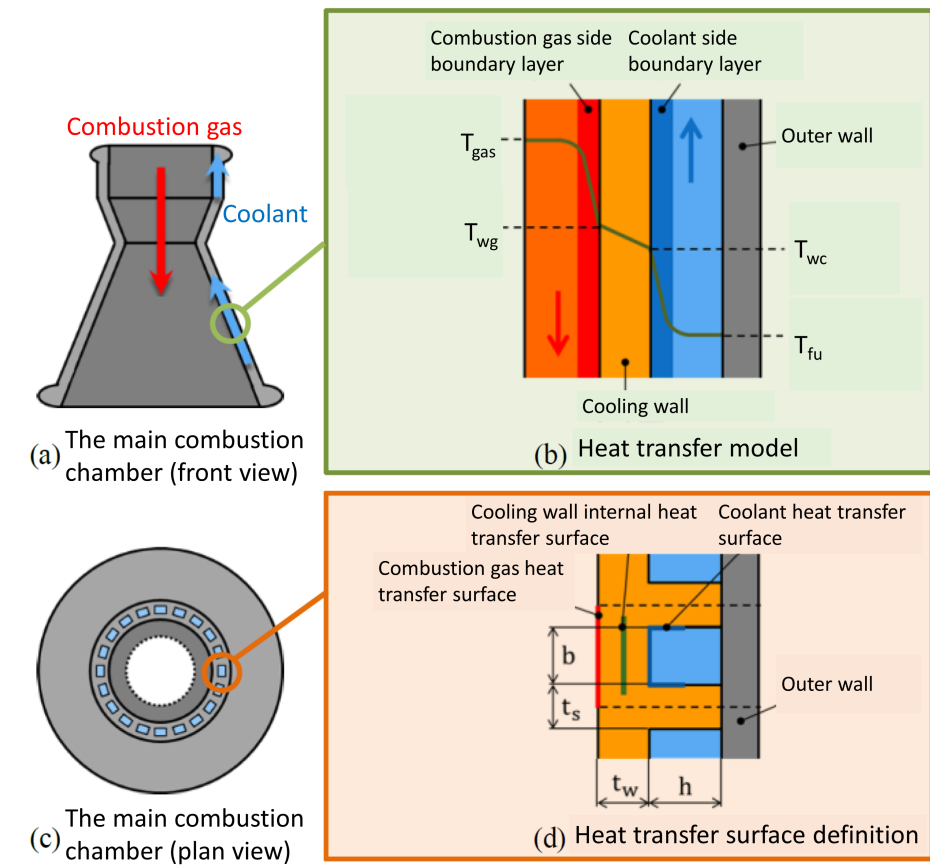


図 3-15 GG サイクルエンジン系統図

(出典：文献[44] Fig.5)



Cooling groove width	b	2.0 mm
Cooling groove depth	h	12.0 mm
Cooling groove aspect ratio	h/b	6.0
Cooling wall circumferential direction thickness	t_s	1.2 mm
Cooling wall radial thickness	t_w	0.5 mm

图 3-16 燃料室冷却沟形状

(出典：文献[44] Fig.4, Table 3)

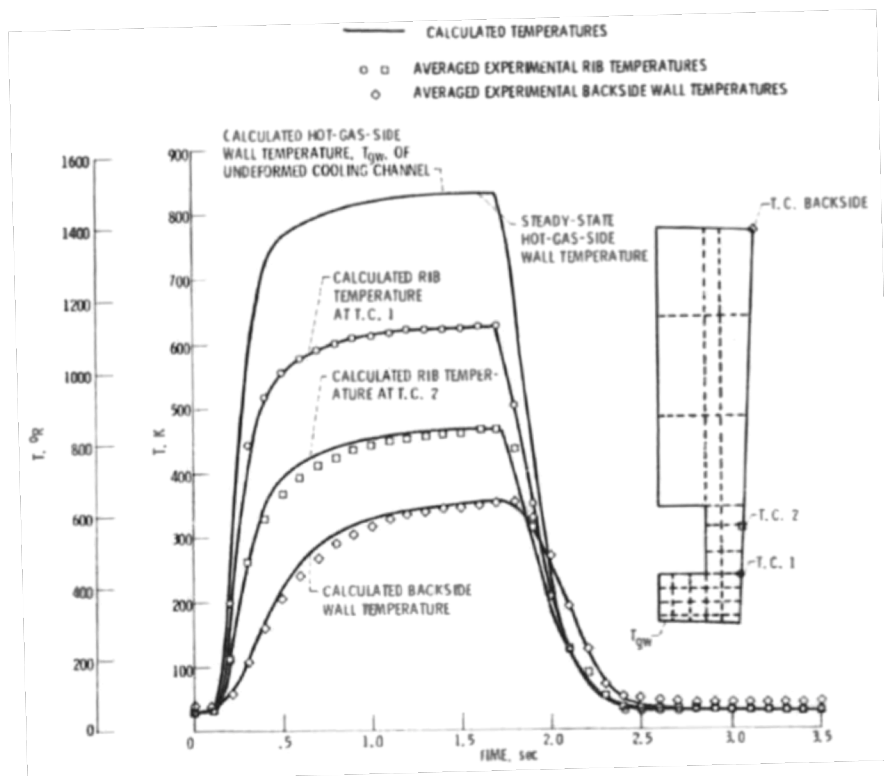


図 3-17 燃焼室冷却溝近傍の温度状況
(出典：文献[46] Figure 14)

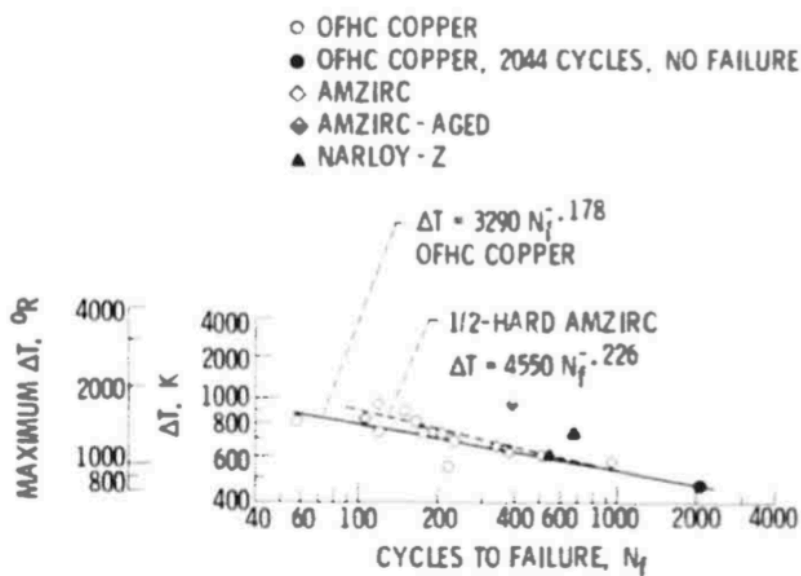


図 3-18 燃焼室冷却溝の内外温度差と破断回数
(出典：文献[46] Figure 19)

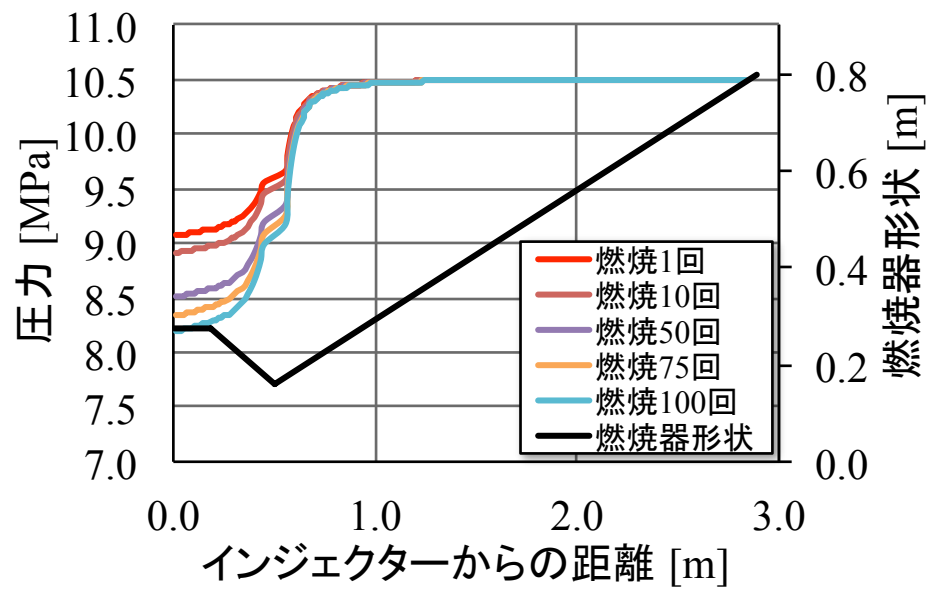


図 3-19 再生冷却溝表面粗さ増加による冷却溝出口圧力の変化

表 3-4 主燃焼室の主要設計パラメータ

Combustion chamber pressure	P_c	Mpa	7
Fuel input temperature	T_{inj_fu}	K	390
Oxidant input temperature	T_{inj_ox}	K	90
Mixing ratio	O/F	-	1.8
The main combustion chamber temperature	T_c	K	3455
Characteristic exhaust velocity	C^*	m/sec	1731
Vacuum thrust coefficient	C_{f_vac}	-	1.916
Sea level on the thrust coefficient	C_{f_sea}	-	1.798
Vacuum specific impulse	I_{sp_vac}	s	338.1
Sea level above ratio thrust	I_{sp_sea}	s	317.4
Outlet diameter	D_e	m	1.6
Expansion ratio	ϵ	-	25
Throat diameter	D_t	m	0.32
Vacuum thrust	F_{vac}	kN	1078.5
Sea level on the thrust	F_{sea}	kN	1012.5
Combustion chamber total flow	m_{tot}	kg/sec	325.25
Fuel flow	m_{fu}	kg/sec	116.2
Oxidizer flow rate	m_{ox}	kg/sec	209.1

(出典：文献[44] Table 2)

表 3-5 再生冷却部初期計算結果

Regenerative cooling channel inlet pressure	10.5MPa
Regenerative cooling channel outlet pressure	8.4MPa
Regenerative cooling channel inlet temperature	300 K
Regenerative cooling channel outlet temperature	371.3 K
Combustion gas side throat wall temperature	935 K
Coolant side throat wall temperature	754 K
Inside and outside wall temperature difference	181 K

(出典：文献[44] Table 4)

$$q_1 = h_g(T_{gas} - T_{wg}) \quad (3.10)$$

$$q_2 = \frac{\lambda_w}{t_w}(T_{wg} - T_{wc}) \quad (3.11)$$

$$q_3 = h_c(T_{wc} - T_{fu}) \quad (3.12)$$

$$h_g = \frac{0.026}{D_t} \left(\frac{C_p \cdot \mu^{0.2}}{Pr^{0.6}} \right) \left(\frac{P_c}{C^*} \right)^{0.8} \left(\frac{D_t}{R_{td}} \right)^{0.1} \left(\frac{A_t}{A_x} \right)^{0.9} \delta_{bartz} \quad (3.13)$$

$$\delta_{bartz} = \left[\frac{1}{2} \frac{T_{wg}}{T_c} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_X^2 \right) + \frac{1}{2} \right]^{-0.68} \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M_X^2 \right]^{-0.12} \quad (3.14)$$

$$h_c = 0.0276 R_e^{0.8} P_{r,fu}^{0.4} \frac{\lambda_{fu}}{h b_m} \quad (3.15)$$

$$h b_m = \frac{4b \cdot h_{cc}}{2(b + h_{cc})} \quad (3.16)$$

$$\Delta P = f \frac{L}{h b_m} \frac{\rho_{fu} \cdot u^2}{2} \quad (3.17)$$

$$f = \frac{0.25}{\left[\log \left(\frac{\varepsilon_r}{3.70 h b_m} + \frac{5.47}{R_e^{0.9}} \right) \right]^2} \quad (3.18)$$

3.4 まとめ

エンジン作動条件を考慮した高温・高圧条件にてバイオエタノールと燃焼室冷却溝に用いられる可能性がある SMC と Inconel のサルファアタックおよびコーキングの影響評価を行い、次の知見を得た。

- (1) 複数のサンプルの全硫黄分析結果から、一般に製造されているバイオエタノールには 0.241～0.612 mg/kg の全硫黄が含まれていることが明らかになった。
- (2) 高濃度サルファ条件のみで表面粗さの増加が確認された。しかし、一般に製造されているバイオエタノールを用いたケースからは有意なサルファアタックの影響は確認されなかった。
- (3) Inconel ではコーキングによる表面粗さの増加が確認され、特に長秒時のケースで顕著な増加がみられた。
- (4) バイオエタノールは 500K 付近を超えると、物性変化の影響（特に定圧比熱の変化）により、熱伝達係数が温度上昇に伴い増加傾向から低下傾向に転じたと考えられる。よって、エンジン燃焼室再生冷却部の設計においてエタノール温度が 500K 付近を超える場合は、熱伝達特性の変化を考慮した設計が必要である。
- (5) コーキングの影響を考慮したエンジンシステム計算結果から、燃焼室冷却溝外筒に Inconel が使われた場合、再使用回数の評価が燃焼室冷却溝の熱サイクル疲労（再使用回数寿命約 250 回）ではなくコーキングが評価（再使用回数寿命約 75 回）になることが判明した。

本研究により、高濃度硫黄含有時はサルファアタックによる表面粗さ増加があること、また Inconel を用いた際にはコーキングによる表面粗さ増加があることが判明したことから、今後エンジン設計指針を決定するには、硫黄分の最大許容含有量の設定やコーティングなどによるコーキング抑制方法の検討など、更なる試験と評価が必要と考える。

また、本検討において、物性の温度変化はエタノールの分解を考慮していないため、500K 付近を超える場合、熱分解吸熱反応の熱伝達係数への影響については今後詳細な評価が必要な課題である。

第4章 硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) の基本特性の解明^[公表記録 1(1)(3), 2(3), 4 (1)-(6)(8)]

4.1 はじめに

本研究では、グリーンプロペラントの候補とされている HAN/AN/メタノール/水の混合溶液について、まず推進薬充填オペレーションのリスクアセスメントを行い、ヒドラジン及び他のグリーンモノプロペラント候補と結果を比較した。また、輸送時やハンドリングの際に発生する衝撃に対する感度試験を行い、他の高エネルギー物質と感度を比較した。この衝撃感度評価試験では、SHP163（燃料と酸化剤の量論混合比であり、16.3w.t.%のメタノールを含む組成（表 5-3））を用いた。次に、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の特性として、種々の組成に対する熱分解温度計測を行い、他の高エネルギー物質やグリーンモノプロペラント候補と比較した。最後に、線燃焼速度計測を行い、線燃焼速度を制御する因子について考察した。

4.2 毒性影響評価

4.2.1 評価方法

グリーンプロペラントの候補とされている推進薬（HAN/AN/メタノール/水，HAN/ Hydroxyethylhydraziniumnitrate (HEHN)/水，ADN/メタノール/アンモニア(NH₃)/水）とヒドラジンに関して，中央労働災害防止協会（JISHA）により修正された control banding method を用いて定性的リスクアセスメントを行った．このアセスメントは，ヒドラジンとグリーンプロペラントの推進薬充填オペレーションの安全性を比較するために行った．JISHA が用いる手法[47]は，人体に有害な物質の制御方法を示すために広く用いられている「COSHH essentials[48]」と基本的に同じ control banding method を使用しており，COSHH essentials が定めるものよりもより厳しく，かつより定量的なクライテリアを用いている．COSHH essentials は一般的な作業における化学物質の取り扱いを制御するための指針を示す[49]．Control banding method では，ハザードレベル（HL）と推定暴露限界値（EEL）からリスクレベル（RL）が導出される．HL と EEL は，取り扱う物質の職業暴露限界と推定暴露レベルをそれぞれ考慮してランク分けされる[47]．JISHA の手法では，COSHH essentials と比較して，HL は低濃度レベルまで拡張され，EEL は局所排気装置の種類（カバータイプか非カバータイプ）まで考慮しより詳細に区分している．その結果，HL は1～5，EEL は1～7，リスクレベルはI～IV（小さいほどより安全）の範囲で分類される．JISHA が用いる手法[47]の分類プロセスを Appendix 2 に示す．

本研究のアセスメントは，大気中への漏洩ガスもしくは漏洩液体が局所排気装置により制御されている条件下での推進薬充填オペレーション（取扱量 kg オーダー）を想定し，表 4-1 に示す溶液に対して行った．

表 4-1 リスクアセスメント対象

No.	アセスメント対象	各成分の質量パーセント
No.1	HAN/AN/メタノール/水	57-83/0-12/2-24/balanced
No.2	HAN/HEHN/水	44.5/11/44.5
No.3	ADN/メタノール/NH ₃ /水	60-65/15-30/0-6/balanced
No.4	高純度ヒドラジン	100

4.2.2 結果と考察

定性的リスクアセスメントの結果を表 4-2 に示す．この表において，レベル I は「些細なリスク」，レベル II は「小さなリスク」，レベル III は「中程度のリスク」，レベル IV は「大きなリスク」と定義される．4.2.1 項の前提条件によりアセスメントを行った結果，表 4-1 の No.1～3 の HL と EEL は，HL=1 および EEL=3～4，No.4 は HL=5 および EEL=4～5 となった．その結果，グリーンプロペラントの候補である No.1～3 のリスクレベルは I（些細なリスク）となり，リファレンスとして評価したヒドラジンは IV（大きなリスク）となった．

このリスクアセスメントにより，HAN/AN/メタノール/水の混合溶液のリスクレベルは，HAN/HEHN/水および ADN/メタノール/NH₃/水と同じレベルであることが判明した．ADN/メタノール/NH₃/水はスケープスーツなしでの推薬充填作業が期待されているグリーンプロペラントである[12]．よって，HAN/AN/メタノール/水についても同様に，スケープスーツなしでの作業が期待できる．しかし，保護スーツやその他の保護防具の使用要否は各運用者の規定による．よって，ここではリスクレベルを示すまでとする．

表 4-2 リスクアセスメント結果

	No.1	No.2	No.3	No.4
	HAN/AN/Methanol/Water	HAN/HEHN/Water	ADN/Methanol/NH ₃ /Water	Hydrazine
Minimum OEL content	AN (2.3 mg/kg, mist)	HEHN (3.7 mg/kg, mist)	ADN (4.8 mg/kg, mist)	N ₂ H ₄ (0.008 ppm, vapor)
Risk level	I	I	I	IV

4.3 衝撃感度

4.3.1 試験装置と試験方法

強い衝撃に対する安全性評価のため、MIL-STD-1751A Method 1041 に則り Large Scale Gap Test (LSGT)を行い[50]、推薬の衝撃感度を評価した。この試験は、カードギャップ試験と呼ばれ、火薬類試料に対し爆薬の爆轟による強い衝撃に対する感度を評価するものである。

図 4-1 に試験装置を示す。試験は、雷管 (Detonator) により励爆薬 (Explosive) を起爆し衝撃圧力を試料 (Test charge) に与えるが、励爆薬と試料の間にあるカードギャップ (Card gap) の厚さ (枚数) により試料に与える衝撃力を調整する。試料の反応を試験充填物の下の証拠板の状態 (爆もしくは不爆) にて評価する (図 4-2)。カードギャップの厚さを変えて試験を行い、試験充填物が 50%の確率で「爆」(もしくは「不爆」と判定されるカードギャップの厚さを探索する。#8 or #6 雷管 (デトネーター)と密度 $1.60\pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の 50/50 鑄造ペントライトを励爆薬として使用した。鋼管の素材は STKM13A (SAE1018)である。カードギャップは Polymethylmethacrylate (PMMA)を用いた。証拠板は軟鋼の S25C (SAE1025)を用い、大きさは 0.95 cm (厚み) $\times 10.15 \text{ cm} \times 10.15 \text{ cm}$ である。

なお、本試験で使用された 50/50 鑄造ペントライトの密度は約 $1.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であるが、MIL-STD-1751A により規定された圧填ペントライトの密度 ($1.56\pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)よりも大きい。鑄造ペントライトの場合、密度は $1.55\sim 1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の範囲となり、圧填ペントライトの場合は $1.55\sim 1.57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ となる。密度の影響を調べるため、鑄造ペントライト下端での初期圧を、濃縮高エネルギー物質の爆轟時の特性値を計算する解析プログラム KHT2009[51]を用い、励爆薬の密度を $1.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と $1.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ として計算し影響を評価した。

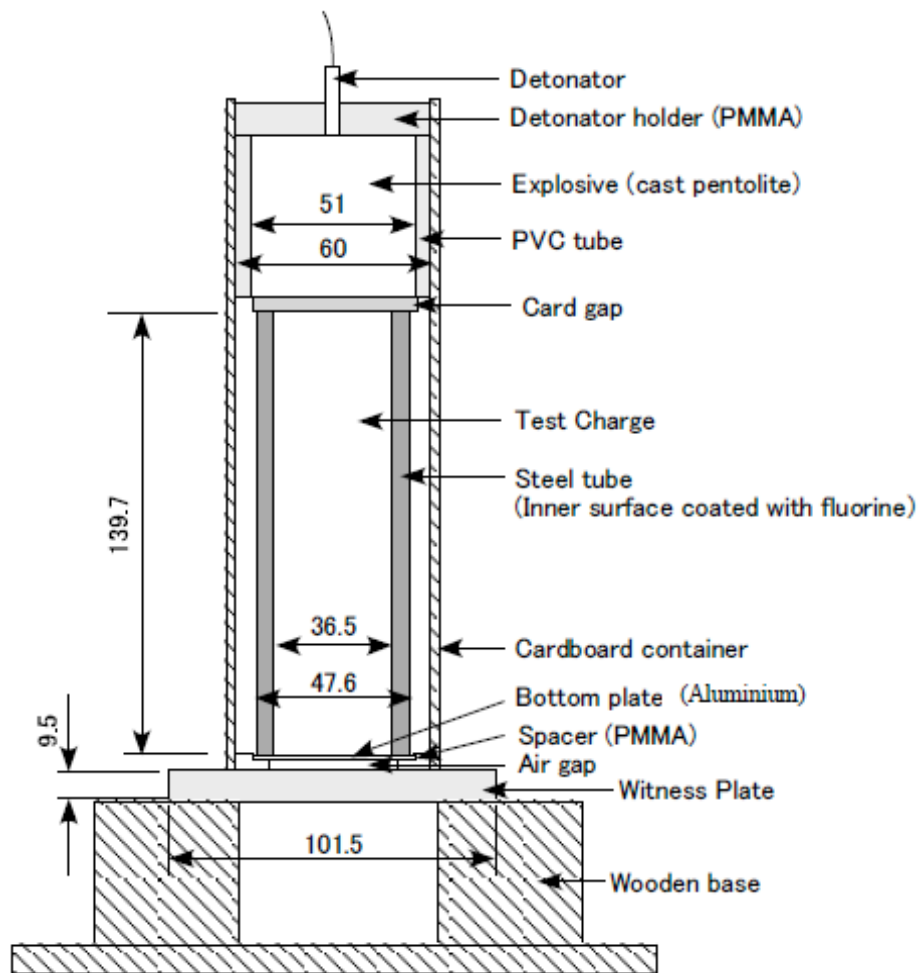


図 4-1 LSGT の試験装置と試験セットアップ写真

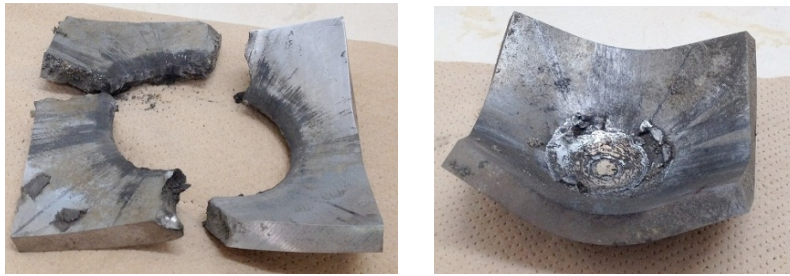


図 4-2 試験後の証拠板の状態例
(左：爆 (Positive), 右：不爆 (Negative))

4.3.2 結果と考察

表 4-3 に SHP163 の試験結果を示す．カード枚数 23, 47, 69 の最初の試験では#6 雷管を用い，それ以外では#8 雷管を用いた．この結果を統計処理することにより SHP163 の 50%爆となるカード枚数を推定すると 9～11 枚（1 枚 = 0.01 inch = 0.25 mm）となる[52]．また，KHT2009[51]による計算から，ペントライト下端（図 4-1 の Explosive 下端）での圧力は，ペントライト密度 1.55 g•cm⁻³ のときに 20.4 GPa，密度 1.64 g•cm⁻³ のとき 23.2 GPa であった．ペントライトの密度 1.55 g•cm⁻³ と 1.64 g•cm⁻³ の差による，ペントライト下端での圧力差は約 2.8 GPa である[52]．MIL-STD-1751A Method 1041 (NOL)の校正データ（Appendix3）と KHT2009 の計算結果から，密度差と 50%爆となるカード枚数の関係が分かる．この関係を用いると，初期圧 2.8 GPa の差はカード枚数で約 2 枚の差となる．よって，本試験結果と MIL-STD-1751A Method 1041 (NOL)規定の方法での結果を比較する際には，この程度の枚数の差異を考慮する必要がある．

C-4 爆薬の 50%爆となるカード枚数は 192 枚であり，50/50 鑄造ペントライトは 301 枚，RDX は 323 枚，鑄造 TNT は 108～198 枚であり[50]，ADN をベースとするグリーンプロペラントである LMP-103S は 18～55 枚である．よって，SHP163 の衝撃感度は，その他の高エネルギー物質や LMP-103S とくらべ比較的低い値であることが判明した．

表 4-3 SHP163 の LSGT 結果

Number of Cards	0	11	23	47	69
Number of Positive result	2	1	-	-	-
Number of Negative result	-	2	3*	2*	2*

* #6 blasting cap is used for one test

Note 1 : Casted 50/50 Pentlite is used for this test

Note 2 : 1 card = 0.01 inch =0.25 mm

4.4 熱分解開始温度

4.4.1 試験装置と試験方法

HAN の分解により放出される熱が HAN 燃料の燃焼開始や燃焼維持の一要因となるため、熱分解温度を把握することが重要である．ここでは、表 4-4 中にある 5 種類（SHP163, H1A3, M2, M3, M4）の HAN/AN/メタノール/水の混合溶液に対して熱分解開始温度を計測した．熱分解温度計測装置（自作）を図 4-3 に示す．上流の窒素ボンベから調圧弁を通して調圧された窒素ガスをチャンバーに供給し、所定の圧力で上下流の弁を閉じて密封し試験を行った．試料容器はステンレス製で、内径 6.2mm×深さ 8.9mm で上部が開放されている．試料の量は 60 μ L である．試料容器に巻いたヒータによりサンプルが加温され、試料容器下面に貼り付けた K 型熱電対により試料容器温度を計測した．チャンバー内に圧力 0.6MPaA もしくは 1.0MPaA の窒素を充填後、試料容器を 5 $^{\circ}$ C/分の速度で加温した．本試験では、図 4-4 のように試料の熱分解により試料容器温度が急に上昇した点を熱分解温度と定義した．

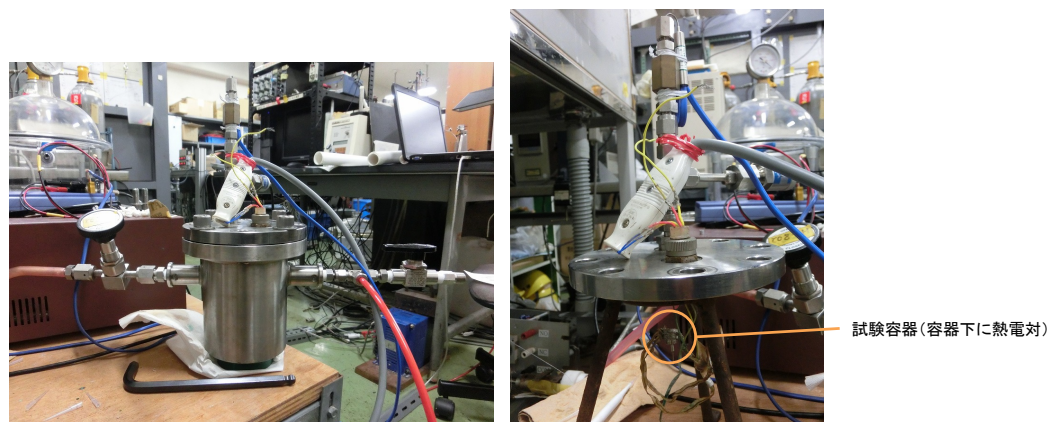
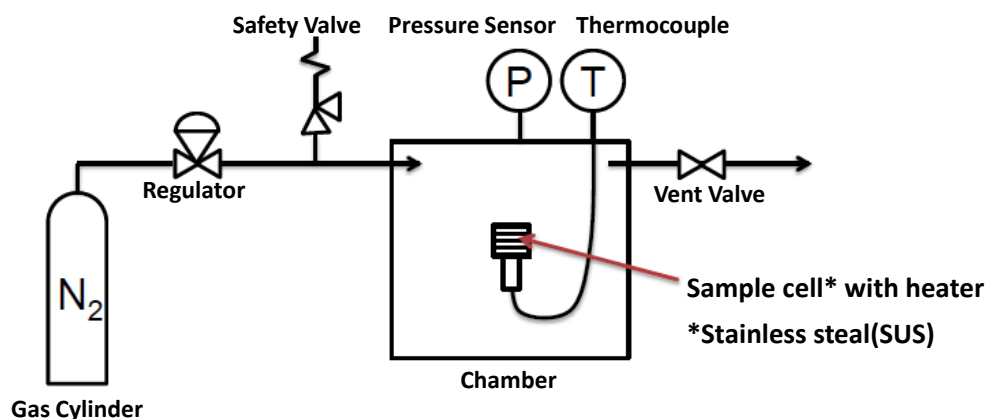


図 4-3 熱分解温度計測装置

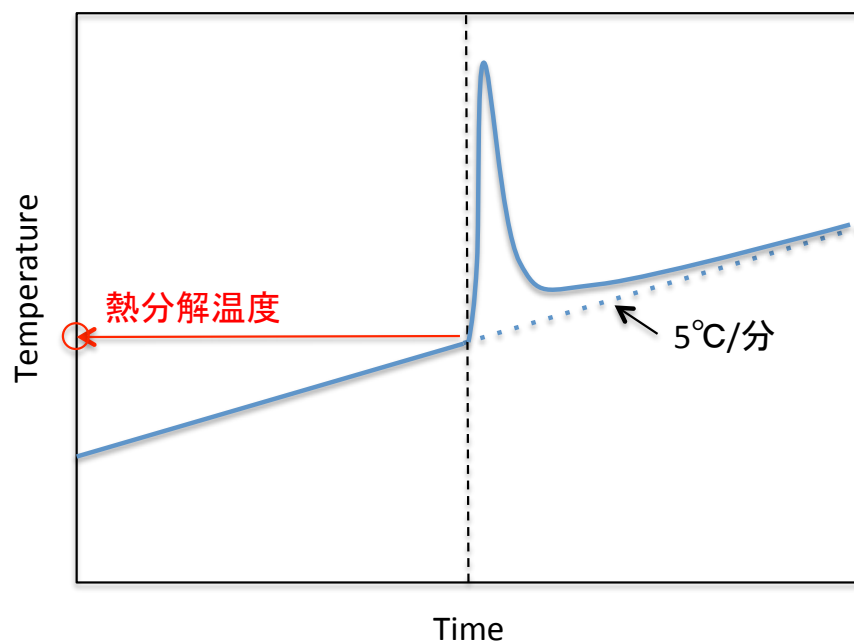


図 4-4 反応開始温度判定方法

表 4-4 HAN/AN/メタノール/水混合溶液の線燃焼速度計測

Mixture Name	Weight Ratio [-]				Weight Percent [%]				Molar ratio HNO ₃ /HAN	Reference
	HAN	AN	Methanol	Water	HAN	AN	Methanol	Water		
SHP163	95	5	21	8	73.6	3.9	16.3	6.2	1.06	
A2	95	30	21	8	61.7	19.5	13.6	5.2	1.38	
H1A3	60	40	21	8	46.5	31.0	16.3	6.2	1.80	
M0	95	5	0	8	88.0	4.6	0.0	7.4	1.06	Ref.
M1	95	5	7	8	82.6	4.3	6.1	7.0	1.06	
M2	95	5	9	8	81.2	4.3	7.7	6.8	1.06	Ref.
M3	95	5	29	8	69.3	3.6	21.2	5.8	1.06	Ref.
M4	95	5	50	8	60.1	3.2	31.6	5.1	1.06	Ref.
A0M4	95	0	50	8	62.1	0.0	32.7	5.2	1.00	
A1M4	95	10	50	8	58.3	6.1	30.7	4.9	1.13	
W1	95	5	20	2	77.9	4.1	16.4	1.6	1.06	
W2	95	5	24	24	64.2	3.4	16.2	16.2	1.06	Ref.
W3	95	5	27	39	57.2	3.0	16.3	23.5	1.06	Ref.
A0W3	95	0	27	39	59.0	0.0	16.8	24.2	1.00	
A1W3	95	10	27	39	55.6	5.8	15.8	22.8	1.13	

4.4.2 結果と考察

5種類の混合溶液の熱分解温度計測結果を図4-5に示す。試験に供した溶液の熱分解温度は、大気環境中ではおよそ130℃より上であるが、周囲圧力上昇に伴い低下した。この理由は、文献[53]によると、圧力が上昇し、溶媒の蒸発が抑えられたことによって、熱の収支や化学反応に変化が生じたため、と考えられているが、詳細なメカニズムは不明である。H1A3はその他の組成と比べてすべての圧力で最も熱分解温度が低く、本試験で得られたH1A3の熱分解温度の最小値はおよそ110℃である。この結果から、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液において、ANを増加しHANを減少させると、熱分解温度が低下することが分かる。

D. G. HarlowらはHAN混合溶液の熱分解温度を推定するためにInstability Indexを導入した[54]。彼らは、高濃度の「鉄イオン濃度」や HNO_3 とHANの「モル比 HNO_3/HAN 」や「 HNO_3 モル濃度」の増加によりHAN混合溶液の熱分解温度が低下することを実験的に示し、熱分解温度閾値はそれらの値を用いて多数の実験結果から求められた”Instability Index（図4-6中に定義式を示す）”により表現されると文献[54]で報告した。

HNO_3 はHANとANに由来しており、 HNO_3 のモル濃度はSHP163, M2, M3, M4, H1A3では同程度であるが、H1A3のみモル比 HNO_3/HAN が他の溶液より大きい（表4-4）。更に、圧力上昇に伴い熱分解温度は低下する傾向である。以上より、熱分解温度が低下する要因の一つはモル比 HNO_3/HAN 増加によるInstability Indexの増加であり、その他の要因としては周囲圧力の増加と考えられる。しかしながら、この詳細メカニズムを同定するためにはさらなる研究が必要である。

最後に、HAN/AN/メタノール/水の推薬を扱う際には、周囲の環境条件を考慮し、熱分解温度に対して十分なマージンもって取り扱うことを推奨する。

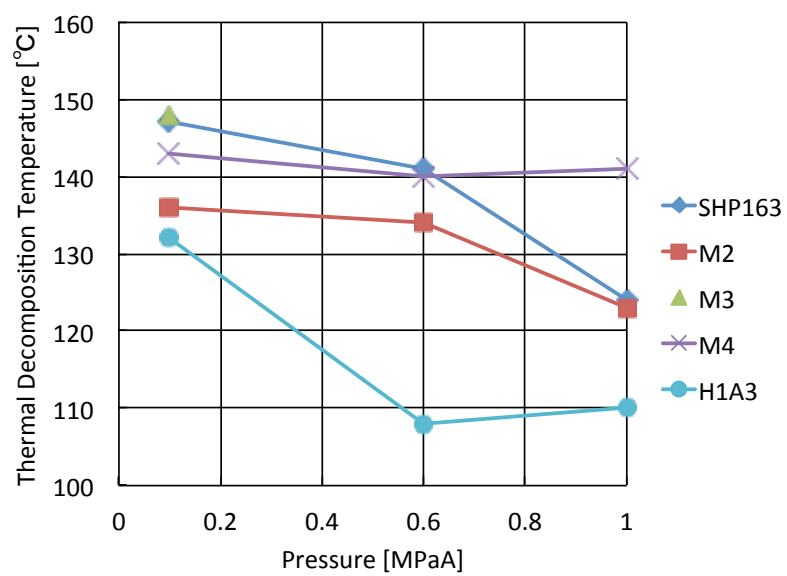


図 4-5 熱分解温度計測結果

The Instability Index (I) is:

$$I = (1 + [\text{HNO}_3])^{(1 + \log[\text{HNO}_3/\text{HAN}])} + (1 + [\text{HNO}_3])^{(1 + \log(1 + 100[\text{Fe}]))}$$

where:

$[\text{HNO}_3]$ = nitric acid in molarity

$[\text{HNO}_3/\text{HAN}]$ = molar ratio of nitric acid to HAN

$[\text{Fe}]$ = iron in molarity

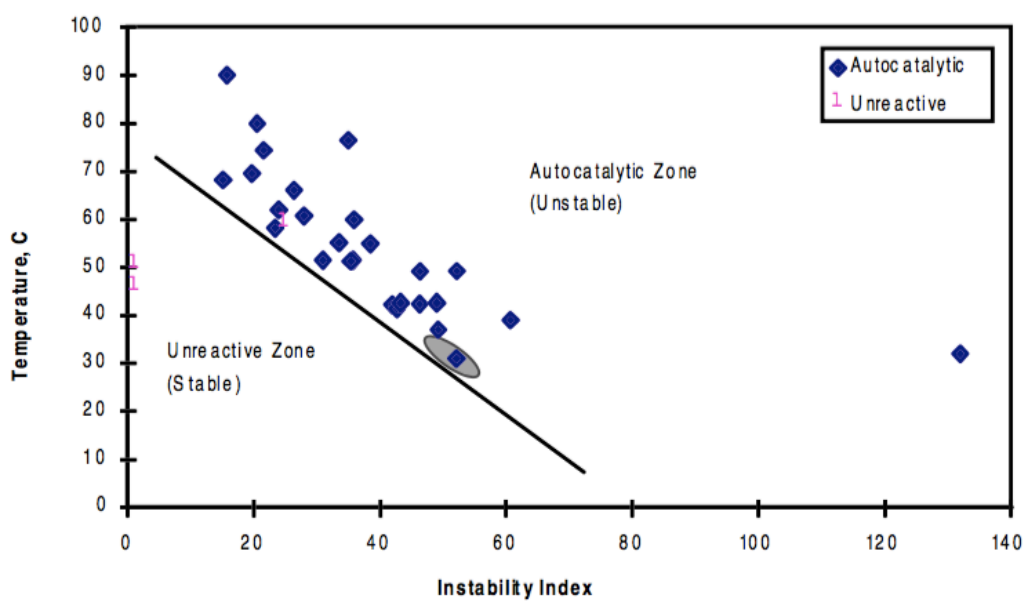


図 4-6 Instability Index

(出典：文献[54] p.9)

4.5 線燃焼速度

4.5.1 試験装置と試験方法

表 4-4 に示す多数の種類の HAN/AN/メタノール/水の混合溶液について、線燃焼速度計測を行った。

線燃焼速度計測試験装置及び仕様を図 4-7 に示す。線燃焼速度計測試験装置はチャンバーとチャンバー内にある試料スタンドからなり、チャンバーには下部から高圧窒素ガスが供給され、上部のオリフィスを通して大気に開放される。チャンバー内の試料スタンドに図 4-8 に示すように試料がセットアップされる。試料容器の石英ガラス管の内径は 9mm, 試料容量は 4cc である。

試験中に燃焼ガスによりチャンバー内圧力が上昇しないように、チャンバー下部から常時高圧窒素ガスを供給する。チャンバー内圧力 1~9MPaA の範囲の 1 点で固定し、各試料で周囲圧力を変更して複数の試験を行った。初期温度は室温である。点火エネルギーはニクロム線の熱放出である。

燃焼過程を毎秒 500 フレームの高速度カメラ (Roper Scientific 社製 CR Imager, Model 2000) を用いて観察した。線燃焼速度の算出は、窓の外から高速度カメラにより撮影された複数の時刻の画像に対して目視で気相と液相の界面を設定し、画像解析ソフト ImageJ を用いて各時刻の気相の面積を算出し、気相の面積変化から速度を算出した。前述の線燃焼速度算出方法により、各試験の燃焼中に異なるタイミングで 3 回程度線燃焼速度を算出し、平均した値を各試験における線燃焼速度とした。

- 耐圧；30MPa
- 排気フィルタ；スチールウール 2 個
- 雰囲気ガス供給口；下部
- 可視窓；石英ガラス製 3 個
- 雰囲気ガス排気口；上部（オリフィス径 1.0～2.0mm）

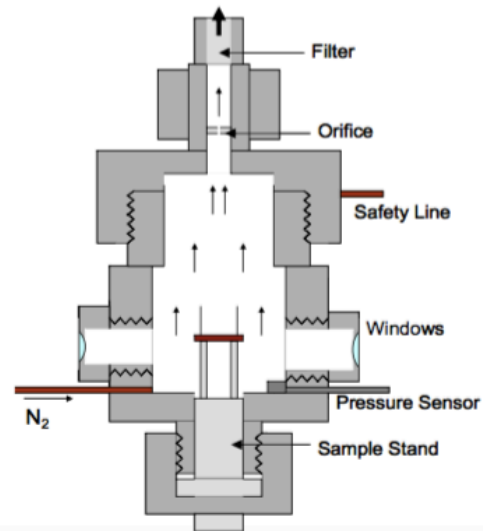


図 4-7 線燃焼速度計測試験装置

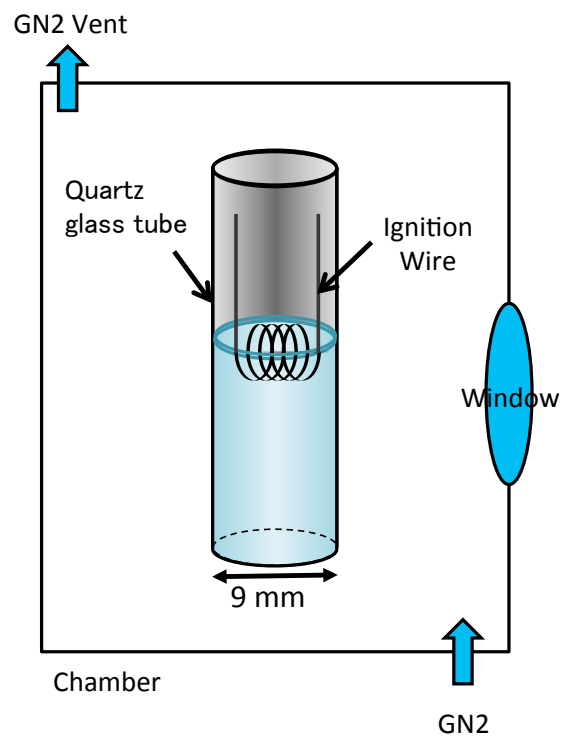


図 4-8 試料セットアップ状況

4.5.2 結果と考察

本試験では、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の各成分が線燃焼速度に及ぼす影響を評価するために表 4-4 に示す組成について線燃焼速度計測を行った。表 4-4 中の組成のうち、「Ref.」との注記のあるものは文献[55]の結果である。線燃焼速度算出のために高速度カメラで撮影した SHP163 と A0M4 の燃焼時の画像を図 4-9 に、すべての試験ケースに対して線燃焼速度を算出してプロットしたグラフを図 4-10 に示す。今回の試験で得られた SHP163 の線燃焼速度は文献[25]の報告とほぼ同じである。

AN の影響は図 4-10 (a)(b)(c)にて議論できる。図 4-10 (a)から、AN を増加し、HAN を減少させると、広い圧力範囲において線燃焼速度が増加していることが分かる。メタノールの影響は図 4-10 (b)の SHP163, M0, M1, M2, M3, M4 の比較により示される。SHP163 は広い圧力範囲で比較的低い線燃焼速度であり、これは HAN/AN/メタノール/水の混合溶液においては最適なメタノール量で低燃速が実現できるということを意味する[55]。水の影響は図 4-10 (c)の SHP163, W1, W2, W3 の比較により示される。SHP163 に対して水を増加させると、広い圧力範囲で線燃焼速度が増加した。

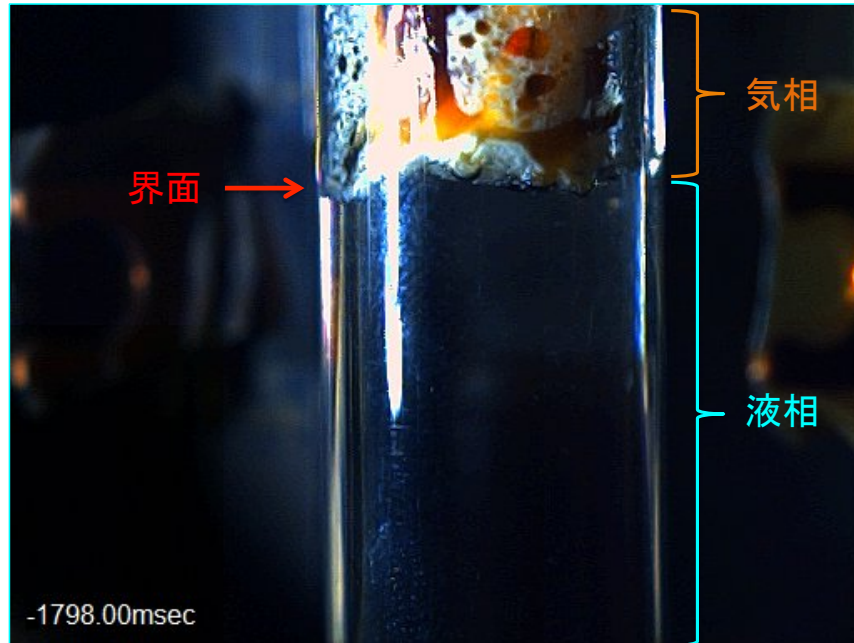
勝身らは、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液に関して、過熱による水の突沸に伴う気泡核生成速度の急激な増加が高線燃焼速度の要因のひとつであると文献[37]にて報告している。水自体は化学反応プロセスに寄与しないため、水を増加した場合の線燃焼速度増加は前述の過熱メカニズムによるものと考えられる。

また彼らは、溶媒の気化が気泡成長速度へ及ぼす影響や気液界面の流体力学的不安定性の観点で考察を行い、メタノール添加により気泡成長速度は低下するが線燃焼速度への影響は小さいこと、および圧力上昇に伴い気液界面に乱れが生じ気相のバブルが液相に潜り込み、それがトリガーとなり高線燃焼速度領域へ遷移することを気液界面の詳細観察により示した[25][26][56]。本試験では、勝身らの文献[25] よりも高いメタノール濃度の混合溶液（図 4-10 (b)の M3 と M4）においても、文献[25]と同じ圧力領域で高線燃焼速度領域への遷移していることを確認した。

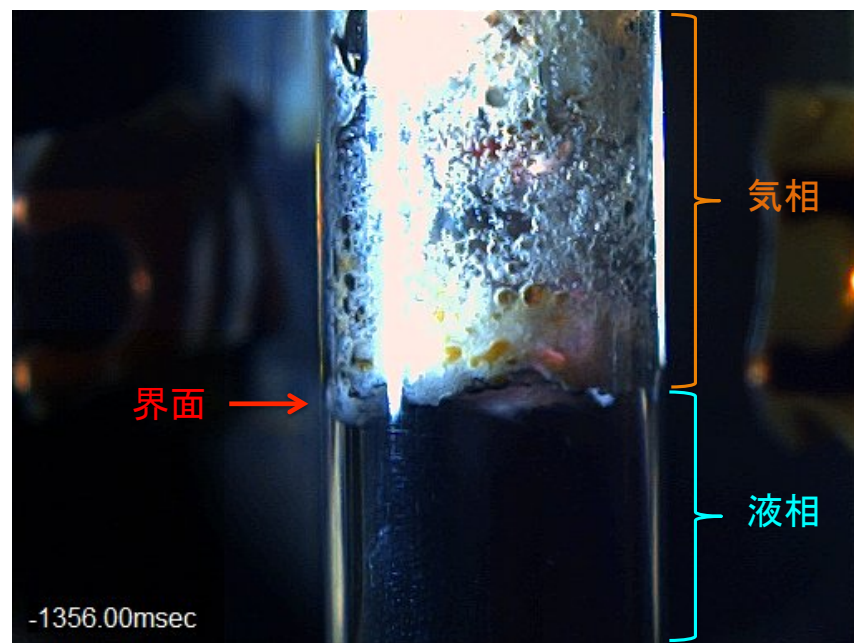
線燃焼速度に影響するその他の要因としては、混合溶液固有の化学反応速度も可能性がある。混合溶液の化学反応速度が増加すれば線燃焼速度は増加し、反対に、化学反応速度が減少すれば線燃焼速度は減少する。ここで、AN が線燃焼速度に与える影響を説明するために、4.4.2 項で参照した Instability Index を再度参照してみる。Instability Index は HNO_3 のモル濃度、 HNO_3 と HAN のモル比 (HNO_3/HAN)、鉄イオンのモル濃度により表現される（図 4-6）。

HNO_3 のモル濃度とモル比 HNO_3/HAN は HAN の化学反応プロセスにおいても重要な役割を担っている[54]。SHP163, A2, H1A3 の HNO_3 モル濃度は近い値であり、モル比 HNO_3/HAN はそれぞれ 1.06, 1.38, 1.80 と異なる。よって、モル比 HNO_3/HAN が Instability Index の大小を決定する。図 4-10 (a)を見ると、この試験圧力範囲での線燃焼速度の順序は、モル比 HNO_3/HAN の順序と一致している。これより、AN は HAN の化学反応プロセスに影響している可能性があると考えられるとともに、Instability Index が熱分解温度だけでなく線燃焼速度の評価にも使える可能性があると考えられる。しかしながら、図 4-10 (b)の A0M4 や図 4-10 (c)の A0W3 のように AN を含まない時には、図 4-10 (a)と比較して低圧領域では高燃速、高圧領域では低燃速となり、線燃焼速度が圧力により複雑な変化を示している。線燃焼速度は溶液の成分構成比、圧力、温度、境界面の不安定性[56]など様々な要因により影響を受ける。それゆえ、線燃焼速度の予測や更に低燃速の溶液を見つけるにはさらなる研究が必要である。

最終的に、表 4-4 のすべての組成に対する線燃焼速度計測結果の比較から、SHP163 と W1 が比較的低燃速であることが分かった。各組成の割合が変わると混合溶液の物理的・化学的な特性が変化するため、物理的・化学的な観点から低線燃焼速度に抑えるためには、いまのところ SHP163 や W1 の組成に近い割合にすることが望ましいことが判明した。

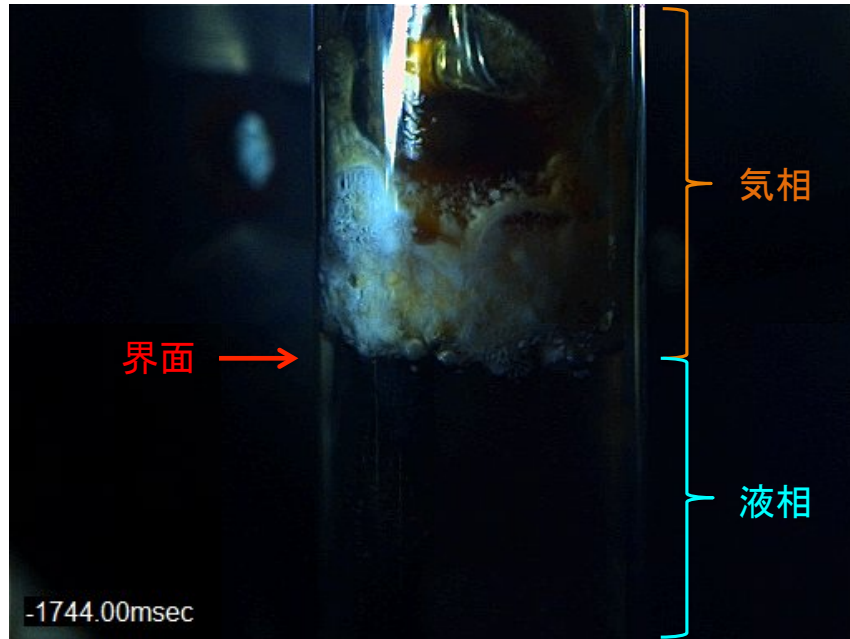


(a) SHP163@5MPa 時刻:-1798msec

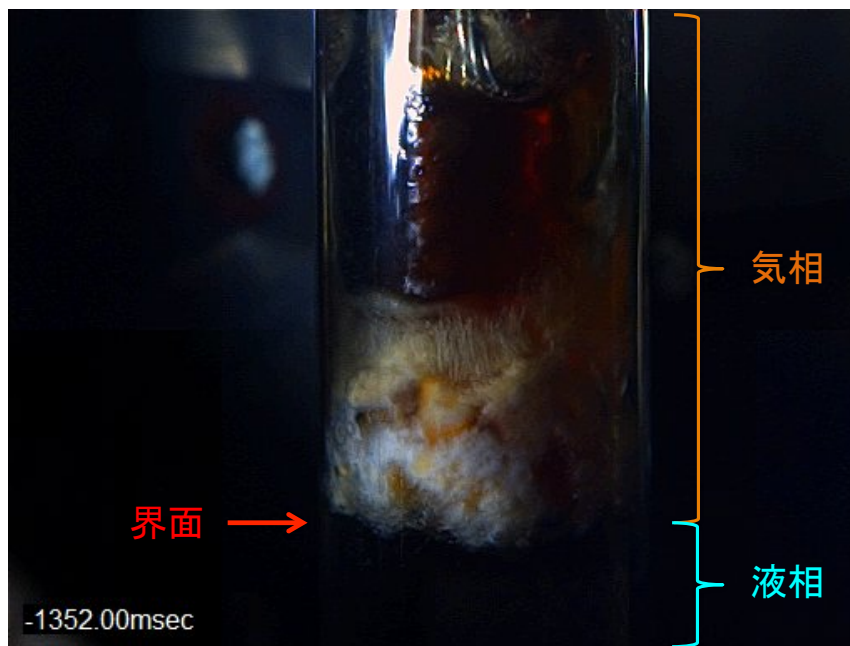


(b) SHP163@5MPa 時刻:-1356msec

図 4-9 燃焼時の画像

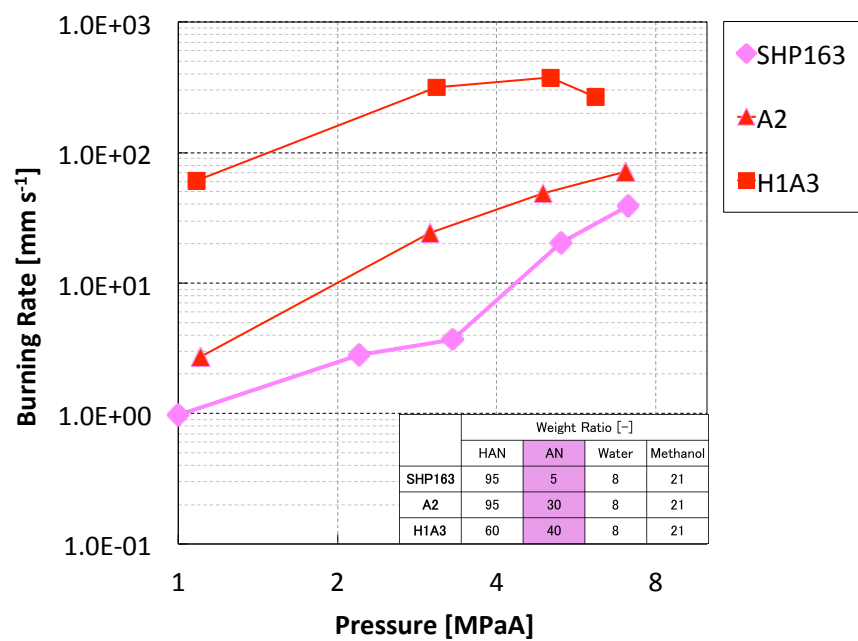


(c) A0M4@2.5MPa 時刻:-1744msec

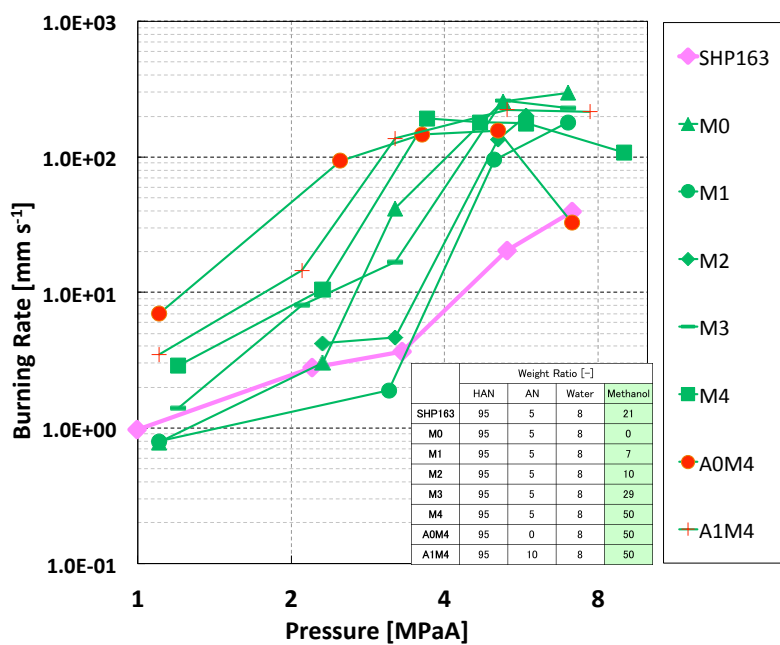


(d) A0M4@2.5MPa 時刻:-1352msec

図 4-9 燃焼時の画像

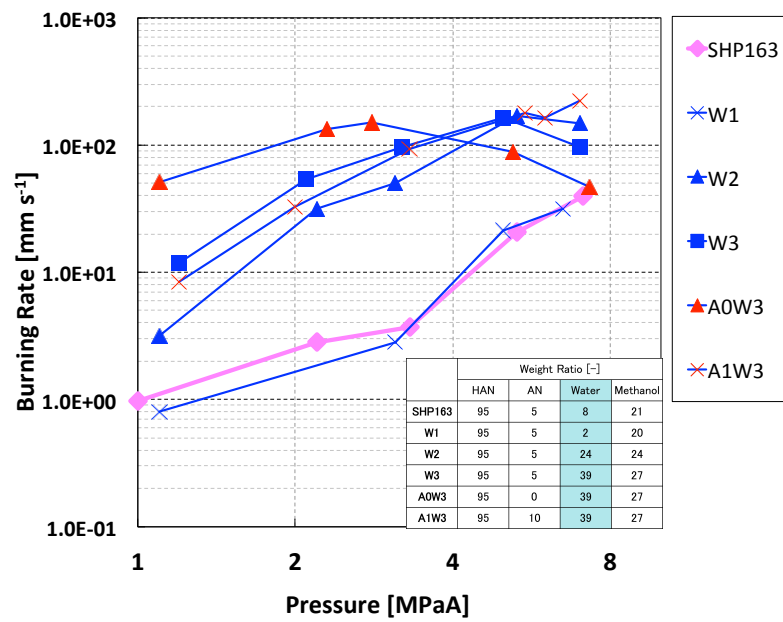


(a) ANの影響



(b) メタノールの影響

図 4-10 線燃焼速度計測結果



(c) 水の影響

図 4-10 線燃焼速度計測結果

4.6 まとめ

HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性評価に関する基本特性を取得し考察を行った結果、次の知見を得た。

- (1) 毒性に関するリスクアセスメント結果から、検討した HAN/AN/メタノール/水の混合溶液を用いた推薬充填作業は、スケープスーツなしでの推薬充填作業が期待されているグリーンプロペラントである ADN/メタノール/ NH_3 /水と同じリスクレベル I（些細なリスク）であり、HAN/AN/メタノール/水もスケープスーツなしでの推薬充填作業が期待できることが判明した。しかし、保護スーツやその他の保護防具の使用要否は各運用者の規定による。よって、ここではリスクレベルを示すまでとする。
- (2) 衝撃感度試験結果から、SHP163 の 50%爆となるカード枚数を推定すると 9～11 枚であり、他の高エネルギー物質の衝撃感度（C-4 爆薬：192 枚，50/50 鑄造ペントライト：301 枚，RDX：323 枚，鑄造 TNT：108～198 枚，ADN をベースとするグリーンプロペラントである LMP-103S：18～55 枚）と比べて低いことが判明した。
- (3) 熱分解温度計測結果から、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液において、周囲環境圧力を増加させたり、AN を増加し HAN を減少させると熱分解温度が低下することが判明した。Instability Index[54]を導入し評価を行ったところ、熱分解温度が低下する要因の一つはモル比 HNO_3 /HAN 増加による Instability Index の増加であることが説明できた。しかしながら、この詳細メカニズムを同定するためにはさらなる研究が必要である。本試験で得られた熱分解温度の最小値はおよそ 110°C であるが、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液を扱う際には、周囲の環境条件を考慮し、熱分解温度に対して十分なマージンもって取り扱うことを推奨する。
- (4) 線燃焼速度計測結果から、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の組成中の各成分が線燃焼速度に及ぼす影響が明確になった。まず、AN を増加し、HAN を減少させると、線燃焼速度は SHP163 に比べて広い圧力範囲において増加した。AN の量は HAN の化学反応プロセスにおいても重要な役割を担っている[54]ことから、AN は HAN の化学反応プロセスに影響している可能性があることを示した。また、線燃焼速度の評価にも Instability Index を導入したところ、Instability Index が増加すると線燃焼速度が増加していることから、熱分解温度だけでなく線燃焼速度の評価にも

Instability Index が有効である可能性があることが判明した。また、過去の研究よりも広い範囲でメタノールの割合を変えて線燃焼速度計測を行い、文献[25]と同じ圧力領域で高線燃焼速度領域への遷移していることを確認した。さらに、表 4-4 のすべての組成に対する線燃焼速度計測結果の比較から、SHP163 と W1 が広い圧力範囲において比較的低い線燃焼速度を達成できることを示した。しかしながら、線燃焼速度は溶液の成分構成比、圧力、温度、境界面の不安定性など様々な要因により影響を受けるため、線燃焼速度の予測や更に低燃速の溶液を見つけるにはさらなる研究が必要である。

第5章 結論

5.1 バイオエタノールのサルファアタック及びコーキング

バイオエタノールを用いる再生冷却型ロケットエンジンのサルファアタックとコーキング現象に関し、今後のエンジン設計に活用できる次の知見を得た。

- (1) 一般に製造されているバイオエタノールに含有する全硫黄濃度を明らかにした。
- (2) 一般に製造されているバイオエタノールを用いる場合、有意なサルファアタックの影響はないことが判明した。
- (3) Inconel はコーキングにより表面粗さが増加することが判明した。
- (4) 熱伝達係数への影響評価から、バイオエタノールは 500K 付近を超えると物性変化の影響により熱伝達係数が温度上昇に伴い増加傾向から低下傾向に転じることから、エンジン燃焼室の設計において考慮が必要であることが判明した。
- (5) エンジンシステム計算結果から、再使用回数の評価が熱サイクル疲労ではなくコーキングが評価になることを示すとともに、再使用予想回数寿命を定量的に示した。

本研究により、高濃度硫黄含有時はサルファアタックにより表面粗さが増加すること、また Inconel を用いた際にはコーキングにより表面粗さが増加することが解明されたことから、今後エンジン設計指針を決定するには、硫黄分の最大許容含有量の設定やコーティングなどによるコーキング抑制方法の検討などが今後の課題である。

また本検討では物性の温度変化はエタノールの分解を考慮していないため、500K 付近を超える場合は分解時の熱分解吸熱反応の影響を受ける場合の熱伝達係数への影響については今後詳細な評価が必要な課題である。

5.2 HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の安全性評価

HAN/AN/メタノール/水の混合溶液を用いるモノプロペラントの安全性評価に関する基本特性を取得し、実用上有益な次の知見を得た。

- (1) 毒性に関するリスクアセスメントから、推薬充填作業はヒドラジンよりリスクレベルが低いこと、及び他のグリーンプロペラント候補と同じリスクレベルであることを示した。
- (2) 衝撃感度試験から SHP163 の衝撃感度は他の高エネルギー物質と比べ低いことを示した。
- (3) 熱分解温度計測から、熱分解温度の低下要因と熱分解下限温度の目安を示した。
- (4) 線燃焼速度計測から、HAN/AN/メタノール/水の混合溶液の組成中の各成分が線燃焼速度に及ぼす影響を示し、そのメカニズムを解明した。

しかし、熱分解温度低下についての詳細メカニズムを同定するためにはさらなる研究が必要である。また、線燃焼速度は溶液の成分構成比、圧力、温度、境界面の不安定性など様々な要因により影響を受けるため、線燃焼速度の予測や更に低燃速の溶液を見つけるにはさらなる研究が必要である。

Appendix

Appendix 1 エンジンサイクル計算[44][45]

エンジンサイクル計算の手法について文献[44][45]にある概要を示す.

(1) 主燃焼室設計

燃焼室圧力等の主要な設計パラメータは NASA CEA2 を用いて計算した. エンジン設計の前提条件について表 A1-1 に示す. また, 下記の(a)から(e)を用いて設定した主燃焼室の主要設計パラメータを本文第3章表 3-4 に示す.

表 A1-1 主要前提条件

Oxidant		Liquid oxygen
Fuel		Ethanol
2-engines	Vacuum thrust	> 785 kN
	Sea level thrust	> 706 kN
Vacuum I_{sp}		> 315 s
Throttling		100%–70%
Number of reusability		> 100 times
Nozzle diameter		< 1.6 m
Engine mass		< 2000 kg

(出典：文献[44] Table.1)

(a) 主燃焼室圧力

燃焼圧力はインジェクタでの流体不安定を抑制するためにバイオエタノールの相変化による物性変化に影響を受けない超臨界圧力 6.14MPa 以上である 7MPa を選定した.

(b) 混合比

最適混合比は凍結流の場合は 1.6, 平衡流の場合は 2.0 であるが, 実際はその間になるため, 本検討では 1.8 とした.

(c) 収縮比

インジェクタとノズル入口間の全圧比が 1 に近い値となる収縮比 3 と設定した.

(d) 膨張比

膨張比は剥離限界を考慮する必要がある，剥離を生じる壁面圧力 P_{wall} を (A1) 式に示す Schilling の実験式を用いて確認した．なお，NASA SP-8120[57]ではノズル出口圧力は剥離壁面静圧に対して 20%の余裕をとることが推奨されている．図 A1-1 に NASA CEA2 より求めたノズル出口圧力と Schilling の実験式に 20%の余裕をもたせた剥離壁面静圧を示す．また，図 A1-2 に膨張比に対する比推力，推力とそれぞれの要求値を併記する．図 A1-1,図 A1-2 より，本検討では膨張比 25 とした．

$$P_{wall} = 0.583P_a \left(\frac{P_a}{P_c} \right)^{0.195} \quad (A1)$$

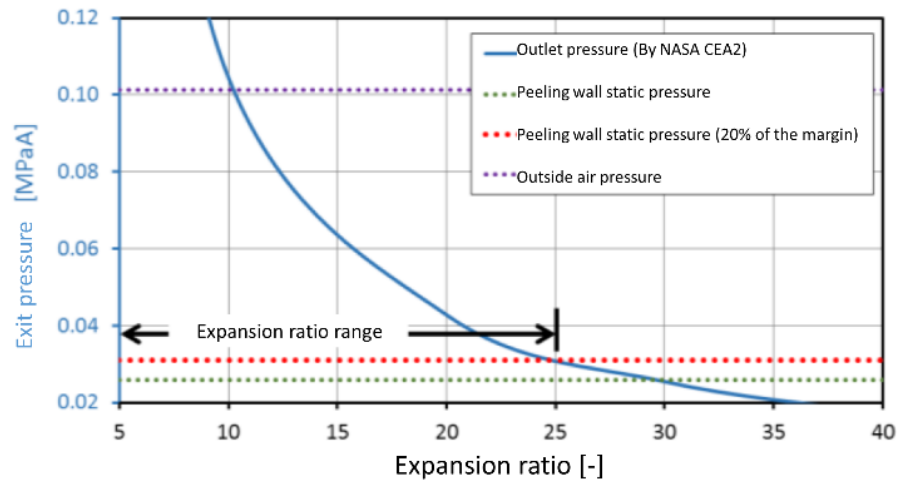


図 A1-1 剥離限界静圧とノズル出口静圧

(出典：文献[44] Fig.1)

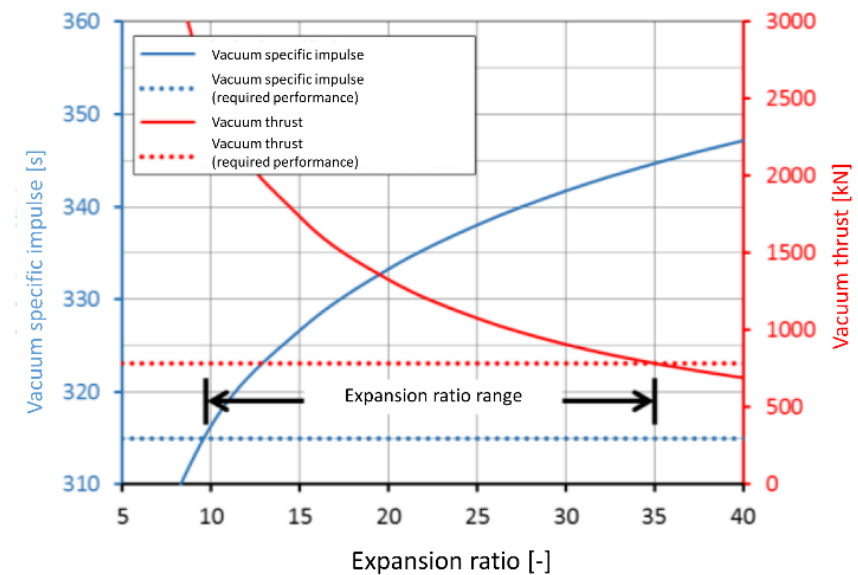


図 A1-2 膨張比と推力・比推力の関係

(出典：文献[44] Fig.2)

(e) 燃焼室形状

図 A1-3 に主燃焼室のノズル形状を示す． L_t , L_e については収縮比，膨張比を満たすように決定される．また，エタノールの燃焼室特性長さ L^* はケロシンの場合の値を NASA SP-125[58] より参照し，約 1m とした． L_c については (A2) 式に示す L^* の定義により決定される．ここで， V_t は狭まり部の燃焼室体積である．

$$L^* A_t = L_c A_c + V_t \quad (A2)$$

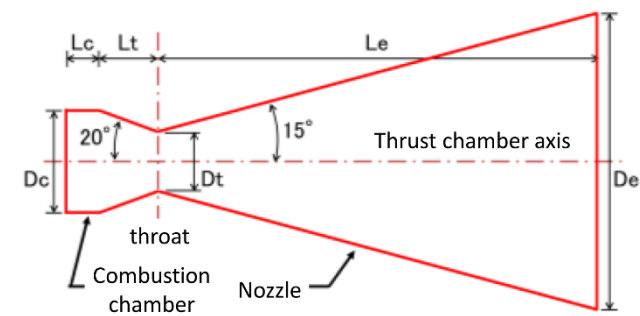


図 A1-3 主燃焼室ノズル形状

(出典：文献[44] Fig.3)

(2) 再生冷却部

エタノールの再生冷却性能は水素よりも劣る．エタノールの温度が 600K を超えると，コーキングの影響が懸念されるため，常温（約 300K）から許される昇温量は約 300K である．再生冷却部の熱計算手法及び再使用回数の計算手法詳細については本文 3.3 項に示す．

(3) サイクル計算

(a) エンジンサイクル

エンジンサイクルは最も基本的なサイクルであるガスジェネレータ（GG）サイクルとし，第 3 章図 3-10 の系統を前提とした．また，タンク圧と各部の圧力損失係数の前提条件をそれぞれ表 A1-2，表 A1-3 に示す．

表 A1-2 タンク圧

LOX tank pressure	P _{tank_ox}	0.3 MPa
Fuel tank pressure	P _{tank_fu}	0.3 MPa
LOX tank temperature	T _{tank_ox}	90 K
Fuel tank temperature	T _{tank_fu}	300 K

（出典：文献[44] Table.5）

表 A1-3 各部の圧力損失係数

Line	Symbol	$k^{※1}$	Baseline pressure
LOX pump outlet — Main combustion chamber	k_{ox}	0.2	P _c
Fuel pump outlet — Main combustion chamber	k_{fu}	0.5	P _c
LOX pump outlet — GG combustion chamber	k_{gg_ox}	0.2	P _{gg}
Fuel pump outlet — GG combustion chamber	k_{gg_fu}	0.5	P _{gg}
GG combustion chamber — Fuel turbine inlet	k_{α}	0.1	P _{gg}
Fuel turbine outlet — LOX turbine inlet	k_{β}	0.1	P _{turb_fu_e}
LOX turbine outlet — Outside air	k_{γ}	2.0	P _{out}

$$※1 \quad k = \frac{\text{Upstream pressure} - \text{Downstream pressure}}{\text{Baseline pressure}}$$

（出典：文献[44] Table.6）

(b) ガス発生器(GG)

GG 燃焼室圧力は主燃焼室と同じ値に設定し，GG 燃焼室温度は再使用に伴う耐久性を考慮して 850K 程度とした．GG の混合比は NASA CEA2 による平衡計算により，燃焼室温度を満たすよう 0.05 に設定した（表 A1-4）．本検討における GG の諸元を表 A1-4 に示す．

表 A1-4 ガス発生器の諸元

Combustion chamber pressure	7 MPa
Combustion chamber temperature	833 K
O/F	0.05
Contraction ratio	1.5

（出典：文献[44] Table.7）

(c) ブリード比（BL）

ブリード比は GG 駆動ガス流量と全流量の比として定義する．本検討において，タービンパワーとポンプパワーがバランスする点であるブリード比をイタレーションにより探索した．

(d) タービン効率とポンプ効率

LOX/RP-1 エンジンでは，一般的にポンプ効率は 0.7 以上，タービン効率 0.6 以上を達成している．よって本検討では，タービン効率，ポンプ効率 0.2 から 0.7 の範囲でタービnbrりード比の計算を行った．

(e) サイクル計算結果

前述の前提に基づき計算したブリード割合とシステム比推力をそれぞれ表 A1-5 及び表 A1-6 に示す．本検討ではタービン効率，ポンプ効率共に 0.6 としてエンジン諸元を設定した．このとき表 A1-6 から，システム比推力は 330.3s であり，システム比推力要求である 315s 以上を達成するためには，Isp 効率が 0.954 ($=315/330.3$) 以上必要であることが判る．

表 A1-5 ブリード割合

BL[%]		Pump efficiency					
		0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Turbine efficiency	0.2	22.0	13.9	10.2	8.1	6.7	5.6
	0.3	14.4	9.2	6.7	5.3	4.4	3.8
	0.4	10.7	6.9	5.1	4.1	3.4	2.9
	0.5	8.5	5.5	4.1	3.2	2.7	2.3
	0.6	7.2	4.6	3.4	2.7	2.3	2.0
	0.7	6.2	4.0	3.0	2.4	2.0	1.7

(出典：文献[44] Table.8)

表 A1-6 システム比推力

Isp[s]		Pump efficiency					
		0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Turbine efficiency	0.2	263.8	291.0	303.6	310.8	315.5	319.0
	0.3	289.5	307.0	315.3	320.0	323.3	325.3
	0.4	301.8	314.8	320.9	324.3	326.7	328.5
	0.5	309.2	319.5	324.3	327.2	329.1	330.5
	0.6	313.8	322.5	326.4	328.9	330.3	331.5
	0.7	317.2	324.6	328.0	330.1	331.5	332.5

(出典：文献[44] Table.9)

Appendix 2 JISHA 手法の概説[47]

本研究で用いたJISHA手法の分類プロセス概要を示す。取り扱う物質の特性および設定した作業環境の前提条件を用いて、ハザードレベル（HL）と暴露レベル（EL）を導出し、それらを用いて表A2-8で定義されるリスクレベル（RL）が導出される。

HLは日本産業衛生学会の許容濃度勧告値や米国産業衛生専門家会議（ACGIH）の8時間加重平均濃度（TLV-TWA：Threshold Limit Value-Time Weighted Average）などの職業性ばく露限界，もしくはそれらの推定値を用いて表A2-1により分類し，これを表A2-8のHL1とする。ELは取扱量（表A2-2），粉体の飛散性・液体の揮発性（表A2-3），換気の状態（表A2-4）および表A2-5，表A2-6を用いて表A2-7の8時間の推定ばく露濃度レベル（8h-EEL）を求め，これを表A2-8のEL1とする。

表 A2-1 ハザードレベル（HL）と職業性ばく露限界の関係

HL1	レベル 1	レベル 2	レベル 3	レベル 4	レベル 5
粉体の職業性ばく露限界 (mg/m ³)	1 以上～ 10 未満	0.1 以上～ 1 未満	0.01 以上～ 0.1 未満	0.001 以上～ 0.01 未満	0.001 未満
蒸気の職業性ばく露限界 (ppm)	50 以上～ 500 未満	5 以上～ 50 未満	0.5 以上～ 5 未満	0.05 倍以上～ 0.5 未満	0.05 未満

注) COSHH Essentials の有害性レベルを低濃度側に拡張

(出典：文献[47]表 2-9)

表 A2-2 取扱量のカテゴリー

カテゴリー	カテゴリー	液体	粉体
3	多量	kL	ton
2	中量	L	kg
1	少量	mL	g

(出典：文献[47]表 2-10)

表 A2-3 粉体の飛散性および液体の揮発性カテゴリー

カテゴリー	粉体の飛散性・ 液体の揮発性	粉体	液体
		物理的形狀	沸点
3	高	微細な軽い粉体 (例：セメント)	50℃未満
2	中	結晶状・顆粒状 (例：衣料用洗剤)	50℃以上～150℃未満
1	低	壊れないペレット (PVC ペレット)	150℃以上

* 液体状の化学物質の使用温度が20℃を超える場合は、図 2-3 (82 頁) を使用する。

(出典：文献[47]表 2-11)

表 A2-4 換気の状態

換気の状態	全体換気を 1 とした 場合の封じ込めレベル	換気を目安
全体換気装置	1	換気回数が 10 回 /h 以上あること。 労働者は発生源の風上に位置していること。
外付け式 局所排気装置	1/10	作業位置でフード開口面に向かう風速が 0.5m/s (蒸気)、1.0m/s (粉体) 以上あること。
囲い式 局所排気装置	1/100	フード開口面に向かう風速が 0.5m/s (蒸気)、1.0m/s (粉体) 以上あること。
設備の密閉化	1/1,000	設備の密閉化により外部への漏れ出しがほとんどないこと。

注) COSHH Essentials の局所排気装置のレベルを外付け式、囲い込み式の 2 つに分けて封じ込めレベルを拡張した。

(出典：文献[47]表 2-12)

表 A2-5 8時間の推定ばく露濃度レベル（粉体）

取扱量の カテゴリー		3 (ton)			2 (kg)			1 (g)		
飛散性の カテゴリー		3(高)	2(中)	1(低)	3(高)	2(中)	1(低)	3(高)	2(中)	1(低)
換気 の 状 況	全体換気	レベル 7		レベル 5	レベル 6		レベル 5	レベル 5		レベル 4
	局所排気 外付け	レベル 6		レベル 4	レベル 5		レベル 4	レベル 4		レベル 3
	局所排気 囲い式	レベル 5		レベル 3	レベル 4		レベル 3	レベル 3		レベル 2
	密閉設備	レベル 4		レベル 2	レベル 3		レベル 2	レベル 2		レベル 1
	高度な密 閉設備	レベル 3		レベル 1	レベル 2		レベル 1	レベル 1		レベル 1

（出典：文献[47]表 2-13）

表 A2-6 8時間の推定ばく露濃度レベル（液体）

取扱量の カテゴリー		3 (kL)			2 (L)			1 (mL)		
飛散性の カテゴリー		3(高)	2(中)	1(低)	3(高)	2(中)	1(低)	3(高)	2(中)	1(低)
換気 の 状 況	全体換気	レベル 7		レベル 5	レベル 6		レベル 5	レベル 5		レベル 4
	局所排気 外付け	レベル 6		レベル 4	レベル 5		レベル 4	レベル 4		レベル 3
	局所排気 囲い式	レベル 5		レベル 3	レベル 4		レベル 3	レベル 3		レベル 2
	密閉設備	レベル 4		レベル 2	レベル 3		レベル 2	レベル 2		レベル 1
	高度な密 閉設備	レベル 3		レベル 1	レベル 2		レベル 1	レベル 1		レベル 1

（出典：文献[47]表 2-14）

表 A2-7 8時間の推定ばく露濃度の範囲とレベル

8h-EEL	レベル7	レベル6	レベル5	レベル4	レベル3	レベル2	レベル1
mg/m ³	10 以上	1 以上 ～ 10 未満	0.1 以上 ～ 1 未満	0.01 以上 ～ 0.1 未満	0.001 以上 ～ 0.01 未満	0.0001 以上 ～ 0.001 未満	0.0001 未満
ppm	500 以上	50 以上 ～ 500 未満	5 以上 ～ 50 未満	0.5 以上 ～ 5 未満	0.05 以上 ～ 0.5 未満	0.005 以上 ～ 0.05 未満	0.005 未満

(出典：文献[47]表 2-15)

表 A2-8 リスクレベル (RL)

EL1 HL1	7	6	5	4	3	2	1
5	IV	IV	IV	IV	IV	Ⅲ	Ⅱ
4	IV	IV	IV	IV	Ⅲ	Ⅱ	I
3	IV	IV	IV	Ⅲ	Ⅱ	I	I
2	IV	IV	Ⅲ	Ⅱ	I	I	I
1	IV	Ⅲ	Ⅱ	I	I	I	I

(リスクレベルの定義)

リスクレベル (RL) IV = 大きなリスク

リスクレベル (RL) Ⅲ = 中程度のリスク

リスクレベル (RL) Ⅱ = 小さなリスク

リスクレベル (RL) I = 些細なリスク

リスクレベル (RL) S = 眼と皮膚に対するリスク

(出典：文献[47]表 2-16)

Appendix 3 MIL-STD-1751A METHOD 1041

MIL-STD-1751A Method 1041[50]に示される Large Scale Gap Test について MIL スペックの該当部分を添付する.

Method 1041 Explosive Shock Sensitivity Test (NOL Large Scale Gap Test (LSGT) Method) 1. TYPE OF TEST: Shock Sensitivity 2. PURPOSE: This procedure is applicable to explosives with an unconfined critical diameter of less than 1.4 inches. If there is any question as to whether the explosive to be tested meets this criterion, the critical diameter should be measured prior to conducting the LSGT. 3. BACKGROUND: This test has been used extensively for over thirty years to characterize the shock sensitivity of energetic compounds. To some extent, it is considered the “baseline” from which most other shock sensitivity tests have been developed. 4. TEST ARRANGEMENT: 4.1 A standard donor explosive provides an explosive shock pressure of uniform magnitude. The shock is transmitted to the explosive test sample (acceptor) through a barrier of inert material which functions as a well-calibrated attenuator. By varying the thickness of the barrier between the donor and the acceptor, the barrier length required to allow or prevent detonation of the acceptor is determined. A steel plate is used at the base of the acceptor to provide a clear indication of whether or not the acceptor detonates in the trial. By a series of trials, the thickness of barrier (gap) material that permits 50% of the acceptor samples to detonate is determined. 4.2 Specific details of the normal experimental assembly are shown in Figure 1. A detonator (#8 blasting cap or equivalent output) is used to initiate the standard donor which consists of two pressed 50/50 pentolite pellets with a density of $1.56 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$. The approximate weight of each pellet is 80.3 g. The gap between the acceptor and donor is provided by a series of polymethylmethacrylate (PMMA) disks or cards with variable thickness. Standard attenuator sizes are 0.010, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00, and 1.50 inches. The acceptor is cast, pressed, or machined to fit a cold drawn, mild steel (SAE 1015-1040) seamless tube with 0.22-inch-thick walls and a length 5.5 inches. The ends of the acceptor are machined or cut so that they are flat and flush with the ends of the tube. A mild steel (e.g., SAE 1015 - 1026) witness plate is placed 0.063 inches below the end of the acceptor. 4.3 To assemble the test, a cardboard spacer is placed around the end of the acceptor tube. The spacer, (measuring 1.875-inch inside diameter, 2.0-inch outside diameter, and 0.75 inch long) is used to center the acceptor in a cardboard container into which all the test components (donor, PMMA spacers, and wooden block used to hold the detonator) are placed. The cardboard container measures 2.0-inch inside diameter by 2.23-inch outside diameter by 8.5 inches long. The spacer serves to hold the acceptor 1 Method 1041
--

MIL-STD-1751A

firmly in the center of the larger container and also to provide a stand-off of the charge from the witness plate. The entire assembly is then placed on a 6-inch square by 0.375-inch-thick steel witness plate which is used to determine whether a detonation has occurred

4.4 The test arrangement shown in Figure 1 is fully described in reference (a) and its calibration procedure is described in reference (b).

5. TEST PROCEDURE:

5.1 If possible, prior to testing, acceptor charges should be conditioned for a minimum of 8 hours at 75°F. A #8 blasting cap or equivalent output device is used to initiate the pentolite donor which transmits a shock wave through the PMMA gap and into the acceptor. If the transmitted shock initiates a reaction in the test material, the effect of that reaction is shown as damage to the witness plate. The plate is inspected after each shot with a positive result or "go" defined as a neat hole punched in the plate. An example of a negative result or "no-go" is a broken plate or one with a poor quality hole. Twelve charges are usually required to obtain the mean or 50% point.

5.2 For an unknown material, the first test is generally conducted at zero gap. If no detonation occurs, two additional tests are performed at zero gap. If a detonation occurs, the next test is conducted at 50 cards; and thereafter, the number of cards is doubled until a negative result, "no-go," is obtained. Subsequent tests are made by dividing in half the gap between the closest "go" and "no-go" until one positive and one negative result, differing by one card, can be obtained.

6. RESULTS AND DATA:

6.1 The following information shall be reported for this test:

- a. description of the initiation train (detonator, booster (if any) and donor charge)
- b. material used for steel tube
- c. gap material used (PMMA, cellulose acetate, or a combination)
- d. result for the candidate explosive for 50% detonation probability
 - i. gap thickness in cards or inches
 - ii. pressure at the end of the gap
- e. dimensions of the witness plate

6.2 The pressure in the gap material at the end of the gap is obtained from the calibration of the gap thickness for the donor system employed. The calibration data for a pentolite donor and PMMA gap are given in Table I, which can be used to convert from a gap length in inches to a pressure in kilobars.

6.3 The pressure at the end of the gap can be converted to a pressure in the acceptor explosive by the use of the shock Hugoniot relationship of the gap material and of the acceptor explosive.

6.4 Results for some common explosives are shown in Table II. Reference (a) provides additional data on the results of shock sensitivity tests on a wide variety of compositions.

7. SUPPLEMENTARY INFORMATION:

7.1 The small stand-off (.063-inch gap) between the acceptor and the witness plate was introduced to prevent the witness plate from shattering and thereby facilitate interpretation of test results. The presence of the stand-off has no effect on the 50% point for Composition B although the punched witness plate from the standard test is somewhat more bent than that from the test run without the stand-off. PMMA was initially chosen as the gap material because (1) it is stable to changes in temperature and humidity, (2) it matches the impedance of solid non-porous test materials better than most other commonly used attenuators, and (3) it is much more convenient to use than molded wax. Additional advantage of PMMA, particularly over metal gaps, is that PMMA forms no damaging fragments. The latter situation complicates the estimation of the shock wave transmitted from the gap to the test material which has already been pre-compressed by the elastic wave. The disadvantage of PMMA is its viscoelastic behavior and the resultant uncertainty of its relaxation times. Hence, in the low pressure range there is still some uncertainty about whether a pressure lower than the equilibrium value should be used.

7.2 Some laboratories prefer to use witness plates with larger length and width, e.g., 9" square, to reduce the likelihood of shattering the witness plate. This is an acceptable variation.

7.3

8. NATIONAL REFERENCES:

a. Price, D, Clairmont, A. R., Jr., and Erkman, J.O., *The NOL Large-Scale Gap Test*. III. Compilation of Unclassified Data and Supplementary Information for Interpretation of Results, NOLTR 74-40, March 1974.

b. Erkman, J.O., Edwards, D.J., Clairmont, A.R., Jr., and Price, D., *Calibration of the NOL Large-Scale Gap Test; Hugoniot Data for Polymethyl Methacrylate*, NOLTR 73-15, April 1973.

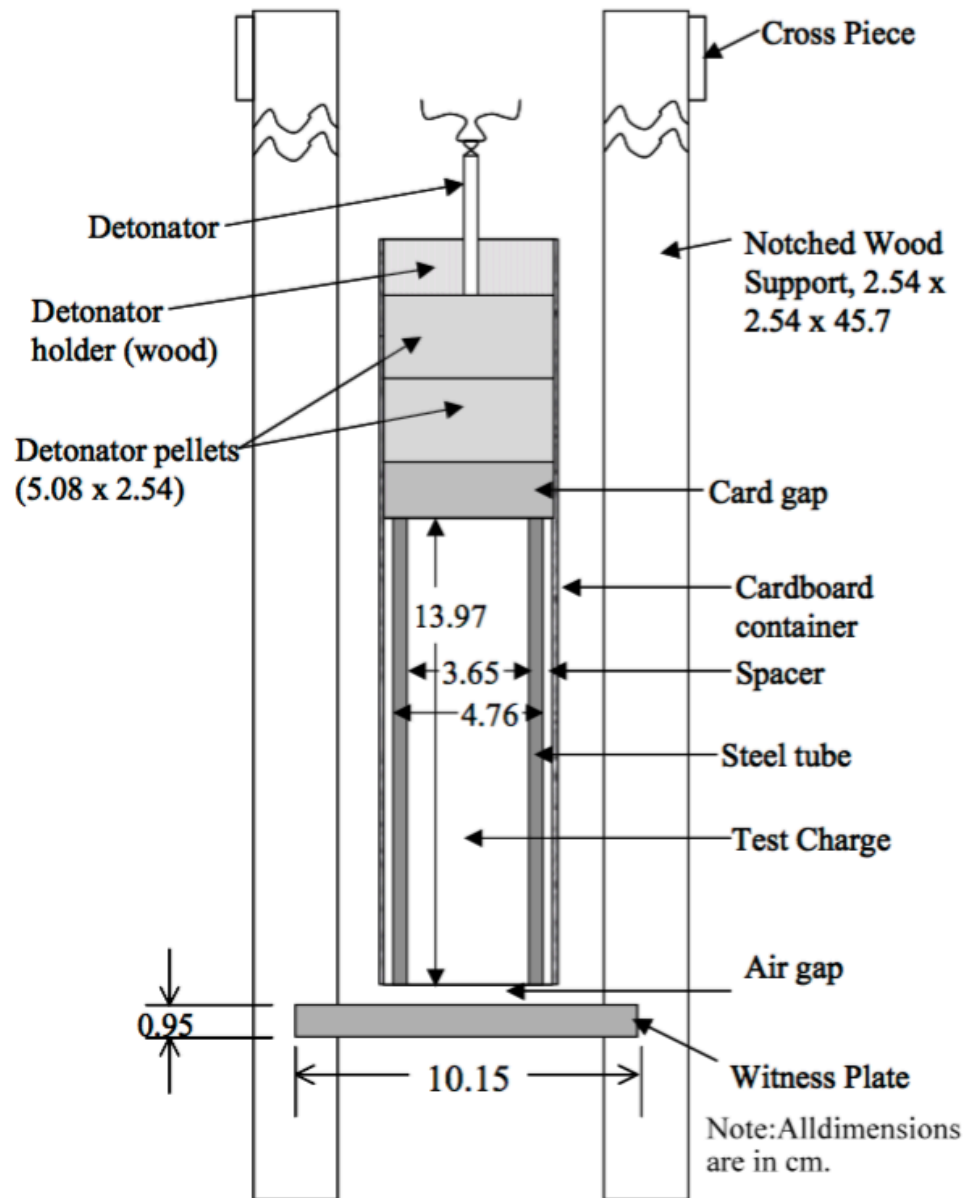


FIGURE 1. Cross-section of large-scale gap test assembly.

MIL-STD-1751A

TABLE I. NOL large scale gap test calibration data.

Calibration of NOL Large Gap Test for Lot 718 Pentolite

Number of cards in gap is sum of a number in first row and a number in the first column. One card is 0.01 inch; pressure in kilobars.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	213.1	202.5	192.9	184.2	176.3	169.2	162.7	156.8	151.4	146.5
10	142.0	137.9	134.1	130.6	127.3	124.3	121.6	119.0	116.6	114.4
20	112.3	110.4	108.5	106.8	105.2	103.7	102.2	100.9	99.6	98.3
30	97.2	96.0	95.0	93.9	92.9	92.0	91.1	90.2	89.3	88.5
40	87.7	86.9	86.2	85.4	84.7	84.0	83.3	82.6	82.0	81.3
50	80.7	80.1	79.5	78.9	78.3	77.7	77.1	76.6	76.0	75.5
60	74.9	74.4	73.9	73.3	72.8	72.3	71.8	71.3	70.8	70.3
70	69.8	69.3	68.9	68.4	67.9	67.5	67.0	66.6	66.1	65.7
80	65.2	64.8	64.3	63.9	63.5	63.1	62.6	62.2	61.8	61.4
90	61.0	60.6	60.2	59.8	59.4	59.0	58.6	58.2	57.8	57.4
100	57.1	56.7	56.3	55.9	55.6	55.2	54.9	54.5	54.1	53.8
110	53.4	53.1	52.7	52.4	52.1	51.7	51.4	51.0	50.7	50.4
120	50.1	49.7	49.4	49.1	48.8	48.5	48.2	47.8	47.5	47.2
130	46.9	46.6	46.3	46.0	45.7	45.4	45.2	44.9	44.6	44.3
140	44.0	43.7	43.4	42.8	42.2	41.6	41.0	40.5	39.9	39.4
150	38.9	38.3	37.8	37.3	36.8	36.3	35.8	35.4	34.9	34.4
160	34.0	33.6	33.1	32.7	32.3	31.8	31.4	31.0	30.6	30.2
170	29.9	29.5	29.1	28.7	28.4	28.0	27.7	27.3	27.0	26.7
180	26.3	26.0	25.7	25.4	25.1	24.8	24.5	24.2	23.9	23.6
190	23.3	23.0	22.8	22.5	22.2	22.0	21.7	21.5	21.2	21.0
200	20.7	20.5	20.3	20.1	19.8	19.6	19.4	19.2	19.0	18.8
210	18.6	18.4	18.2	18.1	17.9	17.7	17.5	17.4	17.2	17.0
220	16.9	16.7	16.5	16.4	16.2	16.1	15.9	15.8	15.6	15.5
230	15.3	15.2	15.1	14.9	14.8	14.7	14.5	14.4	14.3	14.1
240	14.0	13.9	13.8	13.7	13.5	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0
250	12.9	12.7	12.6	12.5	12.4	12.3	12.2	12.1	12.0	11.9
260	11.8	11.7	11.6	11.5	11.4	11.3	11.3	11.2	11.1	11.0
270	10.9	10.8	10.7	10.6	10.6	10.5	10.4	10.3	10.2	10.2
280	10.1	10.0	9.9	9.8	9.8	9.7	9.6	9.5	9.5	9.4
290	9.3	9.3	9.2	9.1	9.1	9.0	8.9	8.9	8.8	8.7
300	8.7	8.6	8.6	8.5	8.4	8.4	8.3	8.3	8.2	8.1
310	8.1	8.0	8.0	7.9	7.9	7.8	7.8	7.7	7.7	7.6
320	7.6	7.5	7.5	7.4	7.4	7.3	7.3	7.2	7.2	7.1
330	7.1	7.0	7.0	7.0	6.9	6.9	6.8	6.8	6.7	6.7
340	6.7	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.3
350	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.1	6.1	6.1	6.0	6.0
360	6.0	5.9	5.9	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8	5.7	5.7
370	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.5	5.5	5.5	5.5	5.4
380	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.2	5.2	5.2
390	5.2	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0
400	5.0									

Note: Results are nominal for 0 to 39 cards.

TABLE II. NOL large scale gap test results.

Explosive	Density (g/cm ³)	% TMD	50% Point Number of Cards	50 % Point Pressure* (kbar)
CH-6	1.70	95.5	267	11.0
COMP A-3	1.61	96.2	242	13.8
COMP B (Cast)	1.69 to 1.70	98.5 to 98.7	201 to 220	16.9 to 20.5
COMP C-4	1.56	98.4	192	22.8
H-6 (Cast)	1.75	97.6	197	21.5
LX-14	1.80	97.3	199	21.0
NQ	1.61	90.6	47	82.6
OCTOL 85/15	1.81	97.7	236	14.5
PBXN-7	1.79	95.0	217	17.4
PBXN-9	1.73	98.1	166 to 201	20.5 to 31.4
Pentolite 50/50 (Cast)	1.64	95.9	301	8.6
RDX	1.64	91.0	323	7.4
TATB	1.82	94.2	78	66.1
TETRYL	1.64	94.9	238	14.3
TNT (Cast)	1.58 to 1.61	95.7 to 98.1	108 to 198	21.2 to 54.1

* In the gap material

参考文献

- [1] 西平慎太郎, 森茂, 斎藤淳, 有田誠, 岡田匡史, 佐藤晃浩, 神谷卓伸, 新津真行. 新型基幹ロケットの目的・意義と総合システム構想について. 第58回宇宙科学技術連合講演会. 長崎, 2014年11月, JSASS-2014-4311.
- [2] 井元隆行, 森田泰弘, 山城龍馬, 中谷幸司. 強化型イプシロンロケットの開発. 第59回宇宙科学技術連合講演会. 鹿児島, 2015年10月, JSASS-2015-4008.
- [3] SPACEFLIGHT NOW. Falcon 9 could launch again in November, Falcon Heavy debut slips to 2017.
<https://spaceflightnow.com/2016/09/14/falcon-9-could-launch-again-in-november-falcon-heavy-debut-slips-to-2017/> (2016/11/11アクセス).
- [4] ESA. Launch vehicles.
http://www.esa.int/Our_Activities/Launchers/Launch_vehicles/Ariane_6 (2016/11/12アクセス).
- [5] Boeing, General Dynamics, Lockheed, Martin Marietta, McDonnell Douglas, Rockwell. Commercial Space Transportation Study Final Report. 1994.
- [6] J. M. Snead, Cost Estimates of Near-Term, Fully- Reusable Space Access Systems. Space 2006 San Jose.
- [7] 木村俊哉, 佐藤正喜, 吉田誠, 石本真二. 再使用型TSTO軌道往還輸送システムのロケット推進系システム検討. 第57回宇宙科学技術連合講演会. 米子, 2013年10月, JSASS-2013-4274.
- [8] 麥谷高志, 石本真二, 沖田耕一. 将来型宇宙輸送システムの技術課題. 第 58 回宇宙科学技術連合講演会. 長崎, 2014 年 11 月, JSASS-2014-4174.
- [9] 内閣府宇宙政策委員会. 資料 4 宇宙輸送システム長期ビジョン素案参考資料集. 宇宙輸送システム部会第 12 回会合, 2014 年 2 月 17 日.

- [10] K. Obase, K. Niu, K. Okita, K. Aoki, N. Azuma. Regenerative Cooling Cycle LOX/Methane Engine and Some Other Hydrocarbon Fueled Rocket Engine Studies in Japan. 61st International Astronautical Congress. Prague, Czech, 2010, IAC-10-C.4.1.3.
- [11] 平岩徹夫, 東伸幸, 富田健夫, 竹腰正雄, 小林悌宇, 沖田耕一. JAXA の液酸/炭化水素推進系研究状況について. 第56回宇宙科学連合講演会. 別府, 2012年11月, 2H01.
- [12] K. Anflo and B. Crowe. In-Space Demonstration of an ADN-based Propulsion System. 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. San Diego, California. July 31- August 3 2011, AIAA 2011-5832.
- [13] R. A. Spores, R. Masse and S. Kimbrel. GPIM AF-M315E Propulsion System. 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. San Jose, CA. July 14-17 2013, AIAA 2013- 3849.
- [14] 笹山容資, 境昌宏, 小林隆夫, 杉岡正敏, 東野和幸, 東伸幸, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一. LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック防止に関する研究 -特に金メッキの防止効果について-. 日本航空宇宙学会論文集. Vol.59, No. 688, 2011 年 5 月, pp. 109-118.
- [15] 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 境昌宏, 湊亮二郎, 笹山容資, 大塚雅也, 沖田耕一, 青木賢司, 川島秀人, 東伸幸. LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック及びコーキングに関する基礎研究. 日本航空宇宙学会論文集. Vol.57, No.670, 2009 年 11 月, pp. 445-452.
- [16] N. Azuma, M. Sato, M. Tadano, M. Sato, T. Masuoka, S. Moriya, K. Aoki, H. Kawashima. M. Yoshida, K. Okita, T. Tamura and K. Niu. Compatibility of Methane Fuel with LOX/Methane Engine Combustion Chamber Cooling Channels. AIAA/ ASME/SAE/ASEE 44th Joint Propulsion Conference & Exhibit. Hartford, U.S., July 2008, AIAA-2008-4838.
- [17] 東伸幸, 森谷信一, 只野真, 佐藤政裕, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一, 水野孝彦, 丹生謙一, 笹山容資, 東野和幸. LOX/メタン再生冷却エンジンにおける金めっきによるサルファアタック影響抑制効果. 日本航空宇宙学会第54回宇宙科学技術連合講演会. 静岡, 2010年11月, 3H02.

- [18] 笹山容資, 境昌宏, 小林隆夫, 杉岡正敏, 東野和幸, 東伸幸, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一. LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック防止に関する研究 -特に金メッキの特性評価-. 日本航空宇宙学会第53回宇宙科学技術連合講演会. 京都, 2009年9月, 2L12.
- [19] 青木賢司, 沖田耕一, 小林完, 東伸幸, 熊川彰長, 小野寺卓郎, 川島秀人, 佐藤正喜, 只野真, 山西伸宏, 根岸秀世. 再生冷却型LNGエンジンの研究状況, 平成20年度宇宙輸送シンポジウム. 2009年1月, pp.1-3.
- [20] 東伸幸, 佐藤正喜, 只野誠, 升岡正, 森谷信一, 青木賢司, 川島秀人, 吉田誠, 沖田耕一, 田村貴史, 丹生謙一. LOX/メタン再生冷却エンジンにおけるサルファアタック・コーキング影響評価試験. 日本航空宇宙学会第52回宇宙科学技術連合講演集. 2008年11月, pp.1418-1423.
- [21] 川島秀人, 沖田耕一, 青木賢司, 東伸幸, 熊川彰長, 小野寺卓郎, 布目佳央, 佐藤正喜, 吉田征二, 根岸英世, 真子弘泰, 小金澤崇. LOX/メタン再生冷却エンジン開発に向けた要素試験. 平成19年度宇宙輸送シンポジウム. 2008年1月, pp.91-94.
- [22] 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 境昌宏, 湊亮二郎, 笹山容資, 大塚雅也, 沖田耕一, 青木賢司, 川島秀人, 東伸幸. LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック・コーキングに関する基礎研究. 室蘭工業大学紀要, Vol.58, 2008, pp.17-23.
- [23] E. J. Wucherer, S. Christofferson and B. Reed. Assessment of High Performance HAN-Monopropellants. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Huntsville, Alabama, 16-19 May 2000, AIAA 2000-3872.
- [24] A. Fukuchi, T. Inamoto, S. Miyazaki, H. Maruizumi and M. Kohno. HAN/HN-based Monopropellant Thrusters. 26th International Symposium on Space Technology and Science. Hamamatsu, Shizuoka, 1-8 June 2008, 2008-a-34.
- [25] T. Katsumi, H. Kodama, H. Ogawa, N. Tsuboi and K. Hori. Combustion characteristics of HAN-based liquid propellant. Science and Technology of Energetic Materials. Vol. 70, No. 2, 2009, pp. 27-31.

- [26] T. Katsumi, T. Inoue and K. Hori. Mechanism of high burning rate of HAN-based solution. Science and Technology of Energetic Materials. Vol. 74, No. 1, 2013, pp. 1-4.
- [27] N. Azuma, K. Toshiyuki, K. Hori, T. Kobayashi, T. Nagata, T. Imada, S. Takata, S. Fujiwara, H. Shibamoto, Y. Nakayama and T. Matsumura. Research and Development of HAN (Hydroxylammonium Nitrate) Based Monopropellant Thruster. Space Propulsion 2012. Bordeaux, France, May 2012.
- [28] S.D. Rosenberg and M.L. Gage. Compatibility of Hydrocarbon Fuels with Booster Engine Combustion Chamber Liners. 24th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. 11-13 July 1988, AIAA-88-3215.
- [29] G. David Homer and Sanders D. Rosenberg. Hydrocarbon-Fuel / Combustion-Chamber-Liner Materials Compatibility. NASA CR-187104, April 1991.
- [30] D.C. Rousar, R.S. Gross and W.C. Boyd. Supercritical Convection, Critical Heat Flux, and Coking Characteristics of Propane. AIAA/SAE/ASME 20th Joint Propulsion Conference, 11-13 June 1984, AIAA-84-1263.
- [31] S. Rosenberg and M. Gage. Corrosion Prevention in Copper Combustion Chamber Liners of Liquid Oxygen/Methane Booster Engines. 26th AIAA/SAE/ASME/ ASEE Joint Propulsion Conference. 16-18 July 1990, AIAA-90-2119.
- [32] S. Rosenberg, M. Gage, G. Homer and J. Franklin. Hydrocarbon-Fuel/ Copper Combustion Chamber Liner Compatibility. Corrosion Prevention and Refurbishment. 27th AIAA/SAE/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference. 24-26 July 1991, AIAA-91-2213.
- [33] 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 丸祐介, 笹山容資, 大塚雅也, 牧野隆, 坂口裕之. 推進系基盤技術 : LNGロケットエンジンのコーキング特性に関する基礎研究. 第51回宇宙科学連合講演会. 2007年10月, 2C05.
- [34] 笹山容資. 再使用型ロケットエンジンの再生冷却に影響する冷却材の化学的挙動に関する研究. 室蘭工業大学. 博士課程学位論文. 2012.

- [35] T. Matsuo, K. Furukawa, T. Nakamura, K. Hori, S. Sawai, N. Azuma and H. Shibamoto. Safety Evaluation of HAN-based Liquid Propellant and its Advantages Applied to a Spacecraft. IAA 50th Anniversary Celebration Symposium in Nagoya – Climate Change / Green Systems. Nagoya, Japan, 2010.
- [36] T. Katsumi, H. Kodama, T. Matsuo, J. Nakatsuka, K. Hasegawa, K. Kobayashi, H. Ogawa, N. Tsuboi, S. Sawai and K. Hori. Combustion Characteristics of a Hydroxylammonium Nitrate Based Liquid Propellant – Combustion Mechanism and Application to Thrusters. Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 45, No. 4, 2009, pp. 442–453
- [37] T. Katsumi, T. Inoue, J. Nakatsuka, K. Hasegawa, K. Kobayashi, S. Sawai and K. Hori. HAN-Based Green Propellant, Application, and Its Combustion Mechanism. Combustion, Explosion, and Shock Waves. Vol. 48, No.5, 2012, pp. 536–543.
- [38] N. Azuma, K. Hori, T. Katsumi, R. Amrousse, T. Nagata, K. Hatai, T. Kobayashi, Y. Nakayama, T. Matsumura, S. Fujiwara and H. Shibamoto. Research and Development on Thrusters with HAN (Hydroxyl Ammonium Nitrate) Based Monopropellant. 5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS). Munich, Germany, July 2013.
- [39] 熊川彰長. 高圧炭化水素ロケット燃焼器の冷却. 日本航空宇宙学会誌. 第37巻, 第427号, 1989年, p.381.
- [40] J.E. Brady, G.E. Humiston (著). 若山信行, 一国雅巳, 大島康郎 (訳). ブラディ一般化学 (下). 東京化学同人. 1998, ISBN 4807903489.
- [41] 竹腰正雄, 齋藤俊仁, 小野文衛, 平岩徹夫, 佐藤正喜. ロケット燃焼器を用いた炭化水素燃料の冷却性能評価試験. 日本航空宇宙学会第56回宇宙科学技術連合講演会集. 2012, 3S05.
- [42] 高橋将人, 磯田浩志, 棚次亘弘, 東野和幸, 湊亮二郎. 熱分解空熱反応燃料に関する研究. 室蘭工業大学紀要. 2009年2月, 第58巻, pp.33-37.
- [43] 牟田龍平, 東野和幸, 杉岡正敏, 笹山容資. バイオエタノールロケットエンジン冷却における熱分解特性に関する研究. 平成23年度宇宙輸送シンポジウム. 2012, STCP-2011-013.

- [44] A. Iijima, D. Nakata, K. Higashino, N. Tanatsugu, S. Ishimoto and N. Azuma. Rocket Engine Feasibility Study for the JAXA Future Transportation Reference System. 30th International Symposium on Space Technology and Science. Kobe, Japan, July 2015, 2015-o-1-02.
- [45] 笹木康平, 飯島明日香, 中田大将, 湊亮二郎, 棚次亘弘, 杉岡正敏, 東野和幸, 石本 真二, 東伸幸. 将来輸送系リファレンスシステムの推進系に関する基礎検討. 室蘭工業大学紀要. 2015年3月, 第64巻, pp.3-8.
- [46] R. J. Quentmeyer. Experimental fatigue life investigation of cylindrical thrust chambers. NASA TM X-73665. 1977.
- [47] 中央労働災害防止協会. テキスト 化学物質リスクアセスメント. 中央労働災害防止協会出版. 2016, ISBN 4805916923.
- [48] A.N.I GARROD, P.G. EVANS and C.W. DAVY. Risk management measures for chemicals: the “COSHH essentials” approach. Jorنال of Exposure Science and Environmental Epidemiology. 17, 2007, S48-S54.
- [49] Health and Safety Executive. COSHH Essentials. <http://www.hse.gov.uk/coshh/essentials/index.htm> (2016/3/12アクセス).
- [50] DEPARTMENT OF DEFENSE TEST METHOD STANDARD: SAFETY AND PERFORMANCE TESTS FOR THE QUALIFICATION OF EXPLOSIVES (HIGH EXPLOSIVES, PROPELLANTS, AND PYROTECHNICS). MIL-STD-1751A. 2001.
- [51] K. Tanaka. Detonation Properties of High Explosives Calculated by Revised Kihara-Hikita Equation of State. The 8th Symposium (International) on Detonation. 1986. NSWC MP 86-194, pp.548-557.
- [52] Y. Sugiyama, T. Matsumura, K. Wakabayashi, Y. Nakayama, N. Azuma, K. Hori, S. Fujiwara and H. Shibamoto. Research on the Shock Initiation Sensitivity of HAN Based Liquid Propellant by Large Scale Card Gap Test. The 9th High Energy Materials. Sagamihara, Japan, Oct. 2013.
- [53] 勝身俊之, R. Amrousse, 中塚潤一, 東伸幸, 澤井秀次郎, 堀恵一. 低毒性ヒドロキシル硝酸アンモニウム系一液推進剤の着火. 燃焼シンポジウム論文集. 第 51 巻, 2013 年 11 月 20 日, pp.470-471.

- [54] D. G. Harlow, R. E. Felt, S. Agnew, G. S. Barney, J. M. McKibben, R. Garber and M. Lewis. Technical Report on Hydroxylamine Nitrate. U.S. Department of Energy, 1998, DOE/EH-0555.
- [55] 二星陽帥, 白木達也, R. Amrousse, 東伸幸, 堀恵一. 硝酸ヒドロキシアミン水溶液の燃焼に関する研究. 火薬学会2013年度秋季研究発表会, 下関, 2013年12月.
- [56] 勝身俊之. HAN 系液体推進剤の燃焼に関する研究 -燃焼機構の解明およびスラストの開発-. 総合研究大学院大学. 博士課程学位論文. 2010.
- [57] Liquid Rocket Engine Nozzles. NASA SP-8120. 1976.
- [58] Design of Liquid Propellant Rocket Engines. NASA SP-125. 1971.

公表記録

本研究に関する公表記録を以下に示す.

1. 掲載論文（査読付）（3 件）

- (1) N. Azuma, Y. Niboshi, T. Matsumura, K. Hori, T. Katsumi, K. Hatai, Y. Sugiyama and Y. Nakayama. Basic Properties of Hydroxyl Ammonium Nitrate (HAN) Based Monopropellant for Thrusters. Science and Technology of Energetic Materials. Vol.78, No.2, April 2017.
(掲載決定, 掲載ページ未定)
- (2) A. Iijima, D. Nakata, K. Higashino, N. Tanatsugu, S. Ishimoto and N. Azuma. Rocket Engine Feasibility Study for the JAXA Future Transportation Reference System. Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan. Vol.14, No. ists30, 2016, pp.Po_1_17-Po_1_23.
- (3) R. Amrousse, T. Katsumi, N. Itouyama, N. Azuma, H. Kagawa, K. Hatai, H. Ikeda and K. Hori. New HAN-based mixtures for reaction control and low toxic spacecraft propulsion subsystem : Thermal decomposition and possible thruster applications. Combustion and Flame. Vol. 162, Issue 6, June 2015, pp. 2686-2692.

2. 国際学会（3 件）

- (1) N. Azuma, D. Ogawa, A. Iijima, K. Higashino, T. Hiraiwa and M. Oguma. Material Compatibility of Bio-Ethanol Fuel with Rocket Engine Combustion Chamber Cooling Channels. AIAA Propulsion and Energy 2016. Salt Lake, U.S., July 2016, AIAA-2016-5088.
- (2) A. Iijima, D. Nakata, K. Higashino, N. Tanatsugu, S. Ishimoto and N. Azuma. Rocket Engine Feasibility Study for the JAXA Future Transportation Reference System. 30th International Symposium on Space Technology and Science. Kobe, Japan, July 2015, 2015-o-1-02.

- (3) N. Azuma, K. Hori, Y. Niboshi, T. Katsumi, Y. Nakayama, T. Matsumura and Y. Sugiyama. Basic Properties of Hydroxyl Ammonium Nitrate (HAN) Based Monopropellant for Thrusters. 10th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion & Energetic Materials (10-ISICP). Poitiers, France, June 2014.

3. 国内学会（1 件）

- (1) 小川大輔, 飯島明日香, 森下海怜, 中田大将, 東野和幸, 東伸幸. バイオエタノールロケットエンジンにおけるサルファアタック・コーキングの冷却特性に関する影響評価. 日本航空宇宙学会北部支部2016年講演会資料. 札幌市, 2016年3月, N16007.

4. 参考論文等（8 件）

- (1) N. Azuma, T. Matsumura, Y. Niboshi, T. Katsumi, K. Hori and Y. Nakayama. Safety Evaluation of Hydroxyl Ammonium Nitrate(HAN) Based Monopropellant for Thrusters. The 9th High Energy Materials. Sagamihara, Japan, Oct. 2013.
- (2) Y. Sugiyama, T. Matsumura, K. Wakabayashi, Y. Nakayama, N. Azuma, K. Hori, S. Fujiwara and H. Shibamoto. Research on the Shock Initiation Sensitivity of HAN Based Liquid Propellant by Large Scale Card Gap Test. The 9th High Energy Materials. Sagamihara, Japan, Oct. 2013.
- (3) Y. Niboshi, T. Shiroki, T. Katsumi, R. Amrousse, N. Azuma and Keiichi Hori. Investigation of Combustion Wave Structure of HAN-Based Liquid Monopropellant. The 9th High Energy Materials. Sagamihara, Japan, Oct. 2013.
- (4) N. Azuma, K. Hori, T. Katsumi, R. Amrousse, T. Nagata, K. Hatai, T. Kobayashi, Y. Nakayama, T. Matsumura, S. Fujiwara and H. Shibamoto. Research and Development on Thrusters with HAN (Hydroxyl Ammonium Nitrate) Based Monopropellant. 5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS). Munich, Germany, July 2013.
- (5) 白木達也, 二星陽帥, R. Amrousse, 東伸幸, 堀恵一. HAN 系推進剤の燃焼に関する研究. 平成 25 年度宇宙輸送シンポジウム. 2014 年 1 月.

- (6) 二星陽帥, 白木達也, R. Amrousse, 東伸幸, 堀恵一. 硝酸ヒドロキシアミン水溶液の燃焼に関する研究. 火薬学会 2013 年度秋季研究発表会, 下関. 2013 年 12 月.
- (7) 平岩徹夫, 東伸幸, 富田健夫, 小林悌宇, 沖田耕一, 荻田丈士. 宇宙輸送ミッション本部におけるエタノール／炭化水素燃料推進系研究. 平成 23 年度宇宙輸送シンポジウム. 2012 年 1 月, STCP-2011-014.
- (8) 齋藤憲吉, 梶原堅一, 堀恵一, 勝身俊之, 東伸幸, 小林悌宇, 今田高峰, 高田真一. 低毒性推進剤推進系研究開発計画. 平成 23 年度宇宙輸送シンポジウム. 2012 年 1 月, STCP-2011-022.

謝辞

本論文の一部の研究は、JAXA と室蘭工業大学の共同研究において行われましたが、両機関の関係構築から共同研究の遂行まで、棚次亘弘名誉教授には格別のご尽力を頂きました。先生には小生が大学院修士課程の大学院生時代にもご指導いただきましたが、先生のご指導のおかげでここまでの結果が得られました。心より感謝いたします。

東野和幸教授は、博士課程入学のきっかけを与えていただき、また入学後の研究でも熱心にご指導いただき大変お世話になりました。先生のご指導なくしては、学位取得は困難でした。心より感謝いたします。

今井良二教授は、小生の博士課程2年目から指導教官としてご指導いただきました。研究および本論文作成にあたり的確なご指導いただきました。心より感謝いたします。

HAN に関連する研究を行うにあたり、宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所の堀恵一教授には研究の実施から考察、査読論文作成まで様々なご指導ご尽力をいただきました。心より感謝いたします。

バイオエノールのサルファアタック・コーキングの試験においては、室蘭工業大学大学院に在籍している飯島明日香女史、小川大輔氏、森下海怜女史には試験実施から評価に関する相談まで大変お世話になりました。HAN に関する研究では、長岡技術科学大学の勝身俊之准教授、試験実施当時 JAXA の堀先生の研究室に在籍されていました二星陽帥氏、白木達也氏には試験の実施やデータの整理・評価においてご協力いただきました。皆様のおかげで本論文に関する成果を得ることができました。心より感謝いたします。

JAXA の沖田耕一氏、小林悌宇氏、南里秀明氏をはじめ職場の方には、研究計画作成から実施まで、さらに小生の社会人ドクターの活動と仕事の両立に理解とアドバイスをいただき様々な形でサポートいただきました。心より感謝いたします。

最後に、小生の家族ならびに親族は博士課程進学に理解を示し、協力いただきました。心より感謝いたします。

2017 年 3 月 東伸幸