

固体推薬の理論性能について

倉谷健治

概要

ダブルベース推薬、コンポジット推薬の二三の例につき、比推力その他の理論性能の計算を行なった。コンポジット推薬で過塩素酸アンモンを用いた場合には液体推薬に比して遜色のない比推力値がえられることがわかった。

先に液体噴進剤（液体推薬ともいう）の理論性能について、系統的な計算を行なったが [1] [2]、今回は二三の固体推薬の理論性能についての計算結果を報告する。

固体推薬は従来よりその比推力の値が液体推薬に比して低く、200~230 程度といわれており、このことが固体推薬の一つの大きな短所とされていたが、正確な比推力の計算値は全く発表されていない。ことに最近、固体推薬が取扱いの簡易さなどのために急速に開発されるようになったので、正確な比推力値を算出しておくことは極めて望ましいと考えられる。

計算に際しては、液体推薬の時と同様に系統的な計算を行なうことが望ましいが、推薬を構成する原子の種類が4種以上となるため、前報のようにして取扱うことはほとんど不可能である。したがって代表的な二三の例のみについて計算をまず行なったが、これら少数例の結果からも一応の結論は見出だされるので、これを指針として固体推薬の開発をはかることも可能である。将来は、かくして開発された個々の実用推薬についても、その理論性能を計算によって求めることとしたい。

§1. 比推力の計算に要する定数について

比推力 I_{sp} は単位時間内に単位重量の推薬が消費された時に生ずる推力の値で

$$I_{sp} = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{RT_c}{M} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

ここに

M : 生成気体の平均分子量 g/mole,

T_c : 生成気体の温度 °K,

R : 普遍気体定数 8.314 joules/deg·mole,

g : 重力定数 980 cm/s²,

k : 生成気体の比熱比 C_p/C_v ,

p_c : 燃焼室の圧力 (今 2000 psi=136.09 気圧とする),

p_e : 排気圧力 (今 14.7 psi=1 気圧とす)

で与えられる。液体推薬の場合と計算上異なる点は固体推薬では燃焼室の圧力が高いことのみで、本報では $p_c=2000$ psi と仮定した。

I_{sp} の値は T_c , M , k の値から算出されるが、生成気体の温度 T_c 、および生成気体の組成は

- i) 原系の組成と生成熱
- ii) 生成する各種気体間の高温までの化学平衡定数
- iii) 生成する各種気体の生成熱と各温度での含熱量

が既知であれば、通常用いられる方法で算出することができ、生成気体の組成がわかれば、平均分子量 M , 比熱比 k も

- iv) 生成気体の高温までの定圧比熱 C_p

が既知の時には簡単に算出できる。

実際の固体推薬について、以上の条件の正否を当ててみると

条件 i) ダブルベース推薬では第1表に示すように、ダブルベースを構成する各成分の生成熱が既知であるから問題はないが、コンポジット推薬では、用いられる酸化剤の大半については生成熱が第3表の如く既知であるが、燃料となる高分子物の生成熱の値はほとんど知られていない。したがってこの場合には実験的に燃焼熱を測定して、それより生成熱を求め、後述の概算法で推定しなければならない。

条件 ii~iv) 燃焼によって生成する各種の気体の高温までの熱力学的諸関数の値が National Bureau of Standards [3], Huff [4] によってまとめられているから、これを利用すればよいが、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの酸化生成物の場合には表が完備していないから、コンポジット推薬に用いられる酸化剤の中で、比推力の理論値が計算し得るものは硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウムの2種に限定される。

§2. ダブルベース推薬の計算例

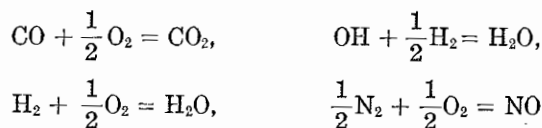
ダブルベースを構成する各成分の生成熱、密度の値を第1表に示す。

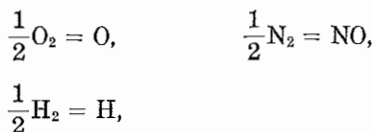
第1表 ダブルベース成分の生成熱 [5]

化 合 物	略 号	生成熱 kcal/mole	密 度
ニトロセルローズ*	NC	-166(N=13.23%) -157(N=14.14%)	1.66
ニトログリセリン	NG	- 86	1.601
ジニトロトルエン	DNT	- 2.73	1.54
diethyleneglycole dinitrate	DEGN	-103	1.385
ジフェニルアミン	DPA	+ 34.5	1.159
ジブチルフタレート	DBP	-188.8	1.042

* ニトロセルローズの生成熱は含有チッ素量を N とすると
 $-(1409.7 - 62.3N)$ cal/g で与えられる [5].

一例としてニトログリセリンと、完全に硝化されたニトロセルローズ ($N=14.14\%$) との種々の混合比よりなるダブルベース推薬について計算すると、考慮すべき化学平衡の式は





第2表 ダブルベース推進の理論性能値

組成 (モル比)	T_c °K	M	k	I_{sp}
0.4 NG, 0.6 NC (N=14.14%)	3312	27.90	1.207	261.0
0.3 NG, 0.6 NC (N=14.14%)	3264	27.66	1.210	259.7
0.3 NG, 0.6 NC (N=13.23%), 0.1 DBP	2392	23.33	1.249	235.7

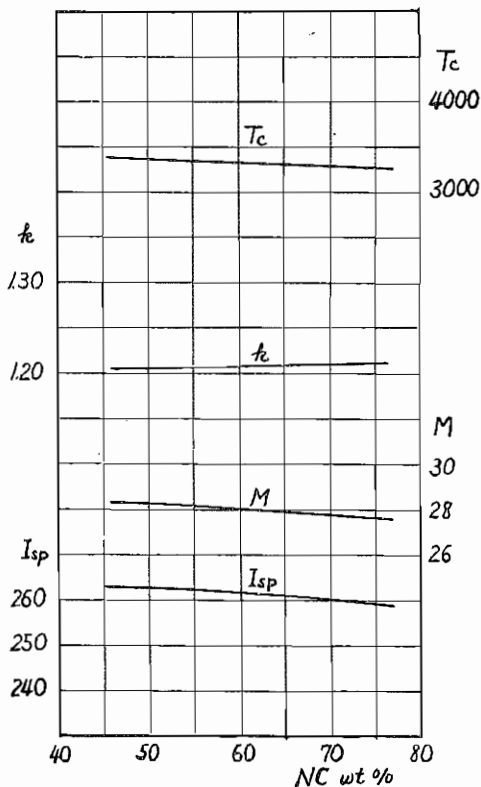
の7式であるから*、前報にも述べた方法で生成気体の温度および組成を求め、つづいて平均分子量 M 、比熱比 k 、比推力 I_{sp} を求めればよい。その結果を第1図に示す。

実際には完全に硝化されたニトロセルローズは用いられず、N=13.23% 付近のものが用いられ、然も可塑剤が加えられることが多いので、第1図の結果は極限值を与えるものと考えてよい。実状と合わせるために、N=13.23% のニトロセルローズを用い、ジブチルフタレートを可塑剤として加えた場合の計算結果を第2表に示す。

§3. コンポジット推進の計算例

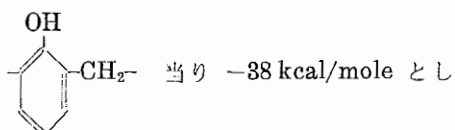
コンポジット推進に用いられる酸化剤の生成熱、密度の値は第3表の如くに知られているが、先にも述べたように、現在計算可能なものは硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウムの2種に限られるので、これらの酸化剤に、ある高分子燃料を組合せた場合について計算することにした。高分子燃料としても多種のものが予想されるが、現在早急に開発が望まれている注型可能の高分子物の一例としてフェノール樹脂を取敢えず選定した。燃料を共通としたから、この2種類の酸化剤の優劣をこの計算結果から決定することができる。

フェノール樹脂の生成熱は測定値がないから、後述の方法で概算し、

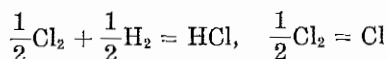


第1図 ダブルベース推進(NG-NC系)の理論性能

* NO_2 の量はほとんど無視できるのでその化学平衡式も除外して差支えない。



た. この場合に考慮すべき化学平衡式は前記の7式の外に

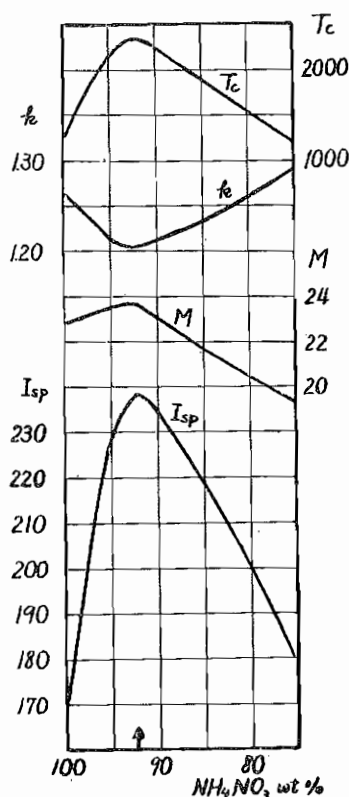


の2式が加わり, 計9式となる. 前と同様な方法で計算した結果が第2, 第3図で, これより過塩素酸アンモニウムの方が酸化剤として優れていることがわかる.

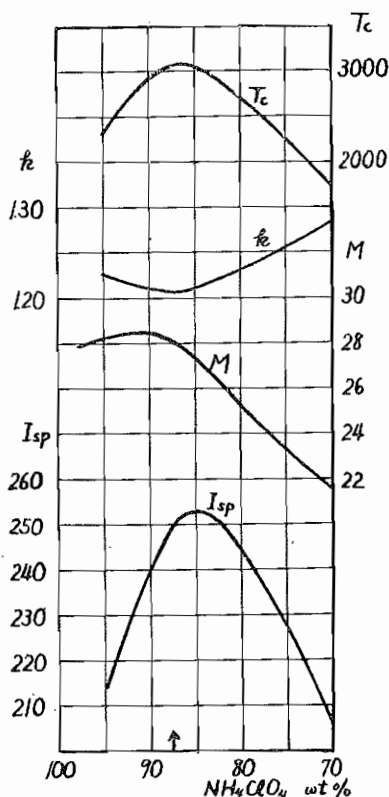
さらにこの場合には比推力の値が $p_c=2000 \text{ psi}$ で 253 にも達するが, 液体推進に比して, さして遜色のない値が得られることは注目すべき事実であろう. なお第2, 第3図で矢印で示した混合比は化学量論的混合比である.

第3表 酸化剤の生成熱 [6]

酸化剤	生成熱 kcal/mole	密度
硝酸アンモニウム	-87.27	1.725
硝酸リチウム	-115.279	2.38
硝酸ナトリウム	-111.54	2.257
硝酸カリウム	-117.76	2.109
過塩素酸アンモニウム	-69.42	1.955
過塩素酸リチウム	-	2.44
過塩素酸ナトリウム	-92.18	2.50
過塩素酸カリウム	-103.6	2.52
過塩素酸ニトロシル	-	-

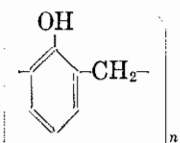


第2図 フェノールレジン-NH₄NO₃系コンボジット推進の理論性能



第3図 フェノールレジン-NH₄ClO₄系コンボジット推進の理論性能

§4. 生成熱の推定

フェノール樹脂を  とし, Pauling [7] の方法で生成熱を求めるならば,

C=C 結合 3, C-C 結合 5, C-O 結合 1, C-H 結合 5, O-H 結合 1, とフェノールの共鳴エネルギーを結合エネルギーとして算え (Pauling の第 7, 19, 20 表を用いる), C 原子 7, H 原子 6, O 原子 1 の原子生成熱 (Pauling の第 8 表を用いる) との差として生成熱 -26 kcal/mole がえられる. この値は気体での値であるから蒸発熱 10 kcal/mole , 融解熱 2 kcal/mole と仮定して, これらを差引くと固体の生成熱 -38 kcal/mole を得る.

Franklin [8] の方法によるならば 3 置換芳香族環 1, $-\text{CH}_2-$ 基 1, フェノール基 1, を算えればよく (Franklin の生成熱の表を用いる), 気体での生成熱 -29 kcal/mole がえられる. 蒸発熱, 融解熱を同様に仮定すれば, 固体の生成熱は -41 kcal/mole となる.

この外 Handrick [9] による方法では凝縮相での生成熱が直接求められ, 今の場合 -34 kcal/mole となる. 本報では以上の 3 者を平均してフェノール樹脂の生成熱を, くり返し単位 1 個当り -38 kcal/mole と推定した.

1959年2月14日, 原動機部

文 献

- [1] 倉谷健治: 理工研報告, **10** (1956), p. 55.
- [2] 倉谷健治, 峯岸安津子: 理工研報告, **11** (1957), p. 1.
- [3] Rossini, F.D., et al.: Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, (1953).
- [4] Huff, V.N., et al.: NACA Report, No. 1037 (1951), p. 829.
- [5] 日本化学会: 化学便覧, (1958).
- [6] Rossini, F.D., et al.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the Nat. Bur. Standards 500, (1952).
- [7] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, (1941).
- [8] Franklin, J.L.: Ind. Eng. Chem., **41** (1949), p. 1070.
- [9] Handrick, G.R.: Ind. Eng. Chem., **48** (1956), p. 1366.