

ヒドラジン-三フッ化塩素系推進剤の理論性能

岩 間 彬
山 崎 毅 六
菊 地 健*

Theoretical Performance of Hydrazine-Chlorine Trifluoride Hypergolic Propellant System

By

Akira IWAMA, Kiroku YAMAZAKI
and Ken KIKUCHI

Abstract: The results of calculation for the theoretical performance and various thermodynamic data of hydrazine-chlorine trifluoride hypergolic propellant system have been described. The calculation was performed with the parametron computer, PC-1 at the Faculty of Science, University of Tokyo.

The results obtained were summarized as follows;

- (1) The theoretical performances of $N_2H_2-ClF_3$ propellant system were obtained, and the maximum theoretical specific impulse was 247.6 sec. at mixture ratio of 1.9 ($P_c=20$ atm.).
- (2) A diagram for determination of the combustion temperature was obtained and it could be applicable even in the case of taking account of heat loss.
- (3) The chart concerned to specific volume, heat capacity, ratio of specific heat and mean molecular weight of combustion products at various temperatures and mixture ratios was presented.

概 要

ヒドラジン-三フッ化塩素系液体ロケット・エンジンの設計に必要な理論性能および熱力学的諸数値を東大理学部のパラメトロン電子計算機 PC-1 を使用して理論的に求めた。

その結果

- (1) ヒドラジン-三フッ化塩素系推進剤の理論性能を得、燃焼室圧 20 気圧で最高理論比推力 247.6 秒が混合比約 1.9 の点で得られた。
- (2) 熱損失を考慮した場合でも燃焼温度が決定できるダイアグラム作成した。
- (3) 種々の温度と混合比に対する比容積、比熱、比熱比、および平均分子量を提出した。

* 三菱造船（株）研究部

1. 緒 言

ヒドラジン-三フッ化塩素系推進剤の理論性能について発表された数値はあるが、仮定した条件がまちまちで推進剤相互の正確な比較をする資料とはなし難く、更にこれらの発表された数値は区々の混合比に対する比推力、燃焼温度程度であり推進剤の検討程度には使用されるが、実際にロケット・エンジンを設計するために必要な諸数値としては十分でない。そこで実際にロケット・エンジンを設計するために必要な諸数値を計算することが必要になってくる。このような計算はきわめて厄介な試行錯誤法あるいは逐次近似法等による計算を含んでいるから電子計算機によることとした。使用した東大理学部のパラメロン電子計算機 PC-1 の演算速度は加減算 0.3 ms, 乗算 3.4 ms, 除算 12.1 ms, 記憶容量 512 語で全部の命令を一時に機械に読みこませることができないので燃焼生成物の平衡組成のみを計算した。

2. 計算方法

平衡ガス組成の計算法として行列式の反復法による計算あるいは高次数の行列式の演算および代数方程式の根の近似解法の二つが考えられるが、ここに述べる方法は後者に属し、著者らが既に発表した方法 [1] を参考にして厳密解を求めることをやめて累算機の桁数の範囲内で関数の最小値を探す方式を採った。

2.1 仮 定

計算にあたって次のように仮定した。

- (1) 生成系ガスは理想気体である。
- (2) 原系および生成系間で各元素について質量保存則が成立する。
- (3) 化学反応は平衡状態に達している。
- (4) 反応は外界に対して熱遮断されている。
- (5) ノズル部にて反応は凍結している。
- (6) 燃焼条件

基準温度 298.16°K

燃焼圧力 20 atm.

- (7) 外気の圧力は 1 気圧でノズル出口における燃焼ガスの静圧はこれと一致する。

2.2 化学平衡式と質量保存式

$N_2H_4-ClF_3$ 系の燃焼ガス成分には HF, HCl, N_2 , N, Cl_2 , Cl, F_2 , F, H_2 , H が生ずると考えられる。実際にはこの他にも種々のガスが生ずるであろうが微量であるので考慮しない。

質量保存式から次の関係が得られた。

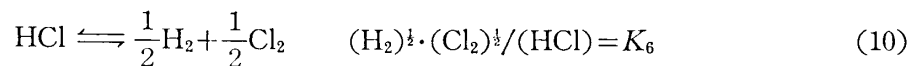
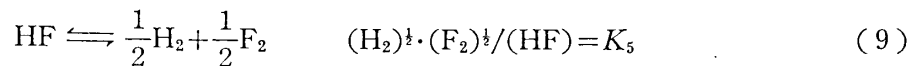
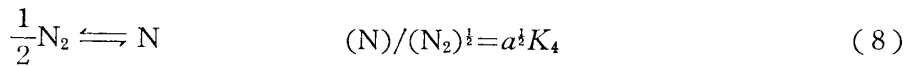
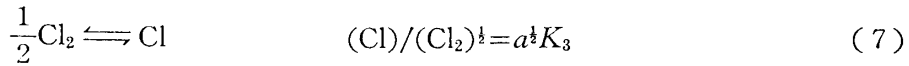
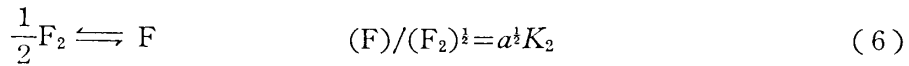
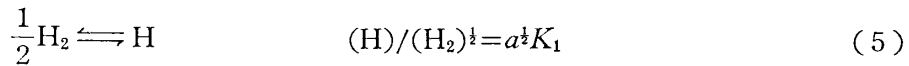
$$(H_0) = (H) + 2(H_2) + (HCl) + (HF) \quad (1)$$

$$(F_0) = (F) + 2(F_2) + (HF) \quad (2)$$

$$(Cl_0) = (Cl) + 2(Cl_2) + (HCl) \quad (3)$$

$$(N_0) = (N) + 2(N_2) \quad (4)$$

化学平衡式から次の諸式が成立つ、



2. 3 計算式および結果

括弧は各分子，原子のモル数または原子数を表わすものとし， $x = (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} / (\text{HF})$ とおき，すべての生成物をこの関数で表わせば，次の諸式が成立つ。

$$(\text{F}_2) = K_5^2 / x^2 \quad (11)$$

$$(\text{F}) = a^{\frac{1}{2}} K_2 K_5 / x \quad (12)$$

$$(\text{N}_2) = \frac{4(\text{N}_0) + aK_4^2 - K_4 \{8a(\text{N}_0)\}^{\frac{1}{2}}}{8} \quad (13)$$

$$(\text{N}) = a^{\frac{1}{2}} K_4 (\text{N}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$(\text{HF}) = (\text{F}_0) - 2(\text{F}_2) - (\text{F}) \quad (15)$$

$$(\text{H}_2) = x^2 (\text{HF})^2 \quad (16)$$

$$(\text{H}) = a^{\frac{1}{2}} K_1 x (\text{HF}) \quad (17)$$

$$(\text{HCl}) = \frac{(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}}{4K_6^2} \{ [aK_3^2 K_6^2 + 2a^{\frac{1}{2}} (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} K_3 K_6 + (\text{H}_2) + 8K_6^2 (\text{Cl}_0)]^{\frac{1}{2}} - [a^{\frac{1}{2}} K_3 K_6 + (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}] \} \quad (18)$$

$$(\text{Cl}) = a^{\frac{1}{2}} K_3 K_6 (\text{HCl}) / (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$$(\text{Cl}_2) = (\text{HCl})^2 K_6^2 / (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

式 (11) および (20) を式 (1)~(4) に入れて，

$$f_1(a, x) = (\text{H}_0) - (\text{F}_0) - (\text{Cl}_0) - 2(\text{H}_2) + 2(\text{Cl}_2) + 2(\text{F}_2) - (\text{H}) + (\text{Cl}) + (\text{F}) = 0 \quad (21)$$

生成ガスは理想気体状態方程式にしたがうとすれば，

$$f_2(a, x) = a - \left(\frac{T_c}{273.16} \right) (22.414) (1/P_c) \sum m = 0 \quad (22)$$

式 (21), (22) および $(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}} / (\text{HF})$ を満足する a および x がガス比容を与え，これより生成物全部のモル数が算出される。ただし，

$$\sum m = (\text{H}) + (\text{F}) + (\text{Cl}) + (\text{N}) + (\text{H}_2) + (\text{F}_2) + (\text{Cl}_2) + (\text{N}_2) + (\text{HCl}) + (\text{HF}) \quad (23)$$

ここで式 (21) および (22) の連立方程式を厳密に解くことは非常に厄介であるから，

$$F(a, x) = |f_1| + |f_2| \quad (24)$$

$$F(a, x) \leq \varepsilon \quad (25)$$

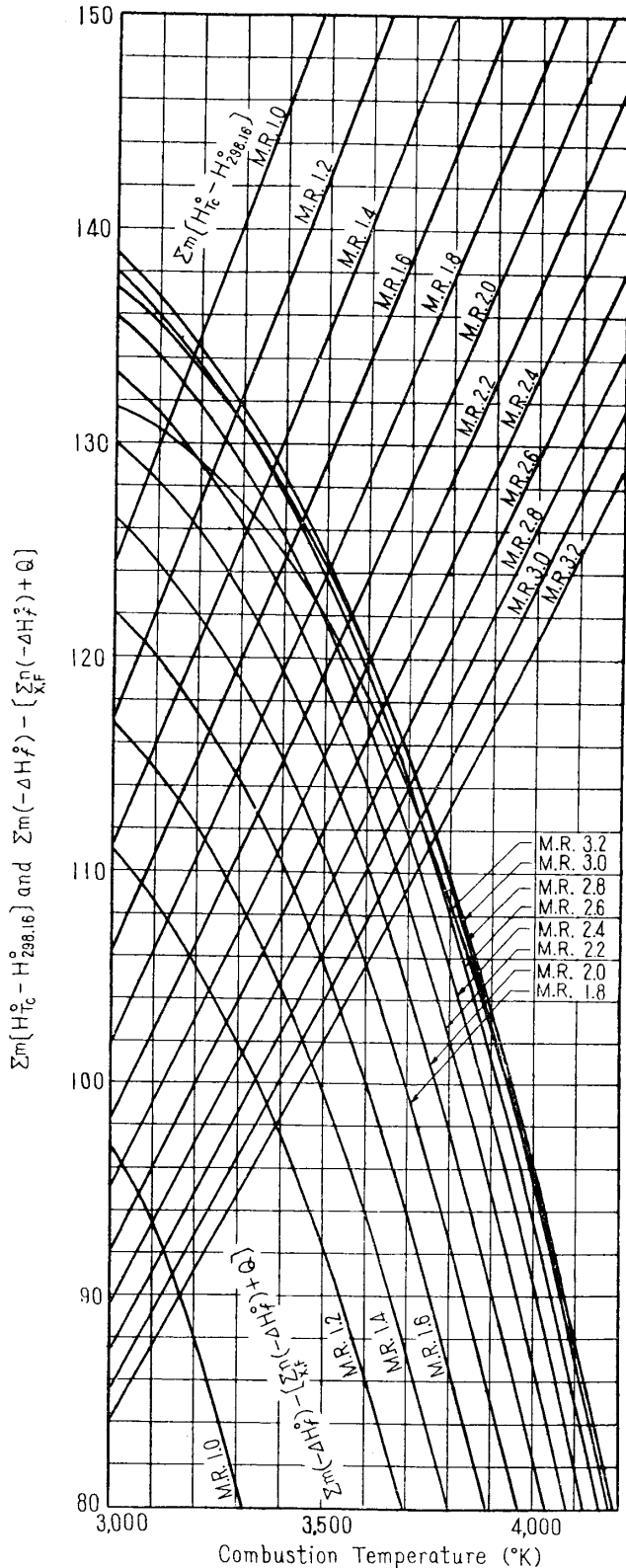


Fig. 1 Diagram for Determination of Combustion Temperature.

となるべき a および x を累算機の精度範囲内で計算機が見出すようプログラムを作成した。

この計算に使用している濃度平衡定数 K と圧力平衡定数 K_p との間に推進剤 100 gr につき次の関係がある。

$$K = \left(\frac{1.2181}{T}\right)^{m_1+m_2+m_3 \dots - n_1-n_2-n_3 \dots} \times e^{-4F_T^0/RT} \quad (26)$$

ただし,

$$n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3 + \dots = m_1B_1 + m_2B_2 + m_3B_3 + \dots \quad (27)$$

なる反応において

$$K = \frac{(B_1)^{m_1} \cdot (B_2)^{m_2} \cdot (B_3)^{m_3} \dots}{(A_1)^{n_1} \cdot (A_2)^{n_2} \cdot (A_3)^{n_3} \dots} \quad (28)$$

で与えられ, ここで

$$K_p = e^{-4F_T^0/RT} \quad (29)$$

であるから

$$K = \left(\frac{1.2181}{T}\right)^{m_1+m_2+m_3 \dots - n_1-n_2-n_3 \dots} \times K_p \quad (30)$$

で与えられる。

ここで得られた各ガス成分を用いて

$$\sum m(H_{Tc} - H_{298.16}^0) = \sum m(-\Delta H_f^0) - \left[\sum_{X,F} n(-\Delta H_f^0) + Q \right] \quad (31)$$

になる点の燃焼ガス温度 T_c を求める。それには $\sum m(H_{Tc} - H_{298.16}^0)$ と $\sum m(-\Delta H_f^0) - [\sum_{X,F} n(-\Delta H_f^0) + Q]$ を図示し交点を求めて燃焼温度 T_c を求める。この関係を示したものが図1である。各ガス成分より求められたガス比容, 平均分子量, 比熱, 比熱比を図2~5に示す。

ここに Q は三フッ化塩素の沸点が基準温度 25°C より低いので三フッ化塩素の生成熱はガスの生成熱となる。

おえに最初沸点 ($T_{b.p.}$) にてガスになり, ガスが基準温度 25°C になるまでの全熱量を補正する必要があり, 一般に補正式は次のように表わされる.

$$Q = n_x \int_{T_{b.p.}}^{298.16} C_p dT + n_x \cdot (\Delta H_v) \quad (32)$$

燃焼ガス温度が決定されれば比推力 I_{sp} は一般に運動量の法則から次式により求められる.

$$I_{sp} = \sqrt{\frac{2 \kappa R T_c}{g(\kappa-1)M} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c} \right)^{\kappa-1/\kappa} \right]} \quad (33)$$

種々の混合比に対する比推力, 燃焼ガス温度, 平均分子量, ガス比容等について計算して

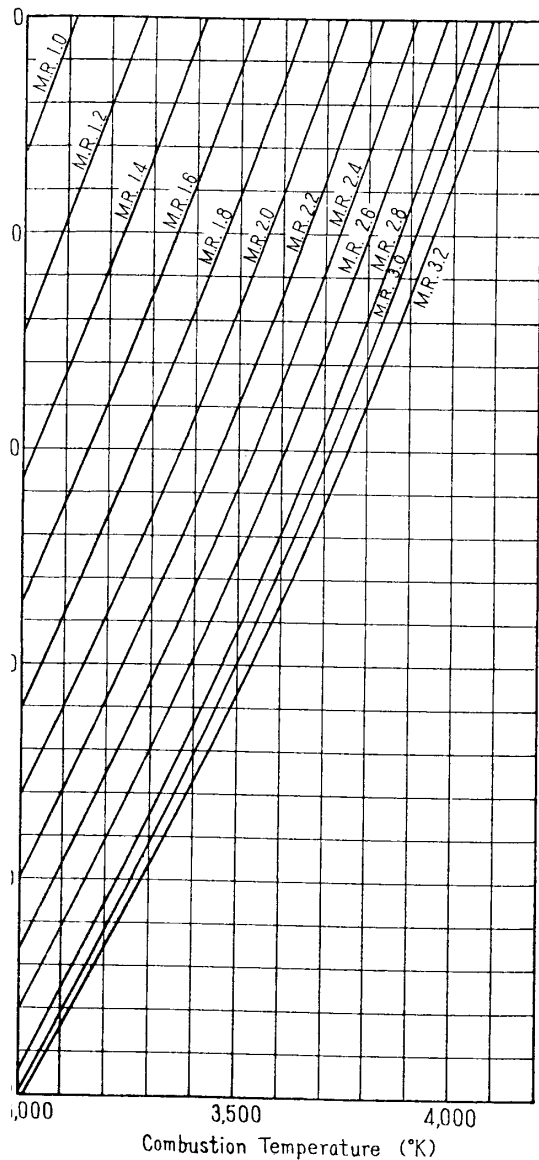


Fig. 2 Specific Volume vs. Combustion Temperature and Mixture Ratio

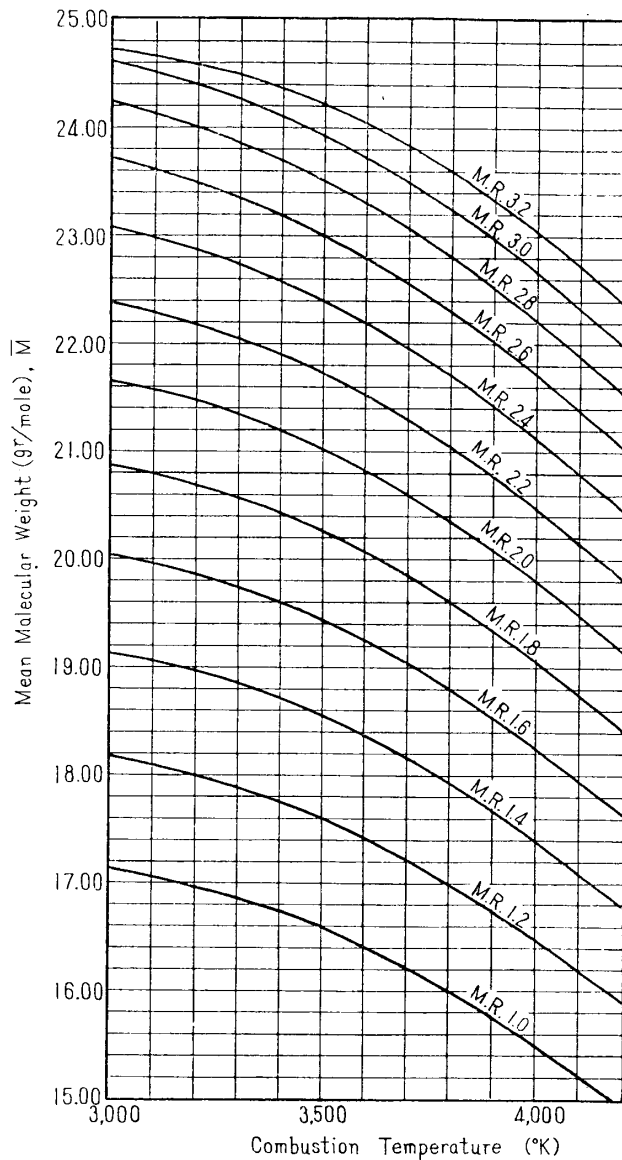


Fig. 3 Mean Molecular Weight vs. Combustion Temperature and Mixture Ratio

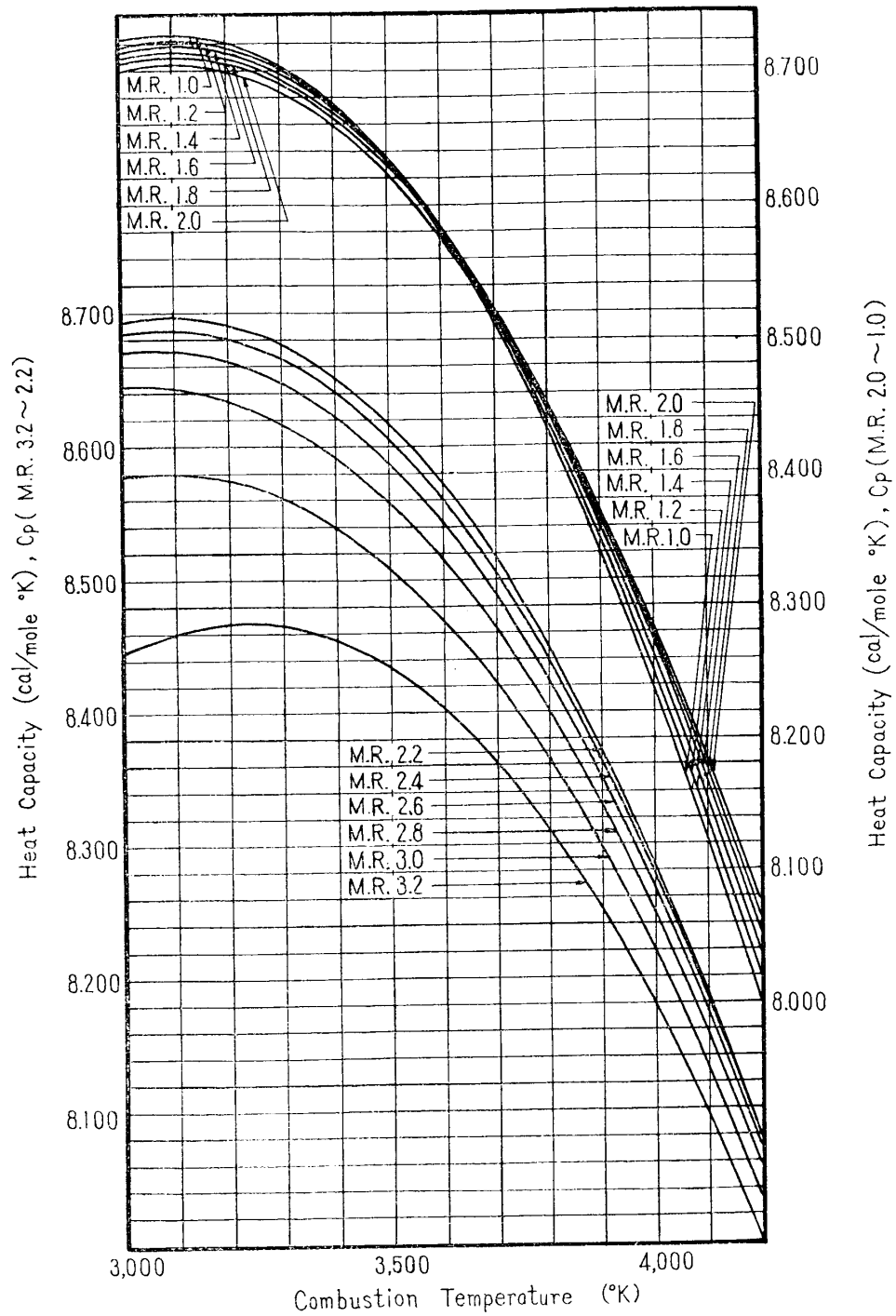


Fig. 4 Heat Capacity vs. Combustion Temperature and Mixture Ratio

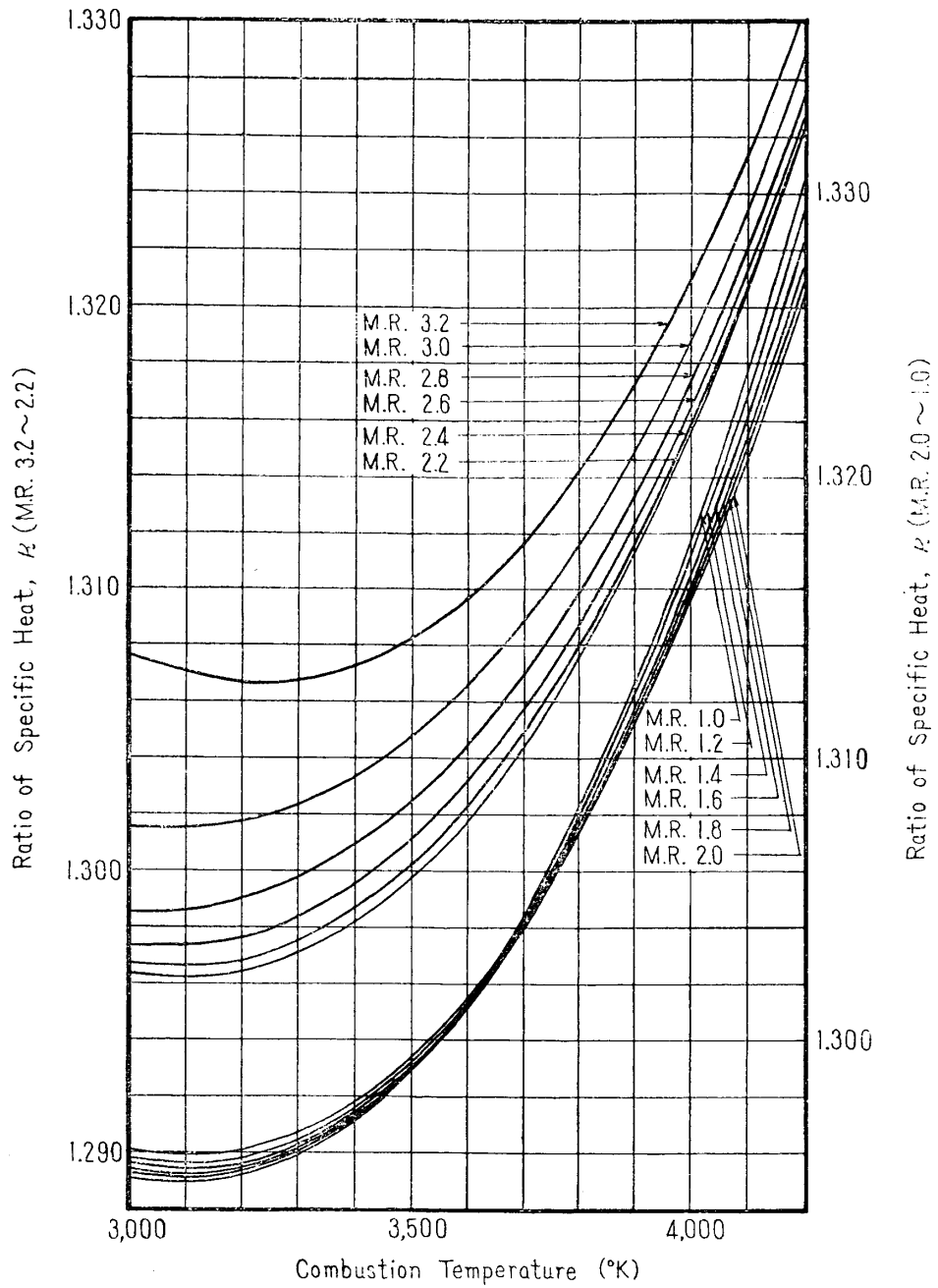


Fig. 5 Ratio of Specific Heat vs. Combustion Temperature and Mixture Ratio

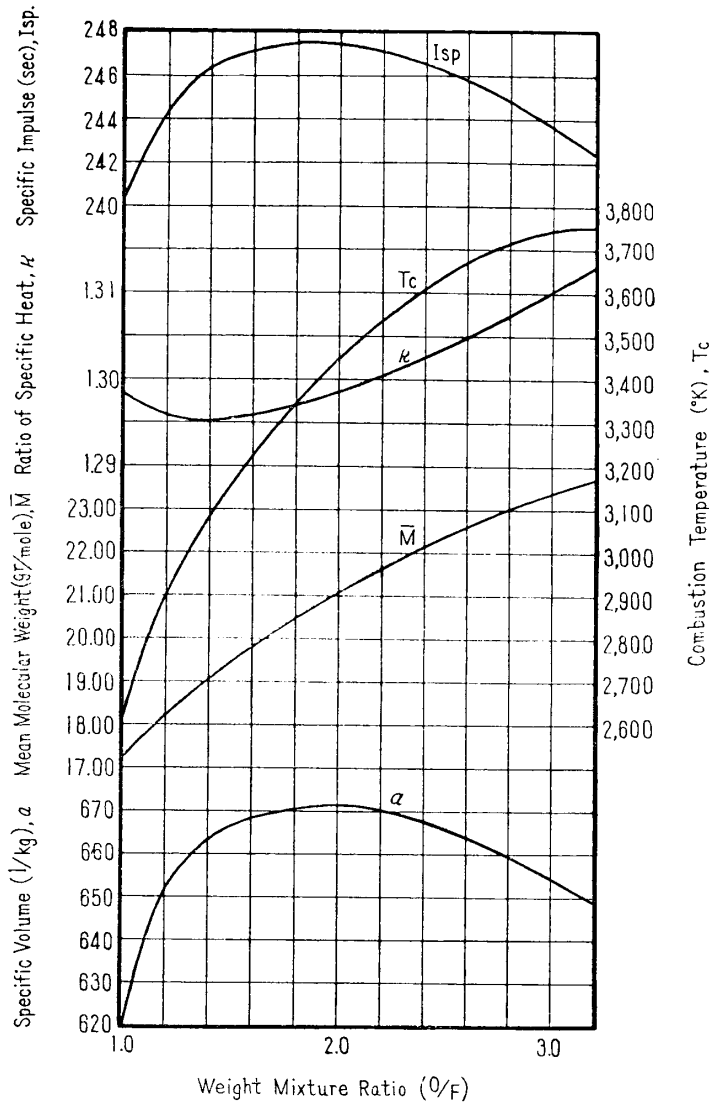


Fig. 6 Theoretical Performances of $N_2H_4-ClF_5$ System
($P_c=20$ atm.)

においては最大の比推力は当量比 0.5 程の燃料過濃の点にある。

本計算では熱損失があった場合でも図を用いて比推力が計算できるようになっている。たとえば、混合比 1.8 で 100 kcal/kg の熱損失がある場合には図 1 より燃焼温度 $T_c=3,329$ °K, 図 3 より平均分子量 $\bar{M}=21.29$, 図 5 より比熱比 $\kappa=1.297$ と求められ, 比推力は式 (33) を用いて $I_{sp}=242.1$ 秒と求められる。

4. 記 号

- a : 推進剤 kg 当りに発生するガス容積 [l/kg]
- C_p : 定圧比熱 [cal/mole°K]
- ΔF° : 自由エネルギー [kcal/mole]

求めた結果を図 6 に示す。なお, 種々の熱計算に必要なガス比熱, 比熱比は次式で求められる。

$$C_p = \frac{\sum(m \cdot C_p^\circ)}{\sum m} \quad (34)$$

$$\kappa = \frac{1}{1 - R/C_p} \quad (35)$$

なお, 計算に必要な諸数値は文庫 [2] および [3] によった。

3. 結 言

計算結果は図 6 に示すようになり化学量論比は混合比 2.885 であるが, 最大の比推力は本計算によると混合比 1.9 程のところで比推力 247.6 秒となった。フッ素系酸化剤においては燃焼温度も高くなり, したがって解離が進行するために最大の比推力が得られる点が酸化剤に酸素系酸化剤を用いたときよりはるかに燃料過濃側にかたよっている。この傾向はフッ素系酸化剤に対し燃料として炭化水素、ディマジン、アルコールを使用したときにはさらに燃料過濃側にかたよる (これは主にフッ化炭素系ガスの解離にもとづく)。たとえば, ディマジン-三フッ化塩素系

- g : 重力の加速度 [m/sec²]
 H : エンタルピ° [kcal/mole]
 ΔH_f° : 生成熱 [kcal/mole]
 ΔH_v : 蒸発熱 [kcal/mole]
 I_{sp} : 比推力 [sec]
 K : 濃度平衡定数
 K_p : 圧力平衡定数
 \bar{M} : 生成物平均分子量 [gr/mole]
 m : 生成系モル数
 n : 反応系モル数
 P_c : 燃焼室圧力 [atm]
 R : ガス定数 [1-atm/mole°K]
 T : 温度 [°K]
 κ : 比熱比

脚字 c, e, F および X はそれぞれ燃焼室, ノズル出口部, 燃料および酸化剤を示す.

5. 文 献

- [1] 岩間 彬, 山崎毅六, 青柳鐘一郎: 推進剤の理論性能計算のプログラミングの一方法とその計算例. H~F系. 工化 63 [11], 1886~1890 (1960).
 [2] Vearl N. Huff, Sanford Gordon and Virginia E. Morrell: General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Composition and Temperature of Chemical Reactions, NACA Report 1037 (1951).
 [3] Rossini F. D., Wagman D.D., *et al*: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Stands., Circular 500(1952).