

過塩素酸リチウム系推進剤の燃焼特性の計算

疋田 強*・久保 謙*

序 言

現用の固体ロケット推進剤は酸化剤として過塩素酸アンモンまたは硝酸を含むものが多い。熟知のように酸化剤としては高密度で、有効酸素量が多く、かつ燃焼生成物の平均分子量が低いものが望まれる。これらの値を代表的酸化剤について計算すると Table 1 の

ようになる。いづれも一長一短があるが過塩素酸アンモンは平均して優れていることが分る。しかし過塩素酸リチウムは密度と酸素量で断然良く、甚だ魅力的に見えるのでロケット関係の雑誌に新酸化剤として喧伝されることが多かつた。しかしその燃焼特性を実際に計算した文献は見当らず、報道にも多くの喰い違いが

Table 1

Oxidizers	molecular weight	density g/cc	available oxygen wt%	heat of formation kcal/mole	decomposition products	mean molecular weight of products
NH ₄ NO ₃	80.05	1.73	19.5	87.93	N ₂ , 2H ₂ O, 0.5O ₂	22.8
KClO ₄	138.55	2.52	46.2	99.24	KCl, 2O ₂	46.1
NH ₄ ClO ₄	117.50	1.95	34.2	78.3	HCl, 1.5H ₂ O, 0.5N ₂ , 1.25O ₂	27.6
LiClO ₄	106.40	2.43	60.1	106.13	LiCl, 2O ₂	35.5

見られたので、ここで特性計算を試みた。計算の基礎となる熱力学データのうち若干は未知のものがあつたが、これは大略の推定値を用いて計算を行い、あとでその仮定に基く誤差をチェックしたが、殆ど結果には影響しないことがはつきりした。

なお本報は過塩素酸リチウムの理論的得失を検討するための研究であつて、実際にこの酸化剤を用いて推進剤を成形し、またそれをうまく燃焼させる技術とは別のものであることを御祈りしたい。

計算の基礎

生成物のうち塩化リチウムと酸化リチウムの平衡、およびこれら塩類の蒸発、凝縮が一番問題になる。塩化リチウムの蒸気圧はたとえば化学便覧にもあるからその蒸気平衡は容易に分る。酸化リチウムは存在量が少く、融点も高いから常に固体として存在すると考える。その量は

$2\text{LiCl}(\text{solid or gas}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}(\text{solid}) + 2\text{HCl}$
の平衡から計算される。平衡定数は $\log K_p = -G/RT$ の関係で自由エネルギー G で与えられるが反応に参加する各分子種について $\log K_i = -G_i/RT$ を求めておき、 $\log K_p = \sum \nu_i \log K_i$ より平衡を出す方が便利である。自由エネルギー G は

$$-\frac{G}{RT} = S - \frac{H}{T} = S - \frac{H - H_0}{T} - \frac{H_0}{T}$$

$$= S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{RT} dT - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T C_p dT - \frac{H_0}{RT}$$

より求まる。ただし suffix o は室温 300°K。

固体の Li₂O と LiCl については熱的数値を次の如く採る。Li₂O のエントロピー値は類似物質の値より推定。

	C _{p0}	S ₀	H ₀ kcal/mole
LiCl (solid)	12.4	14.8	- 97.7
Li ₂ O (solid)	13.5	6.5	-142.4
HCl (gas)	C _p = 6.7 + 8.4 × 10 ⁻⁴ T	44.6	- 22.1

その他の気体については水性ガス平衡定数および平均比熱は文献 (1)、エントロピーは文献 (2)、生成熱は文献 (3) とし、塩化水素は上表、塩化リチウムガスは酸素と同じとして扱つた。

塩化リチウムと酸化リチウムの平衡定数 K₁ および K₂ を計算した結果を Table 2 に示す。

表2の如く酸化リチウムの生成は通常の燃焼条件では全く無視することが許される。ただし高温で高圧の条件たとえばデトネーションでは利いてくるかも知れない。

膨脹中に組成が変化するときの燃焼特性の計算法

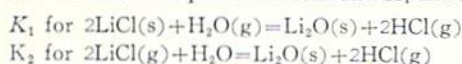
比推力を求める通常の略近式ではノズルよりの断熱

昭和35年2月10日受理

本研究の要旨は 1959 Symposium (International) on Rockets and Astronautics, Tokyo で報告された。

• 東京大学工学部大空学教室

Table 2 Calculated equilibrium constants K_1 and K_2



$T^\circ \text{K}$	$\log K_1 = \frac{p^2_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\log K_2 = \frac{p^2_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{LiCl}}^2}$
1,400	7.33	5.14
1,600	6.49	6.79
1,800	5.36	6.50
2,000	4.05	6.25
2,200	4.60	6.03
2,400	3.05	7.84
2,600	3.41	7.67
2,800	3.72	7.51
3,000	3.92	7.37
3,200	2.20	7.24

膨脹を仮定しかつ気体組成は一定であると仮定する。しかし塩化リチウムのような生成物を含む系ではこの点は最も大切な事項であつて平衡の移動を考えない計算では余りに粗で誤つた結論に導くおそれがある。ここでは膨脹中の圧力と温度の関係を知るため膨脹は等エントロピー下に行われ、化学組成は各条件に対応した平衡の状態を保ちつつ変化するものとする。

従つて $dS=0$ であるから、

$$\sum n_i S_i^\circ - R(\sum n_i \ln p_i) = \text{const} \quad (1)$$

T を与えると、 n_i, S_i°, X_i (モル分率) が定まるときは(1)式より容易に導かれる次式

$$\sum n_i S_i^\circ - (\sum n_i) \ln p - \sum n_i \ln X_i = A \quad (2)$$

から全圧 p が出る。ただし(2)式以後エントロピー値は R で割つてある値を使うものとする。

組成の変化しない場合は(2)式中の $\sum n_i \ln X_i$ は一定であるから良いが、変化する場合はこのままでは困る。

組成が平衡の条件に従つて変化する時は

$$n_i = \bar{n}_i + \delta_i ; \bar{n}_i = \text{fixed}$$

とおく。いま平衡が $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = 0$ で表されるとすると

$$\frac{\delta_1}{\nu_1} = \frac{\delta_2}{\nu_2} = \dots = \xi$$

とおくことが出来る。

例えば組成を

$3\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \alpha(\text{CO}_2 + \text{H}_2 - \text{CO} - \text{H}_2\text{O})$
 とおくならば、 $\xi = \alpha$ として

$$\bar{n}_{\text{CO}} = 3, \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \bar{n}_{\text{CO}_2} = 1, \bar{n}_{\text{H}_2} = 0$$

$$\delta_{\text{CO}} = -\alpha, \delta_{\text{H}_2\text{O}} = -\alpha, \delta_{\text{CO}_2} = \alpha, \delta_{\text{H}_2} = \alpha$$

$$\nu_{\text{CO}} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = -1, \nu_{\text{CO}_2} = 1, \nu_{\text{H}_2} = 1$$

となる。そうすると(1)式は

$$\sum (\bar{n}_i + \delta_i) S_i^\circ - \sum (\bar{n}_i + \delta_i) \ln p_i = A$$

$$\sum \bar{n}_i S_i^\circ + \sum \delta_i S_i^\circ - \sum \bar{n}_i \ln p_i - \sum \delta_i \ln p_i = A \quad (3)$$

一方平衡の条件は

$$\sum \delta_i \ln p_i = \xi \sum \nu_i \ln p_i = \xi \{ \sum \nu_i S_i^\circ - \sum \nu_i H_i / T \}$$

であるから

$$\sum \nu_i \ln p_i = \sum \nu_i S_i^\circ - \frac{1}{T} \Delta H$$

ただし $\Delta H = \sum \nu_i H_i$

さらに $\sum \delta_i \ln p_i = \sum \delta_i S_i^\circ - \xi \Delta H / T$

これを(3)式に入れて

$$\sum \bar{n}_i S_i^\circ + \sum \delta_i S_i^\circ - \sum \bar{n}_i \ln p_i - \sum \delta_i S_i^\circ + \xi \frac{\Delta H}{T} = A$$

$$\therefore \sum \bar{n}_i S_i^\circ - (\sum \bar{n}_i) \ln p - \sum \bar{n}_i \ln X_i$$

$$+ \xi \frac{\Delta H}{T} = A$$

$$\therefore (\sum \bar{n}_i) \ln p = \sum \bar{n}_i S_i^\circ + \xi \frac{\Delta H}{T} - \sum \bar{n}_i \ln X_i$$

$$- A \quad (4)$$

$\sum \bar{n}_i S_i^\circ$ は平衡組成を知らなくとも書ける、 ξ をきめると $-\sum \bar{n}_i \ln X_i$ も定まる。(4)式は化学組成の間に平衡が存在していない時は成立しない。

膨脹中ある程度温度が下ると組成は“凍結”して平衡が存在しなくなる。このときも等エントロピー膨脹ではあるが(2)式を使わねばならない。

組成が T のみならず p にもよる時は、先づ T に対して p を仮定し、 $\xi, \sum \bar{n}_i X_i$ を定めておいて(4)による計算値の p と合致するまで仮定値の p を改良する。

以上の計算を行うに当つて温度または温度と圧力によつて平衡組成はどのような値を持つかということを示す表を作つておくことと便利である。

計算結果

過塩素酸アンモンまたはリチウムにポリエステル樹脂を混じた推進剤について計算し両酸化剤の比較を行つた。ポリエステルの組成を $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ で略しその燃焼熱を 6,800 cal/gram (山下忠孝, 佐々木勝氏測定) と採つた。燃焼室圧力を 80 atm, ノズル噴出口の圧力を 1 atm とした。ノズル出口での生成物のエンタルピーと燃焼室でのエンタルピーを計算しその差を出すと噴出速度は

$$H_c - H_f = \frac{1}{2} v^2$$

より、また比推力 I_{sp} は

$$I_{sp} = v/g \quad (g \text{ は動加速度})$$

より求まる。この値にノズル係数 (0.95) を乗ずるとやや実際のとなる。結果はまとめて Table 3 および 4 に示す。ただしこの計算では水性ガス平衡と塩化リ

チウムの蒸発平衡のみを考えることとし、 H_2O の OH 及び H_2 への解離ならびに H_2 の H 原子への解離などは無視した。また膨脹中温度が $1,600^\circ K$ になつたとき以後は組成は変化しないものと考えた。

Table 3 Theoretical performance of lithium perchlorate propellants under the conditions of $p_c=80, p_f=1 \text{ atm.}$
Fuel-binder=polyester C_4H_4O , heat of combustion 6,800 cal/g

No.	Oxidant	wt %	\bar{m}	T_c °K	T_f °K	$H_c - H_f$ cal/g	I_{sp} sec	I_{sp}^* sec
1	$LiClO_4$	77.9	37.3	3,780	1,906	659	239	227
2	$LiClO_4$	70	30.4	2,760	1,430	522	213	202
3	$LiClO_4$	66.2	27.8	2,315	1,352	502	209	199
4	NH_4ClO_4	86.1	29.2	3,570	1,700	764	258	245
5	NH_4ClO_4	70	22.6	2,140	815	529	215	204

\bar{m} : mean molecular weight of products at T_c

T_c : adiabatic combustion temperature

T_f : temperature at nozzle exit

$H_c - H_f$: enthalpy differences between at T_c and at T_f

I_{sp} : specific impulse in sec.

I_{sp}^* : $I_{sp} \times 0.95$ (nozzle coefficient)

Table 4 Compositions of combustion products of lithium perchlorate propellants at T_c and T_f

No.	original composition	Gas					solid [LiCl]	
		H_2	CO	H_2O	CO_2	LiCl		
1	$C_4H_4O + 2.25LiClO_4$	at $T_c=3,780$	0	0	2.00	4.00	2.25	0
		at $T_f=1,906$	0	0	2.00	4.00	2.25	0
2	$C_4H_4O + 1.5LiClO_4$	at $T_c=2,760$	0.42	2.58	1.58	1.42	1.50	0
		at $T_f=1,430$	0.64	2.36	1.36	1.64	1.27	0.23
3	$C_4H_4O + 1.25LiClO_4$	at $T_c=2,315$	0.82	3.18	1.18	0.82	1.25	0
		at $T_f=1,352$	0.99	3.01	1.01	0.99	0.51	0.74

考 察

1) 表 3 の No. 1 と 4 および表 4 の No. 1 は完全燃焼の場合で、 NH_4ClO_4 は $LiClO_4$ に比し多量を混合する必要のあることが分る。推進剤の成形技術上から見ると粉末を 86% も混入することは困難であるから、成形上 $LiClO_4$ の優位は明かである。

2) 燃焼生成物の平均分子量 \bar{m} はリチウム系の方がかなり大きい。

3) リチウム系は燃焼温度 T_c が非常に高くなる。しかしノズル噴出時の温度 T_f もまた高い。

4) 上記 2), 3) の原因でリチウム系の比推力は存外に小さいことを知る。

5) 表 4 から分るように、塩化リチウムは大部分気相に存在するが、膨脹中温度降下と共に凝縮し始める。

凝縮と共に凝縮熱が出て温度降下を妨げるが、一方

ガス量は減少し急膨脹を行うことになる。

以上要するに過塩素酸リチウムは報道されたように比推力の著しい増加を与えないが、その高密度と有効酸素量の多いことは推進剤成形上有利であるし、噴出圧力を下げ、塩化リチウムの固化を許すとすれば、比推力の若干の増加を望みうる。

文 献

- 1) "Internal Ballistics" London, Ministry of Supply 1951.
- 2) National Bureau of Standard Circular 500 "Selected values of chemical thermodynamic properties." 1952.
- 3) S. S. Penner "Chemical Problems in Jet Propulsion" Pergamon Press (1957).

Calculation of Combustion Parameters of Lithium Perchlorate Propellants

Tsutomu Hikita and Ken Kubo

Superiority of lithium perchlorate to ammonium perchlorate in its specific gravity and available oxygen content is clear in table 1. However, the performance as a propellant may not be necessarily better. Here we try some calculations with lithium perchlorate propellants. Table 2 shows the result of calculation with equilibrium between lithium chloride and lithium oxide. Formation of lithium oxide is negligible under the ordinary condition of combustion. Table 3 shows the combustion parameters for typical compositions and table 4 shows the compositions of gaseous and solid products.

Against expectations, lithium perchlorate gives no big increase in specific impulse. This is because of its high mean molecular weight of products and because of its high temperature at the nozzle exit in spite of the high combustion temperatures. Solidification of lithium chloride appears on way of expansion and becomes remarkable in case of lower percentage of lithium perchlorate content. In conclusion, as to the lithium perchlorate propellants, a high pressure combustion or a high expansion ratio is desirable in order to fully utilize its enthalpy values. (Faculty of Engug., Univ. of Tokyo)

延時薬に関する研究

(第4報) 延時薬の振動燃焼

中原正二*・疋田 強**

1. 緒 言

延時薬の燃焼伝播には振動燃焼がしばしば観察される。開放状態の延時薬タブレットや両端開放の石英管に充填した延時薬ではこの振動燃焼が明瞭に認められるが、密閉石英管内で燃焼させた場合もムービーなどでよく観察するとこれが見られる。従つて、振動燃焼は延時薬にはかなり普遍的な現象のようである。一方、延時薬燃焼残法には層状亀裂が認められ、亀裂のピッチは同一延時薬でも燃焼条件によつて異なるが、開放状態は勿論、密閉管体内で燃焼させたものにも亀裂が認められる。米田、疋田¹⁾は亀裂は燃焼波而先端のすぐ背後からできることを報告したが、今回のわれわれの観察でもこれが確認された。更にわれわれの観察では振動燃焼と層状亀裂とは不可分の関係にある。振動燃焼の問題が実用上重要な意義を有することは延時薬の非定常燃焼、立消えの問題、或いは秒時及び秒時精度の問題と振動燃焼が密接な関係を有していることに

よつてわかる。

本報では幾つかの還元剤と酸化剤を組合せた延時薬のガラス管内での燃焼伝播状況を観察し、又燃焼残法の層状亀裂のピッチを測定した。次に若干の延時薬について Cine-Kodak や Fastax などを用いて更に細かい観察を行なつた。これに基づいて振動燃焼の機構を説明し、又振動燃焼と秒時精度との関係などについて述べた。

2. 延時薬燃焼伝播状況の観察

2.1 ガラス管開放状態での燃焼伝播

長さ 4cm, 径 7mm 両端開放のガラス管に延時薬を充填し、必要に応じて更に 2mm 厚位の伝火薬を充填し、Fig. 1 のようにして点火玉で点火した。末端は未燃焼延時薬がガス圧で飛散しないよう板でかく

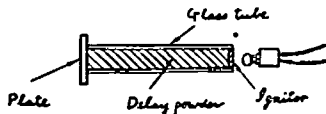


Fig. 1

昭和35年2月20日受理

* 日本化学株式会社東大綜合試験所

** 東京大学綜合試験所