

コンポジット推進薬の硬化収縮について

伊藤 真 治\*

1. 緒 言

本報告は硬化発熱性樹脂をバインダーとする推進薬の硬化過程を考察し、一定の仮定のもとに、適正な製造条件を設定するための基礎的資料を得るために検討したものである。

樹脂の硬化反応の進行度は温度・時間の関数で表わされるが、一般には発熱と収縮を伴うので製造条件として温度と時間のプログラムを決める場合に大きな困難を生ずる。特に収縮性の大きい樹脂で大きなモーターを製造する場合にそうである。

次にケース内に推進薬を直埋し、そのまま保存・使用する場合には残留応力が大きな問題となる。この場合サンプリングにより機械的性質を測定してもそれらの測定値は応力緩和後の値を示すのでそのまま参考データとはなりにくい。

従つて実際の貯蔵性の評価については理論的考察の必要が特に大きいと考えられる。

また直埋モーターの場合の熱応力についてはケースと推進薬の膨張係数が異なる場合には問題となる。これらの諸点につき検討してみた。

2. 温度分布と熱反応の形式

今熱反応の形式を仮定すれば推進薬内部の温度分布の時間的経過を推定することができる。

2.1 温度分布

熱伝導による温度分布は一般に次の式を解いて得られる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C\rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda}{C\rho} \cdot \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \dots\dots(1)$$

ここで

$$j = \begin{cases} 0 & \text{(薄板のとき)} \\ 1 & \text{(円筒のとき)} \end{cases}$$

C : 比熱            T : 温度  
 ρ : 密度            t : 時間  
 λ : 熱伝導率

j = 0, すなわち薄板のときの解は

$$T(r, t) = (1/2\alpha\sqrt{\pi t}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(\beta) \times \exp\{-(r-\beta)^2/4\alpha^2 t\} d\beta \dots\dots(2)$$

ただし,  $T(r, 0) = f(r)$     r = 中心からの距離

$$\alpha^2 = \lambda/C\rho \quad \beta = \text{パラメーター}$$

円筒の場合でも半径がある程度大きくなれば、薄板の場合と近似的に等しいと見てさしつかえない。

2.2 反応の形式

硬化反応がどのような形で起こるかを知らるために、発熱の程度を示す特性値として  $H(T, t)$  を定義すると一般に次式が成り立つ。

$$\frac{\partial H}{\partial t} = C_1 \exp(C_2/T) \cdot H^n \dots\dots(3)$$

( $0 \leq H \leq 1$ , n : 反応次数)  $C_1, C_2$  は常数

従つて次式を得る。

$$\ln H(T, t) = K_1 \ln t + K_2/T \dots\dots(4)$$

$K_1, K_2$  は常数

上式において  $H=1$ , すなわち反応が完了したときの温度と保持時間の関係は

$$\ln t = -(K_1/K_2)/T \dots\dots(5)$$

となり温度・時間換算則が成り立つ。

今ビニル化ウレタン樹脂をバインダー<sup>1)</sup>とする推進薬についての値を  $1/T \sim \ln t$  座標上にプロットすると図1のようになる。

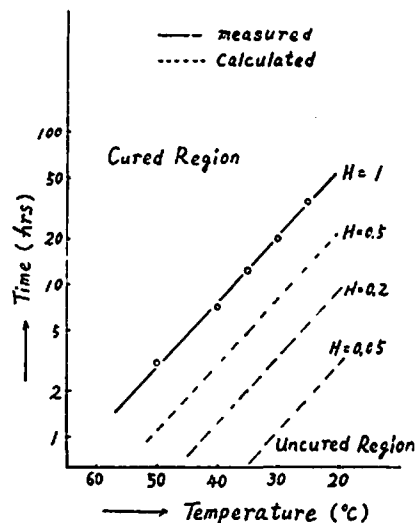


Fig. 1 Temperature-Time equivalency of cure reaction

昭和44年5月15日受理

\* 日本油脂株式会社武豊工場 愛知県知多郡武豊町字西門82

次に発熱を考えた場合の一般式は(1)式が次のようになる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda}{C_p} \cdot \frac{j}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + kH \dots (6)$$

$k$  は常数

ここで取り扱いを簡単にするため  $H = \partial T / \partial t$  と仮定し  $j = 0$  とすると、

$$(1 - k/C_p) \partial T / \partial t = (\lambda/C_p) \partial^2 T / \partial r^2 \dots (7)$$

となり、

今  $\lambda / (C_p - k) = a^2$  とおくと

$$\partial T / \partial t = a^2 \partial^2 T / \partial r^2$$

$$T = K \exp(-P^2 t + iPr/a) \dots (8)$$

$P$  は常数

となり先述の推進薬の物理常数 ( $C: 0.23 \text{ Kcal/kg}^\circ\text{C}$ ,  $\rho: 1640 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda: 0.10 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr}^\circ\text{C}$ ) を使って計算すると図2のようになる。

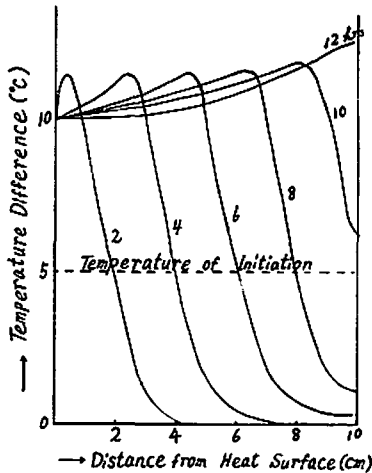


Fig. 2 Temperature distribution in composite propellant

しかし、実際の温度分布には仮定した発熱開始温度以下での発熱に基づく偏差を生ずると思う。

なお図3は発熱のない場合の温度分布を示す。

### 3. 硬化収縮と残留応力

硬化につれて収縮の起こる材料では必ず応力が残留する。この場合収縮の程度は材料のもつ性質(樹脂のタイプ、分子間距離など)や、反応時間によって決まるものと考えられる。

今図4のような推進薬が一様に収縮し始めると仮定すると、応力~ひずみの関係式は次のようになる。

$$\epsilon_{ij} = C_{ij} \sigma_j / E + S^2 \dots (9)$$

$$C_{ij} = (1 + \nu) \delta_{ij} - \nu$$

$$|C| = (1 + \nu)^2 (1 - 2\nu)$$

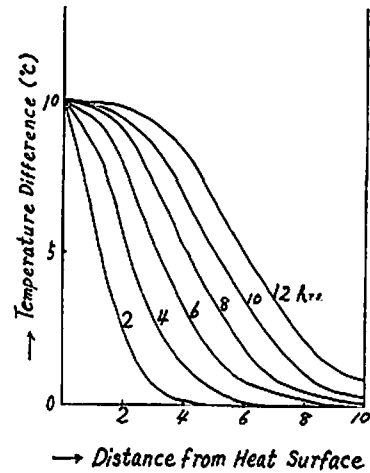


Fig. 3 Temperature distribution in composite propellant (No calorification)

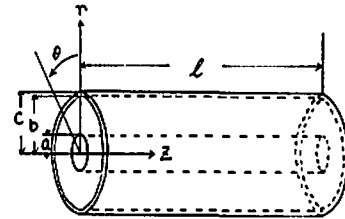


Fig. 4 Cylindrical model

従つて

$$\sigma_j = C'_{ij} E \epsilon_i - ES / (1 - 2\nu) \dots (10)$$

$$C'_{ij} = [(1 - 2\nu) \delta_{ij} + \nu] / (1 - 2\nu)(1 + \nu)$$

ここに

$\epsilon$  : ひずみ

$\sigma$  : 応力

$E$  : 弾性率

$C_{ij}$ ,  $C'_{ij}$  : 対称テンソルの  $ij$  成分

$\nu$  : ポアソン比

$\delta_{ij}$  : クロネッカーのデルタ

$S$  : 硬化による収縮率

である。

$\phi$  を応力関数とすると

$$\partial \sigma_r / \partial r + (\sigma_r - \sigma_\theta) / r = 0 \dots (11)$$

となる。

ただし  $\sigma_r = \phi / r$

$$\sigma_\theta = \partial \phi / \partial r$$

さて、平面ひずみの場合は一般に

$$\partial^2 \phi / \partial r^2 + (1/r) \partial \phi / \partial r - \phi / r^2 = -\{E / (1 - \nu)\} \partial S / \partial r \dots (12)$$

$$\phi = -[ES/(1-\nu)] \int_a^r \gamma d\gamma + C_1\gamma/2 + C_2/\gamma$$

$$\sigma_r = a^2 ES(1-\gamma)/2(1-\nu)\gamma^2 \dots\dots\dots(13)$$

$$\sigma_\theta = a^2 ES(1-\gamma)/2(1-\nu)\gamma^2 \dots\dots\dots(14)$$

$$\sigma_z = -(1-2\nu)ES/(1-\nu) \dots\dots\dots(15)$$

となり両端面を固定した非常に長い円柱においてその中央部における各方向の応力は (13) (14) (15) 式で与えられる。

今前述の推進薬の物理常数を

$$\nu = 0.45 \quad E = 35 \text{ kg/cm}^2 \quad S = 0.02$$

を用い図4の形状から  $a=5$   $b=10$  を代入すると

$$\sigma_r = -\sigma_\theta = 2.3 \text{ kg/cm}^2$$

$$\sigma_z = 0.1 \text{ kg/cm}^2$$

これは側面フリーであつても外表面では引張りの応力が残つてゐることを示している。

なお全面固定の場合は (18) 式の  $(ac-\alpha)ET$  の代わりに  $SE$  を用いればよくその値は今の場合  $11.2 \text{ kg/cm}^2$  となる。

なおこれらの値の大きさについての考察は4でまとめて行なう。

#### 4. 硬化後の熱応力

ケースに入つたシリンダー状の推進薬に平面熱応力が加わる場合の解析を試みてみた。

収縮による (12) 式の歪  $S$  の代りに  $\alpha T$  を考えれば前節と同様の関係が成り立ち (12) 式を次の境界条件で解けばよい。(図4を参照)

$$\sigma_r = 0; \quad \gamma = a, \quad c$$

$$\sigma_z = 0$$

$$u|_{r=b} = Uc|_{r=b} \quad (w = w_c \text{ と仮定})$$

ただし,  $u, w$  は  $r, z$  方向の変位

$$\phi = -(\alpha E/r) \int_a^r Trdr + C_1 r/2 + C_2/r$$

$$\sigma_r = \phi/r, \quad \sigma_\theta = \partial\phi/\partial r$$

$$\partial u/\partial r = \epsilon_r = \{\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z)\}/E$$

$$\sigma_r = -b^2 P'(1-a^2/r^2)/(b^2-a^2)$$

$$+ \{\alpha E/(b^2-a^2)\}(1-a^2/r^2) \int_a^b Trdr$$

$$- (\alpha E/r^2) \int_a^r Trdr \dots\dots\dots(16)$$

ここで

$$P' = \{2\alpha/(b^2-a^2)\} \int_a^b Trdr - \alpha c T$$

$$/ \{[(1-\nu)b^2 + (1+\nu)a^2]$$

$$/ (b^2-a^2)E + b/(c-b)E\}$$

$$\sigma_\theta = -b^2 P'(1-a^2/r^2)/(b^2-a^2) + \{\alpha E/(b^2-a^2)\}$$

$$\times (1-a^2/r^2) \int_a^b Trdr$$

$$+ (\alpha E/r^2) \int_a^r Trdr - \alpha ET \dots\dots\dots(17)$$

$T(r) = \text{const.}$  と仮定し,  $b/a = M$  とおくと

$$\sigma_r(r=b) = \sigma_\theta(r=b)$$

$$= -(\alpha - \alpha c)T / \{[(1+\nu) + (1-\nu)M^2] / (M^2-1)E\} + b(c-b)E\}$$

$$= (\alpha c - \alpha)ET / \{[(1+\nu) + (1-\nu)M^2] / (M^2-1)\} bE/(c-b)E\}$$

$$\doteq \{\alpha c/\alpha - 1/2(1-\nu)\}$$

$$\times (M^2-1)(\alpha c - \alpha)ET \dots\dots\dots(18)$$

( $1/M \ll 1, c-b < 1$  のとき)

上の場合は平面応力でありシリンダーの両端面は  $r, \theta,$  方向のみ自由に動き得る場合の計算である。

(もしも両端面が固定されている場合には, 境界条件  $u|_{r=b} = u_c|_{r=b}$  を  $w=0$  とすればよい。すなわち  $\partial w/\partial z = \epsilon_z$  となる。

シリンダーの両端面自由の場合シリンダーと推進薬の境界における円周方向の応力につき前述の推進薬の物理常数を入れて計算すると,

$$\alpha c = 2.0 \times 10^{-3} \quad \alpha = 1.6 \times 10^{-4} \quad \nu = 0.45$$

$M^2 = 5.5$   $E = 35$  であり, また  $T$  は  $-50^\circ\text{C}$  から  $+50^\circ\text{C}$  まで考えると  $100^\circ\text{C}$  となるから,

$$\sigma_\theta = 2.0 \text{ kg/cm}^2$$

全面固定の場合

$$\sigma_\theta = 5.6 \text{ kg/cm}^2$$

となり端面の固定の影響がでくる。

単軸で行なう通常の引張り試験による引張り強さ<sup>1)</sup> は三軸拘束下ではおよそ  $1/(1-2\nu)$  倍された値になると考えられるので通常の引張り試験の値とその大きさを論ずる場合, 上記の応力を  $(1-2\nu)$  倍した値と比較した方が妥当であろう。ということは通常考えられる温度環境下での熱応力や成形収縮に基づく残留応力の絶対値は大きいと単軸換算した値は小さい。ただ, これが長期にわたつて繰返しにかつた場合のモーターの貯蔵性を推定するためにはクリーブ特性を合わせ考えなければならない。

#### 6. 結 言

1 硬化時に発熱を伴うコンポジット推進薬を製造するうえで重要なことがらの一つに, いかにして推進薬内部の温度の異常上昇を防ぐかということが挙げられる。

筆者は推進薬の物理常数を用いて発熱の時期, 程度を知り境界条件をコントロールする基礎資料を得た。

2 与えられた推進薬について成形収縮による残留応力および硬化完了後貯蔵中の熱応力を計算した。

貯蔵性についてはこの値とクリーブ特性を合わせ考える必要がある。

#### 文 献

- 1) 福田, 荒木, 工業火薬協会誌, 28, 370 (1967)

## Cure Shrinkage of Composite Propellant

by S. Itoh

The degree of the curing reaction is represented as a function of the temperature and time. But generating the heat and shrinking, it is much troubled to decide the proper temperature and time program.

In this paper the author calculated the temperature distribution in a composite propellant which contain a cure-shrinkable resin during the curing process using the differential equation, and found the fundamental data to decide the curing program.

The stresses which are due to the cure shrinkage and thermal behavior are also discussed and calculated about the same composite propellant with some assumption.

(Nippon Oils & Fats Co., Ltd. Taketoyo Plant, Aichi, Japan)

### ニュース

#### あらゆる遠隔操作に活躍 (石油探掘、海難救助、落雷探知など)

ブッシャーと名付けられる火工品は、シリンダーの中に火薬とピストンがはいつていて、気密シールされた2本の電気導線を出している。点火するとピストンが押されて外力を生じ、これで種々の動作をさせる。

たとえば、これによつてクランプを解除したり、電気の接点を働かせたり、結合された部品を解除したりできる。ピストンの径は2~20 mm程度まであり、リモート操作を要求される場所での末端動力源として有効である。先端をカッターに仕上げ、アンビルとの間に置かれたワイヤロープを切断することもできる。

先端をとがらせてポンベのダイヤフラムを破り、中のガスを急激に噴出させてエアバッグをふくらませ、緊急のとき衝撃から身をまもる自動車用安全装置も開発されている。

カッターと称される一群の火工品は、断面V形の線状爆薬で、へこみの方向に爆発の力が集中するいわゆるノイマン効果によつて、そこに鉄板などあればこれを切断できる。

この応用はかなり多く、ロケットの段間切り離しや石油井戸で不要になったパイプを途中で切断して回収したり水中で鉄板を切断する時などに使われる。またロケットでも、コースを大きくはずれたり

した時、地上からの指令で破壊して、万一の被害を避ける装置がアメリカでは一般的で、ここにもこの種のカッターが使われている。

この原理の変形で、線状でなく、へこんだコーン状になっているものは穴をあけるのに有効で、厚さ数10cmもの鉄板でも一瞬に穴あけが可能である。爆発せん孔器とよばれ石油探掘ではパイプの内壁に沿つておろし、適当な位置に穴あけをすることができる。また製鋼所で平炉の湯口をあけるのにも、リモートコントロール方式で使われている。

ものを投射するために火薬は昔から使われている。ロープ発射器もその一つで、先端にもりをつければ捕鯨砲になるし、海難救助にも使われる。また3本を並列に使い綱を引張らせて、鳥やけものをつかまえるキャノンネットという道具もある。

電流に対する感度がきわめて鋭敏になるように作られた火工品は、金属鉱山やロケット発射場で、いわゆる迷走電流による不時の発火事故を防ぐため、その検知用に迷走電流検知管が使われる。

これと同じようなもので高圧線に落雷によるせん絡でガイシがいたむので、この探知のためせん絡表示器がある。これは小さいコイルに発生する誘導電流を発火源にして、かん(缶)を開き、なかのテープを放出して、遠方から落雷を確認できる。

(技術ジャーナル 昭44. 5. 2)