

複合固体推進薬の破壊過程

(多重伸張による破壊エネルギー)

清水 盛生*, 額村 利春*, 伊藤 克弥*, 藤原 勉*

固体ロケット・モータの開発において必要となる固体推進薬の破壊基準の確立のためには、その破壊過程を研究する必要がある。この観点からの研究の一環として、ここでは微細な充填剤粒子を含む、推力大きさ制御型固体ロケット・モータ用の CTPB 系複合固体推進薬を採り上げ、多重繰返し伸張試験により、応力・歪特性、破壊エネルギー等の力学的特性を実験的に明らかにすることができた。その結果、破壊過程に関する新たな知見と、供試推進薬が物性・強度的に十分実用に供しうる見通しを得た。

1. 序 論

固体ロケット・モータの開発にあたっては、強度的には、モータの構造強度的研究と共に、モータ部材の破壊基準の確立が必要である。ここでは高分子粘結材の中に高い充填率で酸化剤粒子等を含む複合固体推進薬をとりあげる。複合固体推進薬のような粒子充填ゴム系複合材料の破壊基準の確立にあたっては、その破壊過程を研究する必要があるという観点に立って、一回繰返し伸張試験法により、破壊過程の進行と共に生ずる生ずる力学的物性の変化と残留強度¹⁾、破壊過程にて消費される破壊エネルギーとその温度・時間依存性²⁾について研究を行なって来た。ここでは、これまで取り扱って来た一般的な CTPB 系推進薬とは異なり、推力大きさ制御型固体ロケット・モータ用の CTPB 系推進薬³⁾を採り上げ、多重繰返し伸張試験による強度、破壊エネルギーについて報告する。

2. 破壊過程モデル

複合固体推進薬は材料強度学的には「粒子充填ゴム系複合材料」とでも呼ぶべきもので、粘弾性、大変形、複合効果等、解決困難な問題を多く含む材料である。その単軸伸張における破壊過程は大略次のように区別できる⁴⁾。

(1) 弾性過程 (Fig.1, Fig.2の0-I)

充填剤粒子と粘結剤との剝離や、粘結剤の切断等の内部破壊が無視しうる。

(2) 剝離過程 (Fig.1, Fig.2のI-A)

Fig. 1において、Iより大きな伸びを与えると、

“Mullins 効果”⁵⁾により、試験片内部に軟化した領域が現われ、伸びが大きくなると軟化領域が増大する。軟化は充填剤と粘結剤との剝離により生ずる。今、試験片を伸張しはじめると、Fig. 1のIか

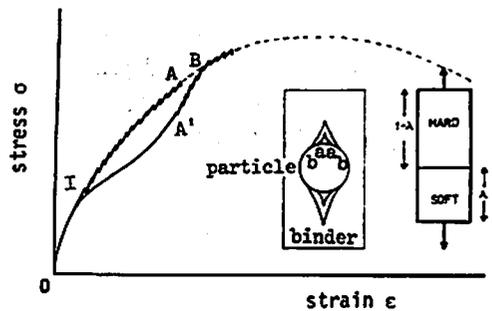


Fig. 1 Dewetting process model representing the “Mullins effects”

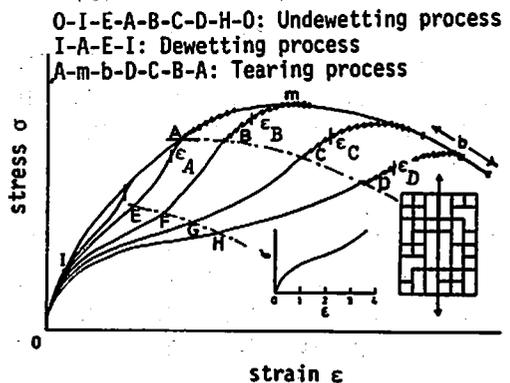


Fig. 2 Failure process model.

I-A-E-I: Dewetting energy

O-I-E-A-m-b-D-H-O: Tearing energy

*昭和56年4月2日 受理

*航空宇宙技術研究所

〒162 東京都国分市深大寺町1880

ら剝離過程に入る。Aまで伸張させると、充填剤粒子はaまで剝離したとする。ここで除荷して、再び伸張すると、O-I-A'のコースをたどる。A'をすぎると新たな剝離を伴いながらBまで進行して如女曲線と合致する。Bでは充填剤粒子はbまで剝離しており、これ以後はAまでの伸張履歴は影響しないとする。

(3) 粘結剤部材の切断過程 (Fig. 2のA-b)

剝離過程と切断過程とが分離できるとする。従ってFig. 2に示すような粘結剤の立体的網目構造を規定すれば良い。剝離した充填剤粒子は網目にひっかかっているだけで、力学的には効果を及ぼさないとする。網目を構成する個々の粘結剤部材はFig. 2内に示すような、ゴム材料に良く見られる逆S字状 ($\epsilon \rightarrow 2$ で変曲点)の応力・歪曲線をもつ。また、粘結剤部材はその長さかなりのバラツキがある。

Fig. 2の0から ϵ_1 まで伸張して剝離過程を終らせた後、除荷し、再び伸張するとO-I-E-Aのコースをたどる。ここまでは比較的短かい粘結剤部材の逆S字特性が強く表われて、歪の比較的小さいE点の変曲点となっている。A点以後は短かい粘結剤部材から順次切断しつづけるため、応力の増加が鈍化し、最大値を経過して応力が低下するにいたる。

また、あらかじめ ϵ_0 まで伸張してある場合には、極く長い粘結剤部材以外はほとんど切断してしまっているため、Iに相当する歪での応力も下り、逆S字曲線の変曲点Hも歪の大きいところにある。さらに、次の変曲点Dまで達すると、粘結剤部材の切断が再開され、b点にいたって破断する。つまり、A-B-C-Dは粘結剤部材切断のスタート・ラインである。同様に、E-F-G-Hは粘結剤部材の応力・歪曲線の逆S字状の変曲点を結合したもので、これは、粘結剤部材の歪集中率の測定の基礎となる。

(4) 全体的破断 (Fig. 2のb)

破断過程で発生・成長した数多くのクラックの中の最も大きなものの一つから、急激なクラック進展を生じて破断する。破断点にはかなりのバラツキがあるが、これは破断に直結しうるような大きなクラックの形成と、クラック相互の干渉とにバラツキがあるためであろう。

以上のような破断過程を想定すると、Fig. 2において閉ループI-A-E-I内は剝離過程であり、その面積は剝離エネルギーに相当する。同様に、O-I-E-A-m-b-D-H-Oの面積は粘結剤部材切断エネルギーに相当する。

3. 試験方法

供された試料は、航空宇宙技術研究所宇宙研究研究

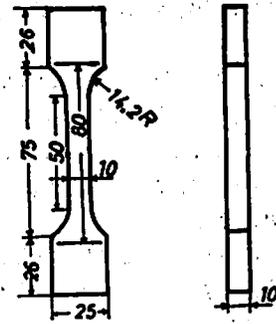


Fig. 3 Shape and dimension of propellant specimens

グループにて開発された推力大きな制御型固体ロケット・モータ用の高圧力指数型複合推進薬 (RS-1105)¹¹⁾で、MAPO等により架橋されたCTPB (carboxyl-terminated polybutadiene)を粘結剤とし、酸化剤・粘結剤混合比は80/20である。酸化剤は、過塩素酸アンモニウムと過塩素酸カリウムとを80/20の重量比で混合したものを用いた。またアルミニウム粉末2.4wt%を含む。この推進薬の内部構造的特徴としては、酸化剤粒子の平均粒径が約10 μ mの単一モード分布であることで、これまでに使用した一般的な推進薬 (BP-17)¹²⁾では、その平均粒径が約350 μ m及び約40 μ mの二モード分布である点と比較して極めて特異である。また、試験片形状としては、Fig. 3に示す推進薬物性懸濁液型の形状を採用した。

破壊エネルギー測定のために、次のような多重伸張試験を行なった。予伸び L_p まで一定伸張速度にて伸張し、そこで試験機 (新興通信工業, TOM/200B)のクロスヘッドを圧縮方向への運動に切換える。クロスヘッドが伸張開始点に近づくとき、引張応力はしだいに減少し、ついには圧縮応力が作用するようになるが、これをできる限り小さくするように、クロスヘッド速度を落しながら伸張開始点に復帰させる。伸張開始点へ復帰後、圧縮応力はしだいに緩和するので、これが一定値に達した時に次回の伸張を開始する。これを繰返して多重伸張試験を行なった。この試験によって得られた応力・歪曲線のヒステリシス・ループの面積を測定したが、これは伸張過程に消費されたエネルギーに相当する。これには、破壊エネルギー (充填剤粒子と粘結剤との剝離エネルギーと粘結剤部材の切断エネルギーの和)だけでなく、熱エネルギー、微細構造の破壊に伴う音響エネルギー (これを利用したアコースティック・エミション法が近年、極めて発展してきている)等を含むが、熱エネルギーは疲労試験 (試験周波数は通常1,000~1,800 rpm)では当然問題となるであろうが、本試験では試験周波数が5~0.1 rpm

と極めて低いので、音響エネルギーと共にとりあえず無視した。

実験条件としては、実験温度 $T=20\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、伸張速度 $50\text{mm}/\text{min}$ (歪速度 $R=0.87/\text{min}$)、予伸びレベル $L_p=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 55\text{mm}$ 、伸張繰返し数 $N=5, 11, 70$ を採用した。

4. 試験結果と考察

Fig. 4, 5, 6に多重伸張による応力・歪曲線の変化の代表例を示す。いずれも“Mullins効果”による弾性率の低下が認められる。Fig. 6の $N=1$ 曲線より、

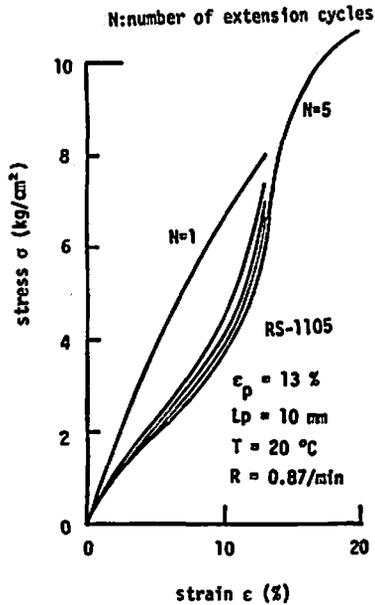


Fig. 4 Stress-strain curve of RS-1105 propellant by multiply repeated extension test (prestrain=13%).

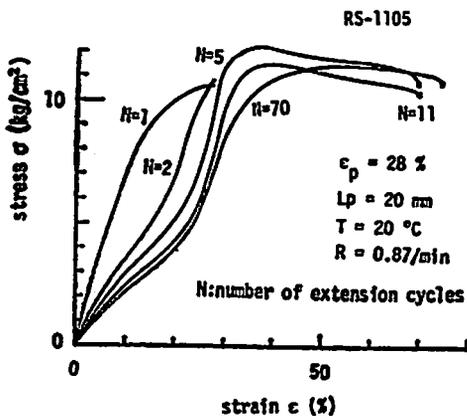


Fig. 5 Stress-strain curve of RS-1105 propellant by multiply repeated extension test (prestrain=28%).

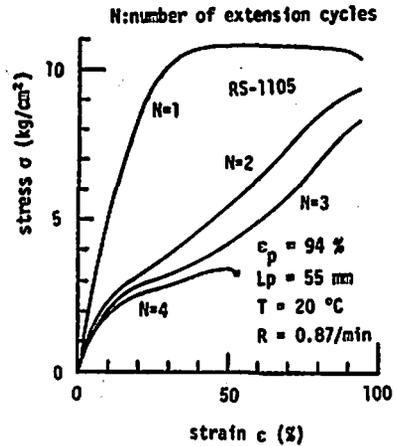


Fig. 6 Stress-strain curve of RS-1105 propellant by multiply repeated extension test (prestrain=94%).

本推進薬 (RS-1105) の弾性率 $E=54.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 、最大応力 $\sigma_m=10.8\text{kg}/\text{cm}^2$ が得られるが、これらは以前に使用したBP-17推進薬の場合 (Fig. 7, Fig. 8) に示す曲線より $E=36.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $\sigma_m=6.7\text{kg}/\text{cm}^2$ となる) に比較して50~60%位大きい。最大応力時の歪 ϵ_m は約60% (RS-1150) と40% (BP-17) であるが、RS-1105の方が、最大応力に達した前後の応力の低下が極めて小さく、ほぼ一定の応力状態が破断歪の少し前まで続く点に特徴がある。また破断応力 σ_b 、歪 ϵ_b は、かなりバラツキはあるが、やはりRS-1105の方が σ_b 、 ϵ_b が約100%、 $\epsilon_b=100\%$ で約20%程、BP-17より大きい傾向にある。

また Fig. 4の $N=5$ 、Fig. 5の $N=2, 5, 11$ において、予伸びよりやや大きい伸びレベルにおいて処女曲線より応力が大となっている点が注目され、これは

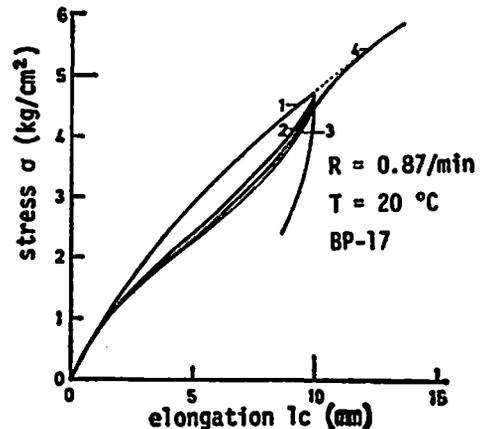


Fig. 7 Stress-elongation curve of BP-17 propellant by multiply repeated extension test (prestrain=13%).

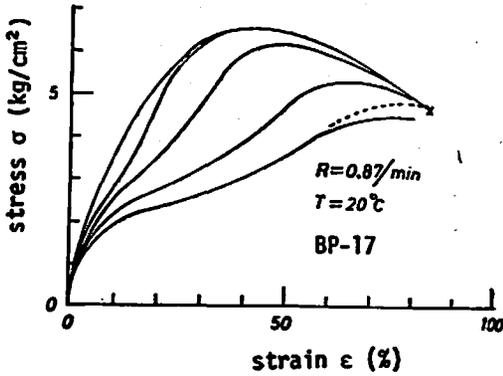


Fig. 8 Stress-strain curve of BP-17 propellant by repeated extension test.

Fig. 7, Fig. 8 に示す B P-17 には認められない。さらに $N=70$ では、この傾向は消失している。この原因としては、以下のことが考えられる。

- (1) $L_F=20\text{mm}$ では、充填剤粒子と剝離して形成された網目構造の粘結剤部材のうちで、破断直前のひずみを受けたものは、部材内高分子が伸張方向に配向し、弾性率が上昇する、いわゆる“伸び切り効果”を示す。
- (2) 本試験での RS-1105 推進薬は、一般的な推進薬 B P-17 に比較してその充填剤粒子が極めて細かい単一モード分布のため、剝離過程によって形成された粘結剤の網目構造の粘結剤部材の長さは極めて短かく、また単位体積当りに含まれる数が極めて大きい。そのため、“伸び切り効果”の影響が顕著である。
- (3) 多重伸張の進行と共に“伸び切り効果”を示した部材の中で、切断するものが増加し、その影響が失われて行くので、Fig. 5 の $N=70$ では、ほぼ、その影響が消失する。

これに関連して、Fig. 6 の $N=1$ の曲線が最大応力に達した前後で、応力がほとんど低下しない原因として、推進薬単位体積当りに含まれる“伸び切り効果”を示す粘結剤部材の数が、ほぼ一定となることが考えられる。この場合、伸張するにつれて、粘結剤部材は次々に“伸び切り効果”を示し、その数は増加するが、一方で“伸び切り効果”を示した粘結剤部材は次々に切断して行き、その数は減少する。この増加と減少とがほぼつり合って、その数がほぼ一定に保たれる。

本推進薬の破壊過程において、剝離過程では粘結剤部材の歪レベルは“伸び切り効果”を示すほど大きくないと考えられる。従って、剝離過程と粘結剤切断過程との境界の歪レベルは、予歪よりやや大きい歪レベルにて“伸び切り効果”により応力が処女曲線より大となるか否かの境界の予歪の歪レベルと考えられ、

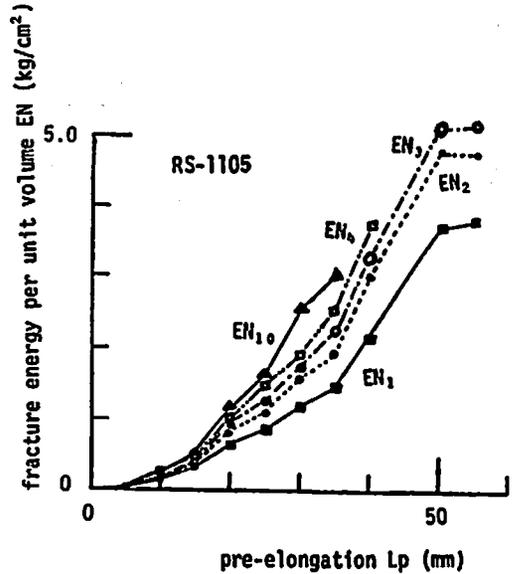


Fig. 9 Relation of fracture energy to pre-elongation.

Fig. 4, 5 その他のデータよりそれは約 20% ($L_F \approx 15\text{mm}$ に相当) であった。また、粘結剤切断過程と全体的破断との境界は、大きなクラックの急成長による応力の急減少がはじまる歪レベルと考えられ、それは Fig. 6 より $\epsilon \approx 80\%$ ($L_F \approx 50\text{mm}$) である。

また、Fig. 9 に応力・歪曲線のヒステリシス・ループの面積に相当する破壊エネルギー（単位体積当り） EN_n と予伸び L_F との関係を示す。 EN_n は L_F の増加と繰返し数 n (EN_n は応力・歪曲線 ($N=1$) と ($N=n+1$) による閉ループの面積に相当) の増加と共に増大している。同一予伸びレベルでは、繰返し数に対する破壊エネルギー EN_n の関係は、すべての予伸びレベルを通じて、実験式

$$\frac{(EN_n - EN_1)}{EN_1} = K \log n$$

にて、Fig. 10 に示すように、ほぼ整理しうる。但し、この式の中の K の値は予伸び L_F の関数で、Fig. 11 に示すように剝離過程・粘結剤切断過程・全体的破断の三区分別（その境界は $L_F \approx 15, 50\text{mm}$ ）にて、その平均値に有意差が認められる。さらに、Fig. 9 に示す破壊エネルギーについても、やはり $L_F \approx 15, 50\text{mm}$ を境界として、その平均勾配に有意差が認められる。

また、Fig. 2 の E-F-G-H の変曲点結合線は、粘結剤部材の変曲点結合線に対応すると考えると、Fig. 2 内に示すように CTPB の変曲点は $\epsilon \approx 200\%$ であり、一方、Fig. 5, 6 より、RS-1150 推進薬の対応する変曲点の歪レベルは、 $\epsilon \approx 15 \sim 30\%$ であるので、歪集中率は 7~15 と算出される。

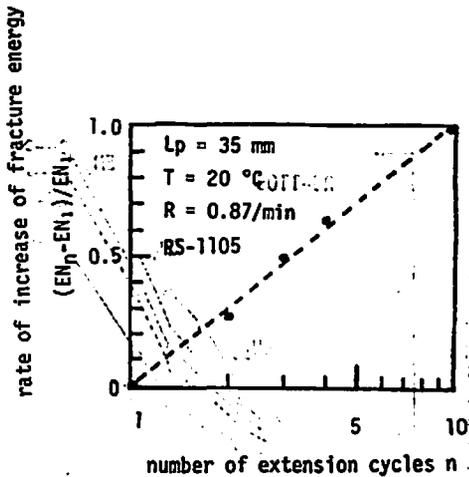


Fig. 10 Relation of fracture energy to number of extension cycles.

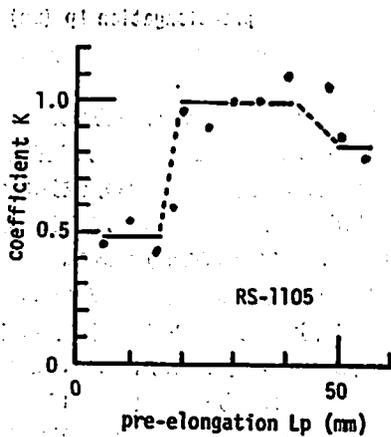


Fig. 11. Relation of coefficient k of equation (1) to pre-elongation

さらに、破壊エネルギーは、発生したクラックの表面積（投影面積の2倍）に比例しているので、伸張と共にFig. 9に示す破壊エネルギー伸び特性と同様の特性を示すことになる。そこでCTPBの破壊エネルギーの測定データ⁹⁾を利用して、切断過程での単位体積当りのクラックの表面積の総和を求めることができる。例えば、破断時の単位体積当りのクラック表面積の総和は、粘結剤有効体積率20%、歪集中率10、ひずみ速度1/minとすると、 $EN_1 = 3.8 \text{ kg/cm}^2$ では、 1 cm^3 当り 7.7 cm^2 と試算できる。

以上に示したように、推力大きさ制御型固体ロケット・モータ用複合固体推進薬RS-1105の応力・歪特性、破壊エネルギー等の力学的特性が明らかとなった。これらは、一般的複合固体推進薬BP-17と比較して、モータ設計上特に問題となることはないと考えられる。但し、製造に関しては、単一モードの微細粒子を含むため、スラリー状態時の流動性が、粒子充填率の比較的低い場合にも低いので、粒子充填率をあまり高くできない点が今後の課題であろう。この点に関しては、一般的複合固体推進薬にて成功した新種粘結剤HTPB (hydroxyl terminated polybutadiene)の適用が、現在、試みられつつある。

5. 結論

複合固体推進薬の破壊過程の研究の一環として、微細な充填剤粒子を含む、推力大きさ制御型固体ロケット・モータ用のCTPB系複合固体推進薬を採り上げ、多重繰返し伸張試験により、応力・歪特性、破壊エネルギー等の力学的特性を実験的に明らかにすることができた。その結果、破壊過程に対する新たな知見と、供試推進薬が物性・強度的に十分突用に供しうる見通しを得た。

文 献

- 1) M. Shimizu, T. Tanemura; Proc. 17th Japan Congress on Materials Research, 148, (1974), The Society of Materials Science, Japan.
- 2) M. Shimizu, T. Tanemura; Proc. 1974 Symposium on Mechanical Behavior of Materials, 589 (1974), The Society of Materials Science, Japan.
- 3) 五代富次, 藤原 勉, 清水盛生, 植村利春, 伊藤克弥 航空宇宙技術研究所報告, NAL-TR-461 (1976年7月), なお、本誌特集号にも、関連文献が投稿されている。
- 4) 例えば、河田幸三, 井田肇人, 本堂豊明; 東京大学宇宙航空研究所報告, 第5巻, 第4号, 521, 1969年10月
- 5) L. Mullins, N. R. Tobin; Rubber Chemistry and Technology, 30, 555 (1957)
- 6) 国尾 武, 随言雅久, 深井信鏡, 「材料」, 第20巻, 第214号, 74 (1971)

Failure Process of Composite Solid Propellants (Fracture Energy by Multiply Repeated Extension Test)

by Morio SHIMIZU* Toshiharu TANEMURA*
Katsuya ITOH* and Tsutomu FUJIWARA*

In order to study the failure process of composite solid propellants, the energy consumed during the failure process is experimentally investigated. This energy corresponds to area of loops of the stress-strain curves drawn by the repeated extension test, because composite solid propellants can be regarded as a sort of filler-reinforced rubber material and have the "Mullins effects".

The sample propellant is the special type of composite solid propellant which consists of CTPB and very fine particles of AP, PP and Al so that its pressure exponent is rather high and its critical depressurization for combustion termination is low, and has been developed for a kind of thrust magnitude controllable solid rocket motor.

According to the failure process model representing the Mullins effects, the strain levels corresponding to the steps of failure process are determined from the stress-strain curves drawn by multiply repeated extension test. Neglecting the heat generation, the sound energy and so on, the consumed energy is able to be regarded as the fracture energy, and divided into dewetting energy and tearing energy. From the experimental results, characteristics of the fracture energy and applicability of the sample propellant to the thrust magnitude controllable rocket motor in terms of mechanical properties are clarified.

(*National Aerospace Laboratory 1880, Jindaiji, Chofu, Tokyo)

ニュース

事故情報—ダブルベース発射薬プレス中の事故
ノルウェー、ダイノ・インダストリエール社グル
ラーク製造所にて、1979年11月9日、午後4時、作
業時間中の事故、当日の気象、全面曇、気温-2度
C。

放爆構造の圧伸工室で、たて型水圧機を用い、ダ
ブルベース発射薬を圧伸作業中、混餅中に含まれて

いたと思われる異物のため、約10kgの混餅が爆発。
被害：人員に異常なく、施設の損傷軽微、放爆方
向100mの所に軽量堅材からの破片が飛散。
処置：発射薬混餅の汚染防止のため工程のチェッ
クと共に清掃作業工程の再点検を実施する。
出典：国際火薬類事故情報交換会報告No.346。
(田中俊二)