

(II. 3. 7)

ポリウレタン固体推進剤の力学的物性について

植 村 益 次
林 実*
阿 部 慎 蔵

Mechanical Properties of Polyurethane-Base Solid Propellants

By

Masuji UEMURA, Minoru HAYASHI and Shinzo ABE

Abstract: The mechanical properties of solid propellants are very important from the viewpoint of mechanical failure and oscillatory burning which are some of causes of abnormal burning or explosion of rocket motors. This paper describes the experimental results of a series of mechanical tests for the following purposes:

(1) to investigate the necessary mechanical properties which should be provided for the rocket grains based on the stress and strain analyses under high internal pressure.

(2) to make clear the various kinds of effects on the mechanical properties so as to be useful in design and in estimating the strength under such complicated loading conditions as launching and burning.

(3) to get the fundamental data for establishing the specifications or test procedures in master sample tests prior to launching and for giving the qualification as rocket propellants.

The various kinds of effects such as loading rate, specimen size, location in cast propellants, temperature and humidity on the mechanical properties are clarified by carrying out tensile and compressive tests. Furthermore, the values of Poisson's ratio in function of stress and the correlations among the various mechanical properties are discussed.

1. は し が き

ロケット固体推進剤の異常燃焼ないし爆燃の一原因として、ロケットグレーンの破壊や振動燃焼が考えられる。したがって、高燃焼圧力や温度負荷によるグレーンの応力・ひずみ解析と共に、推進剤の力学的物性値が検討されるが、一方振動燃焼についてもグレーンの幾何学的形状や燃焼圧力と共に、推進剤の力学的物性値が関連しているようである。本文は、本研究所において山崎教授・岩間助教授らが開発し、ダイセル株式会社が製作し、HT-110 ロケットに用いられたポリウレタン系固体推進剤について、次の諸目的のため一連の力学的物性試験を行なった結果について報告する。

(1) 高内圧下でのグレーンの応力・ひずみ解析に基づき、いかなる力学的物性値をもつ

* ダイセル株式会社

べきかを検討すると共に、固体推進剤としての合否の判定の用に供する。

(2) 力学的物性値に影響する各種因子の影響を検討し、実際の打上げどきや燃焼時などの複雑な環境・負荷条件の下での強度推測や設計の用に供する。

(3) 打上げに先立って行なうマスターサンプル試験の仕様・基準・試験法などの確立のための基礎資料とする。

(4) 力学的特性が燃焼特性と密接な関係がありそうなので、それによってある程度燃焼特性を予測する。

2. ポリウレタン系固体推進剤

使用した固体推進剤は、ポリウレタン系のコンポジット推薬で、高比推力と低燃焼速度をおもな目標とし、注型成型でき、おもな組成分は過塩素酸アンモニウム 75 部、ポリウレタン 25 部である[1]。

並行して行なわれた燃焼実験の経過と共に、化学的添加剤は適宜変更され、力学的物性値はかなり変化している。

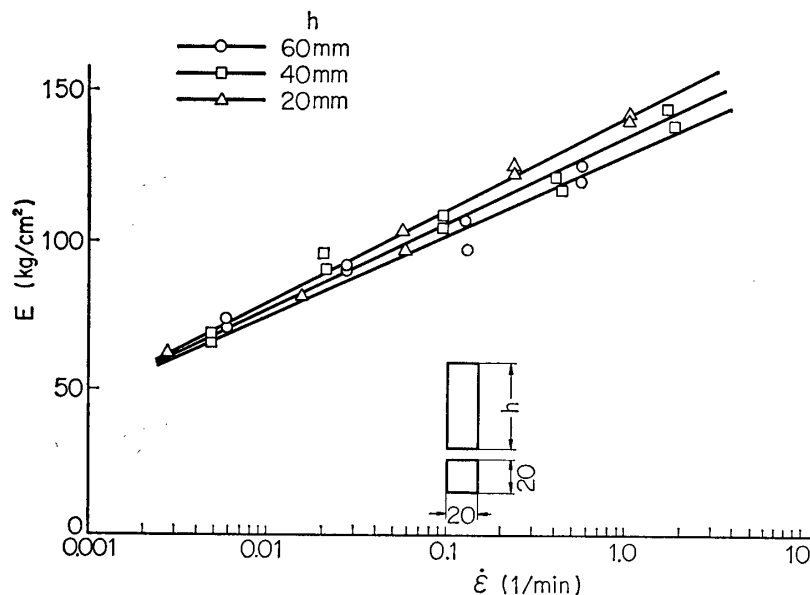
3. 圧縮試験における試験片寸法と圧縮速度の影響

固体推進剤は粘弾性材料であり、負荷速度の影響をうけるばかりでなく、圧縮試験では変形が大きいために、端面条件や試験片寸法によって物性値が著しく影響される。ロケットグレインは高内圧のもとで静水圧力状態にあるので、圧縮特性試験を行なう場合、圧縮試験法を確立しておく必要がある。

3.1. 試験要領

(1) 試験片寸法

第1図に示すような角柱試験片で、一辺 d は 20mm 一定とし、高さ h を 20, 40, 60mm



第1図 圧縮試験片寸法と圧縮弾性率に及ぼすひずみ速度の影響

の 3 種類に変えた。

(2) 試験機と圧縮ひずみ速度

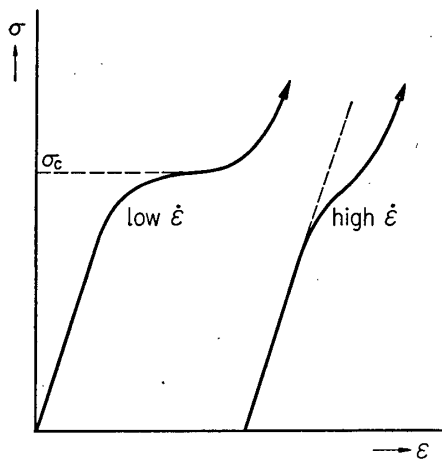
アムスラー試験機を用い、超分巻電動機駆動でギア比をいろいろに変えて試験片を各種の変位速度で圧縮した。試験片での圧縮ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は 0.002~2/min の範囲である。

(3) 試験時温度 25~31°C

” 相対湿度 60~80%

3. 2. 試験結果と検討

測定した圧縮弾性率 E_c ~圧縮ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ との関係を、各試験片高さ h について第 1 図に示す。



第 2 図 圧縮応力~圧縮ひずみ線図

(1) 圧縮応力~圧縮ひずみ曲線の一般的傾向を第 2 図に示すが、ひずみ速度の遅い場合には降伏して荷重増加が停滞し、圧縮強さ σ_c を定義できるが、ひずみ速度が速くなると荷重は漸増して、押しつぶされた状態となり、圧縮強さを定義できるような曲線は示さない。材料が硬化、脆性化すれば圧縮破壊も予想されるが、本推葉のように柔いものでは考えられない。

(2) 圧縮ひずみ速度の影響

圧縮弾性係数 E_c は $\log \dot{\epsilon}$ に対してほぼ直線的に増大し、

$$E_c = \alpha + \beta \log(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0) \quad (2)$$

で表わされる。 $\dot{\epsilon}$ の増大と共に E の増加するのは、一般的な材料の通則であるが、金属と比較して $\dot{\epsilon}$ に対する敏感性の大きいのはもちろんである。以後の圧縮試験では、測定・記録の容易さを考え、変位速度 20mm/min ($\dot{\epsilon} \approx 1/\text{min}$) で試験することにした。

(3) 試験片高さの影響

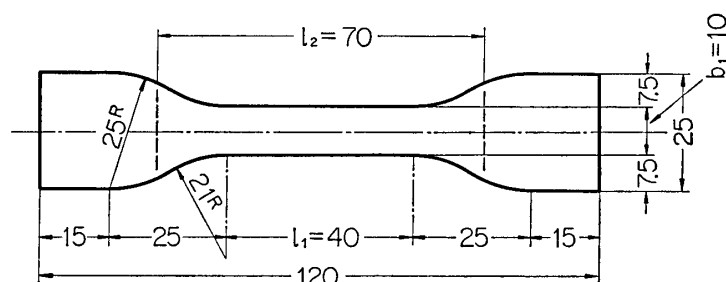
圧縮端面での摩擦拘束のために、 E_c は試験片高さ h の増大と共に低下する。 $h=60\text{mm}$ ($=3d$) 位になると大体収斂しているが、普通ゴム状物質の E_c の (d/h) に対する依存性は

$$\left. \begin{aligned} E_c/E_{c0} &= 1 + 1.65(d/4h)^2 \dots\dots \text{円柱 } (d; \text{直径}) \\ &= 1 + 2.2(d/4h)^2 \dots\dots \text{角柱 } (d; \text{一辺長}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で表わされ、 $(h/d)^2$ に逆比例している。 h を大きくし過ぎると横倒れ座屈の恐れもあるので、圧縮による試験法として、角柱試験片で $h=2d$ 程度が妥当と思われ、これで以後の圧縮試験を行なった。

4. 引張り試験における試片厚さの影響

固体推進剤の物性試験として最も普通に行なわれる引張り試験は、従来ゴム材に対する JIS K-6301 ダンベル 1 号型 (第 3 図) で、厚さ約 3mm の試験片寸法で行なわれてきた。しかし実際のロケットグレーンは肉厚寸法の大きい中空円筒状であり、材質的にも等方性でなく、heterogeneous なものであり、物性値のばらつきも大きいので、さらに断面積寸法の大



第3図 引張り試験片寸法

きい試験片寸法で試験する方が望ましいと思われる。ここでは、いわゆる寸法効果の影響を見るために、平面形状を従来のままとし、板厚を変えて、引張り特性値の変化を検討した。

4.1. 試験要領

(1) 試験片形状

JIS K-6301 ダンベル1号型 (第3図)

板厚 t = 約 3mm, 6mm (8mm)

(2) 試験片組成

B-1, B-2 (B 系統の推進剤は、K 触媒の添加率を変え、遅燃性で安定な推進剤を探索したものである)。

(3) 試験条件

試験機 ショッパー引張り試験機

引張り速度 200mm/min

試験時温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$

4.2. 試験結果と検討

引張り試験による引張り強さ σ_B と破断伸び ε_r の測定結果の平均値を第1表に示す。

第1表 引張り試験における試験片厚さの影響

推進剤	試験片寸法		試験片数	引張り強さ $\sigma_B(\text{kg/cm}^2)$	破断伸び $\varepsilon_r(\%)$
	板厚 (mm)	断面積 (mm^2)			
B-1	3.62	37.5	5	7.97	369
	約 6.6	68.1	10	8.08	328
B-2	約 3.6	36.3	5	8.00	296
	約 6.6	63.0	10	8.69	221

第1表から、板厚 6mm のものは、3mm のものに較べて伸びは低下し、引張り強さは増加している。このほかに板厚約 8mm 程度のを 2本試験したが、破断伸びは極端に小さかった。試験片断面寸法が増加すると共に、necking に対する抵抗が増し、破断伸びが低下することは、金属材料でも指摘されている。 ε_r の小さい延伸性のない材料では断面収縮も少なく、最大荷重すなわち引張り強さは増大の傾向がある。寸法増大により欠陥存在の確率が

増し、統計的に引張り強さの低下する寸法効果を上回っているといえる。

マスターサンプル試験での引張り試験法としては、第3図形状で板厚を6mmにすることにした。

5. 引張り試験における引張り速度の影響

第3章での圧縮試験と同様に、粘弾性固体推進剤は引張り速度にきわめて敏感であり、実際の燃焼時には点火時に急速な内圧をうけるので、静的試験での物性値との関連性をつけておく必要がある。また引張り試験法仕様の確立のため、基礎資料を得るためにも引張り速度の影響を確認しておく必要がある。

5.1. 試験要領

(1) 試験片形状

JIS K-6301 ダンベル1号型(第3図)

板厚 約3mm

(2) 試験片材料

材料記号 A(イ)-3

試験片製作後約半月の間、常温・常湿室に放置され、その後約1か月間デシケータに保存したのちに試験した。試験片数は各引張り速度について、約10個ずつである。

(3) 試験条件

試験機 テンシロン万能型引張り試験機(東洋測機)

試験時温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$

試験片のチャック間距離を70mm一定で固締し、クロスヘッド速度をギア比変更で可変にし、

クロスヘッド速度=5, 20, 50, 200, 500mm/分

の5種類の引張り速度で試験した。荷重～伸び曲線を、ロードセルによる電子管自動平衡式で自記させた。

第2表 引張り特性に及ぼす引張り速度の影響

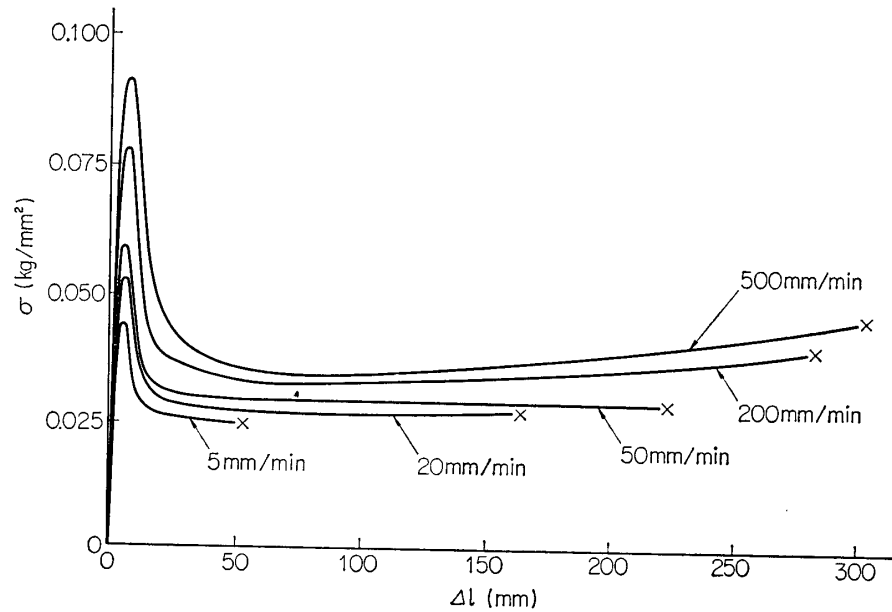
引張り速度 v_t (mm/分)	引張り強さ		最大荷重時 の伸び歪 ϵ_{\max} (%)	引張り 弾性率 E_t (kg/cm ²)	破断時応力 $\sigma_t = \frac{P_t}{A}$ (kg/cm ²)	破断伸び	
	$\sigma_B = \frac{P_{\max}}{A}$ (kg/cm ²)	標準偏差 (S.D.) (S.D./ σ_B)				ϵ_r (%)	標準偏差 (S.D.) (S.D./ ϵ_r)
5	4.77	0.29 (6.0%)	8.6	87.8	2.44	142	43.1 (30%)
20	5.66	0.26 (4.5%)	10.1	93.8	2.90	393	58.6 (15%)
50	6.17	0.31 (5.0%)	10.4	98.3	3.37	562	44.2 (7.9%)
200	8.22	0.33 (4.0%)	11.9	122	4.36	699	46.3 (6.6%)
500	9.97	0.65 (6.6%)	13.4	134	4.85	725	90.8 (12.5%)

5. 2. 試験結果と検討

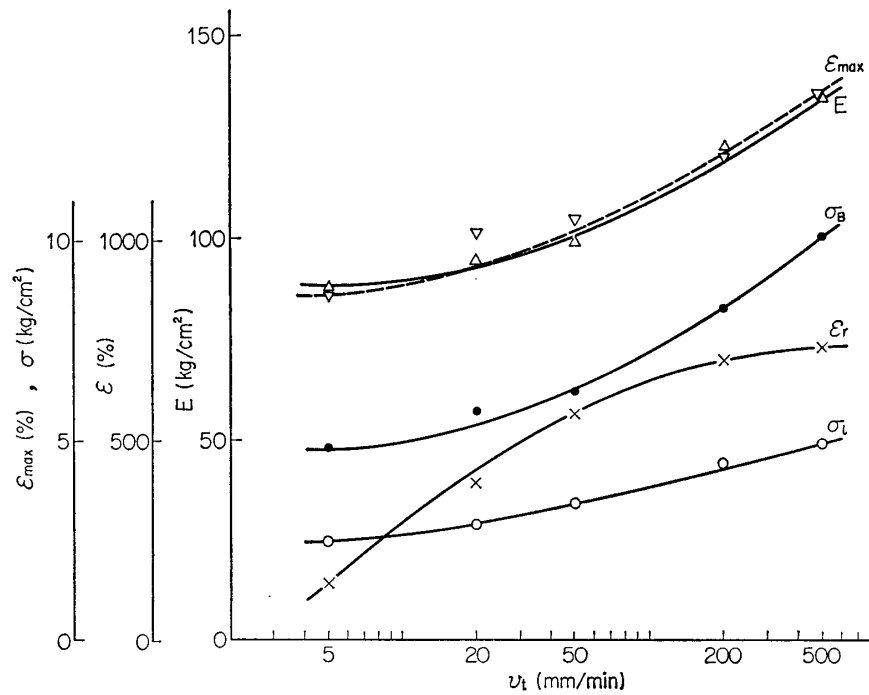
試験結果の各引張り速度での平均値を第 2 表に示す。

(1) 応力～伸び曲線

各引張り速度における応力～伸び（初期 70mm のチャック間距離の伸び）曲線を第 4 図に示す。引張り初期に最大耐荷重を示した後、酸化剤と可塑剤との分離によって急激に耐荷



第 4 図 各種引張り速度での応力～伸び曲線



第 5 図 引張り諸特性の引張り速度による変化

重は減少し、以後はわずかに荷重が漸増しつつ大きく伸張して、ついに破断する。

(2) 引張り強さ σ_B と破断時応力 σ_t

σ_B と σ_t の引張り速度 v_t に対する変化を第 5 図に示すが、共に v_t の増大と共に上昇する。第 5 図の代りに $\sigma_B, \sigma_t \sim v_t$ を両対数目盛で図示すると、ほぼ直線的関係が成立し、次式で表わされることがわかる。

$$\sigma_B = Av_t^n, \quad \sigma_t = Bv_t^m \quad (4)$$

(3) 引張り弾性率 E_t

伸びはダンベル形部を含むチャック間 (l_2) で測定され、平行部の標点間 (l_1) では測定されなかったため、非平行部の平均板幅 (b_2) を、平行部の板幅 ($b_1=10\text{mm}$) に換算し、次式によるゲージ間距離 ($L=60\text{mm}$) で E_t を算出した。

$$L = l_1 + (l_2 - l_1)(b_2/b_1) \quad (5)$$

E_t の v_t に対する変化を第 5 図に示すが、他の物性値と同様に増加している。 E_t の増加は、一般の工業用材料でも見られるところであるが、金属材料にくらべてきわめて増加率は大きいようである。

(4) 破断伸び ε_r

破断までの大きな伸びは、ほぼ平行部標点距離 40mm の間で発生しているので、破断までのチャック間の伸びを 40mm で割って破断伸び $\varepsilon_r(\%)$ を定義し、 ε_r の v_t に対する変化を第 5 図に示す。

ε_r も v_t と共に著しく増大し、 $v_t=200\sim 500\text{mm/分}$ あたりで大体飽和している。普通のプラスチック材料では、 ε_r は v_t の増大と共に低下しているのに反し、本固体推進剤では逆に増加しているのは注目すべきである。Milloway らの結果[7]によれば、 ε_r の v_t に対する依存性は温度によって異なり、低温では v_t の増大と共に脆性化して ε_r は低下するが、高温になるにつれてあるひずみ速度で飽和しないし、最大値を示すようになり、本実験のように室温近くでは約 500/分のひずみ速度で大体飽和しており、同じ傾向を示している。

ε_r の小さい場合の破断様相を観察すると、変形部分が軸方向に局所化されており、高速引張りになるほど変形が試験片全般に均一化されて ε_r が大きくなる。固体推進剤の破断は、まず酸化剤と可塑充填剤との接着の dewetting によって空孔を生じ、次に応力集中効果によって可塑充填剤が分離するためと思われる。この分離にはある時間を要し、両者の interface を化学的に制御して均一な dewetting にすることが、 ε_r を増大させる方策であろうと思われる。

(5) 最大荷重時の伸びひずみ ε_{\max}

単純引張りによる一軸応力状態ではきわめて良く伸びるが、実際にケースボンドされた状態では、内圧により静水圧状態となり、グレーン内面、特に切欠底部においてわずかに引張りひずみを呈すると思われる。第 4 図の応力～伸び線図からわかるように、負荷初期に最大耐荷重を示し、その後は荷重は急減するので、最大荷重までの耐荷能が問題となるだろう。破断伸び ε_r も物性の一尺度であるが、以上の観点から最大荷重時の伸びひずみ ε_{\max} も重要な指標と思われる、 ε_{\max} の v_t による変化を第 5 図に示す。

ε_{\max} も他の物性値と同様に v_t と共に増加する。燃焼による加圧はきわめて高速のもので

行なわれることを考えると、 ϵ_r と共に ϵ_{\max} の増加は望ましく、その上 E_t も増大している
ので、伸びの限度から見れば高速化は安全側である。また、 σ_B 、 σ_t も v_t と共に増加してい
るから、強度的に見ても安全側である。

(6) 測定値のばらつき

測定値のばらつきを検討するために、 σ_B と ϵ_r の標準偏差 ($S.D.$) を第2表に示し、平
均値との比、相対偏差を () 内に示す。

引張り強さ σ_B は v_t の増大と共に $S.D.$ も増すが、相対偏差はほぼ同じような値である。
一方破断伸び ϵ_r は v_t と共に増大するのに、 $S.D.$ は大差なく、したがって相対偏差は減少
している。これは v_t が小さく、 ϵ_r の小さいときには、軸方向に一樣な伸びを示さず、局
部的に伸びが局限されるので、ばらつきは大きくなると思われる。

(7) ダブルベース固体推進剤との比較

ダブルベース固体推進剤について、2in 長の試験片を 0.005~2500 秒の広範囲の所要時
間で破断させた試験結果[2]によると、引張り速度 v_t の増大と共に、 E_t 、 σ_B 、 ϵ_r は一般に増
加するが、 σ_B は 0.01 秒以下で、 ϵ_r は 1 秒以下で低下している。本推進剤でもこの程度に
 v_t が増せばその傾向が予想される。応力~ひずみ線図も低速の場合に限って降伏点を示し
ているのは同様であるが、高速の場合にはほぼ直線的な線図となる。

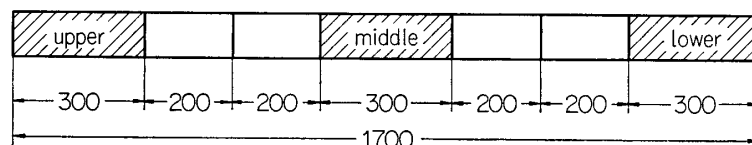
6. キャスト推進剤の場所による物性値の変化

本推進剤は、ロケットモータの L/D のきわめて大きい小型ロケットに使用され、立てた
状態で注型成形、キュアされた。したがって、長円筒状推薬における場所の変化による物
性値の変動が問題となり、検討した結果を示す。

6.1. 試験要領

(1) 取材位置

第6図に示すように、全長 170cm、直径 10cm の推薬において、上中下3部分より取材



第6図 試験片取材位置

した。

(2) 試験条件

試験・測定時温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$

㊸引張り試験

試験片形状 JIS K-6301 ダンベル1号型

試験機 ショッパー引張り試験機 (東洋精機製作)

引張り速度 200mm/分

㊹圧縮試験

試験片形状 12.7mm 角×25.4mm
 試験機 アムスラー 2 トン試験機 (島津製作所製)
 圧縮速度 2mm/分

◎硬度測定

試験片形状 JIS K-6301 による
 試験機 スプリング式ゴム硬さ試験機

④比重測定

試験片形状 30mm 角×15mm
 試験法 ピクノメーター (浮沈法)
 5号ソルベンド鉱油使用

以上各種の試験を, 各バッチ, 各部分について各々 5 本ずつ行なった.

(3) 材料組成

3種のバッチ No. 1, 2, 3 について検討したが, いずれの R_t も同じであるが, ρ_t は No.3 が No. 1, 2 より幾分大きい.

6. 2. 試験結果と検討

各試験について 5 本の平均値を第 3 表にまとめて示す.

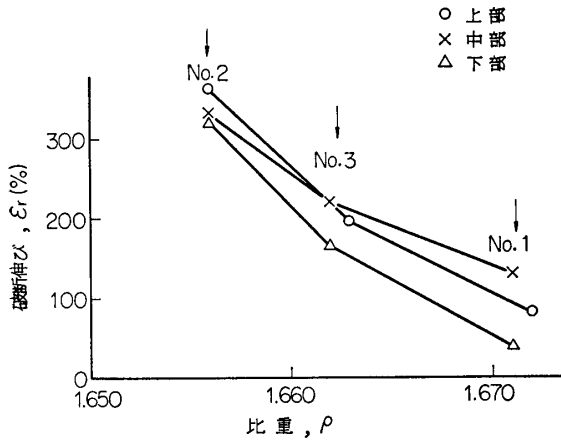
第 3 表 取材位置による物性値の変動

バッチ No.	取材位置	引張り強さ σ_B (kg/cm ²)	破断伸び ϵ_r (%)	圧縮弾性率 E_c (kg/cm ²)	比重 ρ (g/cm ³)	硬度 H
No. 1	上	7.87	79.5	122.7	1.672	63
	中	8.67	136.0	132.0	1.671	66
	下	8.68	39.5	119.1	1.671	67
No. 2	上	8.58	360.5	109.7	1.656	61
	中	8.83	336.0	106.2	1.656	63
	下	9.01	322.1	110.4	1.656	66
No. 3	上	8.02	194.4	100.8	1.662	58
	中	7.74	220.5	109.9	1.662	66
	下	8.32	167.4	118.4	1.663	64

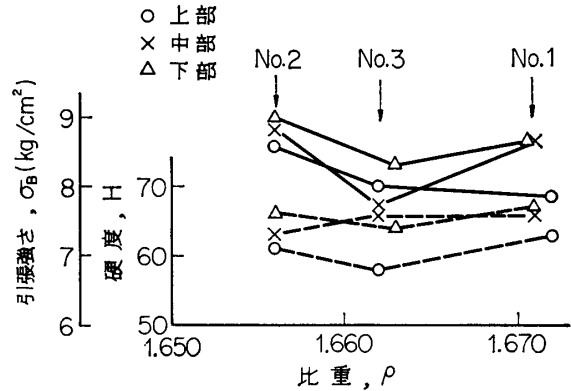
(1) 比重は各バッチ毎で, 上中下各場所間の相異はほとんど認められない. しかし, 各バッチ間では相異が認められ, 推進剤原料の品質管理, 検収や成型条件の均一化が要望される.

(2) 引張り破断伸び ϵ_r ~比重 ρ , および引張り強さ σ_B , 硬度 H ~比重 ρ の関係線図をそれぞれ第 7, 第 8 図に示す.

硬度はわずかの比重差では明白な相関性を示さないが, 比重の増加と共に硬度の増加を予想するのが自然であろう. 破断伸びは比重の増大と共にきわめて顕著に低下している. 引張り強さ σ_B は同一材料では破断伸びに逆比例するのが普通であるが, この場合には比重の増加と共に脆性化するのがきいて, 幾分低下しているようである.



第 7 図 各バッチ・各取材位置での破断伸び ϵ_r ~ 比重 ρ



第 8 図 各バッチ・各取材位置での引張り強さ σ_B , 硬度 H ~ 比重 ρ

(3) 圧縮弾性率 E_c については明確ではないが、第 3 表から比重の増加と共に E_c が増していることが伺える。

(4) 次に上中下の取材位置の影響を検討しよう。バッチ No. 3 の中部よりの取材試片が特異な値を示しているので、それに関する値を除外して考えると、第 7, 第 8 図からわかるように、各バッチ共に上部から下部に移るにしたがって硬度、引張り強さは増加するが、破断伸びは低下している。その一因として、酸化剤成分や金属成分のうち、特に粗粒子分が注型・硬化時に沈降し、下部に多く存在していることが考えられる。特に破断伸びの低下が著しいが、極端に伸びの少ないものが存在し、ばらつきが大きい。伸びが少なく破断したもの断面は、明らかに硬くて脆性の様相を示している。破断伸びの小さい試験片は均一に伸張しないで局部的に破断し、組成の異様な個所が破断箇所となるようである。このような場合には断面収縮が少なく、引張り強さが見かけ上大きくなる一因になっている。

(5) 最後に各部の試験片について X 線撮影検査、線燃速測定試験も行なわれた。小気泡が上・中部にときどき発見されている。No. 3 バッチの 25 kg/cm² 気圧の下での線燃速は下記のように下部の方が速く、伸び低下と関連しているように思われる点は注意する必要がある。

上部 2.55 mm/sec, 中部 2.74 mm/sec, 下部 2.83 mm/sec

7. 引張りと圧縮によるポアソン比の測定

実際にケースボンドされた固体推進剤が燃焼による内圧をうけた場合破壊するかどうかの問題となり、そのため固体推進剤の強度・伸びが検討されると共に、スロット底部での応力・ひずみ解析が必要となる。後者については種々の解析研究 [3, 4, 5] によれば、スロット底部における応力・ひずみはポアソン比によってきわめて大きな影響を受け、特に $\nu_p = 0.5$ 近傍では応力・ひずみ値は著しく変化する。通常予想されるように ν_p が 0.5 に近いと、内面での周りひずみは引張りひずみであるにもかかわらず、周応力は圧縮応力であり、 ν_p が小さくなると引張り応力となる。いずれにしても ν_p の値を確認しておく必要があり、引張り

・圧縮両試験により、(I) 常温・常湿に放置したものと、(II) 乾燥状態で保管したものと
2種について、単軸応力状態での ν_p を測定した。

7.1. 試験要領

(1) 試験片形状

㊸引張り試験

小ひずみ領域……(I) 40mm 幅×12mm 厚×200mm 長短尺型
(II) JIS K-6301 ダンベル1号 (板幅 15mm)

大ひずみ領域……(I) JIS K-6301 ダンベル1号

㊹圧縮試験 (I) 42mm 角×102mm 角柱型
(II) 23mm 角×50mm //

(2) 試験片材料

(I) A(イ)
(II) 引張り A-14, 圧縮 A-12

(3) 試験条件と試験機

(I) 常温・常湿状態で放置した試験片
小ひずみ領域の引張りと圧縮 アムスラー試験機
試験温度 $30 \pm 3^\circ\text{C}$
大ひずみ領域の引張り テンシロン試験機
試験温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$

(II) 試験片製作後デシケータ内で保管した試験片
試験機 アムスラー試験機
試験時温度 $24 \pm 1^\circ\text{C}$
試験時湿度 40~45% R. H.

(4) 測定要領

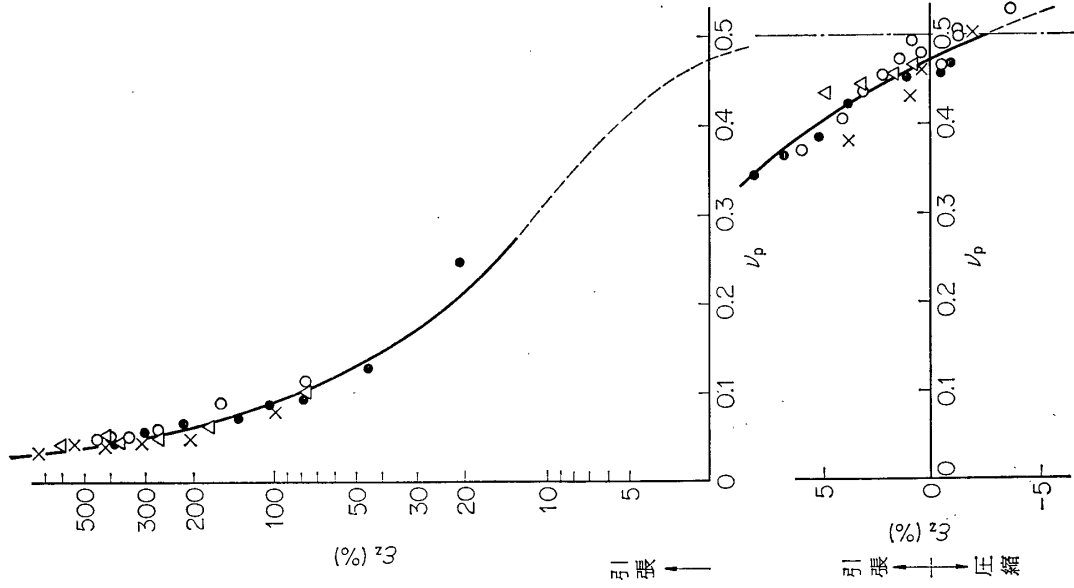
引張り・圧縮いずれの場合も試験片の側面に格子状に目盛を記入しておき、負荷中に軸方向、横方向（厚さ方向）の伸び・ちぢみを測定する。あるいは負荷中に写真撮影しておき、引伸し焼付け後に伸び・ちぢみを測定し、ポアソン比 $\nu_p = -\varepsilon_y/\varepsilon_z$ を算出した。

7.2. 試験結果と検討

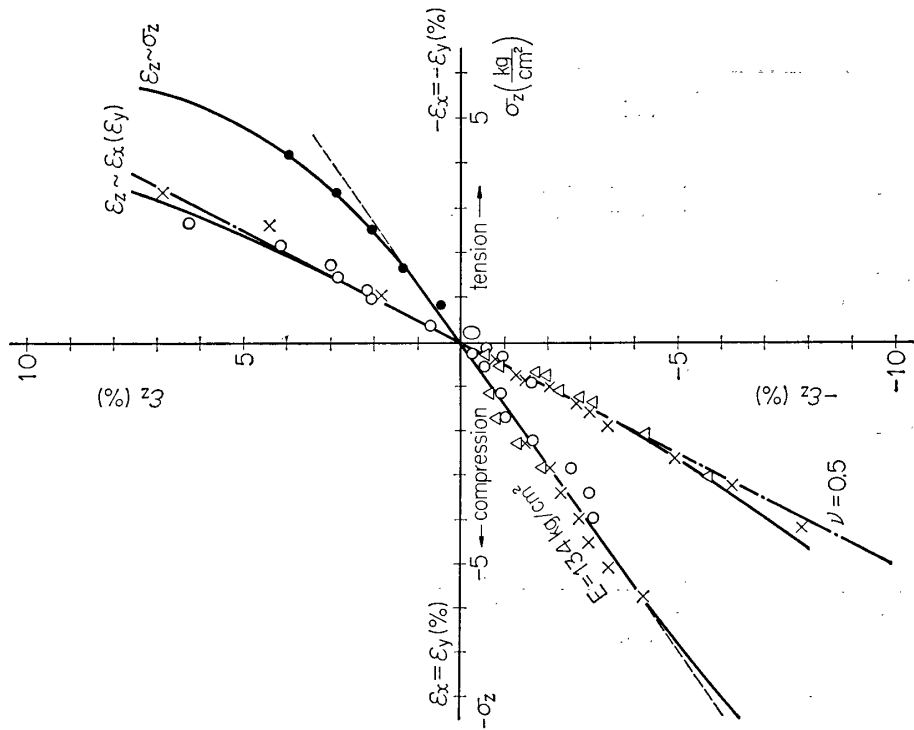
(1) 軸応力 σ_z ~ 軸ひずみ ε_z の関係および軸ひずみ ε_z ~ 横方向ひずみ $\varepsilon_x(\varepsilon_y)$ の関係を引張り・圧縮両域について第9図に示す。引張り・圧縮両領域は連続しており、応力の小さい領域では $E=134\text{kg/cm}^2$ である。大体 $|\varepsilon_x| = |\varepsilon_y| \approx |\varepsilon_z|/2$ の直線に近く、 $\nu_p=0.5$ すなわち非圧縮性に近いことを示している。 ν_p の軸ひずみに対する変化を第10図に示す。

(2) まず引張領域については、 ν_p は引張りひずみの増大と共に急速に減少する。これは引張りによって酸化剤と充填剤との結合が切れて空孔が発生するが、横方向には連続性が切れてあまり収縮しないのに、軸方向にはゴム状にどんどん伸張するからである。

(3) 一方圧縮領域については、 ν_p は圧縮ひずみの増大と共に漸増し、遂には 0.5 を超過するようになるが、これは圧縮の増大と共に体積膨張することを意味し、奇異に感ぜられる。これは酸化剤と充填剤という heterogeneous な物質では、圧縮によっても空孔の発生な



第10図 ポアソン比 ν_p の軸ひずみに対する変化



第9図 引張り・圧縮単純試験における $\epsilon_z \sim \sigma_z$, $\epsilon_z \sim \epsilon_x$ (ϵ_y) 関係線図

を伴うことによると思われる。しかし、圧縮試験では端末拘束によって樽形に変形するので、さらに精密な検討が必要であろう。

いずれにしてもポアソン比は小変形状態では 0.5 に近いことは明らかで、内圧をうけた場合グレーンは静水圧状態になり、伸びがあまり問題にならないことも予想される。

8. 力学的物性値に及ぼす温度の影響

固体推進剤は温度や湿度など環境の影響を強く受ける。したがって試験前の保存状態や試験ときの条件を明確に指定しておかない限り、物性値の相対的な比較は無意味である。また燃焼試験・ロケット打上げ実施が年中任意の時期に行なわれる事情も考慮し、物性値への影響を知っておく必要がある。ここでは引張り試験を例にとり、試験時の温度の影響を検討した

結果を述べる。

8.1. 試験要領

(1) 試験片形状

JIS K-6301 ダンベル 1 号型

板厚 約 6mm

(2) 試験片材料 A-8, A-14

(3) 試験条件

試験機 ショッパー引張試験機 (恒温槽つき)

引張り速度 200mm/分

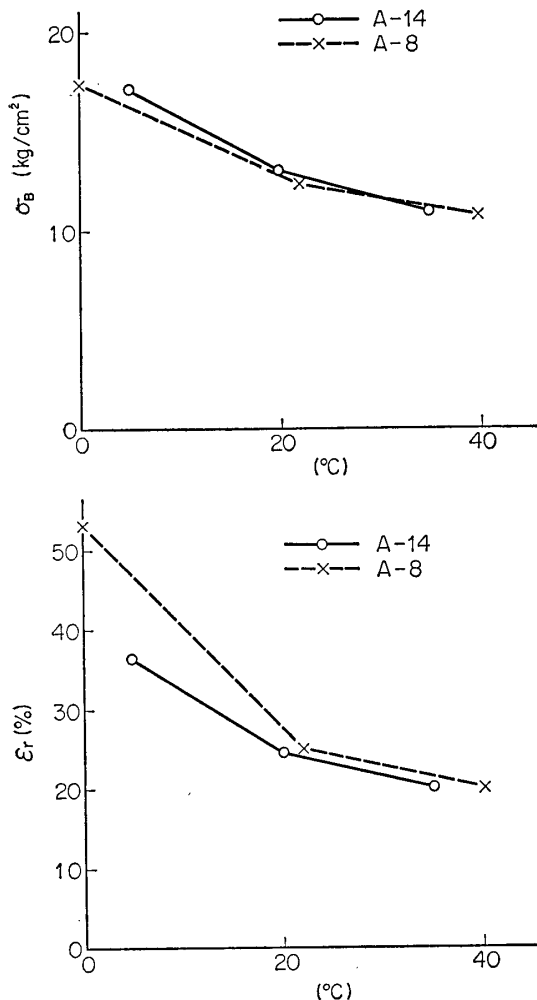
試験室温度 $21 \pm 1^\circ\text{C}$

(4) 温度調整と試験方法

実際の打上げどきの気温を考え、3種の温度域、すなわち約 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 、 $20 \sim 22^\circ\text{C}$ 、 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ について試験した。

温度変化に伴って相対湿度が変化するので、次章に詳述する湿度の影響をうけないように留意した。すなわち試験片製作後に、シリカゲルを入れてサラン紙に一つずつ包装し、ポリエチレン袋に入れて約 10% R.H. のデシケータに保存し、 21°C の恒温室に約数日おいた後試験した。

まず 21°C の恒温室での試験は、デシケータより取り出して直ちに試験した。 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ の高温試験は、試験機に付属する恒温槽内を



第 11 図 引張り強さと破断伸びの温度に対する変化

ヒータで約 1 時間所定温度に加熱し、ポリエチレン袋に入れたまま試験片を同槽内に 1 時間放置した後、取り出して同槽内で引張り負荷した。 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ の低温試験は、トリクロロエチレンを冷媒としてドライアイスを溶融させ、その冷気を恒温槽内に通気する。ポリエチレン袋

に入れたまま、試験片を同槽内に1時間放置した後、取り出して同槽内で引張り負荷した。

8.2. 試験結果と検討

各温度について数個の平均値をとり、引張り強さ σ_B と破断伸び ϵ_r の温度に対する変化を第11図に示す。

(1) 引張り強さ σ_B は低温になると共に増大するが、 ϵ_r も予期に反して低温になると共に著しく増大する。従来同一温度では σ_B と ϵ_r とは相反関係にあるのと逆の結果が得られた。

(2) Landel ら[6]は、ポリウレタン弾性体の伸びが二次転移点より 20°C 高い温度で最大となることを報告している。また山崎ら[1]はポリウレタン固体推進剤について約 -55°C までの試験をし、 σ_B は低温になると共に増大するが、 ϵ_r は -10°C 位で最低となり、以後低温になると共に増大し、-30°C 近傍で 500% の最大伸びを示したことがわかった。これらの結果から、本推進剤の二次転移点がかなり低温側にあるように思われる。さらに低温になればやはり脆性様相を呈すると思われる。

ダブルベース固体推進剤についての -60~80°C の実験結果[2]によれば、一般に低温になるにつれて ϵ_r は減少し、 E は増加するが、 σ_B は 0~20°C で最大値を示している。本実験で ϵ_r が増加しているのは逆の傾向にある。

化学的組成によってかなり温度特性の異なることは注意しなければならない。

9. 湿度など環境変化の物性値に及ぼす影響

上述の各種の物性試験を行なった際に、日時の経過後に再試験を行なったところ、物性値に著しい変化が認められ、特に湿度の影響の大きいことが確認された。これらの結果を述べると共に、系統的に湿度の影響に関する試験を行なった結果について述べる。

(I) 環境・経時変化による物性値の変動

9.1.1. 試験要領

(1) 試験片

形 状 JIS K-6301 ダンベル1号型

板厚 約 3mm

材 料 A(1)-3

第4表 試験状況と引張り試験結果

種類	試験日	試験時 温 度 (°C)	引張り強さ σ_B (kg/cm ²)	破断伸び ϵ_r (%)	試験前の保管状況
①	7. 3	23°C	上 8.02	194.4	離型・試験片成形し、1日後に試験
			中 7.74	220.5	
			下 8.32	167.4	
			8.03	194.1	
②	7.17	23°C	6.8	659	7. 3 以後常温常湿に放置したもの
③	8.12	20°C	8.37	691	7.17 以後デシケータに入れたまま
	9. 1	20°C	7.79	723	7.22 以後恒温室(22°C)に保管

製 作 日 注型日—6月29日
離型・試験片製作日—7月2日

(2) 試験条件

引張り速度 200mm/分

試験時温度と試験前保管状況……第4表に示す。

9.1.2. 試験結果と検討

各種の環境・経時変化のもとでの引張り試験結果を第4表に示す。

(1) ①の離型直後の破断伸びに比較して、夏期の高温・高湿に露された②の破断伸びが3~4倍も著しく増大したことが注目され、試験時温度は同一なので、高湿度が大きく影響したものと思われる。引張り強さは伸びの増大による相関々係により低下している。

(2) 高温・高湿に露された後に、デシケータに入れ恒温室で保存した③では、破断伸びは②と大差なく、湿度による化学変化は完全に可逆的でないように思われる。しかし引張り強さは大体復元している。

(II) 湿度による物性値の変化

上述の経験により、系統的に湿度を変え、経時変化を引張り試験によって検討した。

9.2.1. 試験要領

(1) 試験片

形 状 JIS K-6301 ダンベル1号型
板厚 約6mm
材 料 A(イ)-3

(2) 湿度

第5表に示すように湿度を3種類に変え、湿度調整用の3種類の液体を入れたデシケータ内に保存した。

第5表 3種の湿度調整用液

	20°C での相対湿度	使 用 液
①	100%	純水のみ
②	47%	KCNS 飽和水溶液
③	10%	ZnCl ₂ ·(11/2)H ₂ O の飽和水溶液

(3) 試験条件

試 験 機 テンシロン試験機

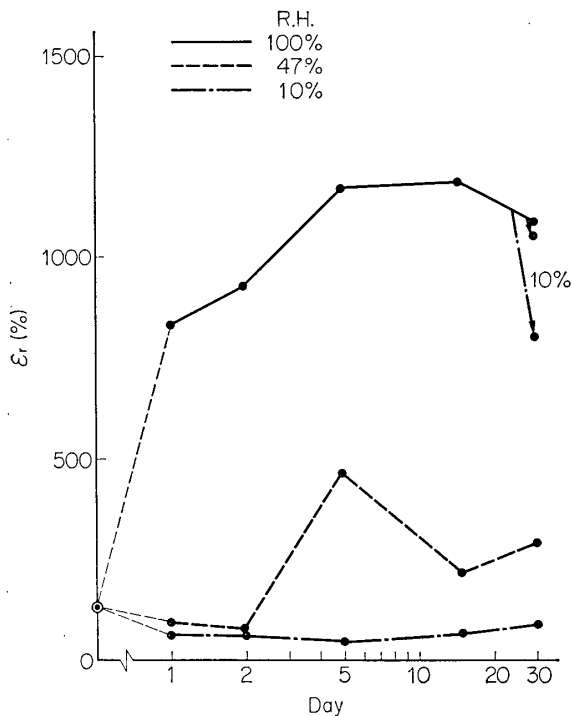
引張り速度 200 mm/分

引張り時温度 20°C (約 60% R. H.)

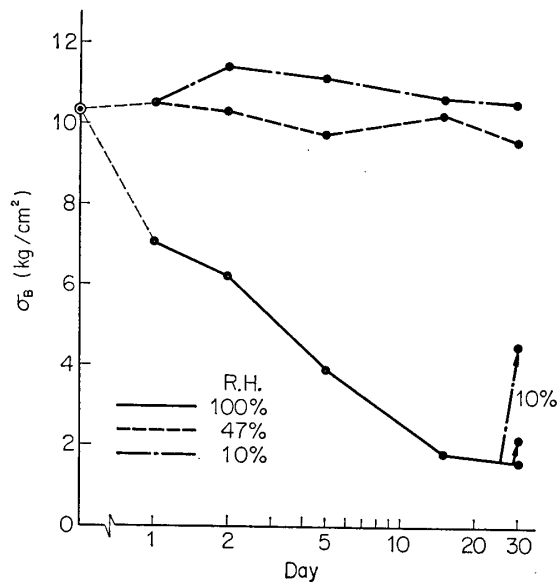
試験片製作後は直ちにサランで包装して湿度の影響をシャ断し、数日後包装を解いてデシケータに入れた後の経時変化を検討した。

9.2.2. 試験結果と検討

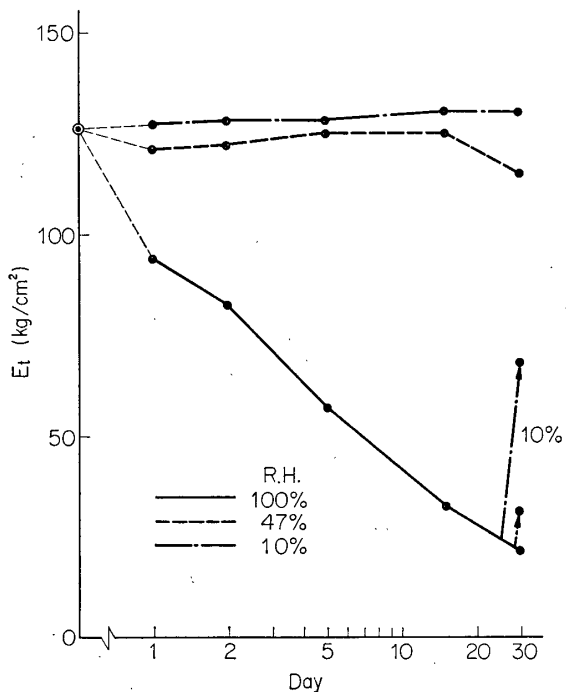
各種の湿度のもとでの、破断伸び ε_r 、引張り強さ σ_B 、引張り弾性率 E_t 、破断時応力 σ_t の



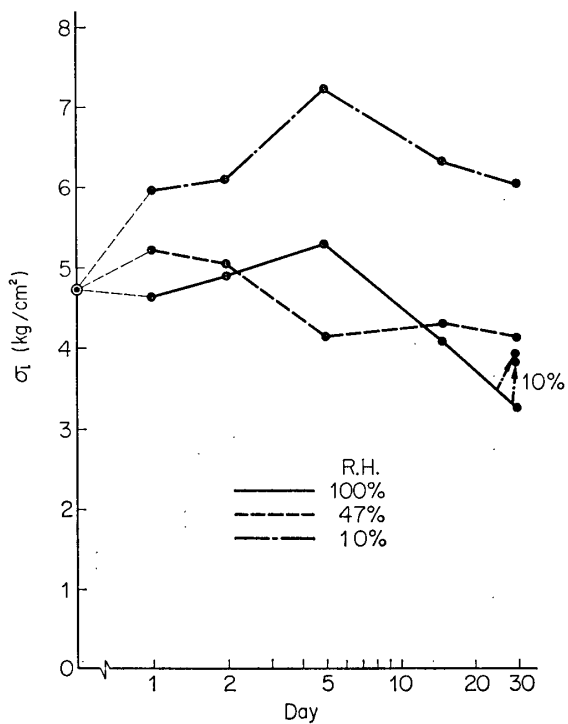
第 12 図 破断伸びの各種湿度での経時変化



第 13 図 引張り強さの各種湿度での経時変化



第 14 図 引張り弾性率の各種湿度での経時変化



第 15 図 破断時応力の各種湿度での経時変化

経時変化をそれぞれ第 12, 13, 14, 15 図に示す. 基準になる物性値として, サランで包装しておいたものを恒温室で試験した結果の値を縦軸上に○印で示す.

(1) まず破断伸びについては, 湿度の影響はきわめて大きく, 100% 湿度中に 1 日おくだけで, ϵ_r は 135%→829% に著しく増加し, 5 日以後は大体 1,100~1,200% で飽和している. 47% 湿度中では試験片製作時に常湿にあったため, 初期はわずかに ϵ_r は減少するが, 2, 3 日後から 47% 湿度が内部に滲透するにつれて漸増している. 10% 湿度ではほとんど変化は見られない. キューア完了後の固体推進剤はほとんど湿気を含まないようであるが, 6mm 程度の厚さの試験片では, 湿気の侵透はかなりの影響があると思われる.

湿度の影響が可逆的であるかどうかを知るために, 25 日間と 29 日間 100% R. H. に保存したのち, 10% デシケータに入れ替えたが, その後 5 日間程度では ϵ_r が 800% 位にしか回復しない. これから湿度の影響は一たんうけると完全に復元するかどうかは疑わしいと思われる.

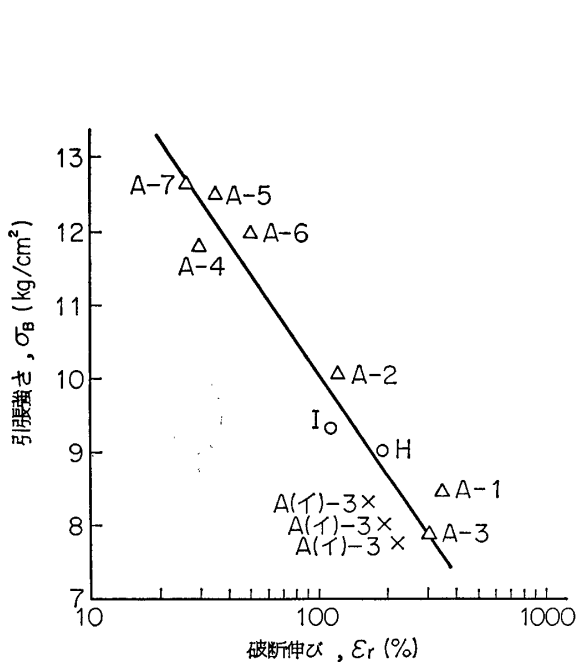
(3) 引張り強さ σ_B と引張り弾性率 E_t は湿潤状態になると著しく低下し, 特に 100% R. H. での低下は顕著である. 47% R. H. ではわずかの低下が見られる程度で, 10% R. H. ではほとんど不変である. σ_B と E_t の低下は, ϵ_r の増加と相関々係にあるようである.

100% R. H. を 10% R. H. に変更したときの可逆性についても ϵ_r と同様で, 復元性は十分でない.

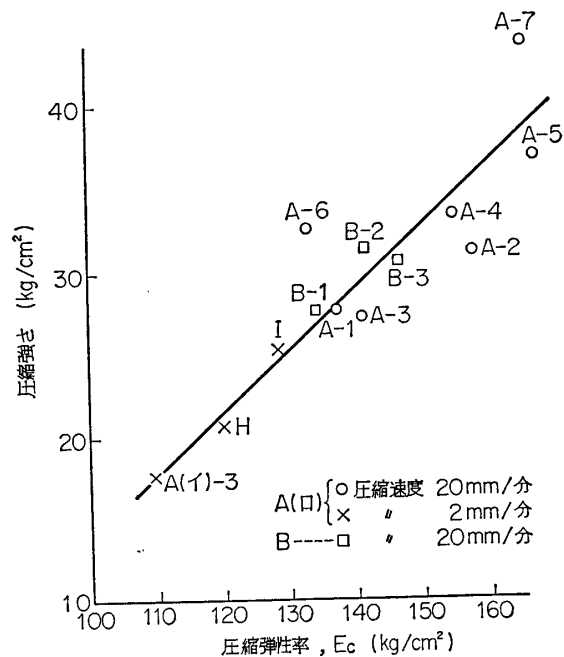
(4) 破断時応力 σ_i は, σ_B などのように著しい変化を示さないのは特徴的である.

10. 各種力学的物性値間の相関性

以上各種の物性実験を行なったが, 各材料の主組成分は大体同じであるが, 2 次的組成分



第 16 図 引張り強さ σ_B と破断伸び ϵ_r の相関性



第 17 図 圧縮弾性率 E_c と圧縮強さの相関性

は幾分異なり、試験条件も幾分異なっている。これらを含めて各種物性値間の相関性を求めておけば、今後物性値についての類推が可能となるであろう。

(1) 引張り強さ σ_B ~ 破断伸び ϵ_r

引張り速度 200mm/分 で行なわれた引張り試験結果において、 σ_B ~ ϵ_r の関係を第 16 図に示すが、 ϵ_r の増加と共に、 σ_B は低下していることがわかる。 σ_B は負荷初期の微小ひずみ域での最大荷重から定義されたものであるが、大ひずみ域の破断時の ϵ_r との間に明らかに相関々係がある。

(2) 圧縮弾性率 E_c ~ 圧縮強さ σ_c

圧縮強さは、圧縮応力 ~ 圧縮ひずみ線図 (第 2 図) が水平に近くなる降伏点から定義されたもので、 E_c ~ σ_c の関係を第 17 図に示す。材質変化による E_c の増加、あるいは圧縮速度の増加による E_c の増加と共に、圧縮強さは増大することがわかる。

(3) 破断伸び ϵ_r ~ 圧縮弾性率 E_c

ϵ_r は引張り特性、 E_c は圧縮特性であるにもかかわらず、両者の間には明らかに相関々係があり、 E_c の増加と共に ϵ_r は減少し、 E_c の増加は材質が脆性になることを示している。

11. む す び

以上ポリウレタン固体推進剤について各種の基礎的な物性試験を行なったが、その結果、(1) 物性値に及ぼす各種の影響を把握することによって、打上げに先立って行なうマスターサンプル試験の仕様・基準・試験法が確立され、相対的に信頼性のあるデータが出せるようになった。

(2) 実験室での物性試験とは異なる実際の打上げどきや地上燃焼時の複雑な環境・負荷条件のもとでの強度・剛性の推定が可能となり、設計の用に供されるようになった。

(3) 力学的物性が燃焼特性と密接な関係があると思われるが、信頼性のある力学的物性値によって、次報に述べるようにある程度燃焼特性の予測が可能になった。

最後に、多種類の物性試験を行なうに際して、試験片の準備や試験の実施にいろいろ便宜を提供していただいたダイセル中央研究所と河内工場の関係各位に厚く謝意を表します。

1966年5月20日 航空力学部

参 考 文 献

- [1] 山崎・岩間・青柳・祖父江・林・岸：東大航研集報，**3**，6 (1963/6)，381/389
- [2] E. McAbee & M. Chmura; Jour. Appl. Polymer Sci., **8** (1964) 3/24
- [3] N. N. Au; ARS. J. (1960/1/28~29)
- [4] D. D. Ordahl & M. L. Williams; Jet Propulsion, **27** (1957/6) 657
- [5] J. Vanbenkerckhove & G. Lampens; ARS. J. (1960/1/28~29)
- [6] R. F. Landel & T. L. Smith; ARS. J., **31**, 599 (1961)
- [7] W. T. Milloway & J. H. Wiegand; Jour. Appl. Poly. Sci., **7** (1963) 1325