

推薬の破壊過程の微視的研究*

河田幸三・井田峯人**・本堂 明

Micro-Process Analysis of the Failure of a Solid Propellant

By

Kozo KAWATA, Mineto IDA, and Akira HONDO

Abstract: Micro-processes of the failure of a polybutadiene-ammonium perchlorate propellant are observed microscopically, under uniaxial tension. It is clarified that the strain values at the initiation of vacuole are scattered but most part of them is concentrated into the region of $(0.6\sim 1.0) \varepsilon_L$, that is, nearly $(1\sim 2) \varepsilon_y$, and propellant failure processes are composed of (1) initiation of vacuole, (2) peeling away of binder from filler particle (dewetting), and (3) tear of formed binder films.

摘 要

ポリブタジエン-過塩素酸アンモニウム系推薬の単軸引張り下での破壊過程を顕微鏡的に観察し、空孔形成開始時のひずみ値はかなりばらつくけれども、その大部分は $(0.6\sim 1.0) \varepsilon_L$ 、すなわち $(1\sim 2) \varepsilon_y$ に集中すること、破壊は空孔形成、充填剤粒子のはく離 (dewetting)、結合剤薄層の破断の過程を通して生じることが明らかにされた。

1. ま え が き

推薬の破損、破壊基準の研究には、まずその微視的な破壊過程の追跡をする必要がある。この点については、これまでに Wiegand らの研究がある。これによれば、充填剤近傍の結合剤内応力集中個所から空孔形成 (vacuole formation) が始まり、所与の応力の増大につれて空孔が成長し、充填剤と結合剤の境界面に達し、充填剤粒子が結合剤からはく離するにいたる。この現象は dewetting としてよく知られている。更に応力の増大するにつれて dewetting のおこった領域は拡大し、最大応力点をこすと、はく離により形成された結合剤の細い帯状部分の破断が進行して全体の巨視的破断にいたる。しかし、この各過程が巨視的応力-ひずみ線図とどのように対応するかについては十分明かにされておらず、更に研究を要する点が残されていると考えられる。

ここでは、ポリブタジエン-過塩素酸アンモニウム系の推薬についてこの破壊過程を顕微

* 固体推薬の力学物性についての研究、第2報

** 受託研究員 (帝国火工品製造 K.K.)

鏡的に追跡し、上記の過程の確認を行なうと共に、更に一步進めて、上記の各過程が推薬の巨視的応力-ひずみ線図のそれぞれの個所に該当するかを追究することを試みることにした。通常のポリブタジエン系推薬の試料では顕微鏡視野で、過塩素酸アンモニウム粒子と結合剤間の判別が明りょうを欠く場合があるので、赤色顔料をも加えた特別の推薬試料を準備し、これにより明確な顕微鏡的観察を行なうことができた。この結果を以下報告する。

2. 実験の諸条件

推薬試料、実験装置、実験方法について述べる。

2.1 推薬試料

まえがきに述べたように、通常のポリブタジエン系推薬よりも NH_4ClO_4 粒子とポリブタジエンとを顕微鏡の視野でより明りょうに判別するため赤色顔料を加え、Al 粉末を入れないう特別の試料を準備した。配合を第 1 表に示す。

第 1 表 破壊過程の顕微鏡的観察に準備したポリブタジエン推薬試料

	成 分	重量比(%)	註
結合剤*	CTPB (Carboxy-terminated polybutadiene)	20	比重 1.0
充填剤	NH_4ClO_4	80	比重 1.95 平均粒径 100~300 μ

* 赤色顔料を微量加え顕微鏡下で判別しやすくした。一般の試料と比べ強度が劣るのは顔料の効果と考えられる。

物懇型試片による本推薬試料および結合剤の力学物性値を第 2 表に示す。

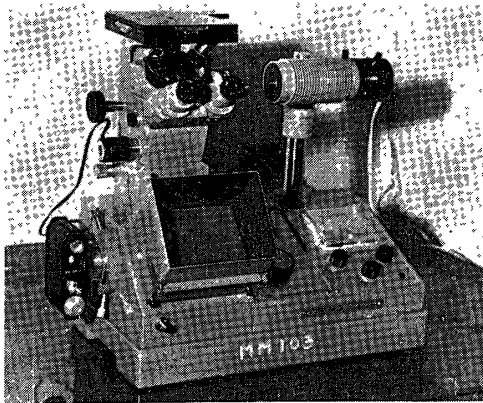
第 2 表 顕微鏡的観察用ポリブタジエン推薬試料および結合剤の力学物性

	顕微鏡的観察用ポリブタジエン推薬試料	ポリブタジエン系結合剤
E (kg/cm^2)**	8.6	1.2
σ_m (kg/cm^2)	3.7	2.6
σ_b (kg/cm^2)	3.4	2.6
ϵ_m (%)	110	390
ϵ_b (%)	140	390
ϵ_L (%)	42	390

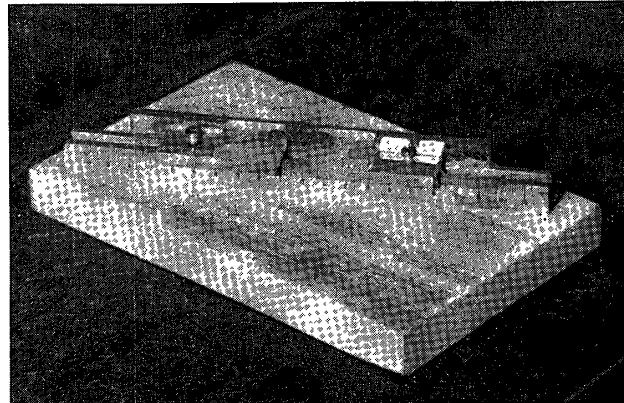
** 応力-ひずみ線図 (付図 1) の応力立上り部の toe を除いた点 A と最大応力の 1/2 の応力の点 B を結ぶ直線の傾斜より求める (推薬物性懇談会引張試験法案)。

2.2 実験装置

観測に使用した顕微鏡は、Olympus 万能型金属顕微鏡 model PME および PMD で、撮影倍率は 70 倍である (第 1 図)。印画紙上での倍率は 205 倍となった。試料は階段状にひずみを与えつつ第 1 図の上段試料セット面にセットされた。試料にひずみを与えるためには



第1図 使用した顕微鏡



第2図 顕微鏡試片用小型引張り装置

第2図の小型引張り装置を試作した。これはストローク 200 mm の範囲で微動固定できるチャックを具備したもので、所定の伸びに試料をセットできる。

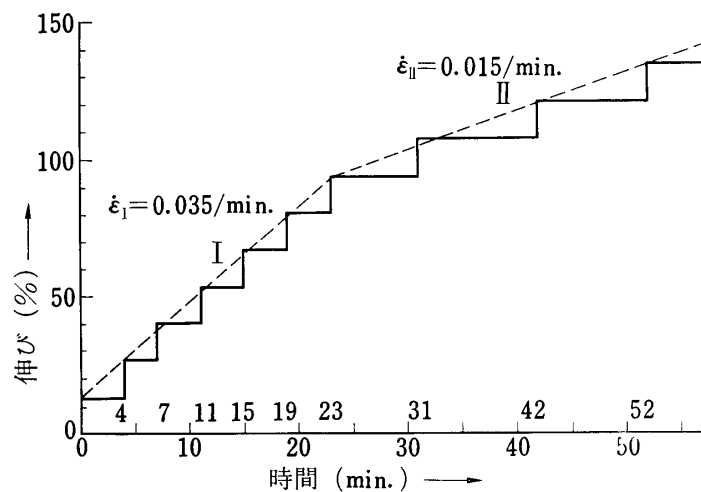
2.3 実験方法

第1表の配合をもつ試料の短冊型試片（厚さ 0.40~0.45 mm, 平行部幅 5~7 mm, チャック間長さ 15 mm, チャック部幅約 15 mm, 同長さ約 10 mm）を用意し、チャック部全面をチャックに接着した。接着完了後、段階的にチャック間距離を変化させて固定し、各段階で観察および写真撮影を行なった。ひずみの計算に当っては、短冊型試片なので、チャック端面間距離を標線間距離にとった。実験温度は 25°C である。階段状引張りでの伸び-時間関係を後に示すが、本実験を通じて平均のびずみ速度は 0.015~0.035/min の程度であった。

3. 実測結果

計 8 回の実測を行なったが、その中の代表的なものを選んで述べる。

3.1 試片 No. 5 の実測



第3図 試片 No. 5 の引張り速度 (階段状引張り)



4-1 試料伸び 0%
 粒子間伸び 0%
 時間 0 min



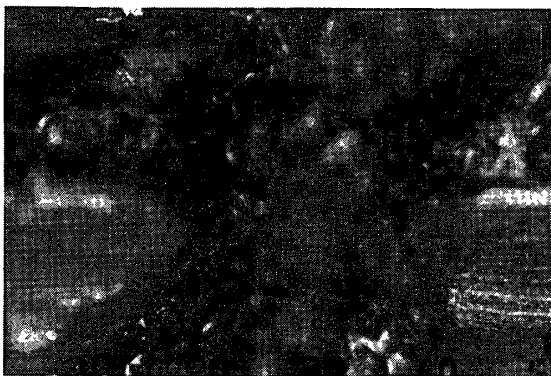
4-2 試料伸び 13%
 粒子間伸び 44%
 時間 0~4 min



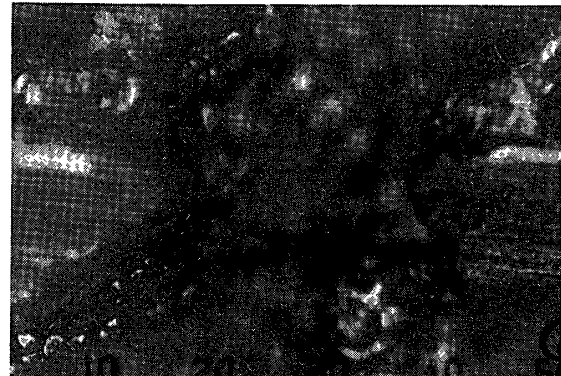
4-3 試料伸び 40%
 粒子間伸び 89%
 時間 7~11 min
 (空孔発生後らしい)



4-4 試料伸び 67%
 粒子間伸び 220%
 時間 15~19 min

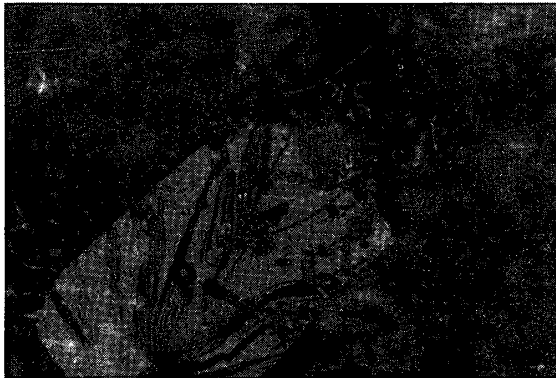


4-5 試料伸び 107%
 粒子間伸び 310%
 時間 31~42 min

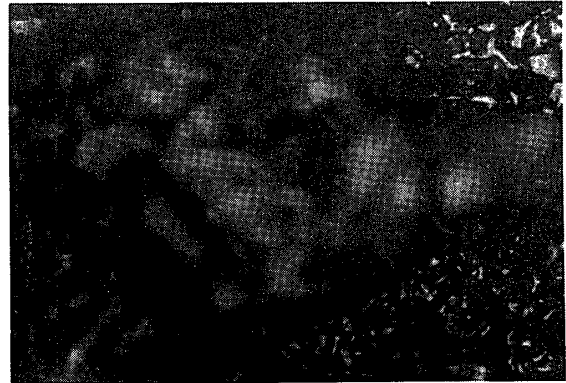


4-6 試料伸び 134%
 粒子間伸び 360%
 時間 52~57 min

第 4 図 試片 No. 5 の実測 (引張り方向は左右)



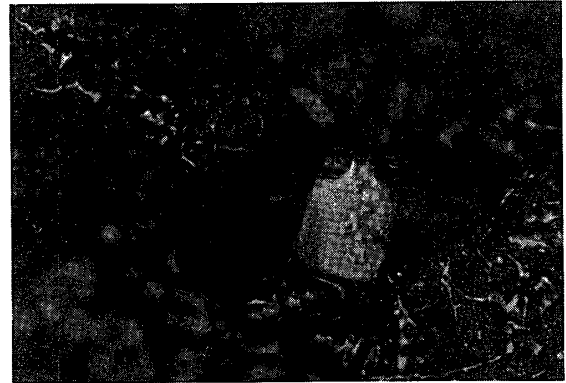
5-1 試料伸び 47%
空孔の発生



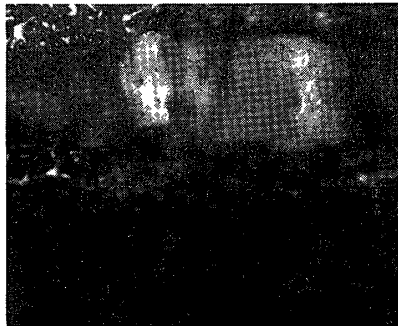
5-2 試料伸び 47%
空孔の発生 (粒子の右)



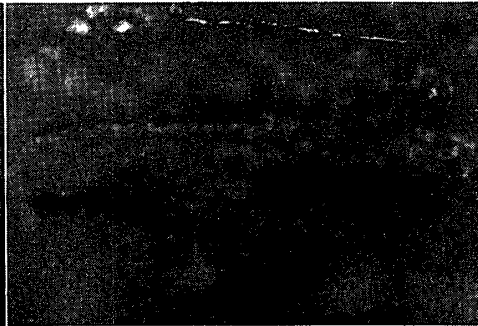
5-3 試料伸び 73%
空孔が粒子の左右に広がっている



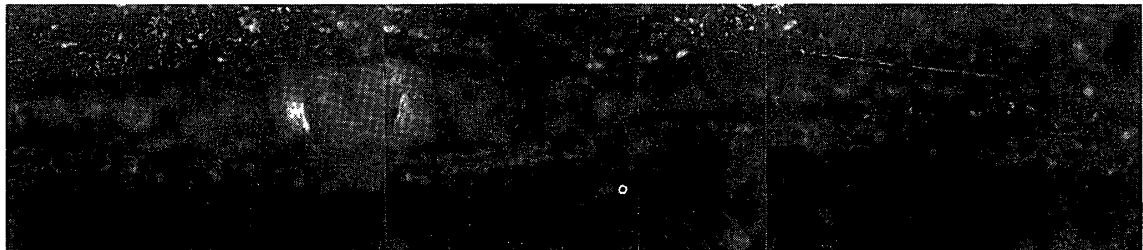
5-4 試料伸び 73%
橢円状空孔



5-5 試料伸び 73% の空孔が長く成長



試料の外側近くにある粒子左右



5-6 試料伸び 135% 5-5 の空孔の著しい成長

第 5 図 試片 No. 6 の実測 (引張り方向は左右)

単軸引張りのもとでの巨視的チャック間伸びと、隣接する 2 個の NH_4ClO_4 粒子間のポリブタジエンの伸びとの関係に主として着目した。チャック間伸び-時間の関係を第 3 図に示す。試料の伸びを 160% にしたとき、瞬間的に破断した。(時間は 57 min 時) 12 枚の連続写真中の 6 枚を第 4 図に示す。引張り力の方向は図のほぼ左右方向に当る。この場合、空孔形成は図上では明白でないが、図 4-2 ($\epsilon=13\%$) と図 4-3 ($\epsilon=40\%$) の間で起っているらしい。図の中央に見られる二つの NH_4ClO_4 粒子が各段階でどのように離れて行くかを追跡したのが、第 3 表である。相異なる A および B 方向について二粒子間ポリブタジエン層の見掛け上のひずみを求め、同表に示してある。チャック間平均伸びに対する二粒子間ポリブタジエン層のひずみ集中率を考えると、それぞれ A 方向で 2.4~3.3 倍、 B 方向で 4.9~7.5 倍程度の値になることが知られる。ポリブタジエン自体の ϵ_b から推測して、チャック

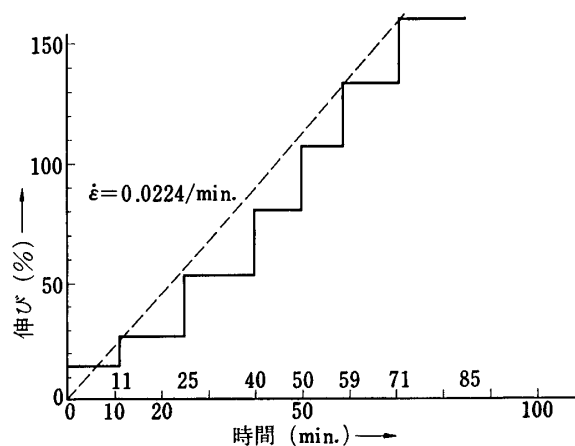
第 3 表 二粒子間のひずみ

フィルム No.	二粒子間 A 方向*			二粒子間 B 方向**			チャック間			ひずみ集中係数 β	
	間隔	伸び	見掛け ひずみ $\epsilon_A(\%)$	間隔	伸び	見掛け ひずみ $\epsilon_B(\%)$	間隔	伸び	ひずみ $\epsilon_C(\%)$	$\beta_A=\epsilon_A/\epsilon_C$	$\beta_B=\epsilon_B/\epsilon_C$
1	9.0	0	0	5.0	0	0	15	0	0	—	—
2	13.0	4.0	44.4	10.0	5.0	100	17	2	13.3	3.3	7.5
3	17.0	8.0	89.0	15.0	10.0	200	19	4	26.6	3.3	7.5
4	20.0	11.0	122	18.0	13.0	260	21	6	40	3.1	6.5
5	25.5	16.5	183	22.5	18.5	370	23	8	53.3	3.4	6.9
6	29.0	20.0	222	27.0	22.0	420	25	10	66.7	3.3	6.4
7	32.0	23.0	256	31.0	26.0	520	27	12	80.0	3.2	6.5
8	35.0	26.0	289	34.0	29.0	580	29	14	93.4	3.1	6.2
9	37.0	28.0	311	36.5	31.5	630	31	16	106	2.9	5.9
10	39.0	30.0	334	39.0	34.0	680	33	18	120	2.8	5.7
11	42.0	32.0	356	42.0	37.0	740	37	22	134	2.7	5.5
12	44.0	34.0	380	44.5	39.5	790	39	24	160	2.4	4.9

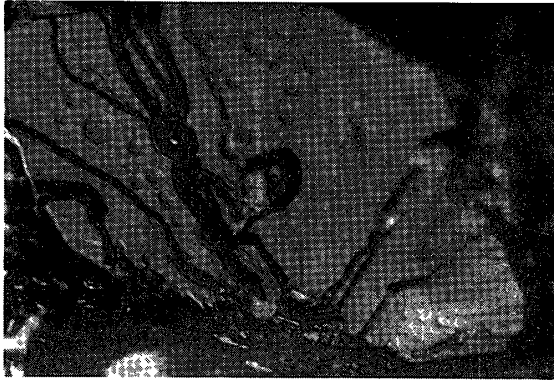
* 粒子端間最長距離方向

** 引張り荷重方向

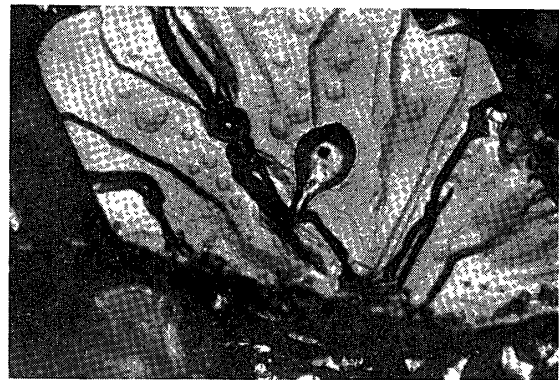
(ただし、二粒子は球形ではなく、かつ引張り荷重方向の一線上にならんでいるわけではない。)



第 6 図 試片 No 7 の実測 (引張り方向は左右)



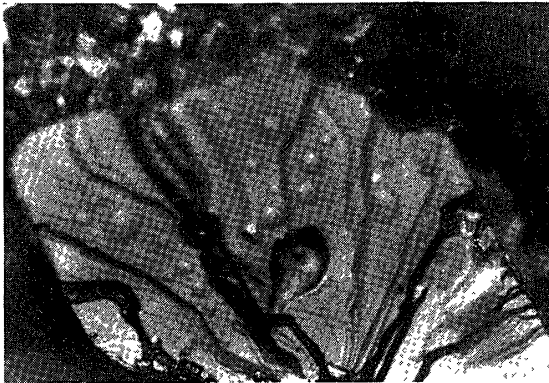
7A-1 試料伸び 0%



7A-2 試料伸び 27A



空孔発生



7A-3 試料伸び 53%



空孔左右に成長



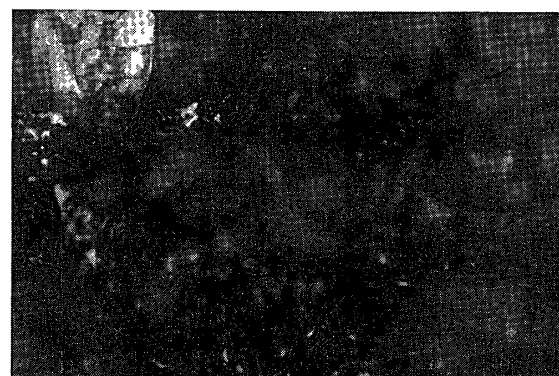
7A-4 試料伸び 107%



空孔更に広がる

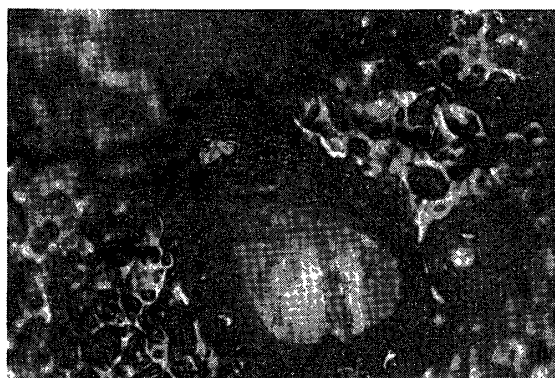


7A-5 試料伸び 133%
右側の空孔を示す



7A-6 試料伸び 133%
左側の空孔

第 7 図 (A) 試片 No. 7 の実測-I (引張り方向 左右)



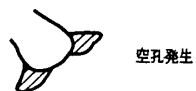
7B-1 試料伸び 0%



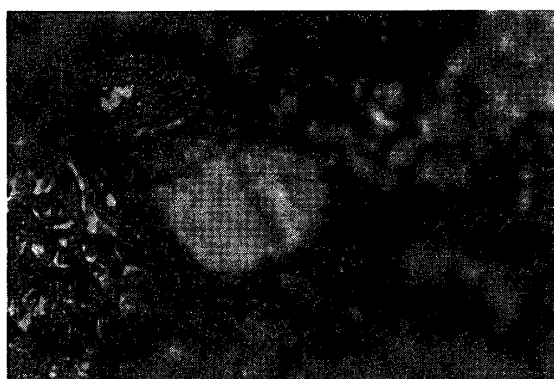
7B-2 試料伸び 27%
空孔認められず



7B-3 試料伸び 107%



空孔発生



7B-4 試料伸び 133%



空孔拡大



7B-5 試料伸び 160%
空孔拡大



7B-6 破断直前



空孔,他に接する

第 7 図 (B) 試片 No. 7 の実測-II 空孔発生のおそい例



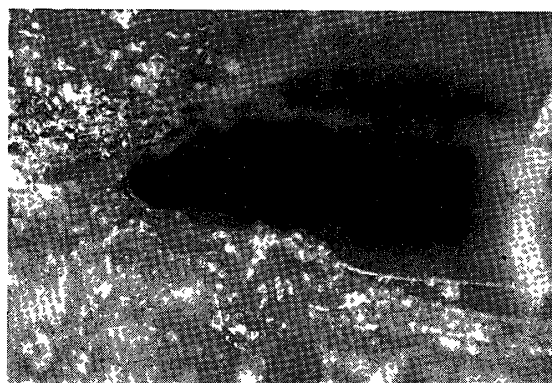
7C-1 試料伸び 13%
粒子右端に空孔発生，本例のように早い
場合もある



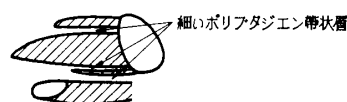
7C-2 試料伸び 27%
粒子右側空孔



7C-3 試料伸び 80%
平行した空孔の発生



7C-4 試料伸び 107%



第7図(C) 試片 No. 7 の実測-III

間伸び ϵ_c が 40%~53.3% 辺の段階でポリブタジエン層内に破断がおこっているものと考えられるので，これ以後のひずみ集中率には空孔の伸びも加算されているであろうと考えられる．いずれにしろ， NH_4ClO_4 の隣接粒子間には平均伸びに対し，上記程度のひずみ集中の存在することが明らかにされたといつてよかろう．

3.2 試片 No. 6 の実測

図 5-1 ($\epsilon=47\%$) では既に空孔の発生後である．図 5-2 も同様．図 5-3, 5-4 ($\epsilon=73\%$) では空孔が完全に楕円状に成長し，粒子は結合剤から完全にはく離しているのが見られる．図 5-5 ($\epsilon=73\%$) の他の粒子では空孔の成長は更に著しい．図 5-6 ($\epsilon=135\%$) では，空孔は極端に細長くなって結合剤の細い帯の破断寸前であることが観察される．

3.3 試片 No. 7 の実測

この場合は異なった形状，配向の NH_4ClO_4 粒子の周辺について実測した．空孔発生は

NH_4ClO_4 粒子形状などの条件によって遅速があるようであるから、この点に重点をおいて観察した。試片 No. 7 の引張り速度は第 6 図のとおり。

第 7 図 A は引張り方向に NH_4ClO_4 の縦長の軸がほぼ一致している場合である。第 7 図 B はこれに対し、 NH_4ClO_4 の縦長の軸が引張り方向にほぼ垂直に近い場合で、空孔の発生は比較的小さい。第 7 図 C はこれ以外の各種の場合を示す。図 7 C-1 はなんらかの原因で空孔発生の割合早いと見られる場合。図 7 C-3, 4 はかなりあとの過程で、空孔形成が進み、並列した細長い空孔が発達して、細いポリブタジエンの帯状層が形成されている場合を示している。

3.4 試片 No. 8 の実測

肉眼で顕微鏡的観察を行ない、伸び 30% 近傍で空孔発生を観察した。

3.5 試片 No. 5~No. 8 の実測のまとめ

以上の結果をまとめてみると、第 4 表のようになる。これらの事実から次のことがいえる。

第 4 表 単軸引張りでの空孔の発生と成長

ひずみ (%)	No. 5	No. 6	No. 7 A	No. 7 B	No. 7 C	No. 8
0	0 未		0 未	0 未		
10						
20	13 未				13 小空孔	
30			27 空孔あり	27 未	27 "	~30 空孔発生
40	40 発生後					
50		47 発生後				
60			53 空孔成長			
70	67 "					
80		73 楕円状空孔 73 きわめて長い空孔				
90					80 併列した空孔 PB の帯	
100						
110	107 "		107 "	107 空孔あり	107 "	
120						
130						
140	134 "	135 きわめて長い空孔 ポリブタジエンの 帯状部	133 長い空孔	133 長い空孔		
150						
160				160 "		

(1) 破壊の過程は、(i) 空孔の発生、(ii) 空孔の成長、(iii) NH_4ClO_4 粒子

のはく離 (dewetting), (iv) 結合剤の帯状の細い部分の発生, 破断, (v) 全体の破断の順を追って現れることが見られる。

- (2) 空孔の発生するときの平均ひずみ量は NH_4ClO_4 粒子の配向などによって, かなりのバラツキがあり, 実測の範囲では, 13%~107% に及んでいるが, その中の大部分は, 25~40% 付近と考えられる. $\varepsilon_L=42\%$ であるから, 空孔発生時の平均ひずみは, $(0.6\sim 1.0)\varepsilon_L$ といってよい. ほぼ $(1\sim 2)\varepsilon_y$ に当たるともいえよう. これは Blatz の仮定の実験的検証といえよう.
- (3) 引張り軸方向に並ぶ隣接2粒子の間では, この測定例では, 平均ひずみの3~7倍程度に及ぶひずみ集中が見られた.
- (4) 長く成長した空孔は, 他の成長した空孔と並列に多数発生する.
- (5) 全体の巨視的破断は, 細い併列した帯状となった結合剤部の破断で定まる.
- (6) σ_m は dewetting 後の細い併列帯状結合剤部のうけもち得る最大荷重で定まると考えられる.

4. 結 言

CTPB- NH_4ClO_4 系固体推薬に赤色顔料を加えて作製した試料により, 単軸引張り時の空孔形成開始より破断に至る破壊過程を顕微鏡的に観察した. この結果, 次の事実が明らかとなった.

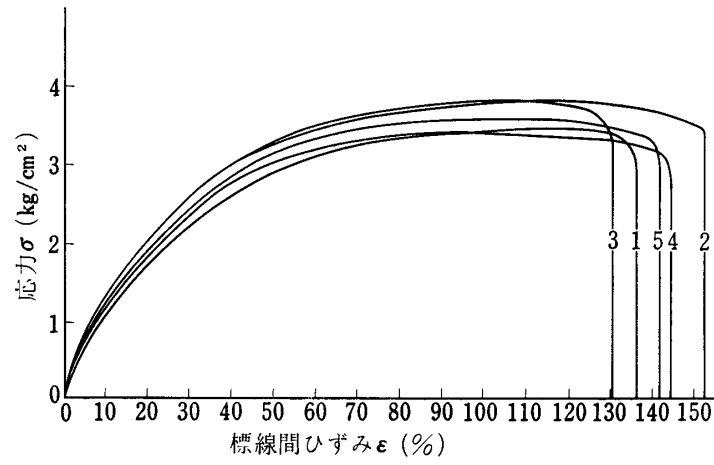
- (1) 本推薬の破壊は, 空孔の結合剤内応力集中個所での発生, 成長, NH_4ClO_4 粒子のはく離, 結合剤の帯状部分の発生, 破断の過程をとる.
- (2) 空孔発生時のひずみはかなりバラツクが, 25~40% 付近に集中する. これは $(0.6\sim 1.0)\varepsilon_L$ に当り, ほぼ $(1\sim 2)\varepsilon_y$ に当たるといえることができる.
- (3) 引張り軸方向に並ぶ隣接2粒子間ではかなりのひずみ集中が見られる.
- (4) 長く成長した空孔は並列して多数発生し, 細い併列した帯状の結合剤部を生じる. 最大応力 σ_m はこの部のうけもち得る最大荷重で定まると考えられる. 全体の巨視的破断はこの併列した帯状結合剤部の破断で定まる.

有益な討論をいただいた小林 昭助教授, 本研究に当り, 熱心に助力された橋本彰三, 大谷信男, 佐藤 明, 栗山慎鋒, 中村幸紀, 佐藤秀夫, 古谷 実の諸氏に深く感謝する. また試料の作製に協力された帝国火工品製造 K. K. の各位に厚く感謝する.

1969年10月15日 材料部

参 考 文 献

- [1] A. E. Oberth, R. S. Bruenner: Trans. Soc. Rheol., **9**, Part 2 (1965), 168.
- [2] J. H. Wiegand: Report 0411-10 F, Aerojet-General Corp., May 1962.
- [3] T. L. Smith: Trans. Soc. Rheol., **3** (1959), 113.
- [4] J. W. Bills Jr., J. H. Wiegand: AIAA J., **1** (1963), 2116.
- [5] W. T. Milloway, J. H. Wiegand: J. Appl. Polymer Sci., **7** (1963), 1325.



付図-1 顕微鏡写真用 BP 推奨特殊試料の物懇方式引張り試験結果
($\alpha=1.5\sim 1.1$)