HTPB/AP/Butacene 추진제 특성 연구

김창기 · 유지창 · 황갑성 · 임유진

Properties of HTPB/AP/Butacene propellants

Chang-Kee Kim · Ji-Chang Yoo · Gab-Sung Hwang · Yoo-Jin Yim

ABSTRACT

The present work has been studied to investigate the effect of formulation on friability of HTPB/AP propellants including Butacene and Cr_2O_3. The mechanical properties and burning rate of the propellants were measured using Inston tensile tester and strand burner, respectively. Friability was calculated by shot-gun and closed bomb test. The result showed that friability was higher, as the content of Butacene or AP 6 ㎛ in the propellant formulations was increased.

초 록

본 연구에서는 연소촉매인 Butacene과 Cr_2O_3를 함유하는 HTPB/AP 추진제 조성이 추진제의 friability에 미치는 영향을 조사하였다. Inston tensile tester와 strand burner를 이용하여 HTPB/AP 추진제의 기계적 특성과 연소속도를 측정하였다. 추진제의 탄속에 따른 shot-gun과 closed bomb 시험 결과로부터 추진제의 friability를 계산하였다. 결론적으로, 추진제의 조성 중 Butacene의 함량이 많은 추진제 또는 AP 6 ㎛의 함량이 많은 추진제가 friability가 큼을 알 수 있었다.

Key Words: HTPB(수산기말단 부타다이엔) , AP(암모늄퍼크로레이트), Butacene(부타센), Burning Rate(연소속도), Friability(파쇄성)

1. 서 론

다양한 전술적 요구에 의해 유도무기용 추진기관의 추력과 연소시간은 다변화가 요구되며, 직접적인 성능 설계 조건은 사용하고자 하는 추진제의 연소속도 및 압력지수이다. HTPB/Ammonium perchlorate(AP) 추진제의 연소특성을 조절하는 방법으로는 AP의 평균입자 크기를 조절하는 방법, 연소촉매를 사용하는 방법이 있다[1]. 빠른 연소속도가 요구될 경우 작은 크기의 AP를 많이 사용하면 가능하나 추진제의 점도가 높아 공정성이 나빠지는 단점이 있다. 연소촉매의 사용은 점도 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 AP 입자 크기로는 도달할 수 없는 연소속도를 제공해 줄 수 있다. 물론 연소촉매를 적용할 경우 pot-life 및 노화에 대한 기본적인 고려는 필수적이다.

국방과학연구소 기술연구본부 4부
김창기, E-mail: kimck67@hanafos.com

본 연구는 HTPB/AP 추진제의 연소속도를 조절할 수 있는 Butacene, Cr_2O_3 및 AP 6 ㎛의 함량을 조절하여 제조한 추진제의 특성을 고찰하여 이들 조성이 추진제의 friability에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 추진제 제조

사용한 원료의 기능과 공급처를 Table 1에 정리하였다. 추진제의 조성은 전체 고체함량을 87 %, 사용한 AP의 평균 입자 크기는 200 ㎛과 6 ㎛ 두 종류를 사용하였고 BuCN을 사용한 추진제는 6:4, Cr_2O_3를 사용하였을 경우는 5:5의 비율을 적용하였다. Table 2에 간략한 추진제 조성을 정리하였다. 연소 안정제로 적당량의 ZrC를 사용하였으며 당량비 0.90인 HTPB/IPDI, DOA, AO2246, TEPANOL, 및 TPB를 사용하여 바인더를 구성하였다. BuCN과 Cr_2O_3는 요구되는 함량을 HTPB와 치환하였다. 이들 원료는 정해진 순서에 의해 50 ~ 60 ℃로 온도 조절되는 4 liter 용량의 수직형 혼합기(Baker Perkins vertical mixer, 모델 : 4PU)에서 혼합하여 추진제를 제조하고 진공 상태로 주조한 추진제 시료를 50 ℃ 오븐에서 경도가 일정해 질 때까지 경화하였다.

Table 1. List of Raw Materials of Propellants

Ingredient	Function	Vendor
Hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB)	Prepolymer	ATOCHEM
Butacene (BuCN)	Prepolymer & Burning Cat.	SNPE
Cr_2O_3	Burning Cat.	
Isophorone diisocyanate (IPDI)	Curative	Thorson Chem.
Dioctyl adipate (DOA)	Plasticizer	Hanyang Chem.
2,2'-Methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol) (AO2246)	Antioxidant	Cyanamid
TEPANOL	Bonding Agent	3M
ZrC	Burning Stabilizer	H.C.Starck
Ammonium perchlorate (AP)	Oxidizer	Kerr-McGee
Triphenyl bismuth (TPB)	Cure Catalyst	SHARPE

Table 2. Formulation of HTPB/AP propellants

Sample number	Burning Catalyst	HTPB+ IPDI	AP* 200/6㎛	DOA+AO2246+ZrC +TEPANOL+TPB
A	BuCN 0.0 %	9.635	6/4	3.356
B	" 3.0 %	6.635	"	"
C	" 4.5 %	5.135	"	"
D	" 5.5 %	4.135	"	"
E	" 6.5 %	3.135	"	"
F	Cr_2O_3 0.5 %	9.135	5/5	3.365

*weight ratio

2.2 추진제 특성 측정

추진제의 기계적 특성은 20 ℃에서 JANNAF 시편으로 INSTRON 회사의 모델 1122 인장 시험기를 사용하여 50 mm/min의 인장 속도로 측정하였고, 경도는 Shore-A 경도계로 측정하였으며 밀도는 부력법을 이용하여 측정하였다. 추진제의 연소 속도는 20 ℃ 시료를 직경 6 mm, 길이 140 mm으로 만들어 원통형 벽면을 Lucite로 처리 후 strand burner에서 연소된 길이를 연소시간으로 나누어 계산하였으며 연소실은 고압질소로 4 ~ 14 MPa의 압력으로 조절하였다.

추진제의 friability 시험은 직경이 18 mm, 무게 9 g 인 원통형 추진제 시편을 두께 20 mm의 강철판에 130 ~ 170 m/sec 속도로 충돌시킨 후 변형된 추진제를 포집하고, 각각의 추진제를 흑색화약으로 구성된 점화 백을 사용하여 체적이 108 cc이고 시간당 압력변화를 측정할 수 있는 closed bomb(CBT)에서 연소시킨 후 계측된 압력변화 결과로부터 시간에 따른 압력구배를 계산하고 최대값, $(dP/dt)_{max}$을 구하였다[2, 3]. 참고로 UN Test Series 7의 EIDS(Extremely Insensitive Detonating Substance) 기준치는 탄속 150 m/s에서 friability, $(dP/dt)_{max}$은 15 MPa/ms 이하이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

Table 3에 시험에 사용한 추진제의 기계적 특성 및 밀도를 정리하였다. 시편 번호 A부터 E까지는 BuCN을 적용한 추진제로서 BuCN의 함량에 따른 기계적 특성을 살펴보고자 하였다. 인장강도와 변형율은 BuCN의 함량이 증가할수록 감소하는 경향이었으며 전체적으로 추진제의 toughness가 감소하였다. 이는 HTPB 대신에 요구되는 BuCN의 함량이 증가하였기 때문이다. BuCN은 HTPB의 1,2-vinyl기에 ferrocenyl hydrosilane 유도체를 graft 시킨 폴리머로서 합성 단계에서 주쇄 폴리머인 HTPB의 반응기인 OH기가 약간 소실되어 우레탄 반응시 가교밀도가 감소하였을 가능성과 Fig. 1에 나타나 있는바와 같이 side chain 의 internal plasticizer effect에 의해 inter molecular flexibility가 증가한 결과로 판단된다. 밀도는 BuCN의 밀도(1.1 g/㎤)가 HTPB (0.9 g/㎤) 보다 높기 때문에 BuCN의 함량과 함께 추진제의 밀도도 증가함을 알 수 있다.

Table 3. Mechanical Properties of HTPB/AP propellants at 20℃

Sample number	Max. Stress (bar)	Strain (%)	Young's modulus (bar)	Density (g/㎤)
A	8.8	40	35	1.720
B	8.6	38	38	1.727
C	8.5	37	37	-
D	8.5	34	36	1.738
E	7.6	34	33	1.742
F	8.7	32	48	1.730

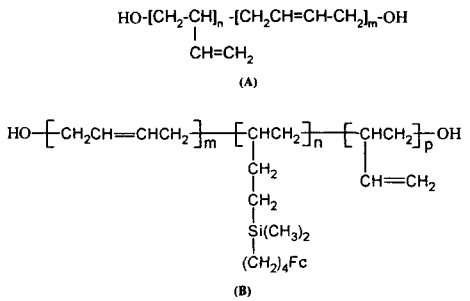

Fig. 1. Molecular structure of HTPB(A) and Butacene (B, Fc: ferrocene).

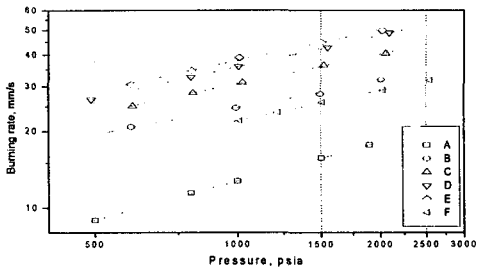

Fig. 2. Strand burning rate vs. pressure.

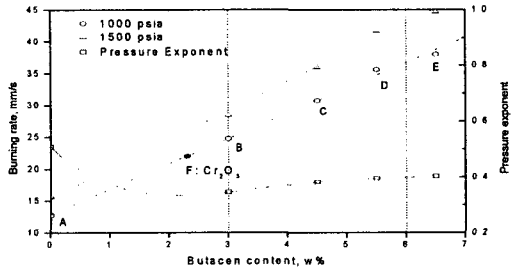

Fig. 3. Burning rate and pressure exponent as a function of Butacene contents.

3.2 연소 특성

Figure 2에 시편 번호 A에서 F까지의 압력에 따른 연소속도를 도시하였다. 압력과 연소속도는 power-law를 잘 따르고 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 측정한 연소속도와 압력 지수를 BuCN 함량에 따라 정리한 그림이다. BuCN의 함량이 증가할수록 연소속도는 선형적으로 증가함을 알 수 있는데 1000 psia 연소속도를 기준으로 BuCN이 0 %에서 6.5 %로 증가할 때 약 300 % 증가함을 알 수 있다. BuCN은 HTPB/AP 추진제 system에서 적용할 수 있는 연소 촉매 중 Fe_2O_3, Cr_2O_3, 또는 나노 크기의 Fe_2O_3와 비교해 볼 때[4] 아주 우수한 연소촉매임을 알 수 있다. 압력지수는 BuCN을 적용한 것(B, C, D, F)과 하지 않은 것(A)을 비교해 볼 때 압력지수는 감소하였고 BuCN의 함량이 증가하면서 압력지수도 약간 증가하였다. 또한 AP 200과 6 ㎛ 5/5, Cr_2O_3 0.5 % 적용한 추진제의 경우(F)는 연소속도가 21.95 mm/s로서 BuCN 적용 추진제의 경

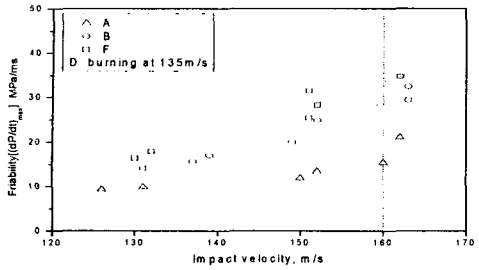

Fig. 4. Friability of HTPB/AP propellants as a function of impact velocity.

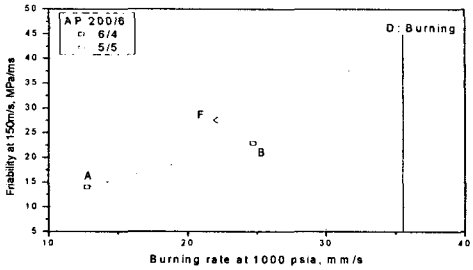

Fig. 5. Friability of HTPB/AP propellants as a function of burning rate.

우 2.3 %적용 추진제와 같은 연소속도를 가질 수 있음을 예상해 볼 수 있다.

3.2 Friability

Friability는 시험 특성상 추진제의 기계적 특성과 연소속도에 밀접한 관계가 있다. 빠른 속도로 날아가서 강철판에서 부스러진 추진제 시편을 CBT한 결과를 분석하기 때문에 충돌 시에는 기계적 특성이, CBT에서는 연소속도가 중요한 변수로 작용한다. 본 장에서는 추진제의 조성이 friability에 어떤 영향을 미치는지를 고찰해 보았다.

Figure 4에 시편 A, B, D, F의 friability측정 결과를 추진제의 충돌속도에 따른 함수로 도시하였다. 연소촉매를 적용하지 않은 A 추진제 보다 연소촉매 적용한 B 추진제 혹은 F 추진제가 충돌속도에 따른 friability 증가율 및 값도 큼을 알 수 있다. 한편 D 추진제의 경우 충돌속도 135 m/s에서 강철판과 충돌시 연소가 일어났으며 이는 화약의 경우와 비교해 볼 때 매우 특이한 경우이다. 이 원인으로는 ferrocene 화합물을 AP와 같이 사용시 마찰에 대한 민감성이 증가하는 것과 무관치 않다고 생각된다. Fig. 5에는 연소속도에 따른 friability를 도시하였다. 연소속도가 증가할수록(A, B) friability가 증가함을 알 수 있다. F 추진제의 경우 연소속도가 B 추진제보다 낮고 기계적 특성 또한 크게 차이가 나지 않은데도 불구하고 friability가 높게 측정되었는데 이는 연소촉매 뿐만 아니라 AP 6 ㎛의 함량이 friability에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

HTPB/AP 추진제의 연소특성을 조절하기 위해 사용한 BuCN과 Cr_2O_3, 및 AP 6㎛이 추진제의 특성에 미치는 효과를 조사하였다. BuCN의 함량이 증가할수록 추진제의 기계적 특성은 약간 저하되었고 연소속도는 함량에 비례하여 증가하였다. BuCN 함량이 증가할수록 friability는 증가하였고 이는 연소속도가 증가하는 데 그이유가 있다. 또한 같은 연소속도를 가지는 추진제라 할지라도 추진제의 AP 6 ㎛의 함량이 많은 경우 friability가 큼을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Oberth, A. E., "Principle of Solid Propellant Development", CPIA Publication 469, 1987
2. 박정수, 김성호, 이정관, "Friability 시험기법 개발(I)", GWSD-419-981558, ADD Report, 1998
3. 유지창, 김창기, 이경주, "Shotgun & RQ Bomb 시험에 의한 추진제 폭연 특성", 한국추진공학회지, 제6권, 제3호, 2002, pp.9-17
4. 김창기, "철을 함유하는 연소 촉매를 적용한 HTPB/AP 추진제의 특성 연구", MSDC-421-970069, ADD Report, 1997