

HTPE 둔감 추진제의 열특성

유지창* · 김준형* · 김창기* · 서태석*

Thermal Characterization for HTPE IM Propellants

Jichang Yoo* · Junhyung Kim* · Changkee Kim* · TaeSeok Seo*

ABSTRACT

This study was investigated to know the thermal decomposition for the propellant ingredients and 2 kinds of HTPE propellants. The thermal analysis of the propellant ingredients used in this study showed that the thermal stability of these materials decreases in the following order : AP > HTPE > AN > BuNENA. In addition, propellant HTPE 002 containing AN showed that an endothermic process at around 125°C corresponding to the solid-solid phase change(II → I) of AN was followed by the exothermic process due to decomposition of BuNENA/AN until 200°C. The critical temperature, T_c , of thermal explosion for the propellants HTPE 001 and HTPE 002, were obtained from the non-isothermal curves at various heating rates, by using Semenov's thermal explosion theory. Kissinger's method was employed to obtain the activation energy of the thermal decomposition, and it was used to calculate the T_c .

초 록

본 연구에서는 HTPE 추진제 원료 및 HTPE 둔감 추진제 조성 2종에 대하여 DSC와 TGA를 사용하여 열분해 특성을 고찰하였다. AN이 포함된 HTPE 002는 약 125°C에서 AN의 상전이 과정(II → I)을 거친 후, 약 200°C 범위까지 BuNENA와 AN이 함께 발열특성을 가지고 분해됨을 알 수 있었다. 추진제 HTPE 001과 HTPE 002의 열폭발에 대한 임계온도, T_c ,를 Semenov의 열폭발 이론과 몇 가지 가열속도에서 측정된 비등온 곡선으로부터 계산되었고, 임계온도 계산에 사용된 열분해에 대한 활성화 에너지는 Kissinger방법으로 측정하였다.

Key Words: Hydroxy terminated Polyether(HTPE), Ammonium Nitrate(질산암모늄), n-Butyl-Nitrato Ethyl Nitramine(BuNENA)

1. 서 론

1990년 이후로 전술형 로켓 모터의 둔감화가 요구됨에 따라 연소관의 둔감화와 더불어 가장 일반적으로 사용되는 HTPB 추진제의 둔감화가 요구되고 있다. 유연 및 무연계의 HTPB 추진제

* 국방과학연구소 1-6-4
연락처, E-mail: y00jic@hanmail.net

는 많은 둔감 시험을 통하여 둔감 요구조건에 부합하지 않는 격렬한 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 HTPB/AP 추진제는 정상적인 저장 상태나 정상 온도에서는 폭굉 반응을 나타낼 수는 없으나 완속 가열(slow cook-off)시험에서는 폭굉 반응으로의 전이가 일어날 수도 있다는 것이 많은 둔감시험을 통하여 증명되고 있다[1.4]. HTPE 바인더를 사용하는 추진제가 기존에 가장 널리 사용되는 HTPB 추진제의 대안으로 알려지면서 선진국에서는 HTPE 추진제 조성연구를 진행하고 있으며 미국에서는 Evolved Sea Sparrow Missile(ESSM) 추진기관에 HTPE 둔감 추진제를 개발하여 적용하고 있다.

본 연구에서는 바인더로 HTPE/BuNENA를 적용하고 산화제로는 AP와 AN를 사용한 HTPE 둔감 추진제 2종을 대상으로 DSC와 TGA를 사용하여 추진제 원료 및 추진제의 열분해 특성을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

에너지 물질들의 반응속도는 일반적으로 Eq. 1과 같이 표현될 수 있으며, Semenov의 열폭발 이론으로부터, 임계온도(T_c)는 다음의 Eq. 2로 계산될 수 있다[3].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

$$T_c = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{os}}}{2R} \quad (2)$$

여기서 α 는 분해분율, t 는 시간, A 는 pre-exponential 계수, E 는 활성화 에너지, T 는 온도, R 은 기체상수, 그리고 T_{os} 는 가열속도, ϕ ,가 0에서의 점화온도이다. 임계온도 계산에 필요한 활성화 에너지는 최대 피크 온도 T_m 을 적용하는 Kissinger 방법[4]을 사용하여 Eq. 3으로 계산하였다.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (3)$$

3. 실험

추진제 제조에 사용된 주요 원료들과 제조된 추진제의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 TA Instruments사의 DSC(모델: DSC 2910)와 TGA(모델: SDT 2960)를 사용하여 60 ml/min의 질소 분위기와 몇 가지 가열 조건하에서 열분해 특성을 분석하였다. 분석에 사용된 시료의 무게는 AP, AN, 추진제는 약 3 mg이었으며, BuNENA와 HTPE는 약 10 mg이었다. HTPE 추진제는 요구되는 원료와 혼합조건에 따라 1갈론 수직 혼합기(Baker Perkins)에서 혼합하여 진공 주조한 추진제 시료를 사용하였다.

Table 1. Formulation of HTPE Propellants

Propellant	Ingredient, Wt. %					Isp (lbf/lbm)
	HTPE/ Curatives	BuNENA	AP	AN	Additives	
HTPE 001	7.8	10.8	79.5	0.0	1.9	250.5
HTPE 002	7.8	10.8	69.7	10.0	1.7	248.5

4. 결과 및 고찰

완속 가열 시험에 사용한 두 종류의 HTPE 추진제 조성은 Table 1에 나타내었다. 연소특성 및 기계적 성질을 Table 2에 나타내었다. AN 첨가 시 연소속도 및 밀도가 감소하였으며 기계적 특성은 우수하여 일반적인 로켓 모타에 적용하는데 문제없다고 판단된다.

HTPE 001와 HTPE 002의 압력 지수는 각각 0.38과 0.53, 연소속도는 각각 12.3 mm/s와 9.8 mm/s로 AN이 10% 들어간 HTPE 002의 경우가 HTPE 001에 비해 압력 지수는 높고 연소속도는 20% 정도 낮게 나타났다. 기계적 특성은 두 추진제 모두 양호한 값을 나타냈다.

Table 2. Burning characteristics of Propellants

Propellant	Combustion Characteristics			Mechanical properties		
	a, in/s	n	r ₁₀₀₀ , mm/s	σ _m , bar	ε _b , %	density, g/cc
HTPE 001	0.03512	0.3795	12.3	10.6	48	1.739
HTPE 002	0.00951	0.5363	9.8	8.6	56	1.711

Figure 2와 3은 각각 추진제 제조에 사용된 주요 원료들에 대해 10 °C/min의 가열속도 조건하에서 측정된 DSC와 TGA 분석결과이다. AN은 약 52 °C, 90 °C, 125 °C에서 흡열특성을 갖는 고체상간의 상전이 현상이 IV→III→II→I 상을 거치며 발생하며 약 170°C에서 용융된 후 분해되는 특성을 보이고 있다. AP 또한 약 245 °C에서 orthorhombic 구조에서 cubic 구조로 고체상간의 상전이 현상을 보인 다음 280 °C부근에서 분해되는 특성을 나타내고 있다. 상온에서 액상인 BuNENA와 HTPE는 각각 약 100 °C와 180 °C에서 TGA상의 onset특성을 가지고 있으며 발열 특성으로 분해됨을 나타내고 있다. 이와 같이 본 연구에서 시험된 추진제의 주요 원료들은 BuNENA와 AN, 그리고 HPTE, AP의 순으로 분해됨을 보이고 있다.

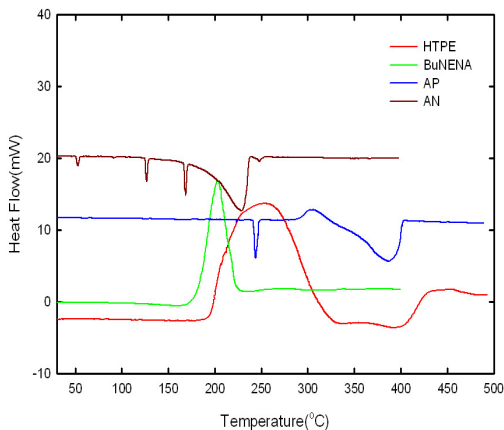


Fig. 2. DSC test results for Propellant Ingredients.

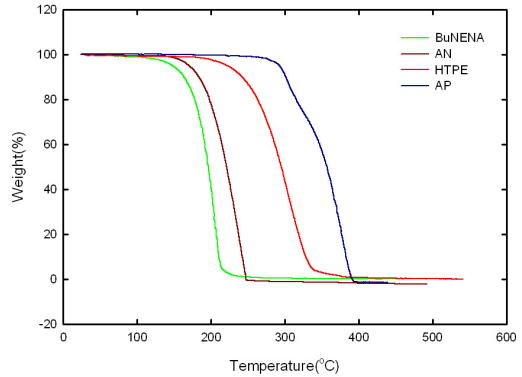


Fig. 3. TGA test results for HTPE propellant Ingredients.

추진제 HTPE 001과 HTPE 002의 열분해 특성에 대한 분석으로부터 측정된 최대 피크 온도 T_m 과 $\ln(\phi/T_m^2)$ 의 관계를 각각 Fig. 4에 나타내었다. 기울기로부터 계산된 추진제 HTPE 001과 HTPE 002 각각에 대한 활성화 에너지, E,는 각각 88.6 kJ/mol과 111.7 kJ/mol 이었고, 이 값을 적용하여 계산된 T_c 는 각각 233 °C와 138 °C 이었다.

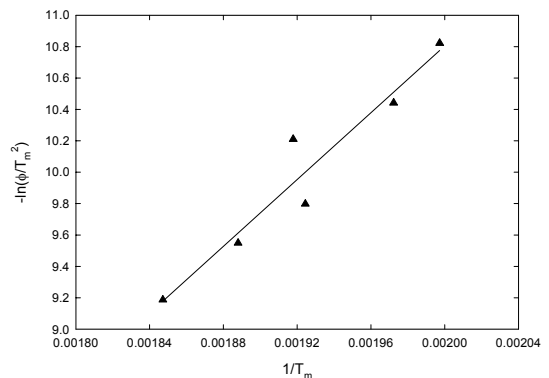


Fig. 4. The Kissinger plot for the thermal decomposition of Propellant HTPE 002.

5. 결 론

HTPE 둔감추진제의 원료 및 추진제 2종에 대

하여 DSC와 TGA를 사용하여 열분해 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온에서 액상인 BuNENA와 HTPE는 각각 약 100℃와 180℃에서 TGA상의 onset특성을 가지고 있으며 발열 특성으로 분해됨을 나타내었고 BuNENA와 AN, 그리고 HPTE, AP의 순으로 분해됨을 알 수 있었다.
2. 추진제의 열분해 특성으로부터 계산된 열폭발 임계온도는 HTPE 001과 HTPE 002 각각에 대하여 233℃와 138℃이었다.

참 고 문 헌

1. G. E. Jensen and D. W. Netzer, "Taxtical Missile Propulsion", Vol 170, Progress in Astronautics and Aeronautics.
2. "Hazard Studies for Solid Propellant Rocket Motors", Advisory Group for Aerospace Research & Development, AGARD-AG-316, NATO, September.
3. Wang T., et al., "DSC Research on Critical Temperature in Thermal Explosion Synthesis Reaction $Ti+3Al \rightarrow TiAl_3$ ", J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 67, 2002.
4. Kissinger H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 11, Nov., 1957, pp.1702-1706