

## HTPB/AP/Butacene 추진제 특성 연구

김창기\* · 유지창\*\* · 황갑성\* · 임유진\*\*\*

## Properties of HTPB/AP/Butacene Propellants

Changkee Kim\* · Jichang Yoo\*\* · Gabsung Hwang\* · Yoojin Yim\*\*\*

### ABSTRACT

In the present work, the effect of formulation on friability of HTPB/AP propellants including Butacene and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  has been studied. The mechanical properties and burning rate of the propellants were measured using Inston tensile tester and strand burner, respectively. Friability was calculated from shot-gun and closed bomb test data. The result showed that friability was higher, as the content of Butacene or AP 6  $\mu\text{m}$  in the propellant formulations was increased.

### 초 록

본 연구에서는 연소촉매인 Butacene과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 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  $\mu\text{m}$ 의 함량이 많은 추진제가 friability가 큼을 알 수 있었다.

**Key Words:** Hydroxy Terminated Polybutadiene(HTPB), Ammonium Perchlorate(AP), Butacene(부타센), Mechanical Property(기계적 특성), Burning rate(연소속도), Friability(파쇄성)

### 1. 서 론

다양한 기술적 요구에 의해 유도무기용 추진기관의 추력과 연소시간의 다변화가 요구되고 있다. 추진기관 성능 설계에 직접적으로 영향을 미치는 설계 인자는 추진제의 연소속도 및 압력

† 2005년 4월 19일 접수 ~ 2005년 5월 9일 심사완료

\* 정회원, 국방과학연구소 기-4-5

\*\* 정회원, 국방과학연구소 기-4-6

\*\*\* 종신회원, 국방과학연구소 기-4-5

연락처, E-mail: kimck67@hanafos.com

지수이며 HTPB/AP 추진제의 연소특성을 조절하는 방법으로는 크게 AP의 평균입자 크기를 조절하는 방법 그리고 연소촉매를 사용하는 방법 등이 있다[1, 2]. 빠른 연소속도가 요구될 경우 작은 크기의 AP를 많이 사용하면 가능하나 이 경우 추진제의 점도가 높아지는 단점이 있다. 연소촉매의 사용은 이런 점도 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 AP 입자 크기로는 도달할 수 없는 연소속도를 제공해 줄 수 있다. 물론 연소촉매를 적용할 경우 공정 가능 시간 및 노화에 대한 기본적인 고려가 필수적이다.

본 연구는 HTPB/AP 추진제의 연소속도를 조절할 수 있는 Butacene, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 AP 6 μm의 함량을 조절하여 제조한 추진제의 특성을 고찰하여 이들 조성이 추진제의 friability에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 1. List of raw materials of propellants

Ingredient	Function	Vendor
Hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB)	Prepolymer	ATOCHEM
Butacene (BuCN)	Prepolymer & Burning Cat.	SNPE
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Burning Cat.	
Isophorone diisocyanate (IPDI)	Curative	Thorson Chem.
Diocetyl 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

## 2. 실험

### 2.1 추진제 제조

사용한 원료의 약어, 기능 및 공급처를 Table 1에 정리하였다. 추진제의 조성은 전체 고체함량을 87 wt%, 사용한 AP의 평균 입자 크기는 200 μm과 6 μm 두 종류를 사용하였고 BuCN을 사용한 추진제는 무게비 6:4, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였을 경우는 무게비 5:5의 비율을 적용하였다. Table 2에 추진제 조성을 간략히 정리하였다. 연소 안정제로 적당량의 ZrC를 사용하였으며 당량비 0.90인 HTPB/IPDI, DOA, AO2246, TEPANOL, 및 TPB를 사용하여 바인더를 구성하였다. BuCN과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 요구되는 함량을 HTPB와 치환하였다. 이들 원료는 정해진 순서에 의해 50 ~ 60 °C로 조절되는 4 liter 용량의 수직혼합기 (Baker Perkins vertical mixer, 모델: 4PU)에서 혼합하여 추진제를 제조하고 진공상태로 주조한 추진제 시료를 50 °C 오븐에서 경도가 일정해 질 때까지 경화하였다.

Table 2. Formulation of HTPB/AP Propellants

Sample number	Burning Catalyst	HTPB+ IPDI	AP 200/6μm	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	9.135	5/5	3.365

### 2.2 추진제 특성 측정

경화가 완료된 추진제의 기계적 특성을 20 °C에서 JANNAF 시편으로 INSTRON 모델 1122 인장 시험기를 사용하여 50 mm/min의 인장 속도로 시험하였고, 경도는 Shore-A 경도계로 측정하였다. 경화된 추진제의 연소 속도는 시료를 직경 6 mm, 길이 140 mm으로 만들어 원통형 벽면을 Lucite로 처리 후 strand burner에서 연소

된 길이를 연소 시간으로 나누어 연소속도를 측정하였으며 연소실 내의 압력은 고압 질소를 사용하여 4 ~ 14 MPa 압력사이에서 조절하였다.

Friability 시험은 shot-gun test 및 closed bomb test(CBT) 를 차례로 수행하여야 한다. 직경이 18 mm, 무게 9g 인 원통형 추진제 시편을 두께 20 mm의 강철판에 130 ~ 170 m/sec 속도로 충돌시킨 후 변형된 추진제를 포집하였다. 그 다음 각각의 변형된 추진제를 CBT 하여 시간당 압력변화를 측정하였다. 계측된 압력변화 결과로부터 시간에 따른 압력구배를 계산하고 friability,  $(dP/dt)_{max}$ 를 구하였다. 참고로 UN Test Series 7의 EIDS (Extremely Insensitive Detonating Substance) 기준치는 탄속 150 m/s에서 friability,  $(dP/dt)_{max}$ 은 15M Pa/ms 이하다[3, 4].

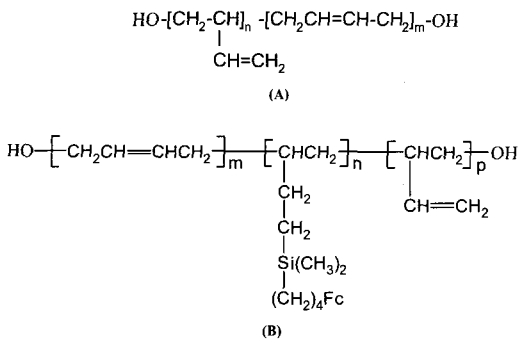


Fig. 1 Molecular structure of HTPB(A) and Butacene(B, Fc: ferrocene).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기계적 특성

Table 3 에 추진제의 기계적 특성 및 밀도를 정리하였다. 시편 번호 A부터 E까지는 BuCN을 적용한 추진제로서 BuCN의 함량에 따른 기계적 특성을 살펴보고자 하였다. 인장강도와 변형율, 탄성율이 BuCN의 함량이 증가할수록 감소하는 경향이 있었다. 이는 HTPB 대신에 요구되는 BuCN의 함량이 증가하였기 때문으로 판단되며 원인으로 세 가

지를 고려해 볼 수 있다. 첫째로 Fig. 1 에 나타나 있는바와 같이 HTPB 보다 더 길어진 측쇄의 내부 가소화 효과[5]에 의해 분자 사이의 운동성이 증가한 결과, 두 번째로 HTPB 개질 과정에서 HTPB의 반응기인 -OH가 약간 소실되었을 가능성이다. 이 두 가지 요인 모두 추진제의 인장강도 또는 탄성율이 감소할 수 있는 인자이나 변형율이 감소하는 원인으로서는 적합하지 않다. 전자의 경우 변형율은 유지가 되어야 하고 후자의 경우는 바인더 망상구조의 가교밀도가 감소함으로 변형율이 증가하여야 하기 때문이다[6]. 여기서 세 번째 원인으로 제안하고 싶은 것은 바인더와 고체 충전제 AP 사이의 계면인력을 거론할 수가 있다. BuCN 이 첨가됨으로서 바인더와 AP 사이의 계면인력이 낮아진다고 가정할 경우 추진제의 인장강도, 탄성율 및 변형율은 낮아진다[7, 8]. 종합적으로 판단할 때 상기에 제시한 원인 모두 복합적으로 작용하여 BuCN 이 첨가될 때 추진제의 기계적 특성이 저하된다고 판단되나 기계적 특성 값 그 자체로는 어떤 적용상의 문제점은 없을 것으로 판단된다. 밀도는 BuCN의 밀도 (1.02 g/cm<sup>3</sup>) 가 HTPB (0.90 g/cm<sup>3</sup>) 보다 높기 때문에 BuCN의 함량과 함께 추진제의 밀도도 증가함을 알 수 있다.

Table 3. Mechanical properties of HTPB/AP Propellants at 20°C

Sample number	Max. Stress (bar)	Strain (%)	Young's modulus (bar)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
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

#### 3.2 연소 특성

Figure 2 에 시편 번호 A 에서 F 까지 압력에 따른 연소속도를 도시하였다. 압력과 추진제의 연소속도 로그값을 1 차식으로 도시하여 계산한 압력지수(n), 절편 값(a) 및 1000 psia 에서 연소속도

를 Table 4 에 나타내었다. Fig. 3 은 측정된 연소 속도와 압력 지수를 BuCN 함량에 따라 정리한 그림이다. BuCN 의 함량이 증가할수록 연소속도는 선형적으로 증가함을 알 수 있는데 1000 psia 연소 속도를 기준으로 BuCN 이 0%에서 6.5%로 증가할 때 약 300% 증가함을 알 수 있다. BuCN 은 HTPB/AP 추진제에 적용할 수 있는 연소 촉매 중  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , 또는 나노 크기의  $Fe_2O_3$  와 비교해 볼 때[2] 아주 우수한 연소촉매임을 알 수 있다. 압력지수는 BuCN 을 적용한 것(B, C, D, F)과 하지 않은 것(A)을 비교해 볼 때 압력지수는 감소하였고 BuCN 의 함량이 증가하면서 압력지수도 약간 증가하였다. 또한 AP 200 과  $6\mu m$  5/5,  $Cr_2O_3$  0.5% 적용한 추진제의 경우(F)는 연소속도가 21.95 mm/s로서 BuCN 적용 추진제의 경우 2.3% 적용 추진제와 같은 연소속도를 가질 수 있음을 예상해 볼 수 있다.

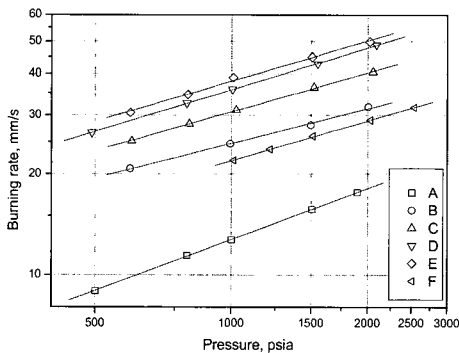


Fig. 2 Strand burning rate as a function of pressure at 20°C

Table 4. Burning rate and pressure exponent of HTPB/AP Propellants at 20°C ( $R_b = a \cdot P^n$ )

Sample number	$R_b$ at 1000 psia (mm/s)	n	a (mm/s)
A	12.74	0.5079	0.38151
B	24.72	0.3456	2.27127
C	30.74	0.3900	2.07797
D	35.55	0.3947	2.32689
E	37.98	0.4025	2.35534
F	21.95	0.3950	1.43358

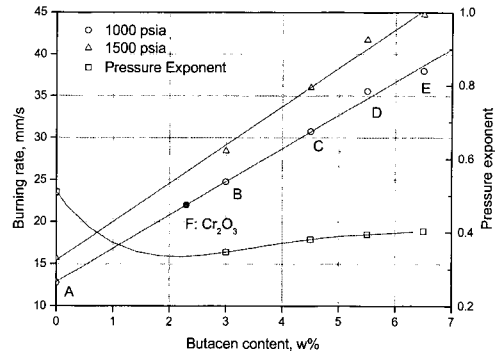


Fig. 3 Burning rate and pressure exponent as a function of Butacene contents

### 3.2 Friability

Friability 는 시험 특성상 추진제의 기계적 특성과 연소속도에 밀접한 관계가 있다. 빠른 속도로 날아가서 강철판에 충돌하여 부서진 추진제 시편을 CBT 결과를 분석하기 때문에 충돌 시에는 기계적 특성이, CBT 에서는 연소속도가 중요한 변수로 작용한다. 본 장에서는 추진제의 조성이 friability 에 어떤 영향을 미치는지를 고찰해 보았다.

Figure 4 에 시편 A, B, D, F 의 friability 측정 결과를 충돌속도에 따른 함수로 도시하였다. 연소 촉매를 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/s 에서 강철판과 충돌 시 연소가 일어났으며 이는 화약의 경우와 비교해 볼 때 매우 특이한 경우이다[3, 4]. 이 원인은 ferrocene 화합물을 AP 와 같이 사용 시 마찰에 대한 민감성이 증가하는 것[9-11]과 무관치 않다고 생각된다. Fig. 5 에는 연소속도에 따른 충돌속도 150m/s 에서 friability를 도시하였다. 연소 속도가 증가할수록(A, B) friability 가 증가함을 알 수 있다. 물론 연소속도를 증가시키기 위해 BuCN 의 함량을 증가시키면 이에 따라 기계적 특성이 감소하였다. F 추진제의 경우 연소속도가 B 추진제 보다 낮고 기계적 특성 또한 크게 차이가 나지 않은데도 불구하고 friability 가 높게 측정되었는데

이는 연소속매 뿐만 아니라 AP 6  $\mu\text{m}$  의 함량이 friability 에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며 앞서 언급한 UN test series 7의 EIDS 기준을 만족하는 추진제는 단지 A 뿐임을 알 수 있다.

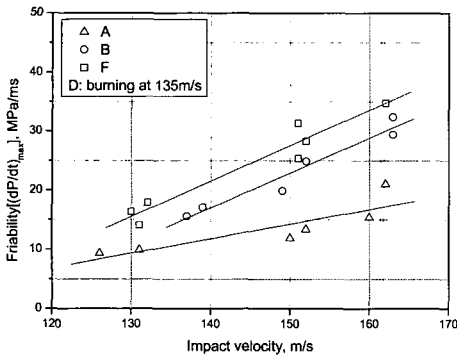


Fig. 4 Friability as a function of propellant impact velocity

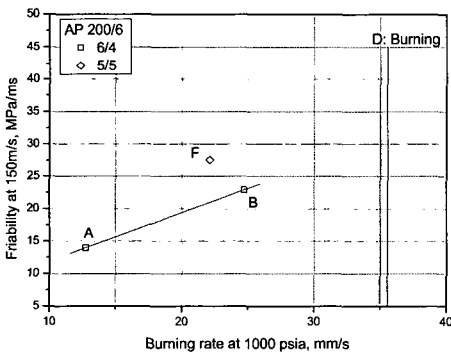


Fig. 5 Friability of HTPB/AP propellants as a function of burning rate at 1000 psia (20°C)

#### 4. 결 론

HTPB/AP 추진제의 연소특성을 조절하기 위해 사용한 BuCN 과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 AP 6  $\mu\text{m}$  이 추진제의 특성에 미치는 효과를 조사하였다. BuCN 의 함량이 증가할수록 추진제의 기계적 특성은 저하되었고 연소속도는 함량에 비례하여 증가하였다. BuCN 함량이 증가할수록 friability

는 증가하였으며 이는 연소속도가 증가하는 데 그 이유가 있다. 또한 같은 연소속도를 가지는 추진제라 할지라도 추진제의 AP 6  $\mu\text{m}$  의 함량이 많은 경우 friability 가 큼을 알 수 있었다. 종합적으로 볼 때 BuCN 및 AP 6  $\mu\text{m}$  의 함량이 증가할수록 외부 충격에 대한 민감도는 증가함을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. Alain Davennas, "Solid Rocket Propulsion Technology," Pergamon Press, 1993
2. 김창기, 황갑성, 임유진, "연소속매용 철 화합물이 HTPB/AP계 추진제에 미치는 영향", 한국항공우주학회지, 제25권, 제4호, 1997, pp.39-48
3. S. Y. Ho, W. Fong, and B. L. Hamshere, "Assessment of the Response of Rocket Propellants to high Velocity Projectile Impact using Small Scale Laboratory Tests," Combustion and Flame 77, 1989, pp. 395-404
4. P. W. Gibson, "Friability and Critical Diameter Tests on the Maneuver Propulsion Assembly Propellant," AD-B100205, 1986
5. K. Michiyuki, H. Eriko and W. Masayoshi, "Network polymer electrolytes with free chain ends as internal plasticizer," Journal of the Electrochemical Society, v.145 no.5, 1998, pp. 1521-1527
6. Frederick R. Eirich, "Science and Technology of rubber," Academic Press, 1978
7. K. Hori and A. Iwama, "On the Adhesion between Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Fuel-Binder and Ammonium Perchlorate : Performance of Bonding Agents", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 10, 1985, pp. 176-180
8. C. Sue Kim, Paul N. Noble, Chung H.

- Youn, Darcy Tarrant, and Andrew Gao, "The Mechanism of filler Reinforcement from Addition of Neutral Polymeric Bondion Agents to Energetic Polar Propellants," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 17, 1992, pp. 51-58
9. 유지창, 김창기, 이경주, "Shotgun & RQ Bomb 시험에 의한 추진제 폭연 특성", *한국 추진공학회지*, 제6권, 제3호, 2002, pp. 9-17
10. Kubota, Naininosuke, "Friction Sensitivity Mechanism of Ammonium Perchlorate Composite Propellants," *防衛技術*, 7月號, 1992
11. Gerard Doriath, "Energetic Insensitive Propellants for Solid and Ductied Rockets," *Journal of Propulsion and Power*, vol. II, No. 4, 1995