

혼합형 고체 추진제 온·습도 노화 특성

이경주*

Temperature and Humidity Aging Characteristics of Composite Solid Propellant

Kyung-Joo Lee*

ABSTRACT

We have analyzed the temperature and humidity aging test results of a composite solid propellant. The temperature aging test was performed to evaluate the storage life of a propellant, while the humidity aging test could provide the hygroscopicity of Ammonium Perchlorate (AP) exposed to relative humidity (RH) 10, 30, 50% environment. A specimen was used in the temperature test, and a block of propellant from the actual motor was used in the humidity test. We report that the 4-month storing at 60 degree is equivalent to the 10-year 60 degree condition. The composite solid propellant with HTPB binder showed signs of hardening with time lapse but the effect of humidity up to RH 50% was not noticeable.

초 록

혼합형 고체 추진제의 온도 및 습도 가속노화 시험을 수행하여, 그 결과를 분석하였다. 수명 평가를 위해서 온도 가속 노화 시험을 수행하였고, 산화제인 AP의 흡습성에 의해 추진제가 연화되는 특성을 분석하기 위해 상대습도 10, 30, 50%에서 습도 노화 시험을 수행하였다. 온도 가속 노화 시험은 시편을 제작하여 시험 하였고, 습도 시험은 실제 모터와 유사한 추진제 블록을 만들어 시험 하였다. 온도 가속 노화 결과 60℃에서 4개월 저장 결과가 20℃에서 10년 저장한 결과로 예측되었다. HTPB 바인더를 사용한 혼합형 고체 추진제는 시간에 따라 경화되는 경향을 나타내었으며, 상대 습도 50%까지는 습기의 영향이 크게 나타나지 않았다.

Key Words: Composite Solid Propellant(혼합형 고체 추진제), Temperature Aging(온도 노화), Humidity Aging(습도 노화)

1. 서 론

† 2005년 4월 26일 접수 ~ 2005년 5월 25일 심사완료
* 정회원, 국방과학연구소 기술연구본부 추진기관부
연락처, E-mail: leekj94@paran.com

혼합형 고체 추진제 로켓 모터의 유효 보존
수명(Service life)를 감소시키는 요인 중에는 추

진제 및 라이너의 정상 노화와 저장중의 상대 습도가 일반적으로 가장 중요하다[1]. 혼합형 고체 추진제는 시간이 경과함에 따라 경화(Hardening)되기도 하고 연화(Softening)되기도 하는데, 추진제가 주로 습기에 영향을 받는 경우에 연화된다. 이는 친수성이 강한 산화제 입자를 다량 함유하고 있기 때문에 수분의 영향이 내부까지 미쳐 물과 산화제의 반응으로 생성되는 수소 이온 농도의 증가로 인해 바인더 Matrix가 가수 분해 되어 연화 유동하기 때문이다[1]. 이러한 습기의 영향을 배제하기 위해 추진제 모터와 모터 보관 케이스를 밀봉 시키고, 추진기관 내부에 건조제를 삽입하여 상대 습도를 적절히 조절할 수 있다. 일반적으로 Hydroxy-Terminated Polybutadiene (HTPB) 프리폴리머에 과염소산 암모늄(Ammonium Perchlorate, AP)과 Trimethylene Trinitramine (RDX)를 함유한 혼합형 추진제는 노화에 의해서 경화되는 것으로 알려져 있다[1, 2]. 정상 노화에 의해 추진제 내부의 가교도가 증가하여 경화되기도 하고, 가교 사슬의 절단으로 인하여 가교밀도의 감소 시에도 가소제 증발에 의해 추진제는 경화되기도 한다[3]. 노화에 의한 추진제의 수명을 예측하고 증명하기 위해서는 습기의 영향을 배제한 상태에서 온도를 실제 조건보다 높여서 노화를 가속화시킴으로써 예측하고, 실제 조건에서 저장한 후 예측한 시험 결과에 외삽하여 분석하게 된다. 추진제의 조성 및 저장 환경에 따라 노화 특성은 크게 변할 수 있기 때문에 노화에 관한 연구는 매우 복잡할 수 밖에 없다.

이번 연구에서는 HTPB 바인더를 matrix로 한 혼합형 고체 추진제의 습기의 영향을 배제한 상대 습도 10%에서 온도 가속 노화 시험을 수행하여 결과를 분석, 자연 노화 상태에서의 추진제의 기계적 특성 값의 변화를 예측하였으며, 또한 추진기관의 저장시 내부의 습도 조건인 50% 미만의 상대습도에서 추진제 그레인과 유사한 조건으로 시편을 제작하여 습도에 의한 노화 영향을 분석하였다.

2. 추진제 조성 및 실험 방법

2.1 추진제 조성

시험에 사용한 혼합형 고체 추진제는 HTPB 바인더를 사용하며 산화제로 AP, RDX를 함유하였다. 추진제의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Propellant

성분(wt %)	Propellant
바인더 및 가소제	12.7
산화제(AP)	68
산화제(RDX)	10
금속연료(Al)	8
촉매 및 기타	1.3

2.2 시험 방법

추진제의 온도 가속 노화에 의한 수명 예측을 위해서 Fig. 1과 같은 JANNAF (Joint Army-Navy-NASA-Air Force) 인장 시편을 알루미늄 팩에 밀봉한 후 20, 40, 50, 60°C의 노화 오븐에서 32주간 저장하여, 일정 기간에 꺼내서 인장 시험을 수행하였다. 인장 시험은 Instron 인장 시험기를 이용, 20°C에서 하루 동안 저장한 후 꺼내서 50 mm/min의 인장 속도로 시험하였다.

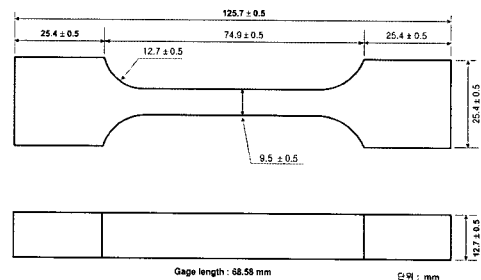


Fig. 1 JANNAF specimen for temperature aging

습도 노화 시험은 Fig. 2 와 같이 추진제 그레인과 유사한 블록 시편을 내부의 AP가 노출되지 않고 바인더 층이 존재하는 면을 제외한 나머지 면을 에폭시로 코팅하여 제작하였다. 습도

조건을 맞추기 위해 Fig. 3과 같이 유리 데시케이터안에 글리세린과 증류수를 혼합하여 상대습도를 조절하였다[4].

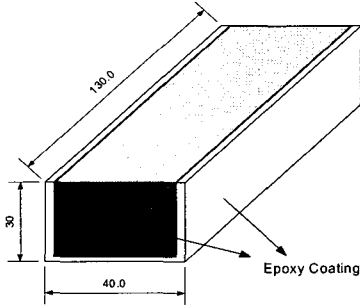


Fig. 2 Block specimen for humidity aging test



Fig. 3 Specimen storage controlled RH%

먼저 상대습도가 100%에 근접할 경우에 추진제의 기계적 특성 변화 및 연소속도의 변화를 측정하였다. 하지만 실제 추진기관 내부의 조건은 상대 습도 50%미만이므로 이와 같은 환경에서의 영향을 알아보기 위해, 상대습도 10, 30, 50%에서 저장한 블록을 시험하루 전에 오븐에서 빼내, 하루 동안 상온에서 컨디션닝 한 후, JANNAF 시편을 제작하여 인장 시험을 통해 물성의 변화를 확인하였다. 또한 습기에 의한 연소속도의 변화를 확인하기 위해 추진제 블록의 습기 노출 표면과 내부로 나누어서 Strand Burner를 이용하여 연소속도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 온도 가속 노화 시험

Figure 4는 온도 가속 노화 시험을 수행한 후 측정된 인장 시험 결과를 나타낸다. 이들의 거동을 Eq. 1의 Layton 노화식으로 나타내면 다음과 같다[5].

$$P = P_0 + k \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (1)$$

여기서 P 는 각각의 온도와 시간 t 에서의 인장 시험 결과, P_0 는 노화가 시작되는 시간(여기서는 $t_0=0.2$)에서의 인장 시험 결과이며, k 는 각각의 온도에서의 노화 속도 상수이다. 노화 속도 상수는 Fig. 5와 같이 노화 온도가 증가할수록 증가하였으며, 그 온도 의존성을 다음의 Eq. 2의 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

여기서 A 는 빈도 계수이고, 단위는 각 노화 물질의 단위와 같다. E_a 는 활성화 에너지 (cal/mole), R 은 기체 상수(=1.987 cal/mole · K) 이고, T 는 노화 온도로서 절대 온도이다.

Equation 1을 Eq. 2에 대입하고 대수를 취하여 정리하면, Eq. 3과 같다.

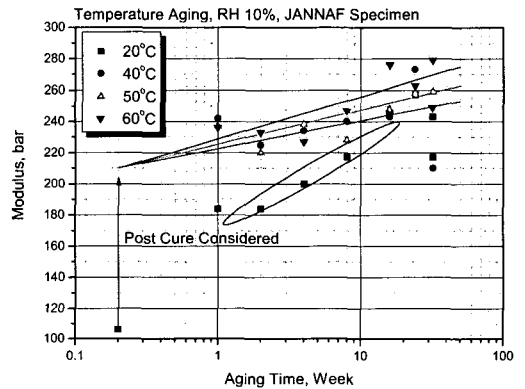


Fig. 4 Temperature aging results of JANNAF tensile specimen

$$\log k(T) = \log\left(\frac{AP}{A \log t}\right) = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (3)$$

Equation 3의 관계에 의하여 활성화 에너지 E_a 와 빈도 계수 A 를 계산 할 수 있다.

구한 A 와 E_a 을 Arrhenius 식에 대입하고, 20°C에 대해 k 값을 계산한 값이 k' 이다. Eq. 3에 의하여 임의의 저장온도에서의 노화 속도 상수를 구한 후, Eq. 1에 대입하면 저장 시간에 따른 물성 변화를 예측할 수 있다.

추진제 수명 예측 시 중요한 인자로 사용되는 노화 계수(Aging Ratio: η)는 장기 저장시의 노화 물성의 변화 정도를 초기 물성의 비율로 나타낸 것으로, Eq. 1의 Layton 노화식을 이용하여 Eq. 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = 1 + \beta(T) \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (4)$$

여기서 $\beta(T)$ 는 추진제의 초기 물성에 대해 임의의 저장 온도에서의 노화 속도 상수의 비($=k'/P_0$)이다. 이를 도시하면 Fig. 6과 같다.

Figure 4의 시험 결과 20°C에서 저장할 때에는 약 21주 까지 추진제가 지속적으로 경화되는 것을 볼 수 있는데, 이는 추진제 제조 공정상 경화 시간의 부족으로 인해 발생하는 후 경화 반응에 의한 것이다. 저장 온도가 높을 수록 더욱더 경화되는 양상을 나타낸다.

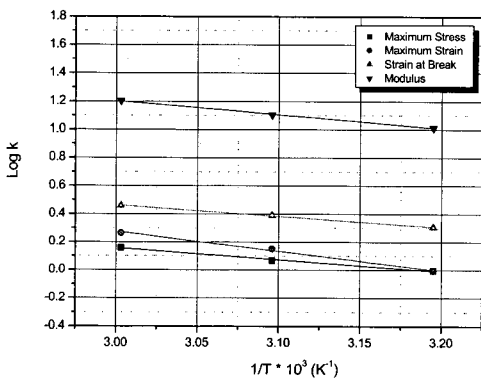
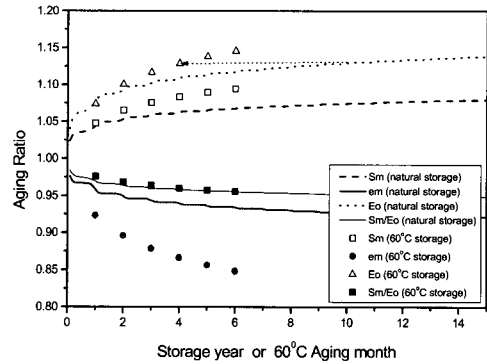


Fig. 5 Aging effect of each properties at a different storage temperature



• S_m : Maximum Stress, e_m : Strain at maximum stress, E_o : Modulus

Fig. 6 Aging ratio of mechanical properties compared 20°C with 60°C storage temperature

20°C 상온에서 추진제를 저장할 경우를 예측한 결과가 Fig. 6이다. 60°C에서 약 4개월 가속 노화하게 되면 탄성률이 약 12.5% 정도 증가하며 이는 상온에서 약 10년에 해당하는 것으로 예측하였다. 예측 결과를 실제 노화와 비교하기 위해서는 시편의 상온 자연 노화를 수행하면서 일정 시간이 흐른 후에 보관한 시편의 시험을 통해서 예측한 결과와 비교해야한다. 또한 예측한 결과를 통해 추진기관의 수명을 예측하게 되므로, 추진기관 그래인 역시 자연 노화 시험을 수행하여 그 결과를 비교, 검토할 예정이다.

3.2 습도 가속 노화 시험

온도 가속 노화 시험에 의해 본 시험에 사용한 추진제가 노화에 따라서 경화가 되는 결과를 확인하였다. 하지만 습기에 추진제가 노출될 경우 흡습성이 강한 산화제를 다량 함유하고 있는 추진제의 특성상 연화될 수 있는 가능성이 매우 높게 된다. 추진제가 경화될 경우 내부 응력의 증가로 인한 결함 발생확률이 높아지며, 연화될 경우에는 그래인 구조 자체의 변형을 초래할 수도 있으며, 이는 곧 추진기관의 성능에 영향을 미치게 된다.

시험에 사용한 추진제가 습도에 완전히 노출 되었을 때 물성과 연소속도의 변화를 알아보기

위해 추진제를 상대습도 100% 가까이 노출시킨 후에 인장시험과 연소속도를 측정하였다. 시험은 0, 1, 3, 7, 14일 동안 저장하였으며, 그 결과는 Table 2와 Fig. 7에 나타내었다.

Table 2. Humidity Aging Test Results at RH 100%, Storage Temperature 60°C

Day	Max. Stress (bar)	Max. Strain (%)	Break Strain (%)	Modulus (bar)	Hardness (shore-A)
0	20.5	16	18	192	86
1	3.4	16	66	50	57
3	2.8	24	179	27	38
7	2.9	25	197	27	35
14	2.6	22	216	20	33

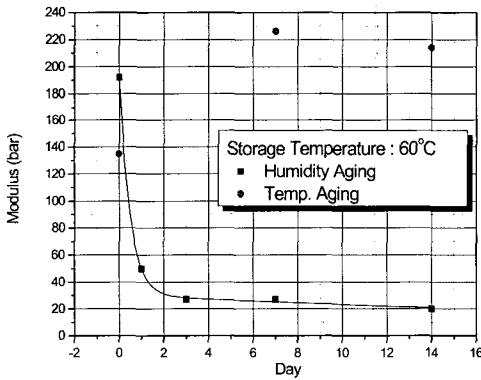


Fig. 7 The change of modulus at high humidity storage condition

Figure 7에는 상대습도 10% 미만에서 온도 60°C로 온도 가속 노화 시험한 결과와 상대습도 100%에서 저장한 결과를 비교 하였는데, 추진제가 비록 노화에 따라 경화되는 특성을 가지고 있더라도 연화될 수 있음을 보여 준다. 추진제는 상대 습도 100%에서 1일 만에 현저히 연화되어 최대응력, 탄성률 및 경도는 감소하였고, 변형률은 다소 증가하였다. 추진제의 표면에는 산화제가 흡수되어 결정화되는 것을 볼 수 있었다.

Figure 8은 위와 동일한 조건에서 시편을 저장

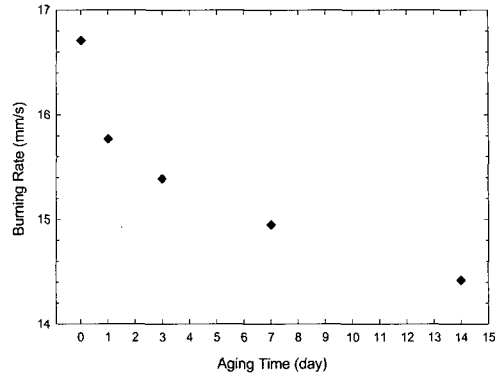


Fig. 8 Burning rate result of humidity aging test

한 후에 strand burner를 이용하여 측정한 연소 속도 결과를 나타낸다. 인장 특성에 비해 그 특성 감소가 심하지는 않았지만, 14일에는 약 2.3mm/s정도의 연소속도 감소가 일어났다. 즉 습기에 의해 추진제가 영향을 받을 경우 추진제의 성능과 관련된 연소속도보다는 상대적으로 그레이의 구조적에 영향을 미치는 인장 특성에 영향이 더욱 크게 나타난다. 따라서 장기 저장 시 추진기관 내부의 상대 습도는 100% 미만이지만 보다 높은 상대 습도에서 지속적으로 영향을 받게 되면 그레이의 구조적 문제가 발생할 수 있다.

일반적으로 추진기관의 내부는 상대습도를 50% 미만이며, 내부의 습도를 조절하기 위해 제습제(실리카겔등)를 넣게 된다. 상대습도 50% 미만에서 시편의 온도를 20, 40, 60°C로 하여 저장한 후에 시험을 수행하였다. 시편은 그레이인과 유사한 환경을 모사하기 위해 시료 블록의 윗면을 제외하고는 에폭시 수지로 코팅하였다. 시료는 그레이인 표면이 바인더 리치층 임을 고려하여 주조 시 윗면에 알루미늄 호일을 덮고, 시험 시 이를 제거하여 윗부분으로만 수분이 침투하도록 제작하였다. Fig. 9는 20°C 조건에서 세 가지 상대습도 환경의 인장 시험 결과이며, Fig. 10, 11은 40, 60°C에서의 결과이다. 추진제 제작 시 초기 인장 시험에 의한 탄성률은 200~220 bar이며, 이를 기준으로 결과를 분석하였다.

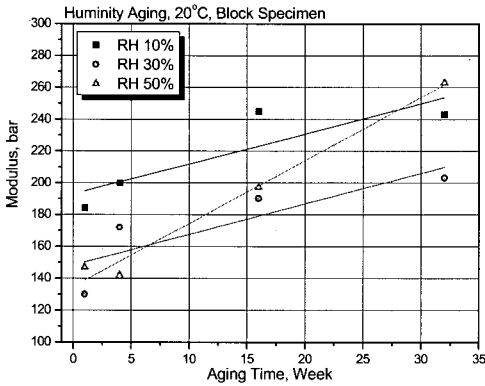


Fig. 9 The result of humidity aging at 20°C storage temperature

Figure 9, 10, 11의 습도 인장 시험 결과 상대 습도가 온도 가속 노화 시험과 같은 10% 미만에서 물성이 30, 50% 보다 높게 나왔다. Fig. 9의 저장 온도 20°C 시험 결과 초기 노화 저장 시간에서 상대 습도 10%와 30, 50%에서 물성 차이가 나지만 이후 노화에 의해 경화되는 기울기는 유사 하였다. 상대 습도 50%는 기울기가 더욱 크게 나타났지만 이는 시편의 오차로 판단된다. 탄성률의 절대값에는 차이가 있지만 상대습도 10%, 30%의 기울기가 일정하게 올라가는데 이는 후 경화 반응이다. 저장 온도 20°C, 상대 습도

50% 미만에서는 경화에 의한 영향은 후경화 반응을 제외하면 거의 나타나지 않는 것으로 판단된다.

Figure 10의 결과 40°C에서는 초기 1주에서 10, 30, 50%의 값이 상대습도 10%의 결과에 비해 높게 나타난 것을 볼 수 있는데, 이는 저장 온도에 의해 1주 만에 추진제의 경화가 완료된 것이다. 40°C 저장 온도에도 상대 습도가 30, 50%에서는 지속적으로 경화하지만 상대 습도 10%의 비해서는 낮은 값을 가지며 증가하였다.

Figure 11은 60°C 저장 상태의 결과를 보여 준다. 추진제 주조 시 경화 온도와 같은 60°C에서는 저장 온도 20, 40°C에 비해 노화 정도가 더욱 심하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 상대 습도 영향은 저장 초기에 나타나기는 하지만 경화는 더욱더 가속화 되어 상대 습도에 비해 큰 기울기를 나타내었다. 이는 저장 온도가 높기 때문에 상대적으로 분자 간 운동이 활발해져 내부에 있던 습기가 빠져 나오는 영향과 가교 밀도의 증가 그리고 가소제가 추진제 외부로 빠져 나오는 영향이 복합적으로 발생하여 경화가 되는 것으로 판단된다.

습도 노화에 따른 인장 시험 결과 습기에 노출된 환경에 의해 약간의 물성 저하가 예상되지만 물성 자체의 저하는 심하지 않을 것으로 판단된다. 그렇지만 약간의 습기에도 영향이 나타

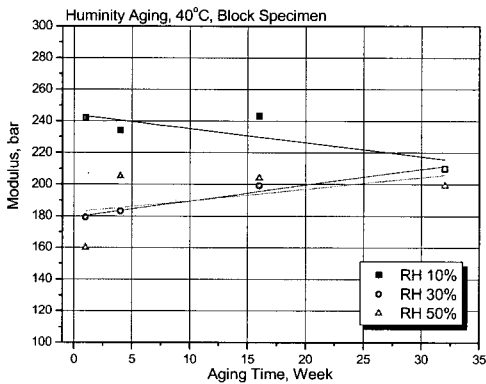


Fig. 10 The result of humidity aging at 40°C storage temperature

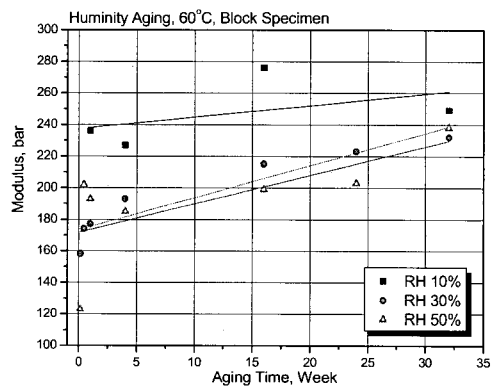


Fig. 11 The result of humidity aging at 60°C storage temperature

나기 때문에 추진기관의 충전 및 저장 시 상대 습도의 컨트롤은 중요할 것으로 판단된다.

Table 3과 Fig. 12, 13은 가장 노화 정도가 심한 60°C 저장 조건에서 각 습도별 연소 속도 측정 결과이다. 습기의 유입에 의한 영향을 판단하기 위해 추진제 표면과 내부를 나누어 연소 속도를 측정하였다. 상대 습도 10%에서는 연소 속도의 변화는 크게 나타나지 않았다. 하지만 16주 까지 측정된 상대 습도 30%에서는 8주 까지는 영향이 나타나지 않다가, 16주에 약간 감소하였으며, 상대 습도 50% 결과 역시 연소 속도가 약간 감소하였다.

Table 3. Burning rate in humidity aging test (60°C)

노화 시간, week	연소 속도 rb (mm/s)					
	10% RH		30% RH		50% RH	
	표면	내부	표면	내부	표면	내부
0	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04
0.14	-	-	12.90	-	12.93	13.02
0.43	-	-	12.94	12.84	12.89	12.92
1	-	-	-	-	12.87	12.81
4	12.89	12.87	13.00	12.84	12.68	12.61
8	13.11	13.02	13.08	13.03	-	13.00
16	13.09	12.95	12.75	12.80	12.76	12.89
32	12.92	12.95				

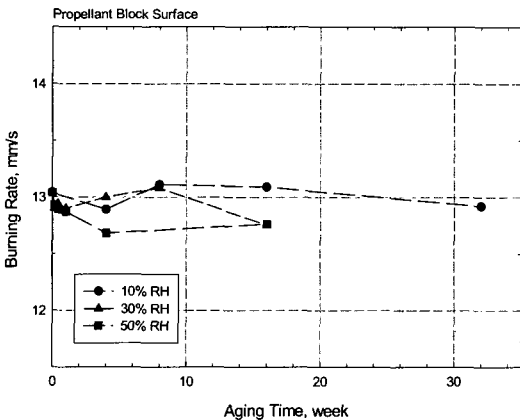


Fig. 12 Burning rate (Block Surface) measured at 60°C storage condition

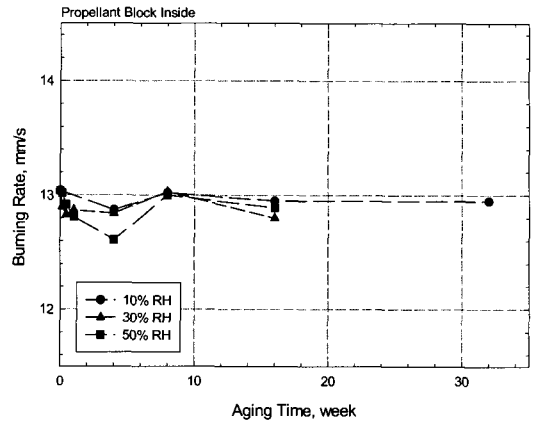


Fig. 13 Burning rate (Block Inside) measured at 60°C storage condition

4. 결 론

본 연구에서는 HTPB 바인더를 사용한 혼합형 고체 추진제의 온도·습도 노화를 통해 물성 변화와 연속 속도의 특성 변화를 고찰하였다.

(1) 온도 노화 시험 결과 추진제는 노화 시간에 따라 지속적으로 경화하였으며, 예측 수명은 저장 10년이 60°C에서 4개월 가속 노화한 결과로 예상하였으며, 이를 확인하기 위해서 자연 노화 시험편의 저장 시험과 추진기관 그레인의 노화 시험 수행이 필요하다.

(2) 상대 습도 100%에서는 1일 만에 추진제가 연화되어 기계적 특성을 거의 잃어버렸으며, 연소 속도의 감소는 기계적 특성에 비해 상대적으로 적은 감소 효과를 나타내었다.

(3) 추진기관 내부의 상대 습도는 50% 미만으로 유지되며, 이때의 습기의 영향을 고찰하였다. 습도 조건 30, 50%에서는 기계적 특성의 절대 값은 10% 조건 보다 낮았지만, 노화 시간에 따라 물성은 지속적으로 증가하였다. 추진 기관 충전 및 저장 시 기밀에 보다 주의를 요하며, 내부의 습도는 10%로 유지하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J.E. Fitzgerald and W.L. Hufferd, "Handbook for the Engineering Structure Analysis of Solid Propellants," CPIA Pub. 214, 1971
2. 류백능 외 3인, "혼합형 무연 추진제의 노화 특성 연구," 국방과학연구소, 1996
3. 류백능 외 2인, "혼합형 고체 추진제의 습도 노화(I)," 국방과학연구소, 1992
4. ASTM, "Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by means of Aqueous Glycerin Solutions" ASTM-D 5032
5. L. H. Layton, "Chemical Structural Aging Effects," Thiokol Corp., AFRPL-TR-74-77 1974