

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2017.21.4.063>

LabRAM Mixer를 이용한 ZPP 입자 제조

정혜훈^{a,*} · 김준형^a · 고승원^a · 류병태^a

Manufacture of ZPP Granule Using the LabRAM Mixer

Hyeheun Jeong^{a,*} · Junhyung Kim^a · Seungwon Ko^a · Byungtae Ryu^a

^aAgency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: jeonghh@add.re.kr

ABSTRACT

ZPP (Zirconium-Potassium Perchlorate) is type of primary charge initiators for PMD (Pyrotechnic Mechanical Device) system. The binder component dissolved in the solvent is precipitated to suspended particles in the granules. The LabRAM Mixer uses resonance phenomenon to transfer energy, unlike blade equipment that utilizes mechanical contact. In this study, the properties of the particles prepared by the LabRAM Mixer were evaluated with the changes of the conditions.

초 록

ZPP (Zirconium-Potassium Perchlorate)는 PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)에 사용하는 1차 점화장약의 일종이다. 용매에 녹아있는 바인더 성분을 석출시켜 부유해 있는 입자들을 유동상태에서 과립형태로 만들어 제조하는데 LabRAM Mixer를 이용하여 기계적 접촉을 하는 블레이드형 장비와 달리 공진현상을 이용하여 에너지를 전달시켜 입자를 제조한다. 본 연구를 통해 LabRAM Mixer의 조건 변화에 따라 제조한 입자의 특성을 평가하고 그 특성을 고찰하였다.

Key Words: LabRAM Mixer(음향공명혼합기), Resonant Acoustic Mixing(음향 공명 혼합), ZPP (Zirconium-Potassium Perchlorate), PMD(Pyrotechnic Mechanical Device)

1. 서 론

PMD용 화약의 연소성능 균일성은 구성성분들의 조성적 균일성에 의존하므로 균일하게 혼합

된 상태에서 과립을 제조하는 것은 매우 중요하다.

PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)용 점화 화약의 일종인 ZPP (Zirconium-Potassium Perchlorate)의 제조공정은 사용되는 바인더 성분을 석출시키는 방식에 따라 침전법(Precipitation Method)과 증발법(Solvent Evaporation Method)으로 구분할 수 있다. 이 중 침전법이 용액 안에 부유해있는 입자들을 유동상태에서 과립(Granule)

Received 24 December 2016 / Revised 29 March 2017 / Accepted 2 April 2017
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 추계학술대회(2016. 12. 21-23, 강원랜드 컨벤션호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

형태로 제조하기 때문에 증발법에 비해 안전성과 공정성 등이 더 우수한 것으로 알려져 있다 [1,2].

연구에 사용한 RAM (Resonant Acoustic Mixer)장비는 기계적 접촉에 의한 블레이드형 혼합기와는 달리 공진현상을 이용하여 에너지를 효율적으로 혼합물질에 전달하는 장비고, 전체적인 벌크혼합과 함께 수십 μm 정도의 미세한 혼합영역을 발생시켜 입자끼리 부딪히며 혼합되는 형태를 보인다. 이런 형태의 혼합은 혼합을 균일하게 해주며 입자의 상호작용에 의해 형상 및 표면 특성의 증진에 기여한다.

본 연구에서는 RAM 장비를 사용하여 과립형 ZPP를 제조하기 위하여, 혼합강도(Acceleration)와 시간과 같은 공정요소들의 입자특성에 대한 영향을 평가하고 그 특성을 고찰하였다.

일반적으로 ZPP입자 제조 시 블레이드를 사용한 반응기를 이용하며, 이의 회전속도를 조절하여 입자의 형상과 크기를 조절한다. 이에 반하여 RAM 기술은 블레이드를 사용하지 않고 낮은 frequency와 높은 intensity acoustic energy를 이용해 micro mixing zone을 형성시켜 단기간에 입자들을 고르게 섞어준다(Fig. 1 참조). 이 기술은 혼합 용기 안에 acoustic pressure wave를 전달하여 물질을 혼합하는 방식으로, 이 과정은 물리적인 에너지의 전달 손실이 매우 적다.

이런 기술을 이용해 다양한 물질을 혼합하기 위해서는 혼합물의 종류와 특성에 따라 혼합 조건을 설정해야 하며, 실험에 필요한 최적의 혼합 조건을 결정하기 위해서는 많은 반복적인 실험이 필요하다.

LabRAM Mixer (Resodyn사에서 제조하는 실험실 단위의 혼합기 모델, Fig. 2참조)는 여러 개의 spring, plate에 고정하는 용기 그리고 혼합물을 포함한 three-mass system으로 구성되어 있다. RAM 기술은 진동에너지를 balancing kinetic과 potential energy로 비축하는 방식으로, 시스템에 가해주는 mechanical energy는 potential energy와 kinetic energy (spring과 혼합물의 kinetic energy)로 대부분 전환된다. RAM기술에서 나타나는 resonance 특성은 Fig.

3과 같이 도식화할 수 있다[4].

Fig. 3은 장비 안에서 에너지의 흐름과 혼합물이 이동하는 과정을 보여준다. 외력에 의해 물질의 이동 속도가 결정되며 그에 따라 운동에너지가 결정된다. 장비 내부의 spring은 이를 압축시

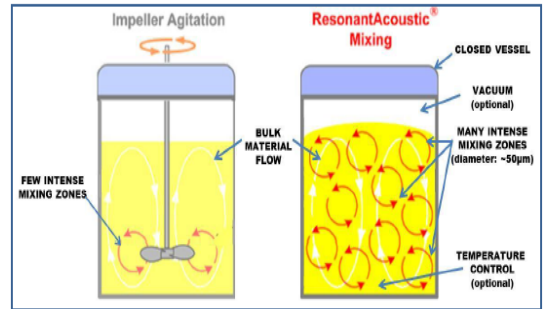


Fig. 1 Comparison of vertical mixer with RAM mixer[3].



Fig. 2 LabRAM mixer of resodyn mixers, Inc[3].

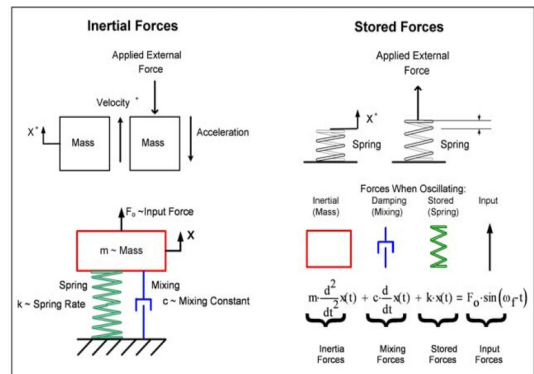


Fig. 3 Basic principle of resonant acoustic mixing system[4].

켜 에너지를 저장시킨 다음 관성력에 의해 저장된 에너지가 방출되어 plate에 힘을 전달한다. 스프링이 많이 압축될수록 저장되어 방출되는 에너지는 더 크다. 이에 대해 Fig. 3에 2차원 미분 공식이 나타나있다. 모든 시스템에 작용하는 힘들의 관계에 나타내고 있는 이 식은 작용하는 외력이 물질이 원래의 위치로 돌아가려고 하는 관성의 힘, 혼합을 하는데 사용되는 힘 그리고 스프링 안에 저장되는 힘으로 사용되는 것을 나타낸다[4].

PMD의 성능 향상을 위해서는 내부에서 작동 요구 압력을 형성 시켜주는 화약의 조성과 입자형상 조절기술 및 최적화 공정 개발이 필요하다. 금속연료와 산화제 그리고 유기 고분자 물질로 구성된 점화제는 점화 성능을 극대화하기 위해 많은 열을 방출해야 하며 조성 중 금속연료는 많은 양의 고온입자를 생성하여 원하는 물질을 점화시키는 역할을 해야 한다. 산화제는 금속연료에 필요한 산소를 공급하는 역할을 하며 결합제는 금속연료와 산화제를 견고히 연결시켜 점화를 용이하게 한다. 점화 반응의 영향을 미치는 주요 인자는 원료 물질의 입자 크기, 원료 성분 배합 비, 혼합과정 그리고 결합제 특성 등이 있다. 고체 점화제 중 하나인 ZPP는 금속연료로 Zirconium (Zr), 산화제로 Potassium Perchlorate (PP), 바인더 성분으로 Viton이 사용되어 제조된다.

바인더 성분으로 사용된 Viton은 불소 고무의 상품명으로, Viton A는 약 66%의 Fluorine 함량을 가진 Hexafluoropropylene (HEP)와 Vinylidene Fluoride (VF2)의 Co-polymer이며, Viton B는 VF2와 HEP 그리고 Terafluoroethylene (TFE)로 구성된 Ter-polymer로서 Fluorine함량은 약 68%로 Viton B가 Viton A보다 Fluorine 함량이 더 많기 때문에 밀도와 자동발화 온도는 상대적으로 상승하게 되나 열용량은 감소하게 됨을 알 수 있다.

산화제로 사용되는 Potassium Perchlorate (PP)는 강력한 산화제로서 연소성 물질에 산소를 공급하는 역할을 하며 추진제, 전폭약 등 다양한 분야에 활용된다. 녹는점 610℃, 끓는점 1500℃ 그리고 약 500℃에서 PP와 Oxygen으로

분해된다. 하지만 Carbon black이 첨가되면 분자 내에서 촉매 역할을 하게 되어 비교적 낮은 온도(320~385℃)에서 빠른 속도로 반응하며, 저압에서 반응속도가 증가되기 때문에 보다 더 안정한 연소특성을 가지는 것으로 알려져 있다.

상용화된 금속연료인 Zr은 2~6 μm크기이며, 일반적으로 Hydrogen을 1.8%, Hafnium를 2.5% 포함하고 점화온도는 270℃이다. Zr은 Hydrogen과 친화력이 좋기 때문에 원료 취급에 있어서 수분을 조심해야한다. 수분 함량이 높을수록 점화온도가 높아져 Zr 수소화물이 순수 Zr보다 더 다루기 안전하지만 점화하기 어렵고 연소속도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서 혼합 전 진공건조를 통해 수분을 제거해주어야 한다.

2. 실험

2.1 ZPP Granule 제조

침전법은 용매와 반응매를 함께 첨가하여 용해도 차이를 이용해 바인더를 석출시켜 입자(Granule)를 제조하는 방법이다. 바인더로 사용하는 Viton B를 용매인 아세톤에 녹여 용액을 제조한 후, Viton 용액에 PP와 Zr를 넣어 혼합하면서 반응매인 Hexane을 첨가하여 Viton을 석출시키는 공정이다. 석출된 Viton에 의해 PP 그리고 Zr이 코팅과 응집과정을 거쳐 입자(Granule)가 형성된다. 그러므로 본 제조 공정은 반응매의 투입방법과 같은 공정 특성에서 혼합 특성이 달라진다.

본 연구에서 사용한 제조 장비는 Resodyn사에서 나온 LabRAM mixer (Fig. 2)이다. 총 혼합 시간은 25~60분 소요되었으며, 반응매의 투입 횟수, 투입 후 혼합강도 그리고 투입 후 혼합시간에 변화를 주며 제조했다.

2.2 형상 및 압력특성 분석

제조된 ZPP Granule의 형상을 확인하기 위하여 전자 현미경(Nikon, Optiphot2-POL)을 이용해 50 배율과 200 배율로 관찰하였으며, 타일러체에 의한 입도 분포 측정 방법(ADP-STD-1023)

에 의거하여 Sieve를 이용하여 크기를 선별한 다음 SEM (Scanning Electron Microscope, FEI, Quanta 650)을 이용하여 100~1000 배율로 형성된 표면을 관찰하였다. 그리고 연소 특성을 파악하기 위해서 10 cc closed bomb tester에서 압력 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

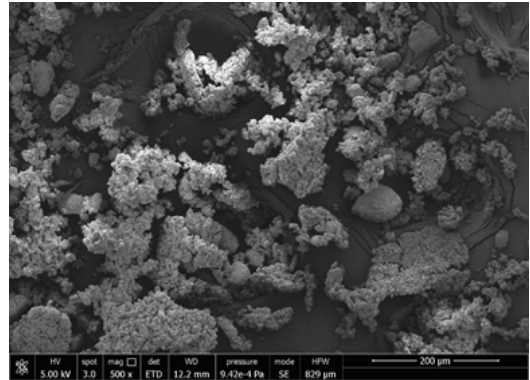
3.1 장비 혼합 강도의 영향

현미경으로 확인했을 때는 등근모양도 있지만 길쭉한 모양도 관찰되었는데 SEM image로 분석한 결과 입자가 대부분 판상형인 것을 확인할 수 있었다. 입자 크기 구간별로 관찰해본 결과 Viton이 석출되면서 부유되어있는 원료들과 응집하여 작은 입자를 만들고, 이들이 지속적으로 석출되는 바인더와 다시 결합하면서 입자를 형성시켜가는 것을 알 수 있었다.

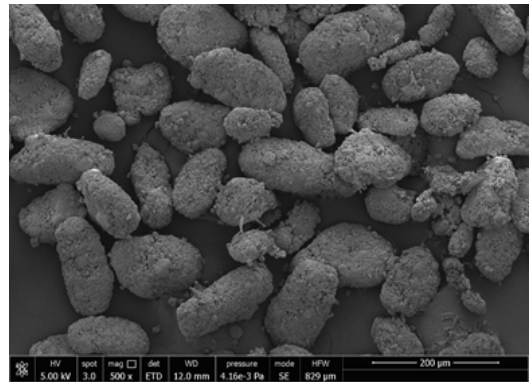
Fig. 4를 통해서 입자 형성 단계에서 혼합 강도에 변화를 주었을 때 입자에 미치는 영향을 알 수 있다. 입자는 작은 입자가 형성되고 작은 입자들이 뭉치며 큰 입자로 성장하기 때문에 작은 입자가 잘 형성되어야 제대로 된 큰 입자가 만들어진다. 하여 작은 입자들의 이미지를 가지고 각 조건에 대한 비교를 진행 하였다. 강도가 너무 약한 경우(Fig. 4(a)) 석출되는 바인더가 부유된 입자들과 제대로 뭉치지 못해 제대로 된 입자를 만들어 내지 못하고 가라앉아 굳어 버리는 현상이 발생하였다. 그리고 강도가 강한 경우(Fig. 4(c))는 작은 입자들이 형성되는 과정에서 서로 부딪히는 힘이 너무 강해 입자가 부서지는 현상이 발생했다. 사진을 보면 입자들 주변에 부서져 나온 작은 입자들이 많이 붙어 있는 것을 볼 수 있는데 이 작은 입자들은 연소과정에서 연소면적을 크게 증가시켜 초반 연소속도 상승에 도움을 줄 가능성이 있다.

3.2 반응매 투입 방법의 영향

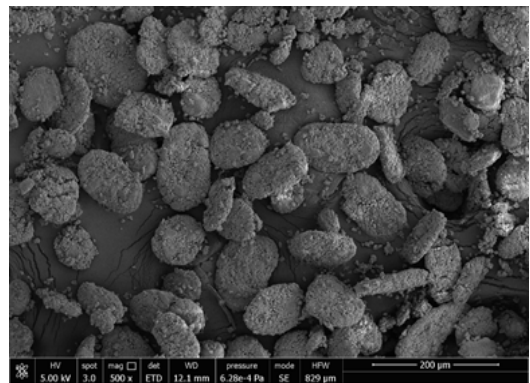
반응매를 이용한 ZPP 제조 방법은 바인더를 석출시켜 바인더의 끈적끈적한 특성을 이용해



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 SEM image of ZPP granule as acceleration (a)20 G (b)50 G (c)80 G, 50~106 μm , x500.

입자를 형성시키므로 반응매의 투입 방법에 따라 입자의 형태나 강도에 영향을 준다. Fig. 5는

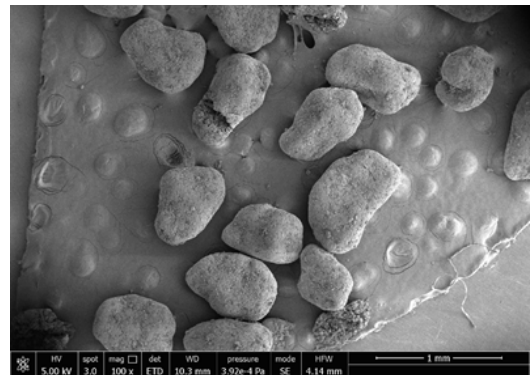
반용매인 Hexane을 세 가지 방법으로 투입하여 제조한 입자들이다.

반용매의 경우 투입하는 대로 바인더가 석출되기 때문에 반용매의 투입 방법으로 바인더의 석출 속도를 조절할 수 있다. Fig. 5의 (a)는 반용매를 한 번에 투입한 후 혼합하여 입자를 제조한 경우로 바인더가 한 번에 석출되어 다른 방법의 입자들보다는 매끄럽게 형성되었지만 급하게 형성되어 무른 판상형의 모형을 가지는 특성을 보였다. SEM 측정을 위해 시료 전처리 시 쉽게 부서졌다. 그에 반하여 Fig. 5의 (b)와 (c)는 표면이 울퉁불퉁하게 형성되었지만 단단한 특성을 보였다. 이를 보아 반용매를 나눠 넣는 횟수가 많을수록 바인더가 천천히 석출되어 작은 형태부터 밀도 높게 만들어지면서 더욱 단단하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 단단하게 형성되기 때문에 성장과정에서 입자들이 뭉치면서 울퉁불퉁한 모양을 가졌으며 전체적으로 판상형이 아닌 비교적 둥근 모양을 하고 있는 것을 볼 수 있다. 하여 반용매를 연속적으로 넣으면 입자를 비교적 단단하고 원형에 가깝게 얻을 수 있을 거라고 판단된다.

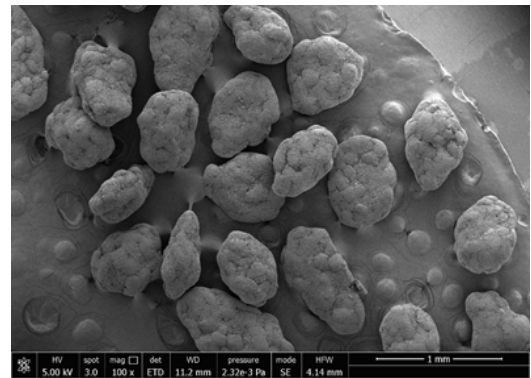
3.3 입자의 표면 분석

입자 형성 후 표면을 분석하기 위해 주로 사용되는 구간인 212-280 μm 에서의 입자를 단독으로 확대 촬영 하였다. 비교는 반용매인 Hexane을 투입하여 어느 정도 입자가 형성된 후 전체 용매를 Hexane으로 교체하여 입자를 단단하게 만드는 입자 안정화 단계에서는 혼합시간에 따라 비교해보았다.

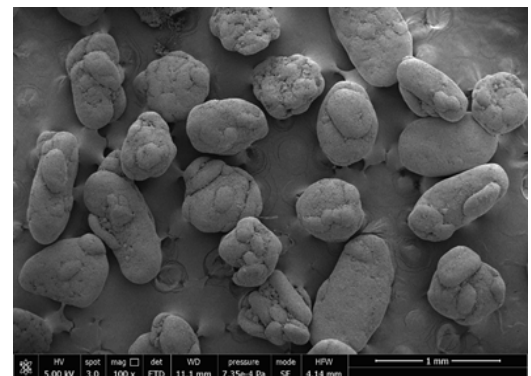
Fig. 6은 안정화 단계의 혼합시간이 10분, 15분, 30분으로 다른 조건에서 제조된 입자의 사진이다. (a)의 경우 혼합시간이 10분으로 기본 시간보다 짧은 경우인데 입자 주변에 작은 입자들이 많이 붙어있는 것을 볼 수 있으며 입자가 표면이 거칠한 것을 확인 할 수 있다. (b)는 15분 동안 혼합하고 (c)는 30분 동안 혼합 한 것으로 혼합 시간이 증가 할수록 혼합기 내부에서 발생하는 미세크기의 유동특성에 의해 입자들이 서로 부딪히는 상호작용을 하면서 입자 주변의 작



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 SEM image of ZPP granule : Injection number of anti-solvent (alone (b)six (c)three, 400~450 μm , x100.

은 입자들이 떨어져나가고 매끄러운 표면을 가지는 것을 확인 할 수 있다.

3.4 형성된 입자 크기 분포 분석

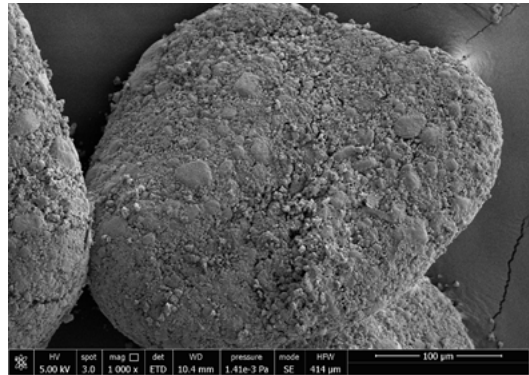
총 7개의 mesh 체(50, 106, 160, 212, 280, 400, 450)를 이용하여 입도를 분석하였다. 입자 형성 단계에서 혼합 강도를 약하게(20 G)하여 제조했던 Fig. 4(a) 입자가 제대로 형성되지 않아 통과율이 낮았고, 대부분 석출된 바인더가 바닥이나 벽면에 가라앉거나 붙어 굳어버려 데이터로 사용할 수 없었다.

입자 형성 시 혼합 강도가 주는 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 4(a), (b), (c)의 입자들을 비교 분석하여 Fig. 7과 Fig. 8에 도시하였다. 이들 입도특성으로부터 강도가 강해질수록 큰 입자의 비율이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 입자 형성시기에 강한 강도는 입자의 부딪히는 힘과 횡수를 늘려 더욱 큰 입자를 만들어 냄을 예상할 수 있다.

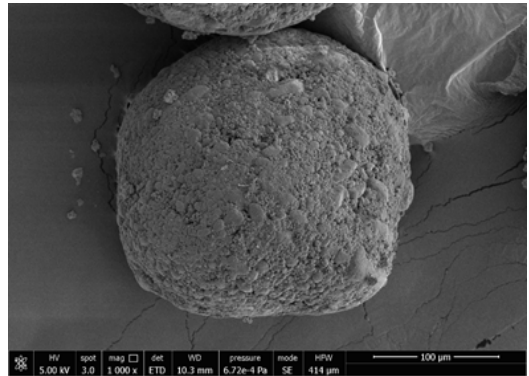
Fig. 4(b)와 Fig. 6(b)는 형성시기 단계에서 혼합 시간을 총 6분에서 15분으로 증가시킨 경우이다. 그래프를 확인해 보면 입자의 분포에 큰 영향을 주지는 않는 것을 알 수 있다. 이는 바인더가 석출되는 양이 정해져 있으며 Hexane의 양이 일정량 들어가므로 입자를 단단하게 하거나 뭉치는데 크게 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 6(c)의 경우는 Fig. 6(b)과 마찬가지로 입자형성 단계에서 총 15분으로 혼합해주고 입자 형성 후 용매를 전체 반응매인 Hexane으로 교체 하고 나서 혼합 시간을 20분에서 30분으로 증가시킨 경우이다. 그래프를 확인해 보면 입자의 크기가 많이 성장한 것을 확인할 수 있다. 이는 입자 안정화 단계에서도 입자들이 서로 상호작용을 하면서 입자크기를 키우는 것으로 볼 수 있다.

반응매인 Hexane의 투입 방법에 따른 영향을 보려면 Fig. 5(b)(6번에 걸쳐 투입), Fig. 5(c)(3번에 걸쳐 투입), Fig. 5(a)(한번에 투입)를 비교해 보면 알 수 있다. Hexane을 더 많이 나누어 천천히 투입해준 경우 입자가 울퉁불퉁 하게 제조되지만 세 가지 조건 중에서 사용가능한 구간의 수율이 가장 높았다. Table 1에 본 연구에서 실험된 RAM 혼합조건들을 정리하였다.

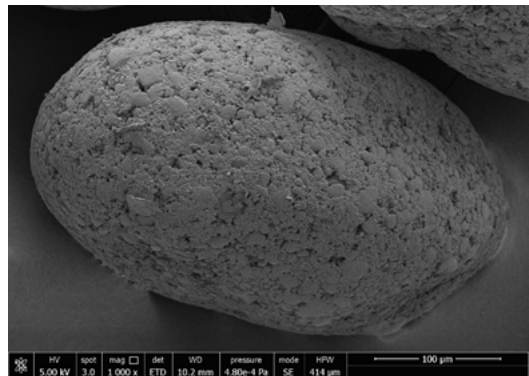
3.5 압력 특성 시험



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 SEM image of ZPP granule after injection mixing time (a)10 min (b)15 min (c)30 min, 212~280 μm , x1000.

연소 특성을 파악하기 위해 제조한 granule 가운데 용매 교체 후 안정화 시간을 적게 가져

Table 1. Experimental condition of LabRAM mixer.

	Acceleration (G)	Anti-solvent injection number	After exchange solvent mixing time (min)
Fig. 4(a)	20	3	20
Fig. 4(b)	50	3	20
Fig. 4(c)	80	3	20
Fig. 5(a)	50	1	20
Fig. 5(b)	50	6	20
Fig. 5(c)	50	3	20
Fig. 6(a)	50	3	10
Fig. 6(b)	50	3	15
Fig. 6(c)	50	3	30
Fig. 9	65	3	20

표면에 기공이 다수인 시료(Fig. 6(a))와 최적의 조건을 설정하여 표면이 매끄럽게 형성된 시료(Fig. 9)를 가지고 CBT (Closed Bomb Test)를 진행하였다. 시료의 양이 적은 편이어서 각 시료 당 5조 시험하였다.

여러 실험을 통해 결정한 최적의 조건으로 제조한 Fig. 9의 입자는 초기에 매끄럽고 둥글게 형성되면 이후 공정상 충전과정에서 입자들의 흐름성이 좋기 때문에 정량을 쉽게 충전할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 이런 표면의 조밀성이 착화기에 성능에 긍정적인 영향을 미치는지는 형상 관찰로는 알 수 없었으며, 안정화 과정의 시간을 줄여 표면에 기공이 많고 입자의 주변에 붙어있는 형성 초기의 입자들이 존재할 때 착화기의 성능에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 본 시험을 진행하였고, 이를 Table 2에 정리하였다. 그 결과를 보면 Fig. 6(a) 시료의 표준편차가 Fig. 9의 표준편차보다 더 낮아 착화기의 재현성을 확보하는데 긍정적인 영향을 나타내고 있는데, 이는 입자를 제조하는데 있어서 입자 주변에 작은 형성초기 입자들이 긍정적인 영향을 미치고 있는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

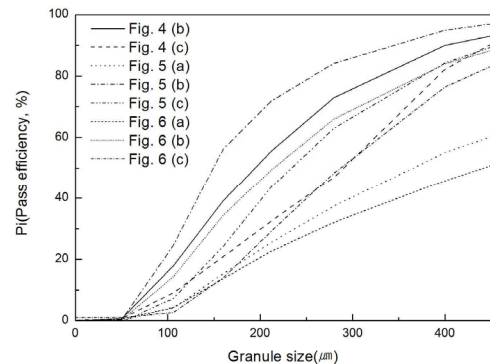


Fig. 7 Cumulation of granule through sieve.

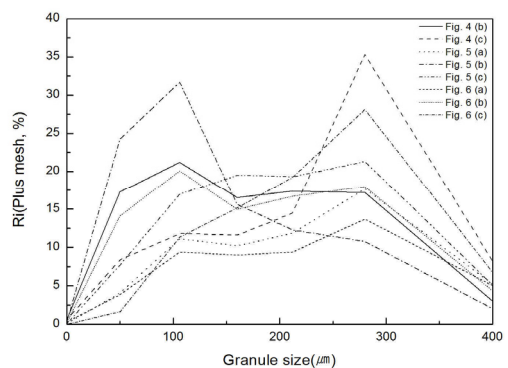


Fig. 8 Plus mesh of granule through sieve.

Resonant Acoustic Mixing을 이용하여 ZPP granule의 형상 개선을 위해 여러 조건에서 제

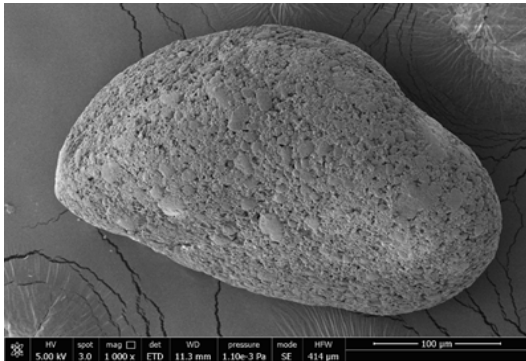


Fig. 9 SEM image of the optimum manufacturing granule 212~280 μ m, x1000.

Table 2. 10cc closed bomb tester result.

	Maximum pressure(psig)			
	Mini.	Maxi.	Aver.	Standard
Fig. 6(a)	746.60	778.70	768.00	13.47
Fig. 9	752.00	811.80	778.32	29.39

조 실험을 진행했다. 본 연구에서 LabRAM Mixer의 장비 강도의 영향, 안정화 혼합시간의 영향 그리고 반응매인 Hexane의 투입 방법에 대한 영향에 대해 고찰하였으며, 다양한 조건으로 얻은 시료들에 대해 형상분석 및 압력특성을 비교 분석했다.

본 연구를 통해 형상이 가장 매끄럽고 형성 초기 입자나 작은 부스러기 입자들이 입자 주변에 분포하지 않는 제조 조건을 설정하였다. 본 조건에서는 입자 형성 단계의 혼합 강도를 65 G (Acceleration)로 설정하고 반응매인 Hexane을 세 번 나누어 투입했다. 이후 입자 안정화 단계에서는 용매 교체 후 50 G 강도로 20분간 혼합

하여 입자표면의 조밀성을 증가 시켰으며, 매끄럽게 다져지도록 만들어 주었다.

형상이 매끄럽게 잘 형성된 Fig. 9의 시료와 표면에 기공이 많이 존재하고 작은 입자들이 존재하는 Fig. 6(a)의 시료를 이용해 CBT실험을 진행했다. SEM image로 관찰할 때 작은 입자들의 영향에 대해서 알 수 없었지만 본 실험을 통해서 이들이 착화기에 긍정적인 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 표면을 많이 다져 조밀성을 높이는 것보다는 입자를 둥글게 제조하되 기공이 많도록 제조하는 것이 압력특성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

References

1. Hohmann, C., and Tipton, B., "Viton's Impact on NASA Standard Initiator Propellant Properties," NASA TP-2000-210187, 2000.
2. Hohmann, C. and Tipton, B., "Propellant for the NASA Standard Initiator," NASA TP-2000-210186, 2000.
3. Resodyn Acoustic Mixers, Resonant Acoustic Mixing, World Wide Web location <http://www.resodynMixers.com/wp-content/uploads/2009/05/ram-technical-white-paper1.pdf>, 2016.
4. Resodyn Acoustic Mixers, Mixing applications&industries, World Wide Web location <http://resodynmixers.com/technologies/technical-library-resources/>, 2016.