

PMD용 $BKNO_3$ 금속화약의 제조공정 및 특성분석심정섭^{a,*} · 김상백^a · 안길환^a · 김준형^b · 류병태^bThe Manufacturing Process and Characteristic Analysis
of $BKNO_3$ Metal-Explosive for PMDJungseob Shim^{a,*} · Sangbaek Kim^a · Gilhwan Ahn^a · Junhyung Kim^b · Byungtae Ryu^b^aEnergetic Materials & Pyrotechnics, Hanwha Corporation R&D Center, Korea^bAgency for Defense Development, Korea*Corresponding author. E-mail: sjs4149@hanwha.com

ABSTRACT

This study investigated the manufacturing process and characteristics of $BKNO_3$ (Boron Potassium Nitrate) as a pyrotechnic propellant that is commonly used in the aerospace, defense, and automobile industries. The solid mixture was composed of oxidizing agent, fuel, and binder. Evaporation process was used to uniformly mix the raw materials. The optimal ratio of composition was designed through the CEA program analysis of the material characteristics and thermal responses. Further the size, shape, sensitivity, and calorimetry characteristics were studied.

초 록

고체 점화제 $BKNO_3$ 는 항공우주 및 유도탄 등의 점화제로 널리 적용되는데 본 연구에서는 $BKNO_3$ 의 제조공정과 특성평가를 수행하였다. 이 고체 점화제는 금속분말과 산화제 그리고 유기 고분자물질(결합제)로 구성된다. 증발법(evaporation process)을 사용하여 원료들을 균질하게 혼합하였다. CEA 프로그램을 사용하여 $BKNO_3$ 의 물질특성 및 열적 반응 해석을 통한 최적 조성비를 설계하였으며, 입도, 형상, 감도, 열량 분석 등의 특성 평가를 수행하여 결과를 분석하였다.

Key Words: $BKNO_3$ (Boron Potassium Nitrate), CEA(화학평형분석), Solid Propellant(고체 추진제), Igniter(점화제), PMD(Pyrotechnic Mechanical Device)

1. 서 론

각종 유도탄 및 미사일의 점화제로 사용되는 $BKNO_3$ 는 추진기관에 중요한 동력을 전달하는 물질이며, ZPP, THPP와 같이 점화제로 많이 사용되는 에너지 방출 원료로써, 금속분말과 산화제 및 결합제로 이루어져 있다. 이 점화제는 점화가 빠르게 일어나고 외부의 산화제 없이 자발

Received 5 June 2017 / Revised 26 September 2017 / Accepted 29 September 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2017년도 춘계학술대회(2017. 5. 31-6. 2, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

적인 반응이 일어난다는 특성을 지닌다. 특히 BKNO₃의 경우 점화 반응의 압력 의존성이 적어 높은 고도에서 점화성이 우수하고 내탄도 성능이 타 점화제와 비교하여 상당히 우수한 것으로 알려져 있다[1].

PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)의 점화제로 사용되는 BKNO₃는 PMD의 작동요구 압력을 형성시켜주는 역할을 수행한다[2]. 이때 PMD의 균일한 성능을 내기 위해서는 조성에 사용하는 원료 입자들의 크기 및 형상 조절기술 그리고 최적 혼화방법을 적용한 조성 최적화 공정개발이 우선시되어야 한다.

본 연구에서는 금속원료, 산화제, 유기 고분자 물질을 증발법(evaporation process)으로 제조하였다. 원료 물질의 특성 및 열적 반응 해석을 통한 최적 조성비를 설계하였으며, BKNO₃ 제조공정 확립을 위해 이들의 입도, 형상, 열량 분석 등의 특성 평가 결과를 비교 분석하였다.

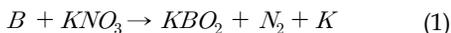
2. 원료 특성

BKNO₃는 붕소, 질산칼륨, 라미낙, 루퍼솔의 4가지 성분으로 이루어져 있다. 각각의 성분은 Table 1에서 보듯이 20~25 wt%, 68~72 wt%, 5~6 wt%, 0.1~0.2 wt% 로 각 성분의 함량을 조절하여 사용하였다.

2.1 붕소(Boron)

붕소는 BKNO₃에서 매우 중요한 연료성분으로서 20~25%의 함량을 차지하고 있으며, 산화제인 질산칼륨과 산화 반응하여 메타붕산칼륨을 생성하게 된다.

BKNO₃의 구성 반응식은 Eq. 1로 표현된다.



이 과정에서 발생하는 열이 연쇄적으로 작용하면서 화학반응이 일어나게 된다. 붕소는 상온의 공기중에서는 안정하지만 573 K 이상의 환경에서는 공기 중 산소와 반응하여 산화한다. 그리

Table 1. BKNO₃ Composition.

Ingredient	% by weight	Particle size (μm)	Specification
Boron	20~25	1	MIL-B-51092[3]
Potassium Nitride	68~72	20	MIL-P-156A[4]
Laminac*	5~6		MIL-R-7575[5]
Lupersol*	0.1~0.2		MIL-P-81351[6]

*Liquid Type

고 상온에서는 비교적 물에 대해 안정한 물질이다[7].

2.2 질산칼륨(Potassium nitrate)

질산칼륨은 산화제로 원료인 붕소에 산소를 공급하는 물질이다.

본 실험에서는 90 μm 급의 질산칼륨 입자를 J-O-Mizer 분쇄기를 통해 20 μm 수준으로 분쇄된 입자를 사용하였다. 입자가 작을수록 붕소와의 계면결합력 향상으로 결합력이 증가되어 입자 형성에 도움이 된다.

질산칼륨의 녹는점은 607 K, 끓는점은 673 °C이며, 823 K에서 1063 K 사이에서 온도 상승에 따라 질산칼륨과 산소로 분해된다[8]. 상온에서는 사방정계의 결정구조이나 402 K를 기점으로 삼방정계의 구조로 변하며 물에 잘 용해하는 특성을 보인다. 질산칼륨은 다른 산화제에 비해 감도가 비교적 낮고, 충격 등의 외부 요인에 안정한 물질로 알려져 있다.

2.3 라미낙(Laminac)

붕소와 질산칼륨의 바인더 역할을 하는 고분자 물질 라미낙은 일반적으로 파이로 작동기구 분야에서 널리 사용되고 있는 물질로써 42%의 고분자 수지, 30%의 폴리에스터, 28%의 폴리스타이렌으로 구성되어 있다[9]. 화학 구조가 비교적 안정하여 취성이 약해 금속원료의 결합제로 적합하다. BKNO₃의 경우 고분자 함량이 5~6%

Table 2. Material Properties of $BKNO_3$ [10].

Properties	Value
Autoignition Temp.(K)	681*
Heat of Explosion(J/g)	6489
Ignitability(J/cm ³)	15.7**
Gas/Solid Ratio	19.3/80.7

* 283K/min, **103 Kpa, 100 cal/cm³·sec

로 다른 원료물질인 ZPP와 THPP와 비교하여 많은 양을 사용하고 있다. 라미낙의 분해 온도는 질소 환경에서 623~673℃ 부근으로 알려져 있다 [11].

3. 혼화 공정 및 특성분석

3.1 실험방법

$BKNO_3$ 는 원료 성분으로 붕소, 질산칼륨 이외에 금속입자의 과립화(granulation) 형성 및 압축 충전시 금속입자의 안정성 향상을 위해 루퍼졸이 포함된 고분자 결합제인 라미낙을 5~6% 정도 사용하여 공정을 개발하였다.

증발법을 사용한 본 제조공정은 아세톤을 사용하여 루퍼졸이 포함되어 있는 라미낙 용매를 제조한 후 질산칼륨과 붕소를 차례로 투입 교반시키면서 $BKNO_3$ 페이스트를 제조한다. 묽은 페이스트에서 아세톤이 적당량 휘발되도록 건조한 후 조립기를 사용하여 원하는 크기의 입도를 갖는 $BKNO_3$ 를 조립한다.

원료인 붕소(boron), 질산칼륨(potassium nitrate), 라미낙(laminac)을 준비하고, 용매는 acetone을 사용하였다. 사용전에 원료들을 수분함량 0.1% 이하까지 건조시켜 수분을 제거한 뒤, 아세톤에 라미낙을 녹인 용액과 혼화한다. 혼화가 끝난 시료들은 조립기내 조립망을 통과시켜 원하는 크기의 입자(300~500 μ m)를 조립한 다음, 풍건과 건조를 통해 최종 제품을 확보한다.

Fig. 1에 증발법 공정의 모식도를 나타내었다.

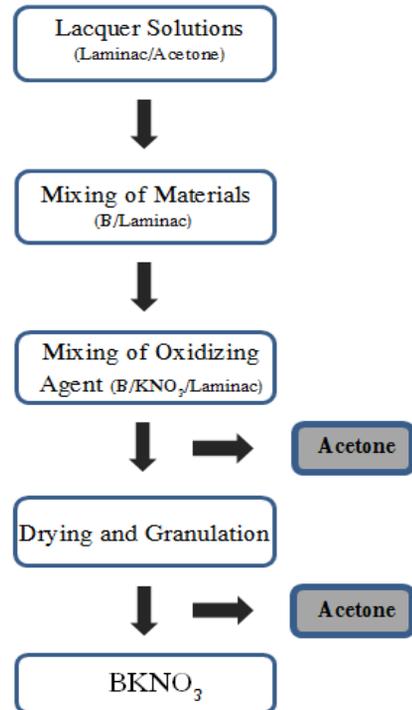


Fig. 1 Evaporation Process.

3.2 특성분석

$BKNO_3$ 입자는 SEM 분석을 통해 제조된 입자 형상을 관찰하였으며, 레이저 입도분석기를 이용하여 입자크기 분포를 확인하였다. MIL-STD-1751A에 준하는 충격감도, 마찰감도, 정전기감도를 측정하여 각 감도를 비교하였다. 충격감도는 추의 위치를 변화시키면서 자유 낙하시 50% 확률로 반응하는 에너지를 측정하는 시험이고, 마찰감도는 표준 거칠기를 갖는 마찰판과 마찰봉 사이에 시료화약을 얹고 10 mm 왕복운동을 하면서 50% 확률로 반응하는 에너지를 측정하는 시험이다. 정전기감도는 높은 정전기에서 시작하여 에너지를 낮추어가면서 시험하는 방법으로 반응이 일어나지 않는 에너지에서 3회 연속 시험하여 시험화약의 절대적 정전기 값을 측정한다.

또한 열량분석 및 수분함량 분석은 MIL-STD-286C에 의거하여 각 1 g씩 3회 수행하였으며, 10 cc 압력 챔버 내에서 $BKNO_3$ 연소시의 압력을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 $BKNO_3$ 의 이론적 특성 해석

카트리지내 화약특성은 기폭제로 사용되는 ZPP와 격리막인 Boron nitride(BN) 그리고 THPP 또는 $BKNO_3$ 로 연결된 폭발 계열 형태로 구성되어 있다. 착화기내 화약들의 연소시에 갖는 착화성능을 파악하기 위하여 이들 연속화약들이 한 번에 모두 연소한다는 가정하에, 10 cc 챔버에서의 압력 및 온도특성을 예측하기 위해 화학평형상태에서 계의 열역학적 특성값을 계산할 수 있는 NASA의 'Chemical Equilibrium with Applications(CEA)'[12] 프로그램을 사용하여 계산하였다.

라미낙의 함량을 고정하고 붕소와 질산칼륨의 상대 조성을 변화시키면서 이에 따른 압력과 온도 특성 변화를 CEA 코드를 사용하여 계산하였으며 결과를 Figure 2에 나타내었다. 연소로 인한 발생 압력과 온도의 변화특성은 거의 동일한 특성으로 변화하고 있으며, 붕소의 함량이 약 20~22% 에서 압력과 온도가 최대범위를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 붕소와 질산칼륨 각각의 열적 특성에 의해 붕소함량 21% 함량에서 최대 온도와 압력을 보이고 있으며, 붕소함량이 증가할수록 각 물질의 열적 성질의 상호작용에 의해서 온도와 압력은 감소함을 알 수 있었다. 즉

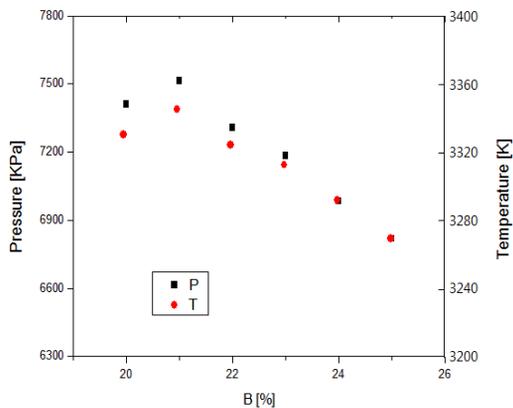
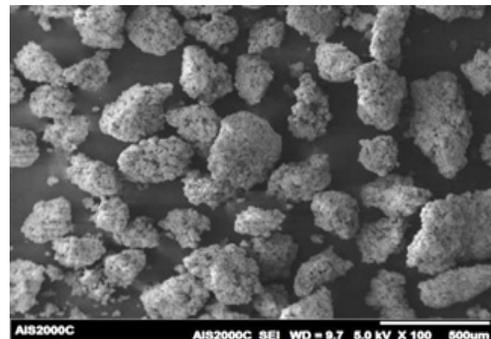


Fig. 2 Pressure and temperature of $BKNO_3$ compositions according to B concentration [%] by CEA program.

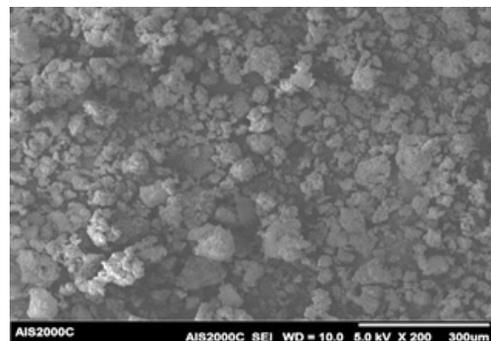
$BKNO_3$ 는 라미낙을 5~6% 범위에서 사용하는 경우 붕소는 20~22%, 질산칼륨은 68~70% 범위에서 최적화될 수 있음을 알 수 있었다.

4.2 $BKNO_3$ 입자형상

$BKNO_3$ 제조 후, SEM 사진 분석을 통해서 고분자 바인더와 금속원료 및 산화제의 입자형성 여부 판단, 입자 크기, 입자형상을 확인할 수 있었다. Fig. 3에서 증발법으로 제조된 $BKNO_3$ 의 SEM 사진을 살펴보면 입자형태가 다각형의 형상을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 붕소 입자가 고르게 질산칼륨 입자 위에 코팅이 되어 $BKNO_3$ 화약이 코어-셸 구조를 형성하고 있음을 알 수 있었다. 침전법으로 제조된 $BKNO_3$ 입자의 SEM 사진도 함께 나타내었으나 형성된 입자의 크기, 수율, 모양이 본 과제에서 원하는 수준으로는 얻을 수 가 없었다.



(A) Evaporation method



(B) Precipitation method

Fig. 3 SEM images of $BKNO_3$ according to mixing process.

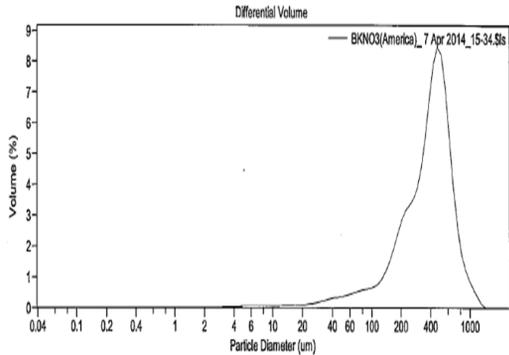


Fig. 4 Particle size analysis of BKNO₃.

Table 3. Particle size analysis data of BKNO₃.

Volume Statistics BKNO ₃ 7 Apr 2014_15-34				
Calculations from 0.040 µm to 2000 µm				
Volume :	100%			
Mean :	406.9µm			
Median :	403.0µm			
D(4.3) :	406.9µm			
Mean/Median ratio :	1.010			
Mode :	471.1µm			
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
130.4µm	245.2µm	403.0µm	536.8µm	676.7µm

4.3 입도분석 측정

제조된 BKNO₃ 입자의 입도 분석은 Malvern사의 레이저 입도분석기를 사용하였으며, 측정결과를 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 BKNO₃ 입자 크기는 평균 406 µm 로 나타났다.

4.4 감도 측정

본 실험에서 제조된 BKNO₃의 충격감도, 마찰감도, 정전기감도는 MIL-STD-1751A에 명기된 장비를 사용하여 측정하였으며 Table 4에 측정값을 정리하였다. 충격감도 및 마찰감도 측정값은 측정 장비에서 얻을 수 있는 최저 수준의 둔감특성을 확인할 수 있었으며, 정전기감도 측정값은 3.01 J로 측정되었다.

Table 4. Sensitivity test results of BKNO₃.

Sample	Impact (J)	Friction (N)	Electrostatic (J)
BKNO ₃	>50	>360	3.01
B	>50	>360	0.275
KNO ₃	no reaction	no reaction	no reaction

Table 5. Calorimetric test results.

NO	weight (g)	Temperature (K)	Heating rate (K)	Calorie (J/g)
1	0.82	295.19	273.69	6523
2	0.81	295.73	273.71	6833
3	0.82	295.49	273.74	7081
Average				6,812

4.5 열량 및 수분함량 측정

증발법으로 제조된 BKNO₃의 기본적인 열량성능을 확인하기 위하여 열용량 측정기(calorimeter)를 사용하여 열량을 측정하여 Table 5에 나타내었다. 본 열량 측정에는 200~600 mesh 조립분을 사용하였으며, 열량은 3회 측정 한 평균값이 6,812 J/g 수준임을 확인하였다.

붕소는 높은 부피가열(volumetric heating)값을 가지며 다른 금속 분말에 비해 산화반응이 잘 일어나지 않는 물질이다. 또한 붕소는 마그네슘을 포함하고 있으며 수분과 반응하는 경우 산화물 또는 수화물 등이 생성되어 점화반응에 악영향을 미치게 된다. 붕소는 연속된 두 단계의 반응에 의해 연소된다. 첫단계 연소는 붕소 입자가 감싸고 있는 산화붕소의 연소이고 두 번째 연소 반응은 산화붕소 입자의 연소이다. 그렇기 때문에 산화붕소의 제거가 점화 및 연소특성을 결정짓는데 중요한 역할을 하며, 산화붕소의 끓는점은 2,316 K 이기 때문에 보통 제거가 어렵다[13].

또한 BKNO₃의 수분함량에 따라서 착화기 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, 낮은 수분함량을

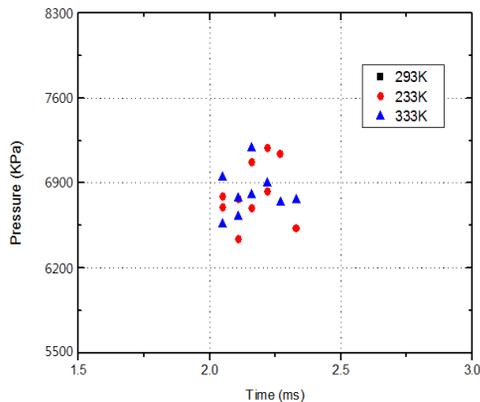


Fig. 5 Test results of chamber pressure for BKNO₃ composition

유지하는 것이 중요하기 때문에 MIL-STD-286C 규격에 따라 수분함량을 측정하였으며, 결과는 0.04%로 0.75%이하의 수분함량 기준에 충족됨을 확인하였다.

4.6 BKNO₃ 착화시험

BKNO₃ 화약의 성능을 확인하기 위해 착화시험을 진행하였다. 시험은 압력측정 장비가 부착된 10 cc 챔버내에서 수행되었으며, 기폭약으로 ZPP를 사용하였고, 분리막은 BN, 그리고 주장약으로 BKNO₃를 사용하여 저온(233 K), 상온(293 K), 고온(333 K)의 챔버 온도에서 시험하였으며, 착화시간에 대한 시간-압력 측정 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 최대압력 평균이 $6,894 \pm 689.4$ KPa 수준으로 안정적인 압력을 얻을 수 있었다. 또한, 각 온도에서이 편차도 평균 압력값의 10% 이내로 안정적인 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 결합도가 높은 균일한 형상과 입도를 가지는 BKNO₃가 일정한 에너지를 방출하는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 PMD용 화약으로 증발법을 사용하여 BKNO₃를 제조하였으며, 원료 물질의 특

성분석으로 입도 및 형상분석, 감도(충격, 마찰, 정전기)분석, 열량 및 수분분석, 착화시험 등의 특성평가를 수행하였다.

CEA 프로그램 해석 및 실험실적 공정개발을 통해 최적 조성비(B/KNO₃)를 선정하였으며, 증발법을 사용하여 균질하게 원료들을 혼합할 수 있는 공정을 개발하였으며, 평균입도 300 μm ~ 500 μm 크기의 착화시험 압력편차 10% 이내의 비교적 균일한 입자를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 '유도탄용 고성능 PMD 기술' 사업의 일환으로 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Robertson, W.E., "Igniter material consideration and application," *8th Joint Propulsion Specialist Conference*, New Orleans, L.A., U.S.A., AIAA 1972-1195, Nov. 1972.
- John A. Conkling and Chris Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics-Basic Principles and Theory*, 2nd ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, F.L., U.S.A., Ch. 2, 2010.
- U.S. Depart of Defense, "Boron, Amorphous, Powder," MIL-B-51092, 1962.
- U.S. Depart of Defense, "Potassium Nitrate," MIL-P-156B, 1956.
- U.S. Depart of Defense, "Lesin, Polyester, Low-Pressure Laminac," MIL-R-7575, 1966.
- U.S. Depart of Defense, "Lupersol," MIL-P-81351, 1976.
- Jang, S.G., Kim, J.H., Ryu, B.T. and Hwang, J.M., "Arrhenius Kinetic Constants Analysis of BKNO₃ under Accelerated

- Aging," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 4, pp. 34-39, 2016.
8. Freeman, E.S., "The Kinetics of the Thermal Decomposition of Potassium Nitrate and of the Reaction between Potassium Nitrite and Oxygen," *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 79, No. 4, pp. 838-842, 1957.
 9. Sbrocca, D. A., "Castable binder for cast plastic-bonded explosives," US4115167A, 11 Nov. 1978.
 10. Anderson, D. and Freeman, E. S., "The Kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester, laminac 4116," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 1, No. 2, pp. 192-199, 1959.
 11. Ryu, B.T. and Kim, J.H., "Cpmparison of the Main Charge Characteristics for Pressure Cartridge," *Proceeding of the 41th Korean Society of Propulsion Engineers Conference*, Gyeongju, Korea, pp. 440-443, Dec. 2013.
 12. Gordon, S. and McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: 1. Analysis," NASA, Cleveland, O.H., U.S.A., NASA RP-1311, 1994.
 13. Varsha, B, and Haridwar, S., "Influence of Cellulosic Binders on Sensitivity and Combustion," *Defence Science Journal*, Vol. 56, No. 3, pp. 345-351, 2006.