Resin Transfer Molding(RTM)을 이용한 폴리우레탄 충전연구

정상기, 윤남균, 조정표*, 예병한, 정 발
국방과학연구소, * (주)한국화이바

요 약

내열성복합재료와 Steel 구조물 사이의 좁고 긴 원통형 공간을 내열성 폴리우레탄 재료로 충전하는 연구를 수행하였다. 충전재료를 결정하기 위하여 3종의 폴리우레탄과 에폭시수지를 선정, 시험하여 내열성, 흐름성, 접착성, 경도측정 등을 통하여 최종 결정하였으며 선정된 폴리우레탄을 충전하기 위하여 Resin Transfer Molding(RTM) 방법을 사용하였다. 충전 공정의 적용여부를 판단하기 위하여 아크릴을 이용한 RTM치구를 설계, 제작하여 시험하였다. 충전된 조립체는 비파괴 검사를 통하여 접착, 기공 등을 검사하였으며 지상연소시험을 통하여 내열성능을 평가하였다.

1. 서론

경량화된 소형 추진기관을 사용한 휴대용 유도무기 개발을 위하여 세계각국이 많은 연구를 해왔으며 그결과로 미국 HUGHES사의 Stinger, 프랑스 MATRA사의 Mistral, 러시아의 IGLA, 영국 SHORTS사의 Starburst 등이 개발되어왔다. 이들 소형 유도무기들은 비용이 적게드는 반면에 이들을 사용한 후 효과는 실로 많은 실전에서 기대이상의 효과를 나타내어 세계각국으로 부터 끊임없는 관심을 불러일으키고 있다.[1-5] 현재의 국내 여건은 근거리 대공 유도무기의 잠정적인 수요를 전적으로 수입에 의존하여왔거나 수입할 계획을 가지고 있어 이를 대체할 자체 개발품에 대한 사업진행이 시급한 실정이다.

본 연구는 소형 추진기관내의 연소관 조립체 개발 기술에 대한 내용을 담고 있다. 연소관 조립체 개발을 위하여 내열성 복합재료인 Carbon/Phenol Prepreg를 사용하여 연소관 내열재를 설계/제작 하였으며, 폴리우레탄계 Ux, R-7, DSE와 Epoxy를 사용하여 연소관 조립체 내의 연소관 단열재로서의 요구조건인 내열성, 흐름성, 접착성, 경도등을 평가하여 적용여부를 결정하였다. 연소관 조립체의 제작을 위하여 좁고 긴 공간에 액상의 연소관 단열재를 충전할수 있는 RTM공정을[6,7] 개발하였으며, 아크릴을 사용한 예비시험을 통하여 적용성을 확인한 후 부품에 적용하였다. 제작된 연소관 조립체는 비파괴 검사를 통하여 접착상태, 기공여부등을 검사하였으며 지상연소시험을 통하여 내열성능 및 안정성을 평가하였다.

본 연구결과 카트리지 형태 추진제를 삽입하는 방식의 연소관 조립체를 개발하기 위하여 내열성 복합재료인 Carbon/phenol을 내면에 삽입하여 치수안정성을 유지하였으며, 폴리우레탄계 연소관 단열재를[8-10] 사용하여 연소관

steel과 연소관 내열재 사이를 충전하였다. 또한 연소관 내부에 연소관 단열재용 폴리우레탄으로서는 R-7이 요구조건을 충분히 만족시켜줌으로써 최종 선택되었으며 충전공정으로서 RTM 공정을 확립, 적용하였다.

2. 실 험

2.1 연소관 내열재 제작

이 부품은 연소관내의 추진제와 접하는 부품으로서 추진제의 화염으로부터 연소관을 보호하는 내열특성을 갖추며 삽입식 추진제와의 치수를 유지하는 역할을 한다. 부품 제작에 사용한 소재는 Carbon/Phenolic prepreg tape (상품명:FM5055)이며 내열성능외에도 연소관내의 압력에 일정수준까지는 구조강도를 유지해야 하는 요구조건을 갖추고 있기 때문에 Rosette lay-up공법으로 제작하였다. 부품 제작을 위한 Rosette pattern의 설계조건은 Table 1과 같다. 적층된 프리프레그는 Hydroclave에서 150 °C, 1000 psi 압력으로 성형하였다.

2.2 연소관 단열재용 폴리우레탄

연소관 단열재로 사용하기 위한 폴리우레탄 3종(*DSE, Ux, R-7*)과 Epoxy에 대한 재료의 사양은 Table 2에 나타내었다. Ux와 R-7은 현재 Liner로 사용중인 재료를[11-12] 사용하였으며 세부적인 조성은 Table 3과 4에 나타내었으며, 동성화학 제품인 DSE는 내열성 filler인 칼슘옥살레이트(CaC_2O_4)의 조성을 결정하기 위하여 Table 5와 같이 조성을 변화하며 실험하였다. 그리고 DSE의 시편을 제작하기 위한 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다. 또한 비교를 위하여 Epoxy시편을 제작하였으며 소재는 Ciba-Geigy 사의 RD-2를 Tonox 6040, 40phr의 칼슘옥살레이트(CaC_2O_4)와 혼합하여 사용하였다. 시험을 위한 시편은 폭 130mm, 넓이 230mm, 두께 6mm의 사각형으로 제작하였다.

2.3 실험기기

2.3.1 열분석기

열분석기는 TA Instruments의 SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA 기종을 사용하여 분석하였으며, 질소 분위기에서 10℃/min의 승온속도로 800℃ 까지 측정하였다. 무게감소 후의 잔량과 1차 무게감소가 발생하는 분해온도와 1차 무게감소시의 무게감소율을 분석하였다.

2.3.2 경도계

Instruments & MFG Co. 의 Durotronic model 2000 Shore A Hardness Tester를 사용하여 각 시편의 경도를 측정하였다.

2.3.3 Torch Tester

각 시편의 삭마시험을 위해 ASTM E-285에 의하여 Oxy-Acetylene Torch Tester를 사용하였다. 이때 Torch Tip 과 시편의 거리는 30 *mm*, 화염각도는 90° , 산소:아세틸렌 비는 40:10 이었다. 시험기의 노즐 tip은 Victor Welding Nozzle을 사용하였다. 시험기의 시편 Holder에 시편을 설치한 후 산소/아세틸렌 혼합가스의 불꽃으로 주사하여 화염이 시편을 관통하는 시간을 측정한 후 시편의 두께를 시편의 화염 관통시간(burn-through time)으로 나누어 Erosion Rate를 구하였다.

2.3.4 밀도

각 시편의 밀도측정을 위하여 METTLER AT 200 전자저울과 밀도 측정용 장치를 사용하였다. 공기중 무게와 수중 무게를 측정하여 밀도를 계산하였다.

2.3.5 비파괴(X-ray) 검사

RTM공정으로 제작한 연소관 조립체의 비파괴검사는 일본 Rigaku사의 모델 250EG-B를 사용하였다. 시험조건은 사용 전압 250 KVP, 시험전류 5mA, 노출시간은 2분 30초, 초점 크기는 2 x 2 mm, source에서 film까지의 거리는 105cm 이었다.

2.4 Resin Transfer Molding(RTM)

연소관 조립체내의 두께 1.5mm, 길이 900mm의 공간에 연소관 단열재를 주입하기 위하여 RTM공정을 설계, 제작하고 적용하였다. 실제부품의 공정적용을 위하여 아크릴을 사용한 예비시험을 수행하여 공정적용성을 검토하였고, 이후 실제 부품을 위한 RTM치구를 설계하고 제작하였다.

2.4.1 아크릴을 사용한 RTM치구

RTM공정의 적용을 위하여 예비시험의 성격으로 아크릴을 이용한 RTM치구를 설계하고 시험하였다. 아크릴을 이용한 RTM치구는 Fig. 2에 나타내었으며 실제 RTM공정 장면의 사진은 Fig. 3에 나타내었다. 아크릴을 사용한 치구는 실제 부품의 치수와 동일한 환경을 모사하기 위하여 외부 아크릴의 내경과 길이를 steel 연소관 내경인 직경 78mm와 길이 900mm와 동일하게 설계하였으며 내부 치구는 연소관 내열재 외경과 동일한 직경 75mm로 설계하였다. 내부치구와 아크릴을 결합한후 액상의 연소관 단열재를 막을수 있는 상부와 하부 마개를 설계하였다. 하부 마개는 액상의 연소관 단열재를 주입하는 주입구를 만들어 유압에 견디는 콕과 호스를 사용하여 수지통과 연결하였고 오링을 삽입하여 밀봉하였다. 상부 마개는 공기배출구를 만들어 아래에서부터 연소관 단열재가 압입될 때 밀려올라오는 내부의 공기가 배출되어 내부에 공기가 잔류하지 않도록 하였으며 오링을 삽입하여 밀봉하였다. 수지통은 액상의 연소관 단열재를 저장하고 주입하기위한 장치이며 상부에는 퀵밸브를 부착하여 공기압을 연결할 수 있도록 하였으며 하부에는 유압용 콕과 호스를 사용하여 아크릴을 사용한 RTM치구와 연결할 수 있도록 하였으며 오링을 사용하여 밀봉하였다.

2.4.2 RTM 치구

연소관 조립체를 제작하기 위하여 연소관 내열재를 연소관 Steel내부에 치구로 장착한후 액상의 연소관 단열재를 RTM공법에 의해 채워넣었다. 연소관 단열재를 채우는 공간은 두께 1.5mm, 길이 900mm로 협소하고 긴 공간이므로 접착력을 높이고 기공을 없애기 위하여 RTM공법을 사용하였다. 실제 부품을 사용한 RTM 공정의 형상을 Fig. 4에, 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 이 공법은 압력에 의해서 액상의 수지를 채워가는 방법으로서 좁은공간에 수지를 흘려보내는 대표적인 방법이다. RTM치구의 설계는 아크릴을 사용한 RTM치구와 동일한 개념을 적용하였다. 상부 마개와 하부 마개의 세부적인 형상은 Fig. 6에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리우레탄의 밀도 및 경도

각 시편의 밀도 측정결과는 Fig. 7과 같다. 내열 Filler가 전혀 없는 DSE의 6200시편이 가장 낮은 값을 나타내고, 내열 Filler의 첨가량이 증가함에 따라 비례하여 그 값이 증가함을 알 수 있다. Ux시편의 밀도는 1.2 g/cm^{3}으로 6200과 6240시편의 중간 정도의 값을 나타내었으며 R-7은 Filler가 첨가된 DSE시편과 유사하게 나타났다. 경도 측정결과는 Fig. 8과 같다. DSE의 모든 시편이 95내외의 값을 나타낸 반면에 Ux와 R-7은 50수준의 낮은 값을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 Ux와 R-7은 경화후 soft한 특성을 가지는 반면에 DSE와 Epoxy는 hard한 특성을 가진다는 것을 알수있다.

3.2 폴리우레탄의 삭마특성

Fig. 9에 삭마속도(Erosion rate)의 결과를 나타내었다. 삭마성능은 외부의 고온 열환경에 대하여 재료의 분해속도를 나타낸다. 삭마재료의 분해는 Side Group에서 먼저 시작되어 H_2, CO, CO_2, H_2O, 불포화 탄화수소 등을 발생하며, 자신은 탄소가 주성분인 Char층을 형성하게 된다. 이들 Char층은 외부의 열을 차폐시키는 역할을 하며 Char층이 두꺼울수록 열차폐효과가 크다. Torch tester를 사용한 erosion rate 측정 결과 DSE는 Filler가 첨가될수록 삭마속도가 감소하여 내열성능이 향상되었으며 Ux와 R-7은 Filler가 없는 DSE와 유사하게 나타났다. 따라서 DSE는 60%의 Filler가 첨가될 때 우수한 내열성능을 가지는 것으로 판단된다.

3.3 폴리우레탄의 열분해 특성

각 재료의 열분해 특성을 조사하기 위하여 상온에서 부터 800℃ 까지 질소 분위기에서 10℃/min의 승온속도로 열중량분석(TGA)을 수행한 결과를 비교하였다. 무게감소 후의 잔량과 1차 무게감소가 발생하는 Degradation Temperature 및 1차 무게감소시의 무게감소율을 비교하였다. 먼저 800℃ 까지의 승온후 잔량의 비교는 Fig. 10과 같다. 내열 Filler가 전혀 첨가되지 않은 6200시편이 4.6% 정도의 가장 낮은 값을 보이며, 내열 Filler의 첨가량이 증가할수록 잔량이 증가하는 경향을 나타내지만 내열 Filler의 첨가량이 50% 이상인 경우는 큰 차이없이 대략 15% 정도의 잔량이 남아있음을 알 수 있다. Ux 시편은 약 10% 의 잔량을 나타내며, Epoxy 시편은 28%를 나타내었고 R-7이 가장 높은 50%의 잔량율을 나타내었다. 이 결과로부터 R-7이 열분해후 Char형성이 가장 뛰어난 것으로 판단되며, DSE의 경우 filler의 함량에 따라 다소 증가하여 일정량이후에는 일정값을 나타내었으나 전체적인 값은 낮았다. 이 결과로 볼 때 고온에서의 열안정성은 R-7이 가장 우수한 것으로 판단된다.

1차 무게감소시의 무게감소율의 비교결과를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 11이다. 가장 많은 Degradation을 나타낸 시편은 내열 Filler가 전혀 함유되지 않은 6200시편으로 93%의 높은 무게감소율을 보이며, 동성우레탄의 경우 내열 Filler의 첨가량이 증가됨에 따라 58% 까지 감소하는 경향을 나타내었다. Epoxy, Ux는 각각 63%, 77%의 무게감소율을 보였으며 가장 낮은 값을 나타낸 시편은 R-7시편으로서 49% 무게감소율을 나타내었다.

열분해 결과를 종합해볼 때 연소관 단열재용 폴리우레탄으로서는 열저항성이 우수한

R-7이 적합할것으로 판단된다.

3.4 RTM 공정

아크릴을 사용한 예비실험을 통하여 액상의 폴리우레탄을 충전할 수 있는 RTM 공정에 대한 가능성 여부와 공정조건을 구할 수가 있었으며, 실제 RTM 치구를 사용한 부품제작에서는 치구수정을 요하는 다소의 시행착오는 있었으나 어느정도 안정된 연소관 조립체를 제작할 수 있었다.

3.5 비파괴 검사(X-ray)

연소관 단열재용 폴리우레탄으로서 Ux와 R-7을 선정하여 실제 RTM공정을 통하여 연소관 조립체를 제작하고 내부의 접착력과 충전상태를 확인하기 위하여 비파괴 검사를 수행한결과 Ux의 경우 접착상태는 양호하나 폴리우레탄 내부에 직경 1~2 mm크기의 기공이 다수 발견되었으며 R-7의 경우 접착력과 충전상태 모두 양호하였다. Ux내부의 기포는 촉매인 TDI가 급속한 속도로 반응을 진행하면서 기포가 형성된 것으로 판단된다. 이 결과로 볼때 충전상태는 R-7이 양호한 것으로 나타났다.

4. 결론

소형 추진기관을 제작하기 위하여 연소관 조립체를 설계하고 제작하는 연구를 수행하였다. 이 연구를 통하여 소형 추진기관의 연소관 조립체를 개발할수 있는 가능성을 확인하였으며 이를 통하여 얻어진 연구 결과는 아래와 같다.

(1) 복합재료의 연소관 내열재와 폴리우레탄 연소관 단열재를 적층한 소형 추진기관 연소관 조립체를 설계하고 제작하는 기술을 확보하였다.

(2) 연소관 내열재를 설계, 제작하여 연소관 내부의 형상을 균일하게 유지하는 추진제 삽입식 추진기관 연소관 제작기술을 확보하였다.

(3) RTM용 액상 연소관 단열재를 제작하기 위하여 내열성 폴리우레탄의 소재시험을 행하였으며 이 결과로 내열성과 접착력이 우수하고 기포가 적은 R-7을 선정하여 적용하였다.

(4) 선정된 내열성 폴리우레탄을 연소관 steel과 연소관 내열재 사이에 주입하기 위하여 RTM공정을 개발하여 적용하였다.

이상의 소형 추진기관 연소관 조립체의 소재, 공정설계, 제작, 시험 평가에 대한 연구를 통하여 국내 개발가능성을 확인하였으며, 본 연구를 통하여 얻어진 기술을 바탕으로 연소관 조립체의 제작 공정에 대한 보완 연구가 이루어 진다면 소형 추진기관용 연소관 조립체의 개발은 큰 어려움이 없을것으로 기대된다.

참고문헌

1. Jane's Land-Based Air Defence, Jane's Information Group Limited, U.K, 8th ed., 1995-1996, pp.32-35
2. ibid, pp.39-43
3. ibid, pp.51-54
4. ibid, pp.58-62
5. 이규종, "중 단거리 대공미사일의 개발동향",

국방기술연구, 국방과학연구소, 1997.4, pp.64-75

6. G. Lubin, HDBK of fiberglass and Advanced plastics composites, Van Nostrand Reinhold company, New York, 1969, pp.361,.
7. P.K.Mallick, Fiber Reinforced Composites, Marcel Dekker,Inc., New York, 1988, pp.361-366
8. B. M. Walker, HDBK of thermoplastic elastomers, ibid, 1982, pp.216.
9. G. Woods, The polyurethanes books,, ICI Polyurethanes Book, Netherlands, 1987, pp.175.
10. Gunter Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York, 1985, pp.7-30
11. 홍명표, 류문삼, 고승원, 김천석, "현무 1,2단용 라이너(LH-5, LH-6) 조성 연구", MSDC-421-93230, 국방과학연구소, 1993
12. 황갑성, 이범재, "추진제, 라이너 및 인슐레이숀 원료의 규격(II)", MSDC-521-93558, 국방과학연구소, 1993

Table 1 Design condition of Rosette pattern

	Pattern 번 호	β (1) (°)	Spiral length 상부	Spiral length 하부	Ply 수	두께 (mm)
연소관 내열재	TA1	18	60.0	60.0	20	0.45

(1) β : 전개기준선과 중심축과의 각도

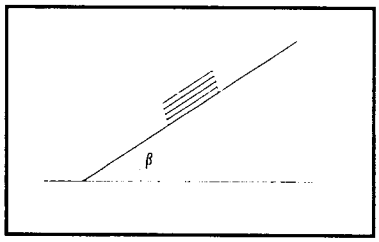


Table 2 Materials for experiment

재료명	구분	상품명	제조사	비고
DSE	주제	DSE-245P	(주)동성화학	Isocyanate Prepolymer
	경화제	DSE-262R	(주)동성화학	Polyol Mixture
	촉매	EC-1	(주)동성화학	
Ux	주제	HTPB외	Atochem	
	경화제	TDI	Mobay chem.	Toluene diisocyanate
	촉매	OP Soln.	ADD	
R-7	주제	HTPB외	Atochem	
	경화제	IPDI	Thorson chem.	Isophorone diisocyanate
	촉매	FeAA 10% Soln.	ADD	
Epoxy	주제	RD-2	Ciba-Geigy Corp.	
	경화제	Tonox 60-40	Uni-Royal Co.	

Table 3 Composition of Ux

RAW MATERIALS	WT%	REMARKS
HTPB	45	
TMHD	5	chain extender
TDI	9	hardner(phr)
Calcium oxalate	35	filler
기타조제	15	

Table 4 Composition of R-7

Raw materials	wt%	Remarks
HTPB	37	
DOA	10	
filler	0.1	
silica powder	50	silica powder
IPDI	3	diisocyanate
기타조제	0.5	catalyst

Table 5 Composition of DSE polyurethane

SAMPLE	DSE-245P (-NCO)	DSE-262R (-OH)	EC-1 (Catalyst)	CaC_2O_4
6200	100	80	0.8	0
6240	100	80	0.8	40
6250	100	80	0.8	50
6260	100	80	0.8	60
6270	100	80	0.8	70
6280	100	80	0.8	80
6290	100	80	0.8	90

(Unit: PHR)

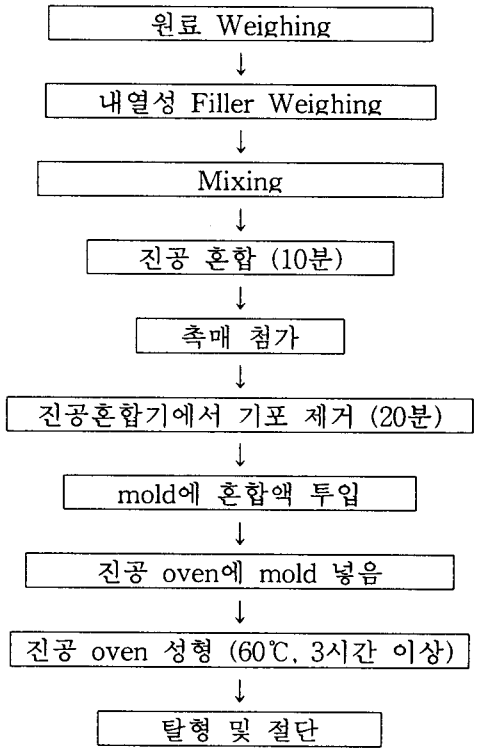


Fig. 1 Flow chart for DSE specimens

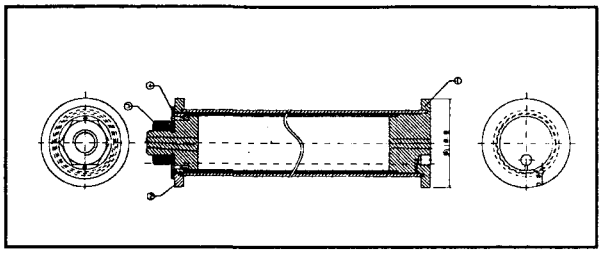


Fig. 2 Configuration of RTM used by acrylic plastic

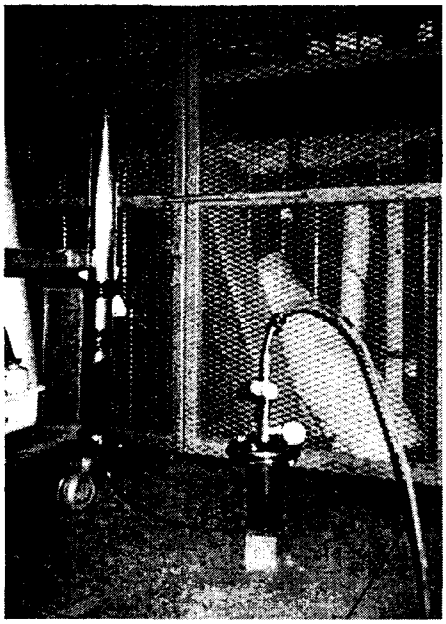


Fig. 3 Photograph of RTM process used by acrylic plastic

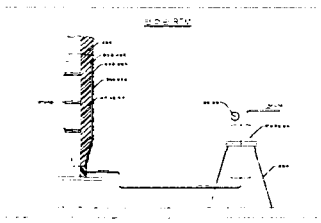


Fig. 4 Configuration of RTM process

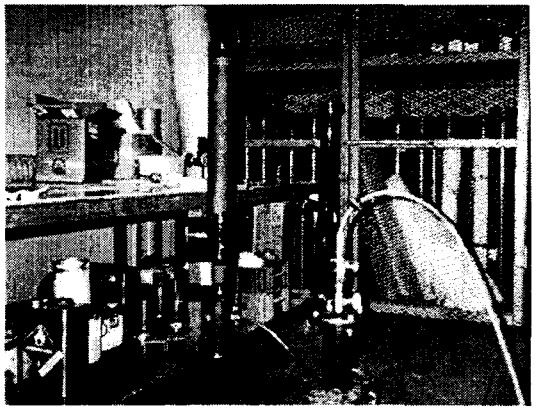
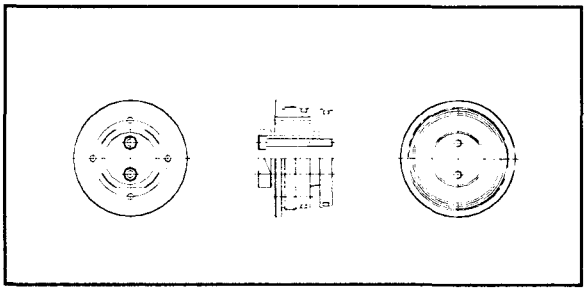
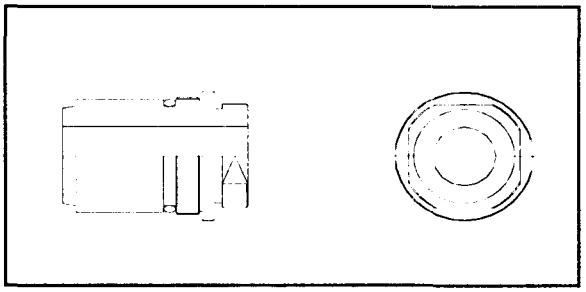


Fig. 5 Photograph of RTM process



(a) forward



(b) after

Fig. 6 Configurations of RTM closures

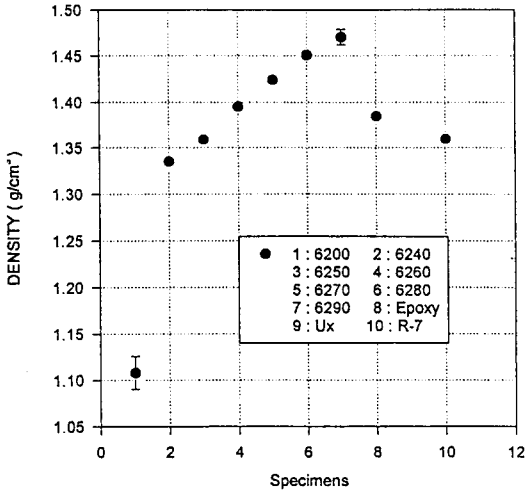


Fig. 7 DENSITY OF SPECIMENS

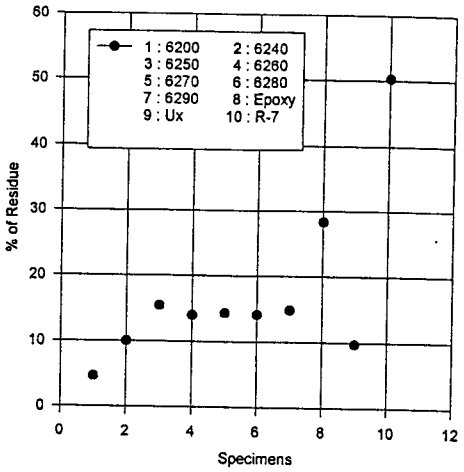


Fig. 10 Degradation residue by TGA

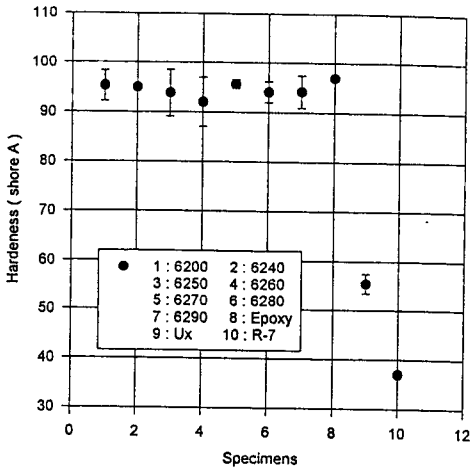


Fig. 8 Hardeness of specimens

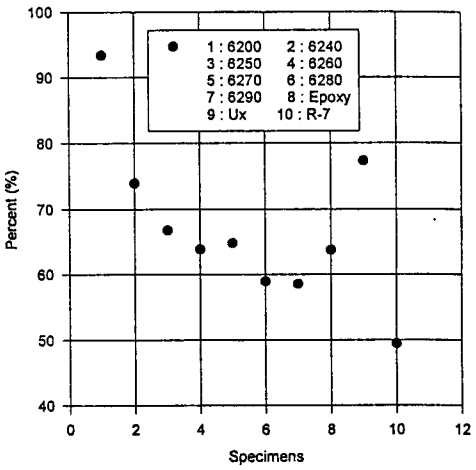


Fig. 11 Weight loss of 1st Degradation

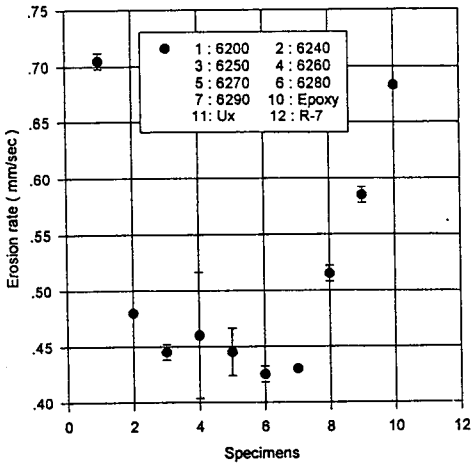


Fig. 9 Erosion rate of specimens