

## HTPE 둔감추진제 완속가열 시험평가

유지창\* · 이도형\* · 김창기\* · 정정용\* · 김준형\* · 서태석\*

### Slow Cook-Off Test and Evaluation for HTPE Insensitive Propellants

Jichang Yoo\* · Dohyung Lee\* · Changkee Kim\* · Jungyoung Jung\* · Junhyung Kim\* · TaeSeok Seo\*

#### ABSTRACT

This study was investigated to know the thermal decomposition and measure the reaction time and temperature by EIDS cook-off test for the propellant ingredients and 2 kinds of HTPE propellants. The thermal analysis of the propellant ingredients used in this study showed that the thermal stability of these materials decreases in the following order : AP > HTPE > AN > BuNENA. In addition, propellant HTPE 002 containing AN showed that an endothermic process at around 125°C corresponding to the solid-solid phase change(II→I) of AN was followed by the exothermic process due to decomposition of BuNENA/AN until 200°C. HTPE 001 and HTPE 001 reacted at around 250°C and 152°C each other, and the temperature of them sharply increased at 115°C from EIDS slow cook-off tests.

#### 초 록

본 연구에서는 Hydroxy Terminated Polyether(HTPE) 추진제 원료와 HTPE 둔감 추진제 조성 2종에 대하여 DSC와 TGA를 사용하여 열분해 특성을 고찰하였고, Extremely Insensitive Detonating Substance(EIDS) 완속가열 시험을 수행하여 반응 시간과 반응 온도를 측정하였다. AN이 포함된 HTPE 002는 약 125°C에서 AN의 상전이과정(II→I)을 거친 후, 약 200°C범위까지 BuNENA와 AN이 함께 발열특성을 가지고 분해됨을 알 수 있었다. EIDS 완속가열 시험을 수행한 결과 HTPE 001은 250°C, HTPE 002는 152°C 부근에서 반응이 있어났으며, 두 추진제 모두 115°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어났다.

Key Words: HTPB(수산기말단 폴리부타디엔), HTPE(수산기말단 폴리에테르), 완속 가열 시험

#### 1. 서 론

1990년 이후로 전술형 로켓 모터의 둔감화가 요구됨에 따라 연소관의 둔감화와 더불어 가장 일반적으로 사용되는 HTPB 추진제의 둔감화가 요구되고 있다.

\* 국방과학연구소  
연락처, E-mail: yoojc@hanmail.net

본 연구에서는 바인더로 HTPe/BuNENA를 적용하고 산화제로는 AP와 AN를 사용한 HTPe 둔감 추진제 2종을 대상으로 DSC와 TGA를 사용하여 추진제 원료 및 추진제의 열분해 특성을 고찰하였으며, UN Test Series 7(f)에 규정된 EEIDS 완속 가열 시험 방법을 이용하여 HTPe 추진제 2종의 둔감 특성을 살펴보았다[1].

## 2. 이론적 배경

1.6급수 물품은 EIDS만이 충전된 매우 둔감한 물품으로 이루어지며, 이는 Test Series 7을 통과하므로 정상적인 수송 조건에서 우연한 반응의 개시나 반응의 전파 가능성이 거의 없음이 입증된 물품이다[2]. HTPe 추진제는 HTPB 추진제와 유사한 기계적 특성을 가지고 있으며 완속 가열 시험에서는 훨씬 덜 격렬한 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다[2].

## 3. 시험장치 및 방법

추진제 제조에 사용된 주요 원료들과 제조된 추진제의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 TA Instrument사의 DSC(모델: DSC 2910)와 TGA(모델: SDT 2960)를 사용하여 60 ml/min의 질소 분위기와 10°C/min의 가열 조건하에서 열분해 특성을 분석하였다. 분석에 사용된 시료의 무게는 AP, AN, 추진제는 약 3 mg이었으며, BuNENA와 HTPe는 약 10 mg이었다.

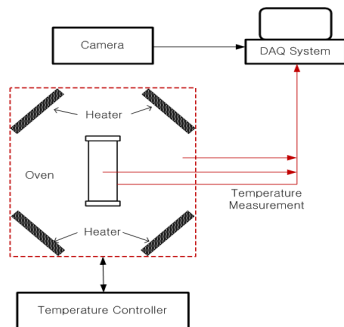


Fig. 1 Schematic diagram of slow cook-off test

Figure 1은 UN Test Series 7(f)의 EIDS 완속 가열 시험의 개념도를 나타낸 곳으로 오븐, 온도 제어기, 카메라 및 계측시스템으로 구성되어 있다. 추진제 중심부의 온도를 측정하기 위하여 추진제 충전 전에 K형 열전대를 심어주었다.



Fig. 2 Slow cook-off experiment layout

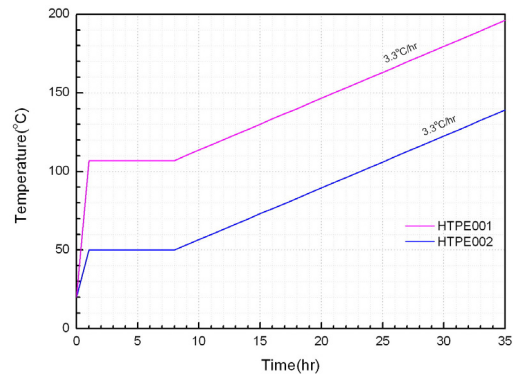


Fig. 3 Slow cook-off temperature cycle for HTPe 001 and HTPe 002

UN Test Series 7(f)는 시험대상 물질의 반응 온도가 예측되면 반응시간을 줄여주기 위하여 반응 온도 55°C 아래까지는 온도를 미리 올릴 수 있다고 명시되어 있다. Figure 3에 나타난 바와 같이 HTPe 001의 경우, 미 해군의 EAD 프로그램의 완속가열 시험 방법을 적용하여 오븐 온도를 107.2°C 까지 1시간에 승온시키고 7시간 동안 온도를 등온으로 유지한 후 3.3°C/hr의 승온 속도로 가열시켰다. HTPe 002의 경우는 추진기관의 완속 가열 조건과 동일하게 50°C까지 1시간에 승온시키고 7시간 동안 온도를 유지한 후 3.3°C/hr의 승온 시켰다.

#### 4. 결과 및 고찰

완속 가열 시험에 사용한 두 종류의 HTPE 추진제 조성은 Table 1에 나타내었고, 연소특성 및 기계적 성질을 Table 2에 나타내었다. AN 첨가 시 연소속도 및 밀도가 감소하였으며 기계적 특성은 우수하여 일반적인 로켓 모터에 적용하는데 문제없다고 판단된다.

Table 1. Formulation of Propellants

Propellant	Ingredient, Wt. %					Isp (lbf/lbm)
	HTPE/ Curatives	BuNENA	AP	AN	Additives	
HTPE 001	7.8	10.8	79.5	0.0	1.9	250.5
HTPE 002	7.8	10.8	69.7	10.0	1.7	248.5

Table 2. Burning characteristics of Propellants

Propellant	Combustion Characteristics			Mechanical properties		
	a, in/s	n	r <sub>1000</sub> , mm/s	σ <sub>m</sub> , bar	ε <sub>b</sub> , %	density, g/cc
HTPE 001	0.03512	0.3795	12.3	10.6	48	1.739
HTPE 002	0.00951	0.5363	9.8	8.6	56	1.711

AP는 분해될 때 면에서 불꽃 온도가 높고 연소표면에 딱딱해지면서 깨지기 쉬운 상태가 되는 반면 AN은 분해될 때의 불꽃온도가 AP에 비해 상대적으로 낮고 연소표면이 부드러워지면서 액체 상태로 배출된다. 이러한 특성 때문에 HTPE/AP 추진제 조성 중 소량의 AP를 AN으로 대체함으로 완속 가열 시험에서 훨씬 덜 격렬한 반응을 나타낼 것으로 판단한다.

HTPE 001와 HTPE 002의 압력 지수는 각각 0.38과 0.53, 연소속도는 각각 12.3 mm/s와 9.8 mm/s로 AN이 10% 들어간 HTPE 002의 경우가 HTPE 001에 비해 압력 지수는 높고 연소속도는 20% 정도 낮게 나타났다. 기계적 특성은 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 두 추진제 모두 양호한 값을 나타냈다.

Figure 4는 각각 추진제 제조에 사용된 주요 원료들의 DSC와 TGA 분석결과이다. AN은 약 52°C, 90°C, 125°C에서 흡열특성을 갖는 고체상간의 상전이 현상이 IV→III→II→I 상을 거치며 발생하며 약 170°C에서 용융된 후 분해되는 특성을 보이고 있다.

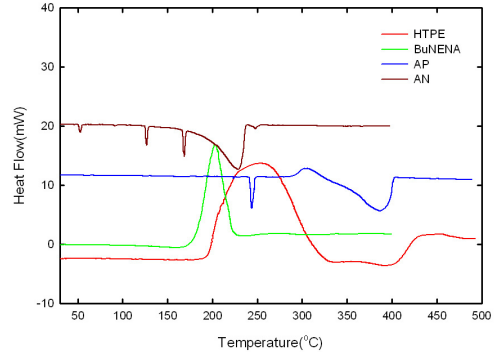


Fig. 4 DSC test results for Propellant Ingredients

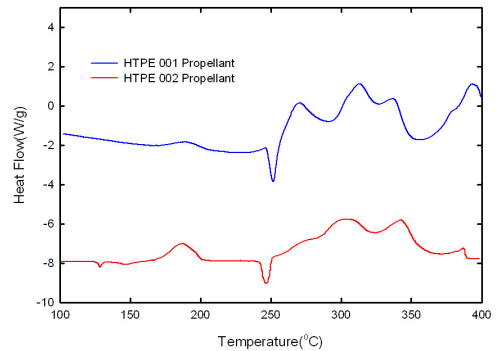


Fig. 5 DSC test results for HTPE Propellant

AP 또한 약 245°C에서 orthorhombic 구조에서 cubic 구조로 고체상간의 상전이 현상을 보인다. 다음 280°C 부근에서 분해되는 특성을 나타내고 있다. 상온에서 액상인 BuNENA와 HTPE는 각각 약 100°C와 180°C에서 TGA상의 onset 특성을 가지고 있으며 발열 특성으로 분해됨을 나타내고 있다. 이와 같이 본 연구에서 시험된 추진제의 주요 원료들은 BuNENA와 AN, 그리고 HTPE, AP의 순으로 분해됨을 보이고 있다.

Figure 5는 HTPE 001과 HTPE 002에 대한

DSC 결과들 보이는 것으로, 추진제 HTPE 001은 약 170°C까지 온도가 상승함에 따라 BuNENA가 분해된 다음(약 11%), AP의 상전이 과정을 거친 후 HTPE의 분해(약 8%)와 AP의 분해로 진행됨을 보이고 있다. 반면, AN이 포함된 추진제 HTPE 002는 시험된 온도범위에서 AN이 약 125°C에서 상전이과정을 거친 후, BuNENA와 AN이 함께 약 200°C범위까지 발열 특성으로 분해된 다음(약 20%), HTPE와 AP의 분해과정으로 이어짐을 나타내고 있다.

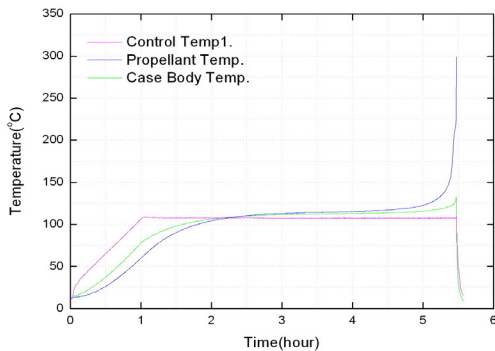


Fig. 6 Slow cook-off temperature cycle for HTPE 001 propellant

Figure 6은 HTPE 001의 완속가열 시험 결과를 나타낸 것으로 3시간 30분 경과 후에 추진제 내부온도가 오븐 온도를 초과하여 진행되다가 6시간 이후에 115°C 부근에서 급격히 온도가 상승하면서 HTPE 001 추진제의 자연발화온도인 250°C 부근에서 격렬한 반응을 하였다.

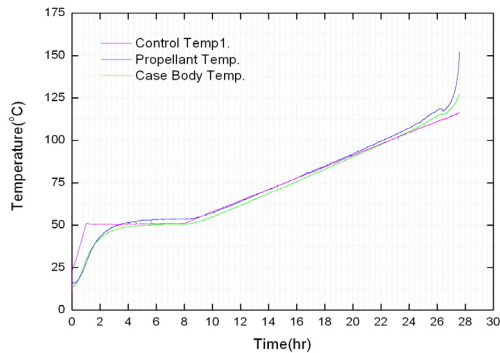


Fig. 7. Slow cook-off temperature cycle for HTPE 002 propellant

Figure 7은 HTPE 002의 완속가열 시험 결과를 나타낸 것으로 16시간 경과 후 추진제 내부 온도가 오븐온도를 초과하기 시작하였고 시간이 지남에 따라 그 차이가 점차적으로 벌어지기 시작하였다. 이후 26시간 경과 후 115°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어난 후 152°C에서 반응하였다. 온도 조건이 상이한 두 경우 모두 115°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어났는데 그 이유는 이 시점에서 BuNENA가 분해되면서 급격한 온도 상승을 유발시킨 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

HTPE 둔감추진제의 원료 및 추진제 2종에 대하여 DSC와 TGA를 사용하여 열분해 특성을 고찰하였고, 완속가열 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AN이 포함된 HTPE 002는 약 125°C에서 AN의 상전이과정(II→I)을 거친 후, 약 200°C 범위까지 BuNENA와 AN이 함께 발열특성을 가지고 분해됨을 알 수 있었다.
2. 60°C 이하에서는 BuNENA의 분해가 거의 일어나지 않음을 확인하였고 HTPE 001은 250°C, HTPE 002는 152°C에서 반응이 있어났으며, 두 추진제 모두 115°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어났다.

## 참 고 문 헌

1. G. E. Jensen and D. W. Netzer, "Taxtical Missile Propulsion", Vol 170, Progress in Astronautics and Aeronautics.
2. "Hazard Studies for Solid Propellant Rocket Motors", Advisory Group for Aerospace Research & Development, AGARD-AG-316, NATO, September.