

## AP 입자가 HTPB/AP 추진제의 물리적 특성에 미치는 효과

임유진<sup>a,\*</sup> · 박은지<sup>a</sup> · 권태하<sup>a</sup> · 최성한<sup>a</sup>

### Effect of AP Particle Size on the Physical Properties of HTPB/AP Propellant

Yoo Jin Yim<sup>a,\*</sup> · Eun Ji Park<sup>a</sup> · Tae Ha Kwon<sup>a</sup> · Seong Han Choi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Development Team, Daejeon Plant, Hanwha Corporation, Korea

\*Corresponding author. E-mail: [eugeneyim@hanwha.com](mailto:eugeneyim@hanwha.com)

#### ABSTRACT

The viscosity and mechanical property of HTPB/AP composite solid propellant are profoundly affected by particle size of AP. In HTPB/AP propellant formulated by two mode of AP size such as 190  $\mu\text{m}$  and 7  $\mu\text{m}$ , the propellant was found to be much less viscose at end of mix when coarse/fine AP ratio is ranged from 70/30 to 60/40 due to high solid packing fraction. It was shown that the toughness of tensile strength test for HTPB/AP propellant increased with the increase in coarse AP. Considering both lower viscosity and better tensile strength, the optimum ratio of AP coarse/fine was estimated to be 70/30.

#### 초 록

HTPB/AP계 혼합형 고체 추진제의 점도와 기계적 특성은 산화제인 AP의 입자 크기에 크게 영향을 받는다. 190  $\mu\text{m}$ 의 크기의 AP와 7  $\mu\text{m}$  크기의 AP를 사용한 HTPB/AP 추진제에서 큰 입자/작은 입자의 비율이 70/30~60/40 범위인 조성의 추진제가 매우 낮은 점도를 나타냈는데, 이것은 고체입자의 충전율이 높은 상태이기 때문이다. 추진제의 인장강도 시험에서 Toughness는 큰 입자의 함량이 많아질수록 증가하는 것으로 나타났다. 낮은 점도와 좋은 인장강도를 동시에 고려할 때, AP 큰 입자와 작은 입자를 70/30으로 사용하는 것이 가장 효과적인 것으로 분석되었다.

Key Words: HTPB/AP Propellant(HTPB/AP 추진제), Solid Packing Fraction(고체 충전율), Tensile Strength(인장강도), Viscosity(점도)

Received 30 November 2015 / Revised 17 December 2015 / Accepted 22 December 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 추계학술대회(2015. 11. 25-27, 경주 현대호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

로켓용 고체 추진제로 가장 많이 사용되고 있

는 HTPB(Hydroxyl Terminated Polybutadiene)/AP(Ammonium Perchlorate)계 추진제는 고체 입자로 산화제 역할을 하는 AP의 함량과 입도에 의해 추진제의 특성이 변하게 된다. 추진제의 주요 특성으로는 비추력, 밀도, 연소 속도, 기계적 특성 및 제조 공정성으로 구분된다. AP의 함량이 정해지게 되면 AP의 입도가 변하더라도 추진제의 성능을 나타내는 비추력과 밀도는 변하지 않는다[1-3]. 그러나 AP의 입자 크기에 의해 연소속도, 기계적 특성인 인장 강도, 그리고 제조공정성을 나타내는 추진제의 점도는 변하게 된다. HTPB/AP계 추진제는 원료의 혼합 공정이 완료된 후에 원하는 형상의 그레인을 갖도록 추진기관의 연소관에 주조하게 된다. 주조된 추진제는 정해진 온도에서 일정 기간 동안 경화시킴으로써 고체 추진제로 제조된다. 추진제 그레인 내부에 기공이나 균열 등과 같은 결함이 존재하면 원치 않는 연소 면적의 증가로 인해 폭발 사고가 발생할 수 있다[2,4].

추진제의 혼합이 끝난 후 주조 공정에서 원활하게 주조되려면 추진제의 점도가 낮을수록 유리하다[7]. 고체 원료인 AP의 입도와 입도 비율에 따라 고체의 충전율(Packing Fraction)이 변하는데, 고체 충전율이 높을수록 추진제의 점도는 낮아진다. 단일 입자 크기로 구성된 고체일 경우에 최대 충전율은 0.64인데[1,5-7], HTPB/AP 추진제인 경우라면 AP의 무게 함량은 79% 수준이므로 추진제의 성능이 매우 약하게 된다. HTPB/AP 추진제에서 제조 공정이 가능하면서 최대의 비추력과 밀도가 얻어지는 경우는 AP의 무게 함량이 88% 정도가 되어야 한다[8,9]. 따라서 AP의 입자 크기가 서로 다른 두 종류 또는 세 종류의 것을 혼합하여 큰 입자의 빈 공간에 작은 입자가 자리하게 하여 고체 AP의 충전율을 높이는 것이 유리하다.

본 연구에서는 입자 크기가 서로 다른 두 종류의 AP를 사용하여, 큰 입자와 작은 입자의 비율을 변화시키면서 HTPB/AP 추진제를 제조하여 이에 따른 제반 특성을 비교 고찰하였다. 즉, 혼합 공정이 완료된 추진제의 점도를 측정하였고, 경화가 완료된 추진제는 표준 형태의 시편으

로 가공하여 인장시험에 의해 인장강도를 측정하여 AP의 입자 비율에 따른 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 추진제 제조

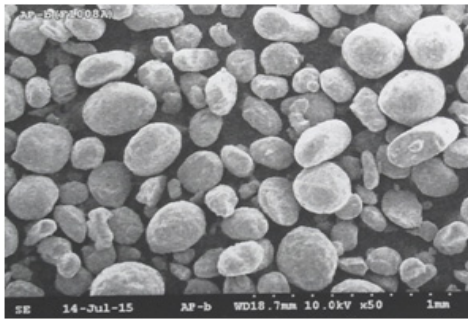
추진제 원료의 기본 구성은 고체 입자인 산화제로 AP를 86.4%, 연소 안정제 및 촉매를 1.08% 적용하였다. 나머지 HTPB 프리폴리머에 가소제로 IDP(Isodecylpelargonate), 경화제로 DDI(Dimeryl Diisocyanate)를 12.12%, 고체입자와 바인더의 결합력을 증진시키는 결합제로는 HX-752를 0.4% 사용하였으며 경화 당량비는 0.97로 제조하였다. 여기서 사용된 AP는 두 종류로서 평균 입경은 큰 입자가 (이하 APC라 칭함) 190  $\mu\text{m}$ , 작은 입자는 (이하 APF라 칭함) 7  $\mu\text{m}$ 이었다. APC와 APF의 비율 변화에 따른 추진제의 점도와 인장 강도를 연구하기 위해, APC의 함량은 총 AP의 45~85% 범위에서 추진제 조성을 조절하여 시험하였다.

AP의 입자 모양은 Fig. 1의 SEM(Scanning Electron Microscope)에 의해 확인한 결과, 큰 입자는 비교적 구형에 가까운 모양이지만 작은 입자의 AP는 큰 입자를 분쇄하여 만든 것으로 각이 있는 형태를 나타내었다. Fig. 2는 레이저 입도 분석기에 의해 측정된 AP 입자들의 입도 분포도를 나타낸 것인데, 큰 입자는 60  $\mu\text{m}$ ~370  $\mu\text{m}$  범위의 분포를 나타내었고, 작은 입자는 1  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$  범위의 분포를 보였다.

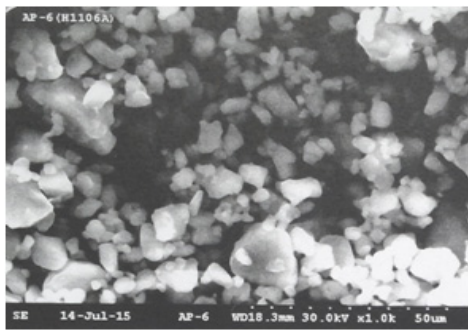
정해진 혼합 공정에 따라 B&P Process Equipment 회사의 모델 PX(1 Pint Size)인 수직형 혼합기로 1회에 500 g의 추진제를 제조하였다. 혼합공정이 완료된 추진제는 시료 상자에 주조하여 50°C 항온기에서 7일간 경화시켜 고체 추진제를 제조하였다.

### 2.2 추진제의 점도 및 기계적 특성 측정

추진제의 점도는 혼합 공정이 완료된 직후에 50°C 온도에서 Brookfield 점도계로 측정하였다.



(a) Coarse AP



(b) Fine AP

Fig. 1 SEM photos of AP.

또한 경화가 완료된 추진제는 다음의 Fig. 3과 같은 형태의 시편(JANNAF Specimen)으로 제조하여 Universal Tensile Tester로 인장시험에 의해 얻어진 신율-응력 곡선을 해석하여 인장 강도를 획득하였다. 인장 시험에서 인장 속도는 50 mm/min 이었고, 20°C에서 시험하였다. 경화된 추진제의 경도는 일반 고무 및 고체 추진제의 경도 측정에 사용되고 있는 Shore A형 경도계로 20°C에서 측정하였다.

### 3. 연구 결과 고찰

#### 3.1 추진제의 점도

추진제의 점도는 고체 입자인 AP의 충전율과 밀접한 관계로, 점도가 낮을수록 고체인 AP의 충전율이 가장 높은 수준인 것을 의미한다[2,5]. 혼합 공정이 완료된 추진제는 원하는 형태로 주

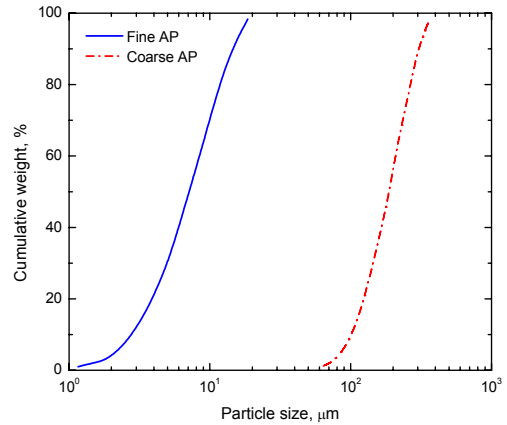


Fig. 2 Particle size distribution of AP.

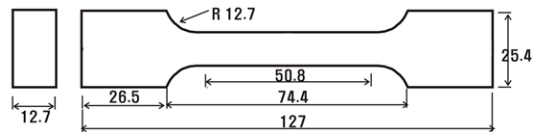


Fig. 3 JANNAF specimen for tensile test (unit:mm).

조 공정에 의해 연소관에 충전된다. 따라서 추진제 그레인 내부에 기공이나 균열과 같은 결함을 최대한 줄일 수 있기 때문에 점도가 낮은 것을 선호한다[8].

Dörr[7] 및 Fedele[9]는 구형의 단일 입도로 구성된 고체 분말이 입도가 서로 다른 두 종류의 Bimode를 사용한 경우에 큰 입자의 비율이 70%인 조성에서 충전율이 최고점을 형성하므로 가장 낮은 점도를 나타낸다는 것을 이론적으로 해석하여 발표한 바 있다. 그러나 실제 추진제 산업에서는 Fig. 1과 같이 AP의 모양이 완전한 구형이 아니면서, Fig. 2와 같이 입자의 크기가 균일하지 않고 분포를 지니고 있으므로 AP의 총 함량, 입자 크기 및 분포도에 따라 가장 큰 충전율을 나타내는 큰 입자의 AP 비율이 대략 60~70% 범위에 존재한다고 알려져 있다[1].

본 연구에서는 국내 및 선진국에서 매우 흔하게 사용되고 있는 AP 분말을 적용한 것으로, 큰 입자와 작은 입자의 AP 비율에 따른 충전율을 실험에 의해 측정할 수 있다. 그러나 이 방법에서 실험 오차가 발생할 수 있으며, 충전율은 결

국 추진제의 점도와 직결되기 때문에[5] 실제 추진제를 제조하여 계측된 점도에 의해 상대적인 충전율을 파악할 수 있다.

AP 입도의 비율을 변화시키면서 제조한 추진제의 점도를 Fig. 4에 도시하였다. APC의 비율이 45%인 추진제의 점도가 14 kilopoise로 가장 높았으며, APC의 비율이 증가하면서 점차 낮아지는데, APC가 60%인 추진제의 점도가 3 kilopoise로 가장 낮게 측정되었다. APC의 비율이 60% 이상으로 더 증가시키게 되면 다시 점도가 증가하는 경향으로 변하게 되는데, APC 비율이 85%인 추진제는 10 kilopoise의 점도를 나타내었다. 따라서 실험 결과로부터 유추할 때, APC의 비율이 60%인 조성에서 고체 충전율이 가장 높은 것으로 판단된다.

3.2 추진제의 인장 시험 결과 분석

APC의 비율이 상이한 경화 추진제의 인장 시험에 의해 얻은 신율-응력 곡선을 Fig. 5에 도시하였다. APC의 비율이 증가할수록 최대 응력은 낮아지고, 신율은 증가하는 경향을 보이고 있다. APC 비율이 85%인 추진제의 인장시험 결과가 누락된 것은 제조된 추진제의 내부에 다량의 기공(Voids)이 발생하여 시험을 할 수 없었다. 혼합이 완료된 추진제의 흐름 상태가 매우 불량해서 주조된 미경화 추진제를 진공상태에서 진동을 주면서 추진제 내부의 기공을 제거해 보려고 시도했지만, 불행하게도 시료 내부의 기공을 완전히 제거할 수 없었다.

Fig. 5의 인장곡선 아래의 면적을 적분한 수치를 Toughness라 일컬으며 Toughness가 클수록 기계적 특성이 우수하다고 평가한다. Fig. 5의 곡선을 각각 적분하여 얻은 Toughness를 Fig. 6에 도시하였다. APC가 45%인 추진제의 Toughness는 27.8 MPa-%이었으며, APC가 증가하면서 지속적으로 Toughness가 증가하는 것을 보이고 있다. 이것은 인장곡선인 Fig. 5에서 보여준 바와 같이 APC가 증가하면서 신율이 크게 증가하는 현상 탓으로 판단된다. APC가 80%인 추진제의 Toughness는 53.7 MPa-%로 APC가 45% 추진제의 것에 비해 약 1.9배 증가하였다.

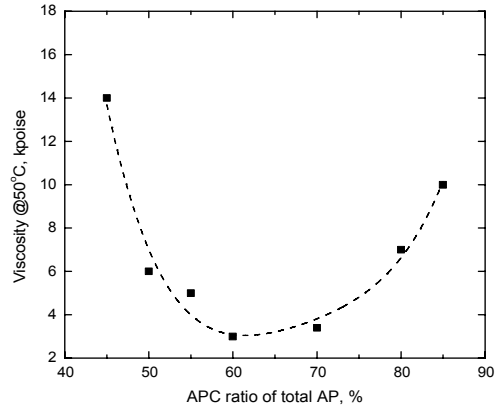


Fig. 4 Viscosity at the end of mix.

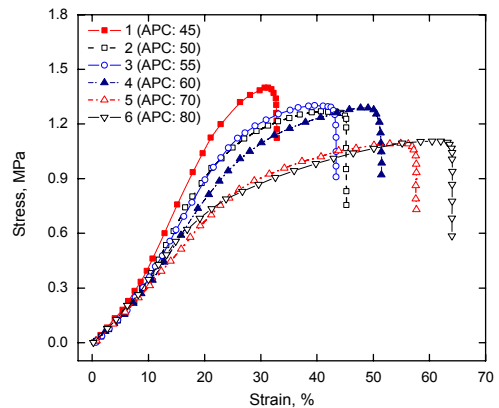


Fig. 5 Tensile test curve of propellants with different APC content.

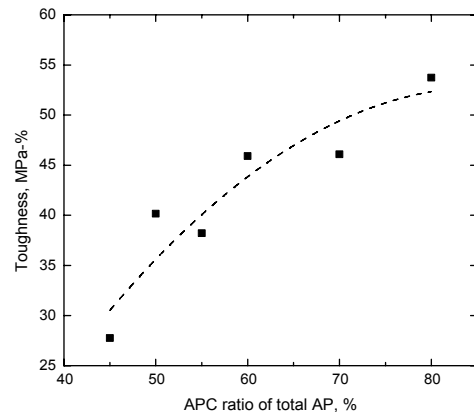


Fig. 6 Toughness vs. APC content.

인장시험에서 획득한 최대 응력을 살펴보면, APC의 함량이 증가하면서 최대 응력이 감소하는 것을 Fig. 7에서 알 수 있다. APC가 45%인 추진제의 최대응력은 1.30 MPa이었고 APC가 80%인 추진제는 1.03 MPa이었다.

또한 모듈러스, 최대응력에서의 신율 및 경도를 Fig. 8에 APC의 함량 변화에 따라 도시하였다. APC가 증가하면서 신율은 지속적으로 증가하는데, APC 45%인 경우에 신율이 27.4%에서 APC가 80%인 추진제의 신율은 57.5%로 2배 이상 증가하였다. 모듈러스는 APC가 45% 조성의 추진제에서 6.2 MPa이었으며, APC 함량이 증가하면서 하락하다가 APC가 70%인 지점에서 가장 낮은 3.5 MPa를 나타내었고 APC가 더 증가하여 80%인 경우는 4.0 MPa로 약간 증가하는 현상을 보였다. 추진제의 경도는 APC가 45%인 조성에서 가장 높은 69를 나타냈으며, APC의 함량이 증가하면서 경도와 모듈러스가 낮아지는 것과 유사한 경향으로 낮아져서 APC의 함량이 80%인 추진제는 59를 나타내었다.

입자가 큰 APC의 함량이 증가하면서 응력과 모듈러스는 낮아지는 반면에 신율이 증가하는 현상은 추진제를 인장하면 추진제 내부의 진공구(Vacuoles)가 발생하는 것에 기인한다고 판단된다[1,10]. 즉, 진공구는 신율이 증가하면서 큰 입자의 APC와 폴리머 사이가 분리되어 진공상태의 빈 공간이 형성되며, 따라서 응력은 감소하게 된다. 또한 APC의 비율이 증가하면 진공구의 숫자가 비례적으로 증가하기 때문에 응력은 더욱 감소하고 신율은 증가하므로, 모듈러스는 감소하게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 추진제의 기계적 특성을 대표하는 Toughness는 큰 입자인 APC의 함량이 증가하면 계속 커지는 경향을 보이지만, 추진제의 점도는 APC의 함량이 60~70% 범위에서 가장 낮은 것으로 측정되었다. 따라서 점도는 낮고 기계적 특성은 우수한 조성을 선택한다면 APC의 함량이 70% 정도인 것이 가장 적합한 것으로 평가된다. 추진제의 주요 특성 중 연소속도는 작은 입자인 APF의 함량이 증가할수록 빠르게 된다. 그러나 APF의 함량이 지나치

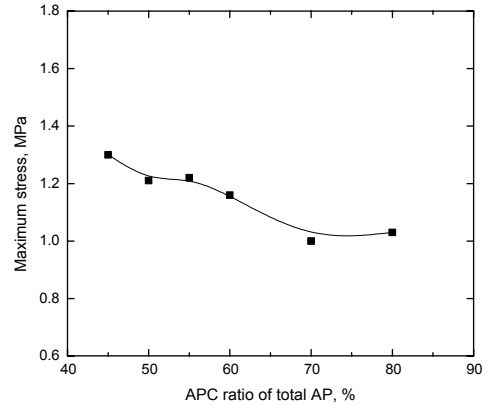


Fig. 7 Maximum stress vs. APC content.

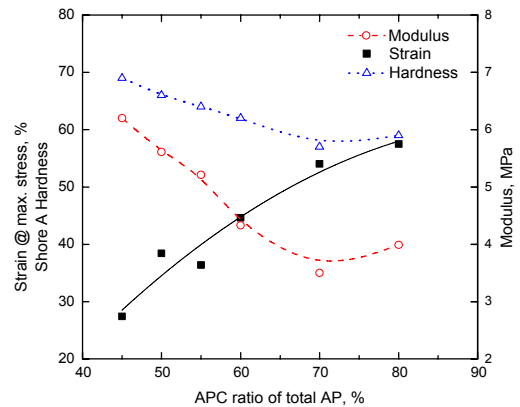


Fig. 8 Strain at maximum stress, Shore A hardness, and modulus vs. APC content.

게 증가하면 추진제의 점도 상승 및 기계적 특성이 불리하게 되므로, 연소속도를 더 증대시키고자 할 경우에는 소량의 연소 촉매를 적용하는 것이 유리할 것이다[11-14].

#### 4. 결 론

고체 추진제의 주요 특성은 비추력, 밀도, 연소 속도, 기계적 특성 및 제조 공정성으로 구분된다. AP의 함량이 정해지게 되면 AP의 입도가 변하더라도 추진제의 성능을 나타내는 비추력과 밀도는 변하지 않는다. 그러나 AP의 입자 크기

에 의해 연소속도, 기계적 특성, 그리고 제조공정성을 나타내는 추진제의 점도가 변화된다. HTPB/AP계 혼합형 고체 추진제에서 점도와 기계적 특성은 산화제인 AP의 입자 크기에 의해 고체의 충전율이 변하면서 크게 영향을 받는다. 190  $\mu\text{m}$ 의 크기의 큰 입자 AP와 7  $\mu\text{m}$  크기의 작은 입자 AP를 사용한 HTPB/AP 추진제에서 큰 입자/작은 입자의 비율이 70/30~60/40 범위에서 상대적으로 매우 낮은 점도를 보여주었는데, 이것은 고체입자의 충전율이 높은 상태이기 때문이다. 추진제의 인장 특성 중 Toughness는 큰 입자의 함량이 많아질수록 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 낮은 점도와 좋은 인장강도를 동시에 고려할 때, AP 큰 입자와 작은 입자를 70/30으로 사용하는 것이 가장 효과적인 것으로 분석되었다.

#### References

- Oberth, A.E., *Principles of Solid Propellant Development*, CPIA Publication, Baltimore, MD, USA, Ch 5, 1987.
- Sutton, G.P. and Biblarz, O., *Rocket Propulsion Elements*, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., USA, 2010.
- Yim, Y.J., "A Study on the Burning Rate of Composite Solid Propellant," Ph. D. Thesis, Yonsei University, 1983.
- Ha, J.S. and Kim, J.H., "Pressure-Induced Crack Propagation Behavior in A Particle-Reinforced Composite," *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, Vol. 6, pp. 178-183, 2012.
- Maraden, A.M. and Mostafa, H.E., "Experimental and Numerical Investigation for the Combustion of Bimodal Pre-packed AP based Composite Propellant," *44th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, V26*, June 2013.
- McGeary, R.K., "Mechanical Packing of Spherical Particles," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 44, No. 10, pp. 513-522, 1961.
- Dörr, A., Sadiki, A. and Mehdizadeh, A., "A Discrete Model for the Apparent Viscosity of Polydisperse Suspensions Including Maximum Packing Fraction," *Journal of Rheology*, Vol. 57, No. 3, pp. 1-14, 2013.
- Horine, C.L. and Madison, E.W., "Solid Propellant Processing Factors in Rocket Motor Design," NASA SP-8075, 1971.
- Fedele, D., Ponti, F., Bertacin R., Ravaglioli, V. and Mancini, G., "Analytical Model and Numerical Simulations for Solid Propellant Using a Random Loose Packing Approach," *50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Cleveland, OH, USA, AIAA 2014-4019, July 2014.
- Kim, C.K., Hwang, K.S. and Yim, Y.J., "Propellant for Rocket Propulsion System," Korea Patent, 10-0551205, 3 Feb. 2006.
- Lengellé, G., Duterque J. and Trubert, J.F., "Combustion of Solid Propellants," NATO, RTO Educational Notes EN-023, 2002.
- Kim, C.K., Yoo, J.C, Hwang, K.S, and Yim, Y.J., "Properties of HTPB/AP/Butacene Propellants," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 9, No. 2, pp. 40-45, 2005.
- Kim, J.H., Yim, Y.J., Kim, I.C., Park, Y.C., Seo, T.S., Jeong, J.Y. and Yoo, J.C., "Increasing the Burning Rate of Solid Propellants," *2009 Spring Conference, Korean Society of Propulsion Engineers*, Jeonju, Korea, pp. 169-172, May 2009.
- Yim, Y.J., "Burning Rate Catalytic Effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Composite Propellants," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 25, No. 5, pp. 442-446, 1987.