

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2016.20.3.025>

PMD용 금속화약(ZPP) 제조 및 특성분석

심정섭^{a,*} · 김상백^a · 안길환^a · 김준형^b

The Characteristics Analysis and Manufacture of Metal Explosive(ZPP) on PMD

Jungseob Shim^{a,*} · Sangbaek Kim^a · Gilhwan Ahn^a · Junhyung Kim^b

^aEnergetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation R&D Institute, Korea

^bThe 4th R&D Institute - 1st Directorate, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: sjs4149@hanwha.com

ABSTRACT

This research investigated the manufacturing process and characteristics analysis of ZPP(Zirconium Potassium Perchlorate) as pyrotechnic are commonly found in the aerospace, defense, and automotive industries. A solid pyrotechnic mixture is composed of an oxidizing agent, fuel, and binder. Precipitation process was used to uniformly mix the raw material. Through the analysis of the material characteristics and thermal response is designed optimum ratio by NASA CEA program. It was compared by performing the evaluation of these size, shape and calorimetry characteristics.

초 록

본 연구에서는 항공우주, 유도탄, 자동차 산업에 널리 적용되는 금속복합화약 ZPP(Zirconium Potassium Perchlorate)의 제조공정 과 특성평가를 고찰하였다. 기본적으로 PMD에 사용되는 고체 점화제는 금속연료와 산화제 그리고 유기 고분자물질(결합제)로 구성되며, 이들 원료들을 균질하게 혼합하기 위하여 precipitation process를 사용하였다. 원료 물질의 특성 및 열적 반응 해석을 통한 최적 조성비를 설계하였으며, 이들의 입도, 형상, 열량 분석 등의 특성 평가를 수행하여 결과를 비교하였다.

Key Words: ZPP(지르코늄-과염소산칼륨), CEA(화학평형분석), Viton(고분자 결합제), Precipitation Method(침전법)

Nomenclature

C : Graphite Device

KClO₄ : Potassium perchlorate

PMD : Pyrotechnic Mechanical

Zr : Zirconium

Received 18 February 2016 / Revised 11 May 2016 / Accepted 16 May 2016

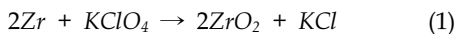
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

군사적 및 상업용으로 사용되는 ZPP는 PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)의 성능을 향상 시키기 위해서 내부에서 작동요구 압력을 형성 시켜주는 화약의 조성과 입자형상 조절기술의 개발 및 최적화 공정이 필요하다. 기본적으로 PMD에 사용되는 고체 점화제는 금속연료와 산화제 그리고 유기 고분자물질(결합제)로 구성된다. 점화제는 점화 성능을 극대화하기 위해 많은 열을 방출해야 하며 조성 중 금속연료는 많은 양의 고온입자를 생성하여 원하는 물질을 점화 시키는 역할을 한다. 산화제는 금속연료에 필요한 산소를 공급하는 역할을 하며 결합제는 금속연료와 산화제를 견고히 연결시켜 점화를 용이하게 한다. 점화 반응의 영향을 미치는 주요인자로는 원료 물질의 입자크기, 원료 성분 배합비, 혼합공정 그리고 결합제 특성 등이 있다. 고체 점화제 중 하나인 ZPP는 금속연료로 zirconium, 산화제로 potassium perchlorate, 바인더 성분으로 Viton이 사용되어 제조된다. 혼합제로 구성된 에너지물질인 ZPP는 점화제의 착화를 위한 열량을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 안정적인 기폭 특성을 갖는 금속복합물질로 널리 이용되고 있다[1,2].

ZPP의 구성 반응식은 Eq. 1로 표현된다.



2. 원료 특성

2.1 Zirconium

상용화된 zirconium powder는 2~6 μm 크기이며, 일반적으로 hydrogen(1.8%)과 hafnium(2.5%)을 포함하며 점화온도는 270°C이다. Zr은 hydrogen을 포함하기 쉽기 때문에, 수분이 적은 등급의 원료를 사용해야한다. 수분 함량이 높을수록 점화온도가 높아져 Zr수소화물이 순수 Zr보다 더 다루기 안전하지만 점화하기가 어렵고 연소속도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서

Table 1. NASA standard initiator(NSI) propellant composition [4].

Ingredient	% by weight	Specification
Zirconium	52.0%	Mil-Z-399D, Type II, Class II, hafnium content: 3.0% max
Potassium perchlorate	42.0%	Mil-P-217, Grade A Class 4
Graphite	1.0%	Mil-G-155, Grade III Particle size less than 1micron
Viton	5.0%	Dupont sales

혼화 전 진공건조를 통해 수분을 제거해주어야 한다. Table 1에서 나타낸 것과 같이 현재 NASA standard initiator(NSI) propellant로 사용되는 Zr의 상세내용을 살펴보면 Mil-Z-399D 규격의 Type II (Powder), Class II (APS, 2.0 \pm 0.3 μm), 최대 Hafnium 함량(3.0%)을 만족시켜야한다. 또한 ZPP조성에서 Zr이 차지하는 함량은 40%~60%일 때 가장 이상적인 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[3].

2.2 Potassium perchlorate

Potassium perchlorate는 강력한 산화제로서 연소성 물질에 산소를 공급하는 역할을 하며 추진제, 전폭약 등 다양한 분야에 활용되어 진다. 녹는점은 610°C, 끓는점은 1500°C이며, 약 500°C에서 potassium chloride와 oxygen으로 분해된다. 하지만 carbon black이 첨가되어지면 분자내에서 촉매 역할을 하게 되어 비교적 낮은 온도(320~385°C)에서 빠른 속도로 반응하며, low-pressure region에서 반응속도가 증가되기 때문에 보다 더 안정한 연소특성을 가지는 것으로 알려져 있다.

2.3 Viton

Viton은 불소고무의 상품명이며, 조성의 차이에 의해 대표적으로 Viton A와 Viton B으로 나눌 수 있다. Viton A는 약 66%의 fluorine 함량을 가진 vinylidene fluoride(VF2)와 hexafluoropro-

Table 2. Physical properties of Viton A, B.

Items	Viton A	Viton B
Fluorine content (wt%)	66%, copolymer (HEP+VF ₂)	68%, copolymer (HEP+VF ₂ +TFE)
Density (g/cc)	1.78~1.82	1.9
Autoignition temperature (°C)	268	290°
Heat of Combustion (cal/g)	3,603	3,089

pylene (HEP)의 co-polymer이며, Viton B는 VF₂와 HEP 그리고 tetrafluoroethylene (TFE)로 구성된 ter-polymer로서 fluorine 함량은 약 68%로 Viton A보다 fluorine 함량이 조금 더 높다. Viton B가 Viton A보다 fluorine 함량이 더 많기 때문에 밀도와 자동발화 온도는 상대적으로 상승하게 되나 열용량은 감소하게 됨을 알 수 있다. Viton이 첨부됨에 따라 반응물로 생성되는 물질의 종류 및 이들의 함량에 변화를 가져오며, 계의 열역학적 특성들의 변화와 이로 인한 온도 에너지 성능의 변화를 가져온다. 실제 혼화 공정 시, Viton A와 Viton B의 차이점을 살펴 보면, Viton B를 사용하였을 때 상대적으로 입자들의 점도가 더 높은 것을 알 수 있었으며, 기본적인 Viton A, B의 물성특성을 Table 2에 정리하였다.

2.4 Graphite

Graphite는 고체 추진제에서 반응속도를 높이며, stabilizer 역할을 하게 된다. 그 외에 sieving process에서 입자들이 뭉치는 것을 방지해주며, ignition process에서 tinder(불쏘시개) 역할을 한다. 또한 consolidation process에서는 입자들이 쉽게 함께 이동될 수 있도록 한다.

3. 혼화 공정 및 분석

3.1 실험방법

본 연구에서는 침전법(Precipitation method)을

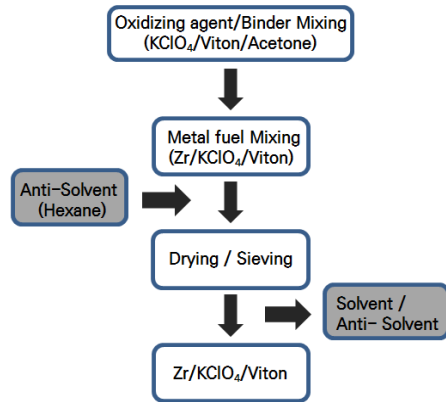


Fig. 1 Precipitation process.

사용하여 ZPP를 제조하였다. 침전법은 일명 Shock-gel 방법으로 알려져 있으며, 용매와 반응매를 함께 첨가하여 용해도 차이를 이용한 석출 방법이다. Viton의 good-solvent인 아세톤에 Viton을 녹여 용액을 제조한 후, KClO₄와 Zr를 넣어 교반시키면서 Viton의 poor-solvent인 hexane을 첨가하여 Viton을 석출시키는 공정으로, 석출된 Viton에 의해 KClO₄와 Zr이 코팅과 응집과정을 거쳐 입상(granule)이 형성되도록 제조하는 방법이다. 그러므로 침전법은 poor-solvent의 투입과 교반특성 등과 같은 공정특성에 혼합특성이 의존하게 된다. Fig. 1에 Precipitation process의 모식도를 나타내었다.

3.2 특성분석

본 연구에서 얻어진 ZPP 입자는 SEM 분석을 통해 제조된 입자의 형상을 관찰하였으며, Lazer particle analyzer을 이용하여 입자크기 분포를 확인하였다. 또한 열량분석 및 수분함량 분석은 MIL-STD-286C에 의거하여 각 1g씩 3회 수행하였으며, 10cc 압력 Chamber 내에서 제조된 ZPP의 압력값을 측정하였다.

4. 실험

조성비에 따라 원료 zirconium (Rockwood Lithium 社), KClO₄ (Barium&chemicals 社),

viton를 준비하고, 용매는 acetone 반용매는 hexane을 사용한다. 원료들을 충분히 건조시켜 수분을 제거한 뒤, acetone에 viton을 녹인 용액과 혼합한다. 예혼화를 마친 다음 hexane을 일정한 투입하면서 viton을 석출시킨다. 혼화가 끝난 뒤 입자들을 시브망에 통과시켜 조립한 다음, 풍건과 건조를 통해서 용매/반용매를 완전히 제거시킨다. 원료물질 혼화 시, mixer 특성상 바닥에 부착된 혼화물의 경우, 이들이 혼합 중 blade에 의해서 분리되기 어렵다. 그렇기 때문에 30분마다 혼합기 바닥을 긁어내 주면서 Zr, PP 그리고 바인더가 잘 혼화될 수 있게 해야 한다. 그리고 교반 속도 및 반용매 투입 시간을 변화시켜 주면서 이상적인 혼화조건을 찾아야 한다.

5. 결과 및 고찰

5.1 ZPP 이론적 특성 해석

ZPP는 원료 성분으로 Zr, $KClO_4$ 이외에 금속 입자의 과립화(granulation) 형성 및 압축충전시 금속입자의 안정성 향상을 위해 고분자 결합제인 Viton을 5% 정도 사용하고 있으며, 정전기 방지 및 흐름성 개선을 위해 공정 보조제인 graphite를 1% 사용되어 공정을 개발하였다.

카트리지내 화약특성은 기폭제로 사용되는 ZPP와 격리막인 Boron nitride (BN) 그리고 ZPP가 연결된 explosive train 형태로 되어있다. 화약들의 연소시 갖는 특성을 파악하기 위하여 이들 연속화약들이 한번에 연소한다는 가정하에, 10cc closed bomb에서의 압력 및 온도특성을 화학평형상태에서 계의 열역학적 특성값을 계산할 수 있는 프로그램인 NASA의 'Chemical Equilibrium with Applications (CEA)'[5]를 사용하여 계산하였다.

Viton은 5%로 고정하고 Zr 과 $KClO_4$ 의 상대 조성을 변화시키면서 이에 따른 압력과 온도 특성 변화를 CEA 코드를 사용하여 계산하였으며 결과를 Figs. 2와 3에 나타내었다. 연소로 인한 발생 압력과 온도의 변화특성은 거의 동일한 특성으로 변화하고 있으며, 압력과 온도가 약 51%

근처에서 최대값들을 가지고 있음을 나타내고 있다. 즉 ZPP는 Viton을 5% 사용하는 경우, Zr이 50~55%, $KClO_4$ 가 40~45%의 비율에서 최적화될 수 있음을 알 수 있었다.

화학 양론적 무게비인 Zr/ $KClO_4$ 값은 1.32이지만 금속원료인 Zr이 산화제인 $KClO_4$ 보다 양론적 비율이 증가하는 경우 연소속도는 열전도성의 증가로 함께 증가하는 특성을 가지며, 연료의 완전 산화를 위하여 약간의 산화제가 과잉으로 적용되기도 하므로, 이들의 비율은 목적으로 하는 특성에 맞게 조절될 필요가 있다[3,6]. 이러한 조성적 변화 특성은 Zr/ $KClO_4$ /Viton을 적용한 Carl Hohmann 등의 연구에서도 관찰되었다[4,7].

ZPP에서 Viton 함량이 5%로 사용되는 경우에는 무게분율로 약 51%의 Zr 함량(Zr/ $KClO_4$ = 1.19)에서 약 4700°C의 최상의 온도값을 나타내며, Viton이 3%인 경우에는 Zr이 53%(Zr/ $KClO_4$ = 1.23)와 온도가 4890°C의 온도 상태를 나타낼 수 있다. 본 연구에서 사용된 ZPP는 Zr이 약 52%(Zr/ $KClO_4$ = 1.21) 그리고 Viton이 약 5% 포함된 것으로서 위와 유사한 4750°C 정도의 온도 특성을 확인할 수 있었다[8].

5.2 ZPP 입자형상

ZPP 제조 후, SEM 사진 분석을 통해서 고분자 바인더와 금속 원료 및 산화제의 입자형상

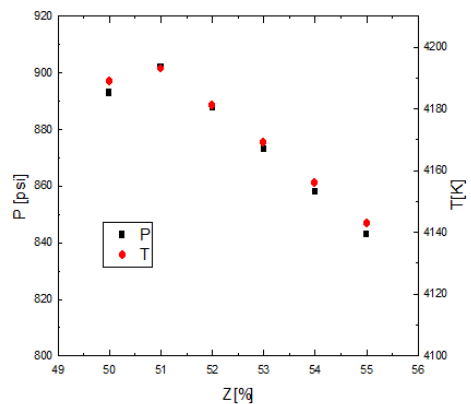


Fig. 2 Pressure (P) and temperature (T) of ZPP compositions by NASA CEA program.

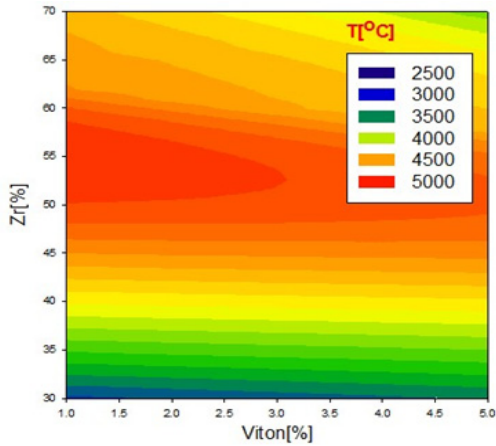


Fig. 3 Contour plot of temperature (T) for ZPP compositions, P=1,000 psi.

여부 판단, 입자크기, 입자 형상을 확인할 수 있었다. Fig. 4에서 Precipitation 방법으로 제조된 ZPP의 SEM 사진을 살펴보면 입자형태가 거의 구형에 가까운 형상을 확인할 수 있었으며, Zr입자가 고르게 $KClO_4$ 입자 위에 코팅이 되어 ZPP 화약이 Core-Shell 구조를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

또한 기존 혼화 방법(Evaporation process)의 SEM 사진에서 볼 수 있는 미코팅 입자 및 미세한 입자들은 Precipitation Process 공정을 적용한 (B) 사진에서는 거의 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

5.3 입도분석 측정

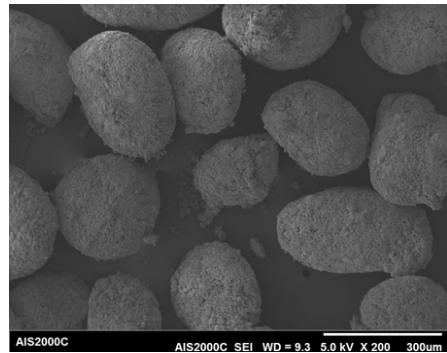
제조된 ZPP 입자의 입도 분석은 Malvern사의 Lazer Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 ZPP 입자 크기는 평균값이 $79.97 \mu m$ 임을 알 수 있었다.

5.4 열량 및 수분함량 측정

침전법으로 제조된 ZPP의 기본적인 착화성능을 확인하기 위하여 열량을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 본 열량 측정에는 40~100 mesh 조립분을 사용하였으며, 열량은 3회 측정된 평균값이 $1,364.4 \text{ cal/g}$ 수준임을 확인하였다.



(A) Evaporation method



(B) Precipitation method

Fig. 4 SEM images of ZPP compositions.

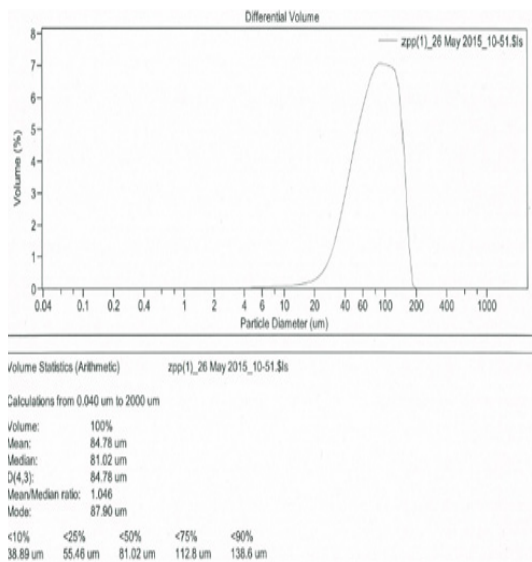


Fig. 5 Particle size analysis of ZPP compositions.

Table 3. CALORIMETER test result.

No	Weight (g)	Initial Temperature (°C)	Temperature rise (°C)	Fuse factor (cal)	Calorie (cal/g)
1	0.54	22.54	0.33	19.8	1,397.6
2	0.55	22.65	0.32	18.2	1,335.2
3	0.53	22.51	0.32	18.9	1,360.4
평균					1,364.4

또한 ZPP의 수분함량에 따라서 착화기 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, 낮은 수분함량을 유지하는 것이 중요하기 때문에 MIL-STD-286C 규격에 따라 수분함량을 측정하였으며, 결과는 0.097%로 0.25%이하의 수분함량 기준에 충족됨을 확인하였다.

5.5 ZPP 착화시험

ZPP 화약의 착화시험을 위해 충전압력 5,000 psi의 조건하에서 착화기 10조를 제작하여 시험하였으며, 착화시간에 대한 시간-압력 측정 결과를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 보듯이 평균 압력은 850 ± 50 psi 수준으로 매우 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

6. 결 론

본 연구에서는 PMD용 화약으로 침전법(Precipitation method)을 사용하여 ZPP powder를 제조하였으며, 원료 물질의 특성분석으로 입도 및 형상분석, 열량 및 수분분석, 착화시험 등의 특성평가를 수행하였다.

CEA 프로그램 해석 및 실험실적 공정개발을 통해 최적 조성비(Zr이 50~55%, $KClO_4$ 가 40~45%)를 선정하였으며, 침전법을 사용하여 균질하게 원료들을 혼합할 수 있는 공정을 개발하였고, 비교적 구형의 균일한 입자를 얻을 수 있었다. ZPP의 열량은 1,364 cal/g 수준이었으

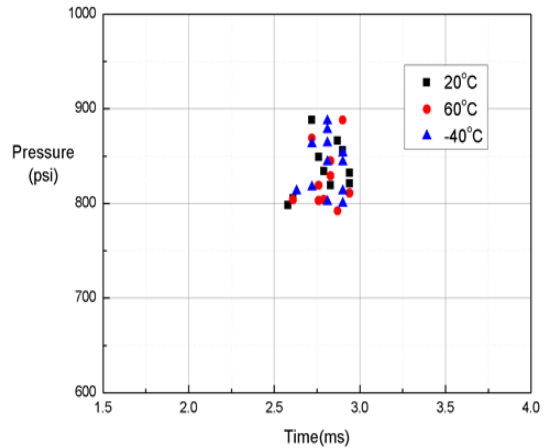


Fig. 6. The test result of combustion pressure for ZPP composition.

며, 착화시험에서 확인한 압력은 평균 850 ± 50 psi 수준임을 확인하였다.

후 기

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

References

1. Jackson, C.H., "Zirconium Composition with Potassium Perchlorate and Graphite," US Patent No. 3291665, Dec. 1966.
2. Lee, J. S. and Hsu, C. K., "The effect of different zirconium on thermal behaviors for $Zr/KClO_4$ Priming composition," *Thermochemica Acta*, Vol. 367-368, pp. 375, 2001.
3. Durgapal, U.C., Dixit, A.S. and Sarawadekar, R.G., "Study of Zirconium-Potassium Perchlorate Pyrotechnic System", *Proceedings of the 11th International Pyrotechnics Seminars*, Grand Junction, C.O., U.S.A., pp. 209, 1988.

4. Hohmann, C. and Tipton, B.Jr., "Propellant for the NASA Standard Initiator," NASA-TP-2000-210186.
5. Gordon, S. and McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA Reference Publication 1311, Oct. 1994.
6. Nakamura, H and Hara, Y., "The Reaction of Titanium Hydride-Boron-Potassium Perchlorate Mixtures," *Proceedings of the 20th International Pyrotechnics Seminars*, Colorado Springs, C.O., U.S.A., pp. 743, Jul. 1994.
7. Poulsen, B.L. and Rink, K.K., "Modeling the Energy Release and Burn Rate Characteristics of ZPP Based Initiators," *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, Orlando, F.L., U.S.A., AIAA 2011-271, Jan. 2011.
8. Kim, J.Y., Seo, T.S., Ko, S.W. and Ryu, B.T., "Thermal Decomposition Kinetics of ZPP as a Primary Charge of Initiators", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 19, No. 5, pp. 15-21, 2015.