

PMD용 화약 THPP 제조 및 특성분석

김상백^{a,*} · 심정섭^a · 안길환^a · 김준형^b · 류병태^b

The Characteristic Analysis and the Manufacture of Explosive THPP on PMD

Sangbaek Kim^{a,*} · Jungseob Shim^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: sb5833@hanwha.com

ABSTRACT

THPP(Titanium Hydride Potassium Perchlorate) is an igniter composed of potassium perchlorate as oxidizing agent and titanium hydride as fuel with a Viton binder. THPP is commonly found in the aerospace, defence and automotive industries. This research is investigated for the manufacturing process and characteristics analysis of the THPP such as the performance and shape/calorimetry/pressure characteristics of the THPP on PMD(Pyrotechnic Mechanical Device). Also, THPP composite ratio is designed by CEA program.

초 록

THPP (Titanium Hydride Potassium Perchlorate)는 산화제로 potassium perchlorate, 금속원료로 titanium hydride, 결합제로 Viton을 사용한 점화제이다. THPP는 항공우주 유도탄, 자동차 산업 등 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)에 사용되는 THPP의 제조공정 및 형상/열량/압력값과 같은 특성을 분석하였다. 또한 CEA 프로그램으로 조성비를 설계하였다.

Key Words: THPP(티타늄 하이드라이드 포타슘 퍼클로레이트), PMD(화공품), Igniter(점화제), Solid Propellant(고체 추진제)

Nomenclature

PMD : Pyrotechnic Mechanical Device

TH : Titanium hydride

KClO₄ : Potassium perchlorate

CEA : Chemical Equilibrium Analysis

Received 3 June 2016 / Revised 7 September 2016 / Accepted 13 September 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

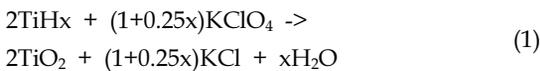
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 춘계학술대회(2016. 5. 25-27, 제주 샤인빌리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)의 에너지원으로 사용되는 THPP (Titanium Hydride Potassium Perchlorate)화약은 PMD의 내부에서 작동요구 압력을 형성시켜주는 역할을 한다. 이때 PMD의 균일한 성능을 내기 위해서는 조성과 입자들의 크기 및 형상 조절기술 그리고 혼합공정의 최적화가 필요하다. THPP는 금속연료로 titanium hydride (TH), 산화제로 potassium perchlorate (PP)을 주요 원료로 사용하며, 고분자 결합재인 Viton이 사용된다.

THPP의 연소열은 약 4000K이며 이는 Ti의 고체 산화물, PP의 가스 생성물 등에 기반한다. 일반적으로 점화제로 사용되는 $TiH_x/KClO_4$ 조성은 33/67 무게비로 구성되며, 산화제가 과잉으로 포함될 경우 금속원료의 완전연소가 가능하지만 점화제의 성능을 떨어뜨리는 요인이 된다. THPP의 구성 반응식은 다음 Eq. 1과 같다.



화학 양론적 반응에서는 TiH_x 으로 TiH_2 가 사용되는 경우, 반응물로 산화물인 TiO_2 을 생성시키고 그 외에 KCl과 H_2O 성분을 발생시킨다. Table 1은 $TiH_x/KClO_4$ 조성에 따른 생성열과 반응생성물인 TiO_2 , KCl, H_2O 의 생성열을 나타낸 값이다[1].

2. 원료 특성

2.1 Titanium hydride

Titanium을 금속원료로 사용하였을 때, TiH_2 보다 약 7~8배 연소속도가 더 빠른 것으로 알려져 있다. 하지만 점화제 조성으로 순수 Ti는 다루기 어려우므로 상대적으로 안정한 TiH_x 를 주로 사용한다. 원료 특성에 큰 영향을 미치는 입자크기에 대해서 살펴보면 H의 함량이 증가하면 연소속도는 감소하며, TiH_x 입도가 작아질수록 비표면적이 넓어져 연소속도가 증가하게 된다. 하지만 TiH_2 의 BET 비표면적 값이 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상

Table 1. Heat of formation data for $TiH_x/KClO_4$ formation[1].

Material	Heat of Formation (kcal/mol)
$KClO_4$	-103.6
TiH_2	-30
$TiH_{0.65}$	-11
$TiH_{1.65}$	-27.9
TiO_2	-218
KCl	-104.2
H_2O	-68

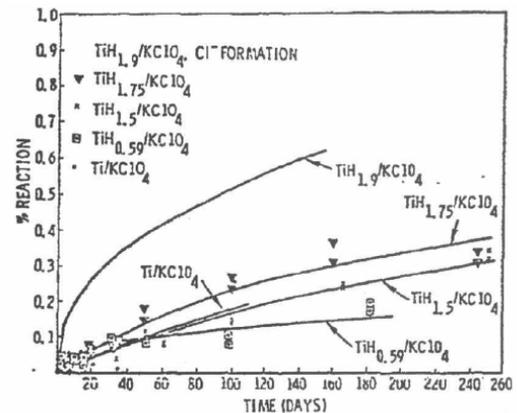


Fig. 1 Stability of $TiH_x/KClO_4$ [1].

일 때, 정전기에 대한 민감도가 상승하여 공기 중에서 자연 발화의 문제가 생기며, $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 일 때에는 저온에서의 점화 신뢰성 문제가 발생한다. 따라서 가장 이상적인 BET 비표면적은 $2.5\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

THPP 제조 시 TiH_x 의 입도에 따라 연소속도와 압력특성이 변하게 되며 TiH_x 의 입도는 H함량에 의해 결정되어진다. 다음 Fig. 1에서 TH의 H함량에 따른 반응성(Cl이온으로의 전환)을 살펴보면 H의 농도가 높아질수록 반응성이 높아지는 것을 알 수 있다[1].

2.2 Potassium perchlorate (PP)

Potassium perchlorate는 THPP조성에서 산화제 역할을 하며, TH에 산소를 공급하여 에너지

를 생성할 수 있게 한다. 현재 THPP와 같은 점화약 뿐 만 아니라 추진제에도 사용되어지고 있다. 다양한 입자크기로 제조되어지고 있다. 또한 약 500°C에서 potassium chloride와 oxygen으로 분해되는 특성을 가지고 있으며 녹는점은 776°C, 끓는점은 1500°C이다.

2.3 Viton

Viton(Dupont 社)은 THPP의 바인더로 사용되는 불소고무의 한 종류로써 TH와 PP를 결합시켜주는 역할로 사용된다. 불소함량 및 특성에 따라 제품군들이 나누어지며, HEP (Hexafluoropropylene), VF₂ (Vinylidene fluoride), TFE(Tetra- fluoro-ethylene)의 co-polymer 혹은 ter-polymer 형태로 구성되어있다. 또한 특수한 목적으로 사용되는 경우 PMVE (Perfluoromethylvinylether), ethylene, propylene 등의 물질이 첨가된다. 대표적인 Viton 종류인 Viton A, B의 기본 물성을 Table 2에 정리하였다. Viton계열의 고분자는 화약의 결합재로써 대부분 사용되며, fluorine 함량에 따라 크게 Viton A와 Viton B로 나눌 수 있다. Viton B는 A에 비해서 fluorine 함량이 높기 때문에 슬러리 형태의 화약에서 점도가 더 높아지게 된다. 또한 Viton은 혼화공정 용매/반용매의 용해도 차이에 의해 석출되는 특성을 가지고 있는데 Fig. 2에 그림으로 나타내었다. 용매로 acetone 반용매로 hexane을 사용하였을 때, 비율이 1.5이상이면 대부분의 Viton을 석출한다.

3. 실험

THPP의 원료 titanium hydride (TiHx), potassium perchlorate (KClO₄), Viton을 조성비에 따라 준비한다.

혼화 방법은 용매와 반용매를 함께 사용하여 용해도 차이에 의한 바인더 석출원리로 원료를 입자화시킨다. Viton을 용매에 미리 녹인 후, PP와 TH를 넣어 교반시키면서 Viton이 녹지 않는 반용매를 첨가하여 Viton을 석출시키는 공정으

Table 2. Physical properties of the Viton A, B.

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

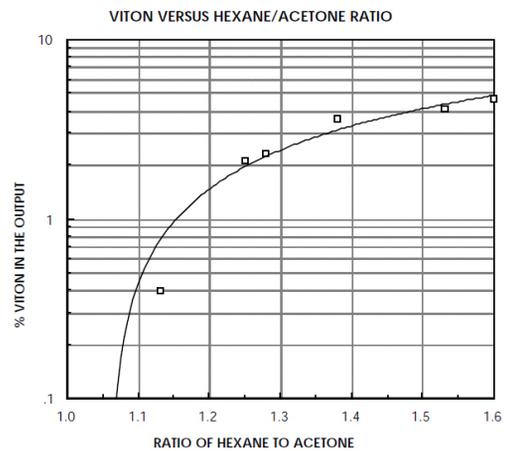


Fig. 2 Viton versus hexane/acetone ratio[2].

로, 석출된 Viton에 의해 PP 그리고 TH가 코팅과 응집과정을 거쳐 입상(granule)이 형성되도록 제조하는 방법이다[3].

4. 결과 및 고찰

4.1 CEA (Chemical Equilibrium Analysis)

THPP는 금속원료, 산화제, 결합제가 조성비에 의해 구성되어있는 화합물이기 때문에 각 원료에 대한 조성비는 화약의 성능을 결정하는 중요한 요소이다.

원료의 완전연소에 의한 압력 값과 온도 값을 측정하기 위해 TH와 PP 그리고 Viton의 이상적인 혼합비를 CEA 프로그램을 이용하여 해석할

수 있다. 실제로 THPP의 성능시험을 위해서는 기폭제인 ZPP (Zirconium Potassium Perchlorate)와 격리막인 BN (Boron Nitride) 그리고 주장약으로 THPP가 연결된 형태로 실험을 진행하게 된다. 따라서 CEA 프로그램으로 이론값을 계산할 때에도 ZPP, BN의 값도 함께 계산해주어야 한다.

아래 Fig. 3는 CEA 프로그램을 사용하여 화약(ZPP/BN/THPP)를 10 cc closed bomb에서 TH와 PP의 상대 조성을 변화시키면서 얻은 압력 및 온도 특성을 나타낸 것이다. 이때 Viton의 함량은 결과 값에 큰 영향을 미치지 않으므로 함량을 고정시켰으며, TH함량이 30~33% 사이일 때 이상적인 압력 및 온도 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에서는 THPP 조성의 이론적 연소온도를 확인 할 수 있다. Viton 함량 1~5%사이에서 TH 함량이 약 32~38%일 때 가장 높은 온도를 나타낸다. Viton함량이 낮을 때에는 금속원료와 산화제 함량이 높아지기 때문에 연소온도는 더 높게 되지만, Viton은 두 원료인 TH와 PP사이 결합에 큰 영향을 미치므로 THPP 화약의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 또한 Viton함량은 THPP 제조 공정이나 압력특성을 결정하는 중요한 요인 중 하나이다. 따라서 요구되는 화약의 성능 및 안정성 그리고 특성에 따라 Viton함량을 결정해야 한다[4].

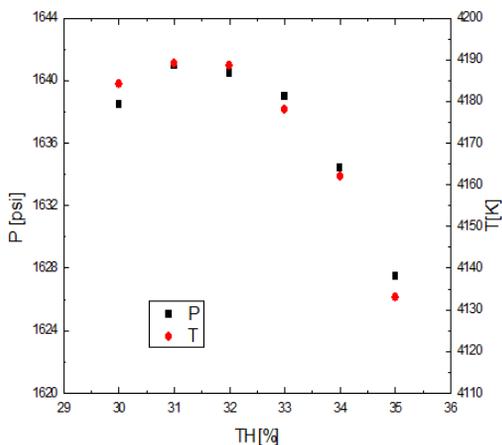


Fig. 3 Theoretical pressure(P) and temperature(T) of the explosive(ZPP/BN/THPP=70/15/158 mg).

이와 같이 CEA 프로그램으로 계산된 THPP의 반응특성으로 기본적인 조성비를 설계할 수 있다. 또한 착화기에 사용되는 1차화약인 ZPP의 이론값도 M&S를 실시할 때 고려해야 될 사항 중 하나이다. 예를 들어 실제 착화기의 화약조성에서는 주장약인 THPP가 착화기내 압력을 생성하기 때문에 1차화약인 ZPP와 THPP가 나타내는 에너지값을 함께 예측하는 것이 중요하다. 온도 역시 착화기 내부에 반응을 예측하는데 주요한 요인 중 하나이기 때문에 실제 화약을 설계하기 전에 압력값과 온도값의 이론값을 계산하는 것이 바람직하다.

4.2 SEM (Scanning Electron Microscope)

THPP의 입자형상을 비교분석하기 위해서 SEM 사진을 확인하였다. SEM 분석을 통해서 TH, PP, Viton간의 결합여부와 입자크기 등을 확인 할 수 있다. 원료들의 입자크기와 형태 그리고 입자간 결합도는 실제로 화약으로 적용되었을 때 에너지값과 밀접한 관련이 있기 때문에 이와 같은 특성들은 THPP가 PMD에 적용되었을 때 성능 균일화에 많은 영향을 미치게 된다.

Fig. 5를 통해서 THPP 원료 간 결합도가 높을 것을 알 수 있으며, 구형의 입자 형상을 띄며 입도가 균일한 것을 확인 할 수 있다. 따라서 용매/반용매 제작공정을 통해 원료와 바인더가 균질하게 혼합되었다는 것을 알 수 있다.

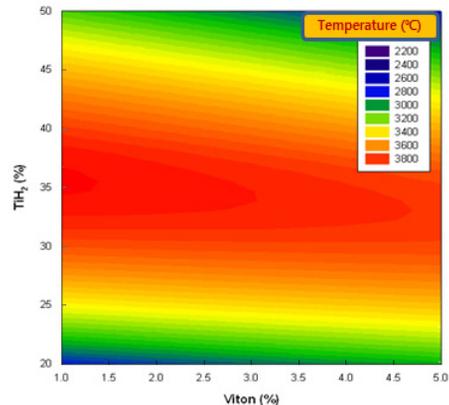
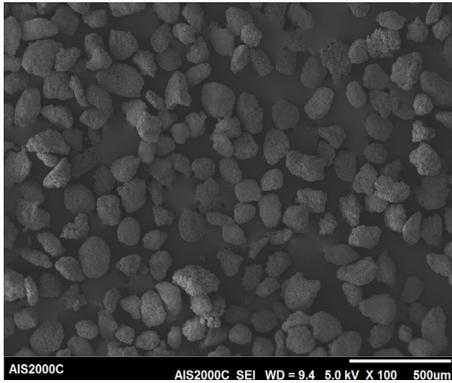
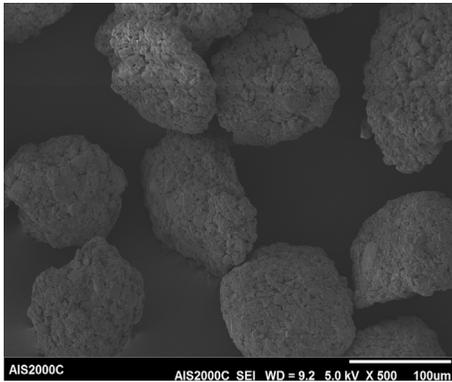


Fig. 4 Theoretical combustion temperature of the THPP compositions.



(1)



(2)

Fig. 5 SEM images of the THPP (1) x100 (2) x500.

4.3 Calorimeter test

침전법으로 제작된 THPP의 기본적인 착화성능을 확인하기 위해서 열량을 측정하여 Table 3에 정리하였다. 기본적으로 열량은 THPP 화약의 조성비에 의존하며 주로 금속원료인 TH함량이 큰 영향을 미친다. 또한 TH와 PP사이에 완전연소 여부, Viton 함량에 따른 열량 특성도 확인해 볼 수 있다.

시험 전 수분함량 측정을 통해 0.05%이하의 시험결과를 얻을 수 있었으며, 열량은 3회 반복 측정하여 그 평균값을 구하였다. Table 3에서 THPP의 평균열량은 약 1,515 cal/g로 측정되었다.

4.4 CBT (Closed Bomb Test)

Table 3. Calorimeter test result of the THPP by precipitation method.

NO	Weight (g)	Initial temp. (°C)	Temp. rise (°C)	Fuse value (cal)	Calorie (cal/g)
1	0.71	22.91	0.46	18.4	1,516
2	0.74	22.58	0.48	18.2	1,512
3	0.71	22.55	0.46	18.4	1,517
Ave.					1,515

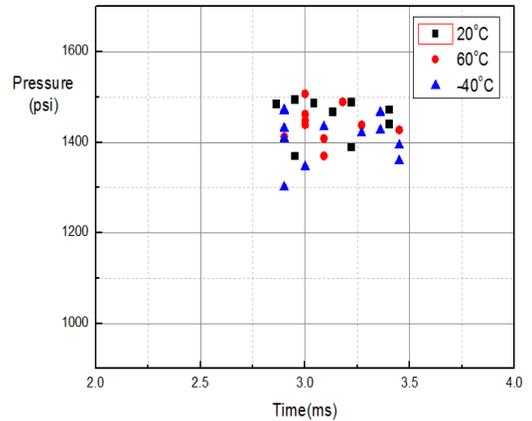


Fig. 6 CBT result of the THPP/ZPP/BN explosive.

실제 PMD에 적용되었을 때의 성능을 확인하기 위하여 CBT를 진행하였다. 기폭약으로 ZPP를 사용하였고, 분리막 BN 그리고 주장약으로 THPP를 사용하여 상온(20°C), 고온(60°C), 저온(-40°C) 등 다양한 온도의 시험환경에서 32발 실험하였다.

Fig. 6 실험결과를 살펴보면 THPP의 최대압력 평균이 1,400 ± 100 psi 수준으로 안정적인 데이터를 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 결합도가 높은 균일한 형상과 입도를 가지는 THPP 화약이 안정적인 에너지를 방출하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 THPP의 균일한 입자형상과 크기가 성능의 표준편차를 줄이고 최대압력을 형성하는데 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 PMD용 화약인 THPP의 기본 특성과 성능을 확인 하였다. CEA 프로그램을 이용하여 THPP의 기본적인 조성비를 설정할 수 있었으며, SEM/calorimeter test/CBT를 통해 형상 및 성능을 비교분석하였다.

실험 결과, 용매와 반응매를 함께 사용한 혼화 공정을 통해 우수한 입자 형상 및 입도 그리고 신뢰성 있는 성능을 가지는 THPP를 제작할 수 있었다. 열량은 약 1500 cal/g이며, CBT 결과에서 최대압력이 1,434 psi, 표준편차가 49 psi으로 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 SEM 분석을 통해 구형의 균일한 입자형상을 확인 할 수 있었다.

후 기

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

References

1. Massis, T. M., "The Processing, Properties and Use of the Pyrotechnic Mixture Titanium Subhydride/Potassium Perchlorate," *Joint Propulsion Conference and Exhibit 32nd*, Lake Buena Vista, F.L., U.S.A., AIAA 96-3019, July 1996.
2. Hohmann, C and Tipton B., "Propellant for the NASA Standard Initiator," NASA/TP-2000-210186, 2000.
3. Nakamura, H. and Hara. Y., "The Reaction of Titanium Hydride-Boron-Potassium Perchlorate Mixtures," *Proceedings of the 20th International Pyrotechnics Seminars*, Springs, C.O., U.S.A, pp. 743, 1994.
4. Gordon, S. and MaBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA Reference Publication 1311, 1994.