

결합제 함량에 따른 HTPB/AP/Al 추진제의 특성 연구

이영우^{*†} · 하수라^{*} · 장명욱^{**} · 김태규^{**} · 이정준^{**} · 손현일^{**}

^{*}국방기술품질원

^{**}(주)한화 대전사업장 핵심기술품질보증팀

A Study on Properties of HTPB/AP/Al Propellant to Contents of Bonding Agents

Youngwoo Lee^{*†}, Sura Ha^{*}, Myungwook Jang^{**}, Taekyu Kim^{**}, Jungjoon Lee^{**} and Hyunil Son^{**}

^{*}Defence Agency for Technology and Quality

^{**}Core Technical Quality Assurance Team, Daejeon Plant, Hanwha Corporation

(Received 4 July 2017, Received in revised form 11 September 2017, Accepted 12 September 2017)

ABSTRACT

The propellant tile and crack which account for the greatest proportion of solid rockets are profoundly affected by viscosity and mechanical properties of solid propellant. In this paper HTPB/AP/Al system propellant has been researched for the viscosity, mechanical properties and burning properties with type and contents of bonding agents. The viscosity of propellant was changed significantly depending on the type and contents of bonding agents, and mechanical properties of HTPB/AP/Al system propellant were also varied. Considering both lower viscosity and stable mechanical properties, the optimum type and contents of bonding agents can be identified as the main factors to the HTPB/AP/Al system propellant.

Key Words : Solid propellants, Bonding agents, Viscosity, Mechanical property, Burning property

기 호 설 명

HTPB	: Hydroxyl Terminated Polybutadiene	E	: Modulus (bar)
AP	: Ammonium Perchlorate	Hs	: Cured Hardness
JANNAF	: Joint-Army-Navy-NASA-Air Force	EOM	: End of Mix (kPs)
Sm	: Stress (bar)	Rbc	: Rate of Burnig, Cured (mm/s)
Em	: Strain (%)	G/L	: Gallon, 3.78 Liter
		BT	: Batch

1. 서론

로켓용 고체 추진제로 가장 많이 사용되고 있는 HTPB/AP/Al(Hydroxyl Terminated Polybutadiene/Ammonium perchlorate/Aluminum)계 추진제는 Urethane 반응이 가능한 Prepolymer와 경화제를 기반으로 한 바인더 시스템을 중심으로 고체입자로 산화제 역할

을 하는 AP 및 연료인 Al와 같은 금속 입자의 함량과 입도의 조절로 고체 추진제의 특성을 다양하게 변화시킬 수 있다. 고체 추진제의 주요 특성으로는 비추력, 밀도, 연소 속도, 기계적 특성 및 제조 공정성으로 구분된다. AP와 Al과 같은 고체입자 각각의 함량이 정해지면 이들의 평균 입도가 변경되어도 추진제의 성능을 나타내는 비추력과 밀도는 변하지 않는다[1-3]. 그러나 고체 추진제의 점도 및 기계적 물성은 바인더 시스템의 조성에 따라 크게 변화하는 것으로 알려져 있다. 바인더 시스템을 구성하는 원료들은 Prepolymer, 경화제, 결합제 및 경화 촉매 등으로 구성되어 있으며, 이들의 함량 및 혼합 조성에

[†] Corresponding Author, lywlyh@daq.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

따라 고체 추진제의 경시적 점도 변화와 기계적 물성은 크게 차이가 난다.

고체 추진제는 설계된 구성에 따라 원료의 혼합 공정이 완료된 후에 원하는 형상의 그레인을 가지도록 추진기관의 연소관에 주조하게 되며, 정해진 온도에서 일정 기간 동안 경화시킴으로써 고체 추진기관으로 제조된다. 주조 및 경화 과정에서 고체 추진제 그레인 내부에 기공이나 균열 등과 같은 결함이 존재하면 추진기관 연소 시 연소 면적의 급격한 증가로 인해 폭발 사고가 발생할 수 있다[2,4]. 추진기관의 균열은 복합적인 요소에 의해 발생할 수 있으나, 추진제의 기공에 의한 발생 확률이 높다. 이는 기공의 장단경비(기공의 장/단축 비)가 3.0 이상일 경우, 추진제 경화 중 발생하는 수축/팽창 과정에서 균열로 연결될 수 있기 때문이다.

고체 추진제의 혼화가 끝난 후 주조 공정에서 원활하게 주조되려면 초기 점도가 낮을수록, 경시적인 점도 변화가 적을수록 유리하다[5]. 고체 추진제의 점도를 조절할 수 있는 인자는 AP/Al 등 고체 입자들 혼합비와 형상과 추진제의 액상 원료인 바인더 시스템의 구성물들의 조성 및 함량이다. 고체 입자의 경우, 추진제의 성능에 크게 영향을 미치므로 함량 조절이 어려운 반면, 바인더 시스템의 구성물들의 조성 및 함량 변화로 점도 조절을 용이하게 할 수 있다[2].

바인더 시스템에서 구성물의 조성 변경으로 점도를 조절하는 인자는 주로 경화 당량비 및 가소제 함량이나, 고체 추진제의 기계적 물성을 조절하기에는 조금 부족한 실정이다. 이에 반해 결합제는 고체 입자의 대다수를 차지하는 AP의 표면과 반응하여 Prepolymer인 HTPB와의 결합력을 증진시켜 기계적 물성을 증진시킬 수 있다. 하지만 결합제의 종류와 함량에 따라 추진제의 점도는 크게 움직이는 경향을 나타내고 있는 실정이다[6,7].

본 연구에서는 고체 추진제에 통상적으로 사용되는 산화제인 AP와 Amine계 결합제간(HX752, Tepan)의 표면 반응 메커니즘을 해석하고 이에 따른 결합제의 종류와 결합제함량에 따라 HTPB/AP/Al 계 추진제를 제조하여 이에 따른 제반 특성을 비교 분석하였다. 결합제의 종류는 2종이며, 각 함량에 따른 경시적 점도 변화 및 고체 추진제의 특성을 분석하였다.

이 결과를 바탕으로 추진기관 그레인 내부에 기공이나 균열 등과 같은 결함이 발생할 수 있는 요인인 고체 추진제의 점도를 조절하고 기계적 물성 또한 개선 가능한 방안으로 연구하여 향후 HTPB/AP/Al 계 추진제를 사용하여 추진기관 제조 시 적용 가능하도록 인자 분석을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 추진제 제조

추진제 원료의 고정 구성 인자는 고체 입자인 산화제(AP)와 금속 연료(Al), 연소 및 경화 촉매를 적용하였다. 바인더 시스템의 조성으로 HTPB Prepolymer에 경화제로 IPDI(Isophorone Diisocyanate)와 가소제로 DOA(Dioctyl Adipate)를 적용하였다(Table 1).

실험 변경 인자로 산화제인 AP와 HTPB Prepolymer의 결합력을 증진시키는 결합제인 HX-752(1,1'-(1,3-Phenylene Dicarboxyl) Bis 2-Methylaziridine) 및 TEPAN(Tetraethylenepentamine/Acrylonitrile 합성물) 2종을 적용하였으며, 사용량은 0.15 ~ 0.4%를 사용하였다. 변경되는 결합제의 사용량은 HTPB/IPDI/DOA를 가감적용하여 추진제 조성을 설계하였다.

경화 당량비는 0.785로 제조하였고, 추진제에 사용된 모든 원료는 실험 균일성을 확보하기 위해 동일한 원료로 실험을 진행하였으며, 실험 인자로 적용된 결합제 2종에 대한 화학적 구조는 Fig. 1에 나타냈다.

동일한 원료 투입 순서에 맞춰 추진제 혼화를 진행하였으며, 수직형 혼화기로 1회에 3.0 kg의 추진제를 제작하였다. 혼화가 완료된 추진제는 시료 상자에 주조하여 60 °C 온수 오븐에서 4일간 경화시켜 고체 추진제를 제조하였다.

2.2. 추진제 점도 및 추진제 특성 측정

추진제의 점도는 혼화 공정이 완료된 직후에 60 °C 온도에서 Brookfield 점도계로 측정하였다. 또한 경화가 완료된 추진제는 JANNAF 시편으로 제조하여 Universal Tensile Tester로 인장시험에 의해 얻어진 신율-응력 곡선을 해석하여 인장 강도를 획득하였다. 인장시험 조건은 50 mm/min., 20 °C에서 시험

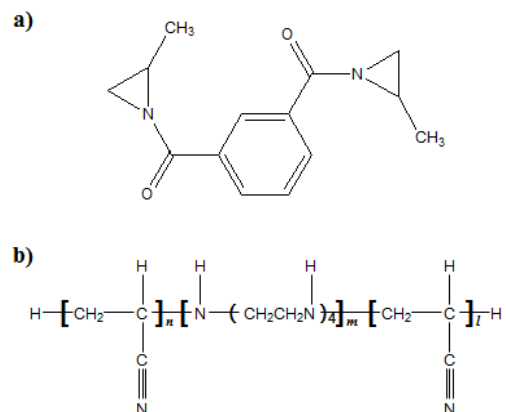


Fig. 1. Chemical structure of bonding agents(a : HX-752, b : TEPAN).

하였다. 인장시험은 시료당 5회 측정된 값의 평균값을 기입하였으며, 시험값의 편차는 $\pm 5.0\%$ 이내로 측정되었다. 경화된 추진제의 경도는 일반 고무 및 점탄성 물질의 경도 측정에 사용되고 있는 Shore A형 경도계로 20 °C에서 측정하였다. 추진제 연소 속도는 Strand Burner를 사용하여 1,800 Psia에서 측정하였다.

3. 연구 결과 고찰

3.1. 결합제 반응 메커니즘

추진제에 혼합된 결합제는 극성을 가진 AP와 비극성 Prepolymer인 HTPB와의 화학적 결합(AP 표면: 이온/수소 결합, HTPB 결합: Urethane/Urea 반응)을 통해 상분리 현상을 억제 시켜 고체입자와 바인더 간의 결합력을 증진시키는 역할을 한다(Fig. 2).

HX-752의 경우, 분자 내 존재하는 Urethane Bonding 관능기와 AP 표면의 Ammonium 이온간의 수소 결합으로 AP와 결합제의 1차 결합이 일어나고, 경화제 투입 후 Prepolymer인 HTPB와 경화제의 반응에 따라 생성되는 Urethane Bonding 관능기와 2차 중합 반응으로 결합력이 생성된다.

TEPAN은 양이온성 물질로 분자 내 양이온과 음이온을 모두 가진다. 극성을 가진 AP 표면에 이온결합을 하여 1차 결합이 일어나며, 이 때 결합제 분자 내 존재하는 Amine의 양이온과 Perchlorate 음이온이 결합을 하며 부가 생성물로 Ammonia(NH₃) Gas가 발생을 한다. 2차 반응은 경화제 투입 후 경화제 분자 내 존재하는 Isocyan 관능기와 Urea 반응을 하여 바인더 시스템과 결합력을 생성된다.

TEPAN을 결합제로 사용 시 발생하는 Ammonia Gas

로 인해 추진제 혼화 시 진공 혼화가 실시되며, 시험의 균일성을 위해 본 연구에서는 공통적으로 진공 혼화를 적용한다.

3.2. 고체 추진제 점도 특성

고체 추진제의 점도는 원료적 특성 및 공정에 따라 크게 변화된다. 혼화 공정이 완료된 추진제는 원하는 형태로 연소관에 주조형태로 충전이 된다. 이때 추진제 그레인 내부에 기공이나 균열과 같은 결함을 최대한 줄이기 위해 낮은 점도가 선호된다.

Table 1. Design of propellants with type and contents of bonding agents

Test sample	HX-752				TEPAN			
	1	2	3	4	1	2	3	4
BT No.	1	2	3	4	1	2	3	4
HX-752 (%)	0.15	0.20	0.30	0.40	-	-	-	-
TEPAN (%)	-	-	-	-	0.15	0.20	0.30	0.40
HTPB+ IPDI+ DOA(%)	11.275	11.225	11.125	11.025	11.275	11.225	11.125	11.025
Al(%)	18.000							
AP1(%)	50.000							
AP2(%)	20.200							
Catalyst (%)	0.375							

AP¹ : Average size 200 μ m, AP² : Average size 6 μ m
Cured Ratio(-NCO/OH) : 0.785

Catalyst : Combustion Catalyst + Curing Catalyst

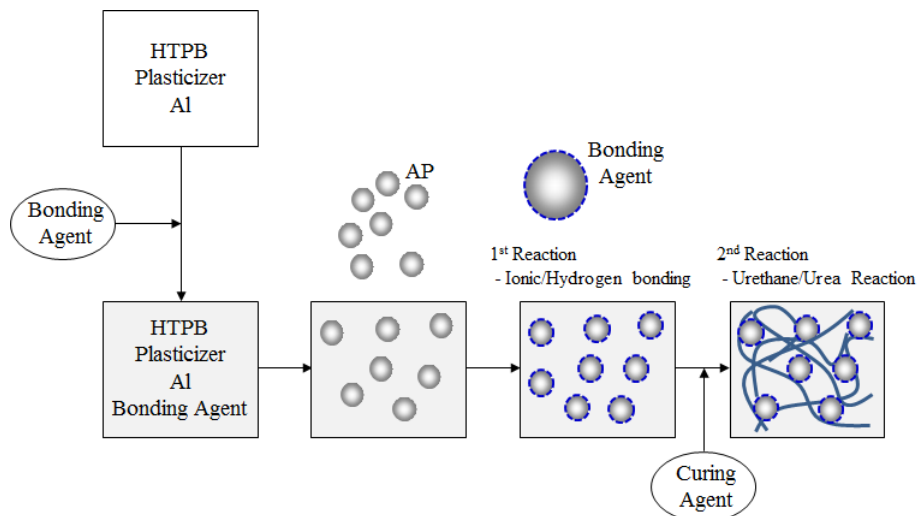


Fig. 2. Mechanism of bonding agent in propellant slurry.

추진제의 점도는 추진기관 그레인 형상에 따라 요구 점도가 결정이 되는데, 그레인의 구조가 복잡할수록 낮은 점도가 요구되며, 본 연구에 적용된 HTPB/AP/AL계 추진제를 사용하고 일반적인 4-Slotted tube형 그레인 형상을 가진 추진기관을 제작할 경우, EOM이 약 3±1 kPs 정도의 점도가 선호된다.

본 연구에서는 Table 1에 나타난 조성으로 추진제를 혼합하여 경시적 점도 변화를 Fig. 3~5에 도시하였다. 결합제 종류에 따라 추진제의 EOM(End of Mix) 점도가 다름을 확인하였으며, 함량 증가에 따라 EOM 점도 및 경시적인 점도 변화 또한 큰 것으로 확인되었다.

TEPAN의 경우, HX-752 대비 낮은 경시적 점도 변화를 확인할 수 있는데 이는 TEPAN이 HX-752에 비해 선형의 분자 구조 형태를 가지고 있어 고체 입자와 바인더 시스템 간 표면 장력을 낮춰 경시적 점도 변화가 낮은 것으로 유추된다.

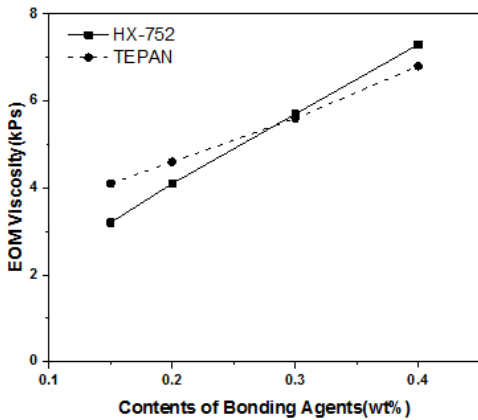


Fig. 3. EOM Viscosity of propellants with different bonding agents.

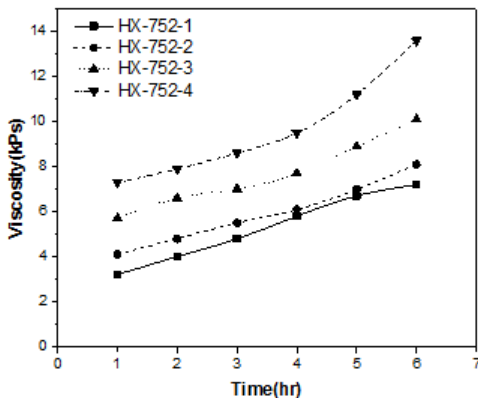


Fig. 4. Viscosity of propellants with different contents of bonding agents(HX-752).

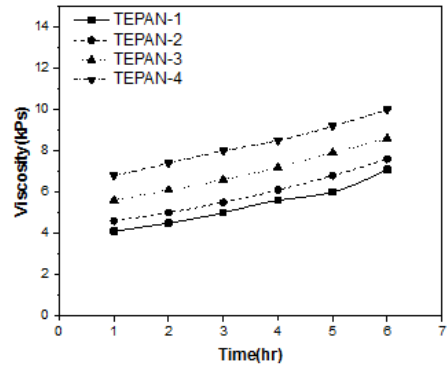


Fig. 5. Viscosity of propellants with different contents of bonding agents(TEPAN).

3.3. 경화 추진제의 기계적 물성

각 조건 별 혼합된 추진제를 경화한 후 추진제의 기계적 물성을 측정하였으며, 결과는 Table 2 및 Fig. 6, 7에 명기하였다.

Table 2. Mechanical Properties of Propellants

Test sample	HX-752				TEPAN			
	1	2	3	4	1	2	3	4
BT No.	1	2	3	4	1	2	3	4
Stress (Sm, bar)	9.2	8.7	8.0	7.8	8.9	8.1	7.5	7.4
Strain (Em, %)	28.7	30.2	33.7	34.2	32.2	36.7	37.8	38.0
Modulus (E, bar)	42.3	41.2	40.2	39.8	43.2	41.3	40.7	40.3
Hardness (Hs)	65	65	64	64	66	65	64	63
Density (g/cm ³)	1.810	1.811	1.811	1.811	1.810	1.810	1.811	1.811

Average value : Measurements for 5 times(JANNAF Segment)
Sm : Stress (bar), Em : Strain (%), E : Modulus (bar), Hs : Hardness, Cured

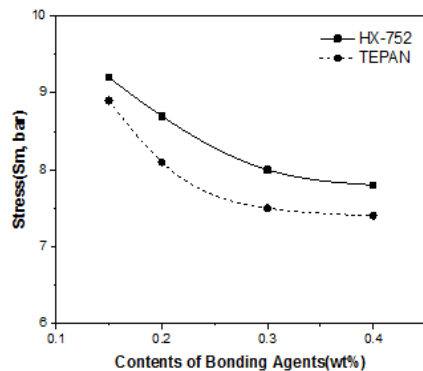


Fig. 6. Stress of propellants with different bonding agents.

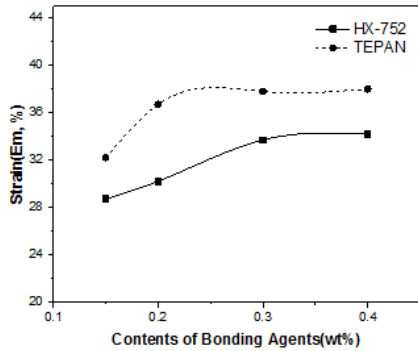


Fig. 7. Strain of propellants with different bonding agents.

결합제 종류 및 함량에 따라 기계적 물성 차이를 확인할 수 있었으며, 적정 수준의 함량이 초과 되면 함량에 따른 기계적 물성 변화가 적어지는 경향을 확인할 수 있었다.

결합제 종류에 따른 기계적 물성 차이는 각 결합제의 결합 반응의 차이에서 유추 가능하다. HX-752의 경우, AP의 표면과 수소 결합을 한 후, 바인더 시스템과 Urethane 반응으로 형성되는 메커니즘을 가진다. 반면에 TEPAN의 경우, AP 표면과 이온 결합을 한 후, 분자 내 존재하는 Amine 관능기와 경화제의 Isocyan 관능기 간의 Urea 반응으로 형성되는 메커니즘을 가진다.

결합력의 차이는 이온 결합이 수소 결합에 비해 상대적으로 강한 결합으로 결합제와 고체 입자인 AP 표면과의 결합력의 차이에 의해 기계적 물성 차이가 나는 것으로 확인된다.

또한 결합제의 함량이 증가할수록 인장강도는 저하되는 경향, 연신율은 증가하는 경향으로 확인되며, 함량이 증가할수록 변화 폭은 줄어드는 것으로 확인할 수 있었다. 이런 현상은 결합제의 함량이 적정 수준으로 수렴을 하는 경향을 나타내며, 결합제와 바인더 간의 결합하는 부분이 많아져 상대적으로 탄성체에 가까운 성질을 가지는 것으로 확인된다.

3.4. 경화 추진제의 연소 특성

각 조건 별 추진제의 연소 속도는 1,800 psia, 20 °C 조건에서 Strand Burner를 사용하여 연소 속도를 측정하였다. 5번 측정 후 평균값을 확인하였으며, 결과는 Fig. 8에 명기하였다.

적용 결과 결합제의 종류 및 함량 변화에 따른 추진제의 연소 속도는 큰 차이가 없는 것으로 확인할 수 있었다. 즉, 추진제의 연소 속도는 산화제의 함량 및 비표면적에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 추진제 조성 중 산화제의 함량 및 비표면적이 높아지면 연소 속도는 높아지는 경향을 나타낸다.

본 연구 진행 시, 산화제의 함량이 동일한 비율로

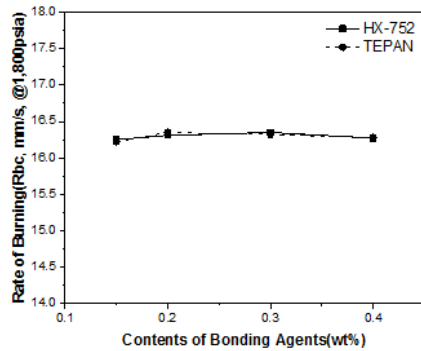


Fig. 8. Burning rate of propellants with different bonding agents.

투입이 되었기 때문에 추진제의 성능을 나타내는 비추력과 밀도는 변하지 않아 성능상의 변화는 없는 것으로 판단이 된다.

3.5. 경화 추진제의 결합 분석

각 조건 별 혼합된 추진제의 내부 기공 및 결합 특성을 확인하기 위해 경화된 추진제 시편의 절단면을 확인하였다.

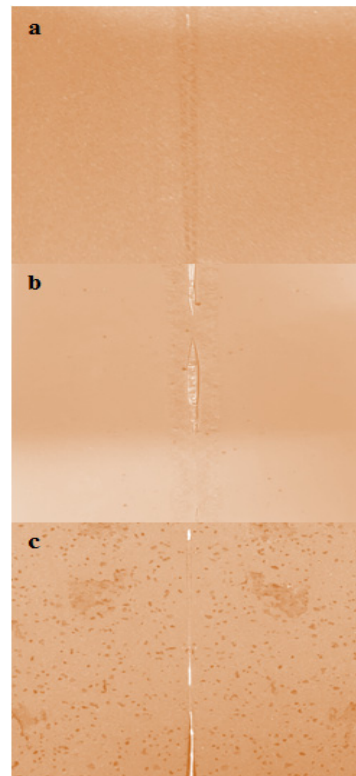


Fig. 9. Photography of cross section of propellants (Magnification 1.0) (a : HX-752-4, b : TEPAN-3, c : TEPAN-4).

확인 결과, HX-752를 사용한 추진제는 내부 기공이 존재하지 않는 반면, TEPAN을 사용한 추진제는 0.4%를 투입한 추진제 시편 내부 기공이 다수 발생하였다(Fig. 9). 이는 AP 표면과 TEPAN의 이온 결합 시 발생하는 Ammonia Gas에 의한 기공으로 확인된다. 이러한 결과를 바탕으로 추진제에 TEPAN을 결합제로 사용할 경우, 혼화 공정 시 적절한 진공 혼화를 통해 결합 반응에 의한 부가 생성물인 Ammonia Gas를 제거하며, 적정한 사용량(0.3% 이하)을 적용하는 것이 추진기관 제작 시 결합으로 발생할 수 있는 내부 기공을 억제하는데 도움이 될 것으로 확인된다.

4. 결론

고체 추진기관의 불량 발생 요인 중 가장 큰 부분을 차지하고 있는 추진제 기공 및 균열은 추진제의 점도와 물성이 큰 영향을 미친다. 고체 추진제의 점도가 낮을수록 추진기관 내부에 발생하는 기공을 저감시킬 수 있으며, 추진기관 불량을 개선에 큰 인자가 된다.

본 연구에서는 HTPB/AP/Al 고체 추진제에서 결합제 2종을 사용하여 함량에 따른 추진제의 점도 및 제반 특성 분석을 진행하였다.

1) 추진제의 점도는 결합제의 종류에 따라 EOM 점도가 상이하며, 결합제의 함량이 증가할수록 EOM 점도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. TEPAN을 결합제로 적용한 추진제는 HX-752를 적용한 추진제에 비해 경시적인 점도 변화의 폭이 낮은 것으로 확인되었다.

2) 추진제의 기계적 물성은 결합제의 종류에 따라 기계적 물성의 차이가 큰 것을 확인할 수 있었고, 인장강도는 HX-752 적용 추진제가 높으며, 연신율은 TEPAN 적용 추진제가 높은 것으로 확인되었다.

3) 추진제의 연소 속도는 고체 입자(산화제/연료)에 의존하는 인자로 결합제의 종류 및 함량을 변경하여도 연소 속도의 변화가 미미함으로 결합제는 추진제의 연속 특성에 미치는 영향이 없는 것으로 확인된다.

4) 결합제의 함량에 따른 추진제 내부 기공 분포를 확인한 결과, TEPAN을 과다하게 적용할 경우(0.4% 이상) 경화 추진제 내부 기공이 다수 발생하는 것으로 확인되었다. 이는 TEPAN과 AP의 결합에 따른 부가 생성물인 Ammonia Gas 발생에 의한 것으로 유추되며, 향후 TEPAN을 결합제로 적용할 시

조성 설계에 반영을 하여 기공 발생 억제에 유의하도록 한다.

본 연구에서 수행된 결과를 바탕으로 HTPB/AP/Al계 추진제를 적용한 추진기관 제작 시 불량률 개선에 적용할 수 있으며, 추후 추진제 조성 설계 시 반영할 예정이다.

후기

이 논문은 국방기술품질원의 품질보증활동으로 수행된 연구이며, (주)한화 대전사업장의 실험장비 및 기자재를 활용하여 수행한 연구임.

References

- [1] Obeth, A.E., Principles of Solid Propellant Development, CPIA Publication, Baltimore, MD, USA, Ch 5, 1987.
- [2] Sutton, G.P. And Biblarz, O., Rocket Propulsion Elements, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., USA, 2010.
- [3] Yim, Y.J., "A Study on the Burning Rate of Composite Solid Propellant," Ph. D. Thesis, Yonsei University, 1983.
- [4] S. Jain, M.S. Nandagopal, P.P. Singh, K.K. Radhakrishnan, B.B. Bhattacharya, "Size and Shape of Ammonium Perchlorate and their Influence on Properties of Composite Propellant," Defence Science Journal, Vol. 59, No. 3, May 2009, pp. 294-299.
- [5] Dörr, A., Sadiki, A. and Mehdizadeh, A., "A Discrete Model for the Apparent Viscosity of Poly-disperse Suspensions Including Maximum Packing Fraction," Journal of Rheology, Vol. 57, No. 3, pp. 1-14, 2013.
- [6] Horine, C.L. and Madison, E.W., "Solid Propellant Processing Factors in Rocket Motor Design," NASA SP-8057, 1971.
- [7] 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. C.K. Law, Combustion Physics, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, 20-40.