

고충전 탄성체의 시간 의존성 파괴 특성

민 경 주 (한국항공우주연구소)

1. 서 론

최근 고체로켓 모터에 사용되는 고체추진제는 고충전 탄성체로서, 부피비율로 약 70%의 충전재가 산화제 및 금속 연료로써 함유되어 있으며, 나머지 30%는 충전재를 결합시키기 위한 고분자 바인더로 가교결합된 상태로 이루어져 있다.

연소관내의 고체추진제 그래인이 여러가지 조건, 즉 보관중이거나 점화 압력상승(Ignition Pressurization)시 응력(Stress)으로 인해 균열(Crack)이 발생되면, 연소시 연소 표면적이 증가하게 되며, 이어서 예기치 못한 압력상승이 일어나게 된다. 이러한 현상은 로켓 모터의 내탄도 성능에 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라, 심지어는 연소관 자체의 파열등이 초래된다. 따라서 주어진 조건하에서 고체추진제의 응력 발생여부 및 이것의 성장 속도등을 예측함은 고체로켓 추진기관의 사용 유효시간(Service Life)을 이해하는데 필수적인 것이다.

이러한 관심속에서 지금까지 많은 연구 (1-7)가 수행되었으며, 이들이 관심있게 다룬 문제는 고체추진제 내에 균열(Crack)이 성장(Propagation)되는 것을 이해하는 것으로서, 이것을 연속체 파괴역학(Continuum Fracture Mechanics)을 이용해서 해석하고 있는 실정이다. 파괴역학 이론은 대부분 재료의 강도는 현존하는 결(Flaw)에 지배되며, 결이 성장될 수 있는 응력조건을 수학적으로 해석함에 기본을 두는 것으로서, 수학적인 가정은 응력이 가해지는 물체(Body)는 완전한 탄성체로써 Hookean 성질을 지니고 있으며, 'Linear - Elastic' Fracture Mechanics(LEFM)를 적용한다는 점이다. 실제로 LEFM은 취약(Brittle)한 재료, 열경화성 고분자 재료, 그리고 double-base 고체추진제 등에는 대체로 잘 적용되고 있다.

그러나 최근에 많이 사용되는 복합형 고체추진제(Composite Solid Propellant)는 구조적으로 고충전 탄성고무로써, 복원력이 완전 탄성체와 다르며, 힘을 가하는 도중에 힘을 제거하면 히스테리시스(Hysteresis)가 발생되며, 변형에너지의 일부만 회복되는 성질을 갖고 있다. 따라서 이런 기계적 성질을 지닌 고체추진제는 Bulk-Inelastic한 특성이 존재하기 때문에, LEFM이론을 적용한다는 것은 잘못된 것이며, 얻어진 결과를 실제적으로 사용해야 하는지의 의문점이 생긴다(8).

본 연구논문에서는 Bulk-Inelastic 특성을 지니고 있는 고충전 탄성고무인 복합형 고체추진제의 파괴역학 특성을 보다 더 정확하게 이해하기 위하여, LEFM이론 보다는 Energy-Balance Criterion으로 부터 유도된 식을 통해서 파괴에너지 측정법을 소개하였다. 또한 파괴에너지 측정법을 이용해서 복합형 고체추진제의 모델로써 만들어진 고충전 탄성체의 구조변화에 따른 시간 의존성 파괴특성(Time-Dependent Fracture Behaviour)을 연구하였다.

2. Energy Balance Criterion

Energy Balance Criterion이 소개된 것은 1919년 발표된 Griffith의 가설에 의해서 1953년 Rivlin과 Thomas(9)에 의해서 이다. 이들은 고무재료의 인열(Tear)에너지, 즉 파괴에너지를 측정하기 위한 실험적인 방법으로 모두 4가지의 각기 다른 형상의 시편, 즉 Pure Shear, Single-Edge Notched Tensile, Split, 그리고 Trouser-Legs 등을 소개하였으며, 각 시편에 대한 시험방법 및 에너지 계산식을 유도하였다. 또한 여러 시험결과에 의해서 탄성체 파괴에너지는 사용된 시편의 종류와는 상관 없음이 이해되었다.

복합형 고체추진제의 파괴에너지 측정을 위해서 Energy Balance Criterion을 처음으로 이용한 연구는 Kinlock등(8)에 의해서 이며, 특히 이 연구에서는 Bulk-Inelastic 성질을 가진 복합형 고체추진제의 보다 정확한 sound design 및 life prediction을 위해서는 파괴에너지를 측정함이 필수적임을 강조하고 있다.

본 연구에서는 파괴에너지를 측정하기 위한 여러 가지 시편중에서 "Trouser-Legs" 시편을 사용했는데, 얻어지는 파괴에너지는 시편의 균열길이와는 무관하며, 균열성장 속도가 측정기기인 인스트롱의 Grip 분리속도에 의해 쉽게 조절되는 장점이 있다. "Trouser-Legs" 시편 형상은 그림1에서 보여주고 있으며 파괴에너지인 G_c 값은 다음의 식으로 계산된다.

$$G_c = 2 \lambda F/t - 2aW \quad (1)$$

여기서 λ : 시편의 신장비 (Extension Ratio)

F : 파괴성장에 필요한 힘

t : 파괴되는 시편의 두께

2a: 시편의 너비

W : 파괴가 일어날 때 시편의 신장으로 인해 장되는 탄성에너지

윗 식에서 너비가 충분히 크고, F가 작아서 시편의 신장없이 파괴가 일어나는 재료에 대해서는 $\lambda \sim 1$ 이 되고, 따라서 $w=0$ 가 되므로 식(1)은

$$G_c = 2F/t \quad (2)$$

로써 간단히 유도된다. 만약에 시험중에 시편의 변형이 일어나는 재료에 대해서는 식(1)을 사용함이 원칙이나, 간단하게 데이터 처리를 위해서 시편이 신장되지 않도록 하는 방법도 소개되었다.

Kinloch등(8)은 고체추진제의 보다 정확한 파괴에너지 값을 얻기 위해 이것의 파괴특성을 고려해서 실험방법을 좀 더 세분화해서 식(2)를 다음의 식(3)으로 변형시켜 소개하였다.

$$G_c = 2(F_s - F_v - F_b)/t \quad (3)$$

여기서 F_s : 측정할 힘

F_v : 시험시 시편의 무게분포 변화와 관련된 힘

F_b : 시편이 비탄성적으로 굽혀(Bending)질 때 요구되는 힘

식(3)의 F_s 항은 시험적으로 쉽게 관찰될 수 있지만, F_b 항은 각각의 시험 조건에서 G_{ent} 및 H_{amed} (10) 방법에 의해 측정해야 한다. 이러한 방법으로 얻어진 고체추진제의 파괴에너지 값은 실제적으로 LEFM을 가정해서 얻은 값보다 매우 낮은 것으로서, 보다 정확한 고체추진제의 정량적인 성능분석에 필수적인 것으로 고려된다.

3. 시편제작

본 연구를 위해서 제작된 시편은 고체추진제의 inert 형태로서 활성이 없는 고충전 탄성체이다. 사용된 고분자 바인더는 HTPB이며, IPDI를 HTPB의 경화제로 사용하였다. 고체추진제에서 사용되는 산화제 및 금속 연료 대신에 충전제로써 구형의 Polystyrene(PS) 분말을 증합해서 사용하였다. 증합된 PS 분말은 3가지 종류이며, 경화제를 중간체로 고분자 바인더와의 화학결합이 가능한 OHPs 분말과 화학결합이 없는 PS 분말로써, OHPs에 대해서는 분말 표면적을 큰것과 작은것으로 구분되게 하였다. 표1에 증합된 충전제의 특성값을 나타내었다. 이들 충전제의 평균 지름은 $1\mu m, 7\mu m, 38\mu m, 316\mu m$ 로써, 사용된 량의 비율은 각 크기에 대해서 6.1 : 10.2 : 23.0 : 60.7%의 비율이다.

증합된 3가지 충전제를 이용해서, 고분자 바인더의 3차원 망상구조(3-D Network Structure)를 조절하면서 6가지의 시편을 제작하였으며, 각기 다른 이름으로 명명하였다. 그림 2에 보여주는 것은 각각의 망상구조에 따른 시편들로서, 첫번째 문자인 PS 및 OHPs는 충전제의 화학 결합력으로 구별하기 위함이고, 중간문자인 L 및 H는 증합된 충전제의 표면적(Surface Area)이 작은것(L)과 큰것(H)으로써 사용된 충전제의 물리적인 차이점을 구별할 수 있다. 세번째 문자인 L 및 H는 고충전 탄성체의 화학적 가

고도를 낮고(L) 높음(H)을 구별하기 위함이다.

이들 제작된 시편의 구조적인 특성은 가고도 (혹은 M_c : Molecular Weight Between Crosslink Points) 측정을 통해서 확인할 수 있었으며, 각 시편의 특성값은 표2에서 보여준다. 파괴에너지 측정을 위해서 그림1에 있는 Trouser-legs 시편을 제작한 후 V-Shape 홈을 만들어서 측정을 보다 정확하고 용이하게 유도하였다.

4. 파괴에너지 측정

파괴에너지 측정은 여러가지 시험적인 조건을 고려하여 온도 및 파괴속도를 다양하게 시도하였다. 온도조절은 $-60^\circ C$ 에서 $+100^\circ C$ 범위에서 파괴속도는 0.05cm/min에서 50cm/min의 범위에서 시험하였다. 파괴에 요구되는 힘(Force)의 측정은 인스트럼으로 수행하였으며, 주어진 조건(온도와 파괴속도)에서 얻어진 파괴 힘을 평균값으로 계산해서, 실제 파괴에너지 값은 식(3)을 이용하여 얻었다. 시편 OHPs-H-H에 대한 파괴에너지는 이것의 강성도(Stiffness)가 너무 큰 이유로 시편의 굽힘(Bending)에 문제점이 발생하여, 측정할 수 없었다.

5. 결과 및 고찰

각 시편당 측정된 파괴에너지 데이터는 120가지로써 10가지 파괴속도와 12가지의 파괴온도로 부터 얻어졌으며, (예를 들어, 시편 PS-L-H에 해당하는 파괴에너지 데이터가 그림3에 있음) 이것을 온도와 연관된 이동인자(Shift Factor : a_T)를 사용해서 수평이동 시키면 그림 4와 같이 2차원의 파괴에너지 마스터 커브(Master Curve)를 얻게 된다. 이들 마스터 커브를 그림 5에서 시편끼리 서로 비교해 보면 이들 커브는 모두 비슷한 형태를 지니고 있는데, 크게 3부분으로 나누어져 있다.

먼저 낮은 온도/빠른 파괴속도에서 얻은 데이터는 Glassy 부위에 모여서 Plateau 형태를 지니고 있으며, 높은 온도/느린 파괴속도에서 얻은 시험결과는 Rubbery 부위에서 평형(Equilibrium)상태를 이루고 있고, 이 두 Region 사이에는 전이(Transition)상태를 이루고 있음을 알 수 있다. 각 시편의 Structure에 따라 마스터 커브의 모양과 크기가 다른데, 이는 시편의 Compositional Variations에 따른 파괴에너지 특성을 의미한다.

그림 5에서 나타난 파괴에너지 마스터 커브를 비교해서 주어진 시험조건에서 각 시편에 대한 파괴에너지의 높고 낮음을 직접 말할 수는 없다. 왜냐하면 각 시편별로 사용된 이동인자, a_T 값이 주어진 온도에서 서로 다르기 때문에 x-축의 이동이 서로 다르다. 이유는 복합형 고체추진제와 마찬가지로 본 연구에서 제작된 고충전 탄성체는 일반 고분자 재료와는 달리 유동학적으로 "Thermorheological Complex" 특성을 지니고 있으며, 시편의 파괴시 고유의 점탄성 및 흐름(Flow)의 특성을 반영한 결과라 하겠다.

얻어진 파괴에너지를 정량적으로 비교할 수 있는

수단으로 3차원 그래픽 컴퓨터 프로그램을 개발하였다. 이 프로그램의 특징은 입력된 데이터를 서로 연결시켜 최대한 오차를 줄이면서 3차원적으로 파괴 에너지 표면(Fracture Energy Surface)을 그려서 동일한 시험 조건에서 얻어진 데이터를 서로 비교할 수 있다. 충전제의 함량이 일정(70%)한 시편의 파괴에너지 값을 서로 비교해 볼 수 있는 구조변화는 고분자 바인더의 가교도, 충전제의 화학 결합력, 그리고 충전제의 표면적에 따른 영향 등이다.

(1) 바인더 가교도의 영향

그림 6에서 비교한 파괴에너지는 PS-L-L과 PS-L-H에 대한 것으로서, Glassy 및 Transition 범위에서는 가교도가 큰 PS-L-H가 높음을 알 수 있으며, Rubbery 범위에 접근함에 따라 이런 추세는 감소되다가, 결국은 반대현상이 일어난다. 이 결과는 Lake와 Thomas(II)가 제안한 분자이론(Molecular Theory)에 따르고 있는 것으로서, equilibrium 범위에서 고분자 재료의 파괴에너지는 가교도에 반비례(혹은 M_c 에 비례)함을 알 수 있다. 그러나 glassy 및 Transition 범위에서의 파괴에너지에 대해서는 이론적인 뒷받침이 없기 때문에 단정할 수는 없지만, 실험결과에 의한 추론은 그림7에서 보여주는 바와 같이 가장 높은 파괴에너지는 최적(Optimum)조건인 가교도가 요구됨이 예상된다.

(2) 충전제 표면적의 영향

고충전 탄성체에서 충전제 표면적의 크고 작음이 파괴에너지에 미치는 영향은 매우 큼을 그림 8을 통해서 이해할 수 있다.

고분자 바인더의 가교도가 동일하면서, 충전제의 화학적 특성이 서로 같은 OHPS-H-L과 OHPS-L-L의 파괴에너지를 서로 비교해 보면, 파괴조건 전반에 걸쳐서 OHPS-L-L의 파괴에너지가 더 높음을 볼 수 있다. 이는 충전제 표면적의 대소는 바인더의 함을 상대적으로 증감시키기 때문이며, 결국에는 실제 충전비율까지의 변화도 일어남을 말해준다.

(3) 충전제 화학반응도 영향

충전제 반응도가 파괴에너지에 미치는 영향을 이해하기 위해서 먼저 충전제 반응도에 따른 실제 충전비율(True Volume Fraction)을 이해해야 하기 때문에 화학 반응도가 다른 충전제를 서로 정량적으로 비교하기는 곤란하다.

그림 9에서 OHPS-L-L과 PS-L-L를 서로 비교했는데, 이것들의 실제 고분자 바인더 함량이 다를 뿐만 아니라, 화학결합(Adhesive Bond 및 Cohesive Bond)도 다르다. 그러나 본 연구에서 제작된 시편의 조건하에서는 OHPS-L-L의 파괴에너지가 Glassy 및 Rubbery 범위에서 더 높으며, Transition 범위에서는 더 낮다. 이 결과는 충전제와 바인더의 화학적 결합(Interfacial Bond)이 온도가 낮거나 높은 조건하에서는 파괴에너지를 높이는 데 기여하는 것으로

간주된다. 이 시험결과는 Green등(12)에 의한 연구와 비슷한 양상을 보이는데, transition 범위에서의 interfacial bond는 재료의 mechanical energy loss 또는 mechanical relaxation process 변화를 유발해서 낮은 파괴에너지를 유도한다는 것이다.

6. 결 론

본 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 고충전 탄성체의 파괴에너지는 Compositional Variations, 예를 들면, 고분자 바인더의 경화도, 충전제의 화학반응도 및 표면적에 따라 민감하게 변화되며, 특히 바인더와의 화학결합도가 커면서 표면적이 큰 충전제가 함유된 고충전 탄성체의 파괴에너지는 매우 낮게 됨을 알 수 있다.
2. 주어진 환경 조건하에서 고충전 탄성체의 높은 파괴에너지를 유도하기 위해서는 아래와 같은 조건의 구조적 디자인이 요구된다.

Region \ Variation	Region	Glassy	Transition	Rubbery
	Crosslink Density	Optimum	Optimum	Low
Surface Area	Low	Low	Low	
Type of Filler	Reactive	Non-Reactive	Reactive	

후 기

본 연구는 미국 Thiokol Corporation, Aerospace Group의 Advanced Technology IR&D 결과의 일부입니다.

참고문헌

1. E.C.Francis, C.H.Carlton, and R.E.Thompson Int.J.Fracture 10, 167, (1974)
2. S.R.Swanson, J.Spacecraft and Rocket, 13, 528(1976)
3. G. Marom, H. Harel and J. Rosner, J.Appl. Polym.Sci. 1629 (1977)

4. S. W. Beckwith and D. T. Wand, *J. Spacecraft Rockets*, 15, 355 (1978)
5. R. A. Gledhill and A. J. Kinloch, *Prope Explos* 4, 73 (1979)
6. G. Langlois and R. Gonard, *J. Spacecraft and Rockets*, 16, 357 (1979)
7. A. J. Kinloch and R. A. Gledhill, *J. Spacecraft and Rockets*, 18, 333 (1981)
8. A. J. Kinloch and D. A. Tod, *Propell, Explos.*, 9, 48 (1984)
9. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, 10, 291 (1953).
10. A. N. Gent and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2817 (1977)
11. G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London, SerA* 300, 108 (1967)
12. D. J. Green, P. S. Nicholson, and J. D. Embury *J. Mater. Sci.*, 14, 1413 (1979)

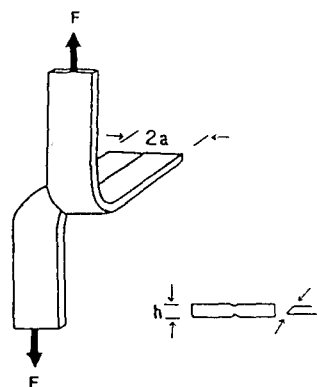


Figure 1. Configuration of "trouser-legs" tear specimen showing arrangement of V-shaped grooves.

Table I. Some Characteristic Values of Reactive and Non-reactive Filler Particles Prepared

Fillers	F_w^a	Pore Vol. ^b (mL/g)	Surface Area ^c (m ² /g)	Density ^d (Mg/m ³)	T_g (°C)	Appearance
PS	0.4	0.6048	<5.0	1.0222	117	Translucent
OHPS-H	0.4	0.5892	<5.0	1.1392	145	Opaque
OHPS-L	0.2	0.3452	6.0	1.1932	145	Opaque

^a Volume ratio of the monomer to the monomer and solvent combined.

^b Measured by a mercury porosimetry (Micrometrics Instrument Pore Sizer 9300).

^c Measured by B.E.T.

^d Measured by ASTM D1817-81.

^e Measured by DSC (Heating rate : 10 °C/min).

Table II. Characteristic Properties of Model Solid Propellants

Samples ^a	NCO/OH	$^b V_{1,1}$	$2C_1 \times 10^{-4}$ (Pa)	M_c (g/mol)	Density ^d (mg/m ³)
PS-L-L	0.84	0.66	1.1	13680	0.9911
PS-L-H	1.00	0.68	4.1	3790	0.9911
OHPS-L-L	0.90	0.68	3.2	4890	1.0788
OHPS-L-H	1.20	0.72	12.7	1280	1.0788
OHPS-H-L	0.90	0.68	3.0	5220	1.0520
OHPS-H-H	1.20	0.74	8.7	1960	1.0520

^a $T_g = -73$ °C for all the samples (measured by DSC, heating rate : 10 °C/min).

^b Swelling ratio

^c Intercept value in swollen Mooney-Rivlin plot.

^d Measured by ASTM D1817-81.

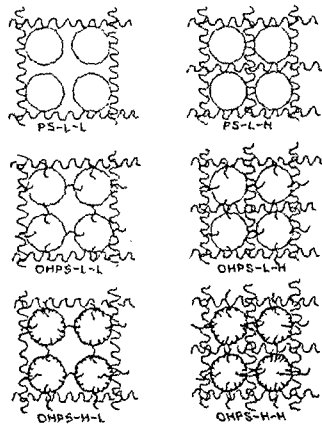


Figure 2. Schematic diagrams of the microscopic structure of model solid propellants prepared. Each model shows the correspondence to the nomenclature. The dark portions within the circles represent the porosity of the particle surfaces.

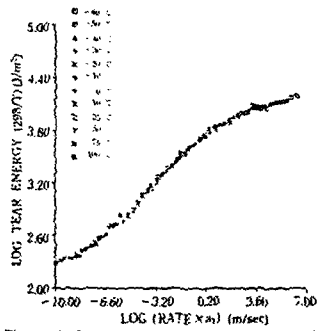


Figure 4. Tear energy master curve as a function of temperature reduced tear rate for PS-L-L (Reference temperature is 20 °C).

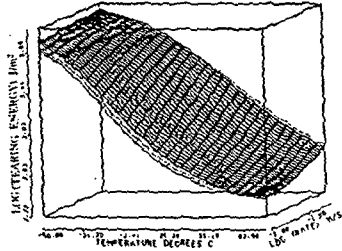


Figure 6. Comparison of tear energy surface between PS-L-L (lighter curves) and PS-L-H (darker curves).



Figure 8. Comparison of tear energy surface between OHPS-H-L (lighter curves) and OHPS-L-L (darker curves).

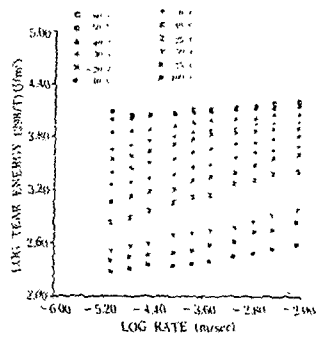


Figure 3. Logarithmic plot of tear energy as a function of tear rate for PS-L-H at 12 temperatures.

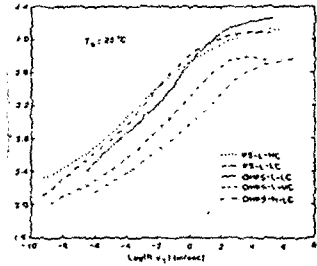


Figure 5. Tear energy, G_c , as a function of temperature reduced tear rate, R/a , for five model samples.

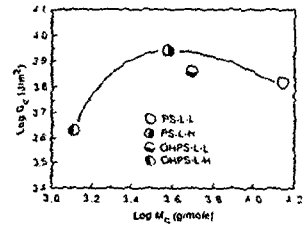


Figure 7. Plot of tear energy, G_c , against crosslink density for model samples filled with low porosity particle surfaces.

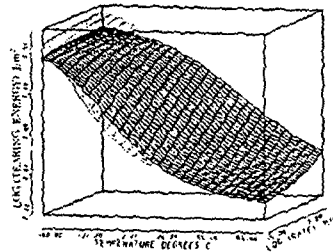


Figure 9. Comparison of tear energy surface between OHPS-L-L (lighter curves) and PS-L-L (darker curves).