

## 研究論文

## HTPE 둔감추진제 완속가열 시험평가

유지창\*<sup>†</sup> · 김창기\* · 김준형\* · 이도형\* · 민병선\*Slow Cook-Off Test and Evaluation for HTPE  
Insensitive PropellantsJichang Yoo\*<sup>†</sup> · Changkee Kim\* · Junhyung Kim\* · Dohyung Lee\* · Byungsun Min\*

## ABSTRACT

This study was carried out to investigate the thermal decomposition and execute EIDS slow cook-off test for the propellant ingredients and 2 kinds of HTPE propellants. The thermal analysis of the propellant ingredients used in this study showed that the thermal stability of these materials decreases in the following order : AP > HTPE > AN > BuNENA. In addition, propellant HTPE 002 containing AN showed that an endothermic process at around 125°C corresponding to the solid phase change(II → I) of AN was followed by the exothermic process of BuNENA/AN mixture up to 200°C. In EIDS slow cook-off tests, HTPE 001 and HTPE 002 reacted at around 250°C and 152°C respectively, and both of them showed sudden temperature increase curves at 115°C. The critical temperatures,  $T_c$ , of thermal explosion for the propellants HTPE 001 and HTPE 002, were obtained from both the non-isothermal curves at various heating rates and Semenov's thermal explosion theory. Kissinger's method that was used to calculate  $T_c$  was also employed to obtain the activation energies for thermal decompositions.

## 초 록

본 연구에서는 Hydroxyl Terminated Polyether(HTPE) 추진제 원료 및 HTPE 둔감 추진제 조성 2종에 대하여 Differential Scanning Calorimetry(DSC)와 Thermal Gravimetric Analysis(TGA)를 사용하여 열분해 특성을 고찰하였고, EIDS 완속가열 시험을 수행하였다. AN이 포함된 HTPE 002는 약 125°C에서 AN의 상전이과정(II → I)을 거친 후, 약 200°C범위까지 BuNENA와 AN이 함께 발열특성을 가지고 분해됨을 알 수 있었다. EIDS 완속가열 시험을 수행한 결과 HTPE 001은 250°C, HTPE 002는 152°C 부근에서 반응이 있어났으며, 두 추진제 모두 115°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어났다. 추진제 HTPE 001과 HTPE 002의 열폭발에 대한 임계온도,  $T_c$ ,를 Semenov의 열폭발 이론과 몇 가지 가열속도에서 측정된 비등온 곡선으로부터 계산되었고, 임계온도 계산에 사용된 열분해에 대한 활성화에너지는 Kissinger 방법으로 측정하였다.

Key Words: HTPB(수산기말단 폴리부타디엔), HTPE(수산기말단 폴리에테르), Slow Cook-Off(완속가열 시험)

접수일 2010. 8. 26, 수정완료일 2010. 10. 23, 게재확정일 2010. 11. 4

\* 정회원, 국방과학연구소 1기술연구본부 6부

<sup>†</sup> 교신저자, E-mail: yoojc@hanmail.net

1990년 이후로 전술형 로켓 모터의 둔감화가 요구됨에 따라 연소관의 둔감화와 더불어 가장 일반적으로 사용되는 HTPB 추진제의 둔감화가 요구되고 있다. 유연 및 무연계의 HTPB 추진제는 많은 둔감 시험을 통하여 둔감 요구조건에 부합하지 않는 격렬한 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 HTPB/AP 추진제는 정상적인 저장 상태나 정상 온도에서는 폭굉 반응을 나타낼 수는 없으나 완속 가열(slow cook-off) 시험에서는 폭굉 반응으로의 전이가 일어날 수도 있다는 것이 많은 둔감시험을 통하여 증명되고 있다[14]. HTPE 바인더를 사용하는 추진제가 기존에 가장 널리 사용되는 HTPB 추진제의 대안으로 알려지면서 선진국에서는 HTPE 추진제 조성연구를 진행하고 있으며 미국에서는 Evolved Sea Sparrow Missile(ESSM) 추진기관 등에 HTPE 둔감 추진제를 개발하여 적용하고 있다[5].

본 연구에서는 바인더로 HTPE/BuNENA를 적용하고 산화제로는 AP와 AN를 사용한 HTPE 둔감 추진제 2종을 대상으로 DSC와 TGA를 사용하여 추진제 원료 및 추진제의 열분해 특성을 고찰하였으며, UN Test Series 7(f)에 규정된 EIDS 완속 가열 시험 방법을 이용하여 HTPE 추진제 2종의 둔감 특성을 살펴보았다[3].

## 2. 이론적 배경

미 국방성의 폭발물 안전국(US DoD safety board)에서는 최악의 폭발 사고 가능성 나타내는 안전도 평가지표인 Maximum Credible Event(MCE)로 화재 사건으로 규정하였다[2].

가열 특성(cook-off)은 본래 총포의 총열이 뜨거워져서 실탄이 점화되는 상황을 나타내는 용어였으나, 탄약 또는 무기가 화염에 직접 노출되거나 자발적인 가열상태와 같은 열적 자극에 어떻게 반응하는 지를 나타내는 용어로 의미가 확장되었다. 온도 구배(dT/dx)와 가열 속도(dT/dt)가 급속 및 완속 가열을 구분하는 지표

로 사용되며, 온도 구배가 수 백 °C/m 단위로 크고 가열 속도가 수백 °C/min 단위로 클 경우를 급속 가열로 규정하고, 상대적으로 매우 낮은 온도 구배와 낮은 가열 속도(미국의 표준 가열 속도 3.3 °C/hr)를 갖는 경우를 완속 가열이라 규정한다[2].

현재 국제적으로 위험한 물품의 위험등급분류에는 United Nations Organization(UNO)에 의해서 고안된 위험 등급 분류 코드를 사용하고 있다. UNO의 분류체계는 위험물질을 9등급(class)으로 분류하며, 등급 1은 위험물이 반응시 나타내는 위험 수준과 성질에 따라 6 구분(division)으로 나뉘어 진다[3]. 이 중 UN Test Series 7에 규정된 7개 항목의 물질 시험과 4개 항목의 물품시험을 통과한 시험 물품을 1.6급수로 규정한다. 1.6급수 물품은 Extremely Insensitive Detonating Substance(EIDS)만이 충전된 매우 둔감한 물품으로 이루어지며, 이는 Test Series 7을 통과하므로 정상적인 수송 조건에서 우연한 반응의 개시나 반응의 전파 가능성이 거의 없음이 입증된 물품이다[3].

HTPE 추진제는 HTPB 추진제와 유사한 기계적 특성을 가지고 있으며 완속 가열 시험에서는 훨씬 덜 격렬한 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다. HTPE 추진제는 Hercules and Alliant Techsystems IRAD 자금으로 최초로 개발되었고 미 해군에 의해 ESSM 추진기관에 적용하기 위하여 개발되어 적용되고 있다. 이런 종류의 추진제는 둔감성 때문에 주로 관심을 가지는데 5인치 혹은 10인치 직경의 그라파이트/에폭시 복합재 연소관에 충전하여 MIL-STD-2105C에서 제시하는 둔감 시험을 모두 통과한 것으로 알려져 있다[5].

에너지 물질들의 반응속도는 일반적으로 Eq. 1과 같이 표현될 수 있으며, Semenov의 열폭발 이론으로부터, 임계온도(critical temperature)  $T_c$ 는 Eq. 2로 계산될 수 있다[6].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

$$T_c = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{os}}}{2R} \quad (2)$$

여기서  $a$ 는 분해분율,  $t$ 는 시간,  $A$ 는 선지수 계수(pre-exponential coefficient),  $E$ 는 활성화에너지,  $T$ 는 온도,  $R$ 은 기체상수, 그리고  $T_{os}$ 는 가열 속도가 0에서의 점화온도이다. 임계온도 계산에 필요한 활성화에너지는 최대 피크 온도  $T_m$ 을 적용하는 Kissinger 방법[7]을 사용하여 Eq. 3으로 계산하였다.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (3)$$

### 3. 시험장치 및 방법

추진제 제조에 사용된 주요 원료들과 제조된 추진제의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 TA Instruments사의 DSC(모델: DSC 2910)와 TGA(모델: SDT 2960)를 사용하여 60 ml/min의 질소 분위기와 몇 가지 가열 조건하에서 열분해 특성을 분석하였다. 분석에 사용된 시료의 무게는 AP, AN, 추진제는 약 3 mg이었으며, BuNENA와 HTPE는 약 10 mg이었다.

Figure 1은 UN Test Series 7(f)의 EIDS 완속가열 시험의 개념도를 나타낸 것으로 오븐, 온도 제어기, 카메라 및 계측시스템으로 구성되어 있

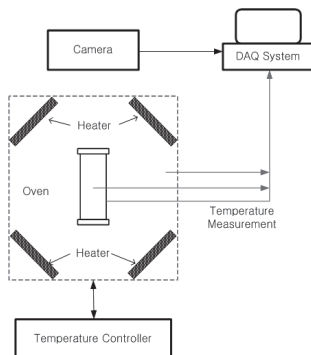


Fig. 1 Schematic diagram of slow cook-off test

다. Fig. 2는 추진제 시편이 장착된 오븐 내부를 나타낸 것으로 오븐은 45 cm x 45 cm x 50 cm의 크기로 10 mm 두께의 합판으로 제작하였고 내부에는 12 mm의 석고 보드를 부착하였다. 오븐 모서리에는 250 W의 밴드히터를 전력조정기와 연결된 온도조절기(EC 5600S)를 사용하여 온도를 조절하였다. K형 온도 센서를 사용하여 오븐 내부의 온도와 추진제가 충전된 파이프 표면과 추진제 내부의 온도를 계측시스템에서 10초당 1개씩 측정하였다. 추진제 시편은 내경이 45 mm, 높이가 200 mm인 무용접 스틸 파이프에 충전하고 스틸 마개와 파이프 양쪽을 204 Nm의 토크로 조여 주었다. 이 때 추진제 중심부의 온도를 측정하기 위하여 추진제 충전 전에 K형 열전대를 삽여주었다.

UN Test Series 7(f)는 시험대상 물질의 반응 온도가 예측되면 반응시간을 줄여주기 위하여



Fig. 2 Slow cook-off experiment layout

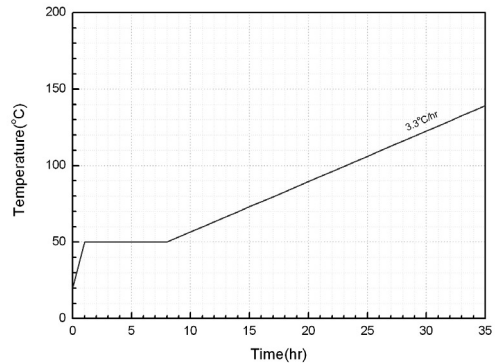


Fig. 3 Slow cook-off temperature cycle for HTPE 001 and HTPE 002

반응 온도 55°C 아래까지는 온도를 미리 올릴 수 있다고 명시되어 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 HTPE 001의 경우, 미 해군의 EAD 프로그램의 완속가열 시험 방법을 적용하여 오븐 온도를 107.2°C 까지 1시간에 승온시키고 7시간 동안 온도를 등온으로 유지한 후 3.3°C/hr의 승온 속도로 가열시켰다. HTPE 002의 경우는 추진기관의 완속 가열 조건과 동일하게 50°C까지 1시간에 승온시키고 7시간 동안 온도를 유지한 후 3.3°C/hr의 승온 시켰다.

4. 결과 및 고찰

완속 가열 시험에 사용한 두 종류의 HTPE 추진제 조성은 Table 1에 나타내었고, 연소특성 및 기계적 성질을 Table 2에 나타내었다. AN 첨가시 연소속도 및 밀도가 감소하였으며 기계적 특성은 우수하여 일반적인 로켓 모터에 적용하는데 문제없다고 판단된다.

AP는 분해될 때 면에서 불꽃 온도가 높고 연소표면에 딱딱해지면서 깨지기 쉬운 상태가 되는 반면 AN은 분해될 때의 불꽃온도가 AP에

비해 상대적으로 낮고 연소 표면이 부드러워지면서 액체 상태로 배출된다. 이러한 특성 때문에 HTPE/AP 추진제 조성 중 소량의 AP를 AN으로 대체함으로 완속 가열 시험에서 훨씬 덜 격렬한 반응을 나타낼 것으로 판단한다.

HTPE 001과 HTPE 002의 압력 지수는 각각 0.38과 0.53, 연소속도는 각각 12.3 mm/s와 9.8 mm/로 AN이 10% 들어간 HTPE 002의 경우가 HTPE 001에 비해 압력 지수는 높고 연소속도는 20% 정도 낮게 나타났다. 기계적 특성은 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 두 추진제 모두 양호한 값을 나타냈다.

Figure 4와 Fig. 5는 각각 추진제 제조에 사용된 주요 원료들에 대해 10°C/min의 가열속도 조건하에서 측정된 DSC와 TGA 분석결과이다. AN은 약 52°C, 90°C, 125°C에서 흡열특성을 갖는 고체상간의 상전이 현상이 IV→III→II→I 상을 거치며 발생하며 약 170°C에서 용융된 후 분

Table 1. Formulation of Propellants

Propellant	Ingredient, Wt. %					Isp (lbf/lbm)
	HTPE/Curatives	BuNENA	AP	AN	Additives	
HTPE 001	7.8	10.8	79.5	0.0	1.9	250.5
HTPE 002	7.8	10.8	69.7	10.0	1.7	248.5

Table 2. Burning characteristics of Propellants

Propellant	Combustion Characteristics			Mechanical properties		
	a, in/s	n	r <sub>1000psi</sub> , mm/s	σ <sub>m</sub> , bar	ε <sub>b</sub> , %	density, g/cc
HTPE 001	0.03512	0.3795	12.3	10.6	48	1.739
HTPE 002	0.00951	0.5363	9.8	8.6	56	1.711

r = ap<sup>n</sup> (r = 연소속도, a = 상수, p = 압력, n = 압력지수)  
 σ<sub>m</sub> = 최대 인장강도, ε<sub>b</sub> = 파열신율

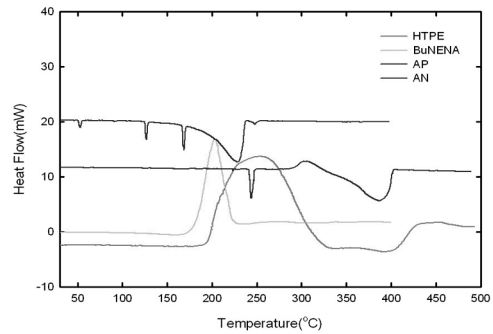


Fig. 4 DSC curves for Propellant Ingredients('Heat flow' means 'mW/g')

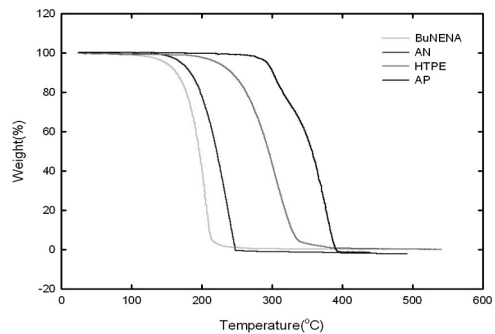


Fig. 5 TGA curves for propellant Ingredients

해되는 특성을 보이고 있다.

AP 또한 약 245°C에서 orthorhombic 구조에서 cubic 구조로 고체상간의 상전이 현상을 보인다. 다음 280°C 부근에서 분해되는 특성을 나타내고 있다. 상온에서 액상인 BuNENA와 HTPE는 각각 약 100°C와 180°C에서 TGA상의 onset 특성을 가지고 있으며 발열 특성으로 분해됨을 나타내고 있다. 이와 같이 본 연구에서 시험된 추진제의 주요 원료들은 BuNENA와 AN, 그리고 HTPE, AP의 순으로 분해됨을 보이고 있다.

Figure 6과 Fig. 7은 HTPE 001과 HTPE 002에 대한 DSC와 TGA 결과들을 각각 보이는 결과들로, 추진제 HTPE 001은 약 170°C까지 온도가 상승함에 따라 BuNENA가 분해된 다음(약 11%), AP의 상전이과정을 거친 후 HTPE의 분해(약 8%)와 AP의 분해로 진행됨을 보이고 있다. 반면, AN이 포함된 추진제 HTPE 002는 시험된 온도범위에서 AN이 약 125°C에서 상전이

과정을 거친 후, BuNENA와 AN이 함께 약 200°C 범위까지 발열특성으로 분해된 다음(약 20%), HTPE와 AP의 분해과정으로 이어짐을 나타내고 있다.

Figure 8과 Fig. 9는 TGA에 의하여 60~110°C의 등온 조건에서 HTPE 001과 HTPE 002의 무게 변화를 나타낸 것이다. 110°C 2시간이 경과한 후에는 무게 변화가 10% 가까이 감소함을 알 수 있는데 이는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 BuNENA가 거의 분해된 것으로 판단된다.

HTPE 002의 경우가 HTPE 001의 경우보다 온도별 무게 감소가 크게 나타났으며 110°C에서 최대 4.7% 정도 차이가 남을 알 수 있었다. 이는 AN가 BuNENA의 분해반응을 촉진시키는 것으로 판단된다. 60°C 이하에서는 BuNENA의 분해가 거의 일어나지 않음을 확인하였고 이러한 등

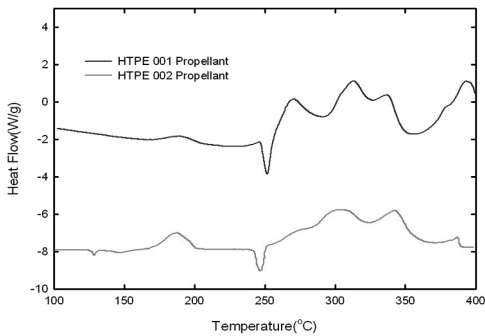


Fig. 6 DSC test results for HTPE Propellant

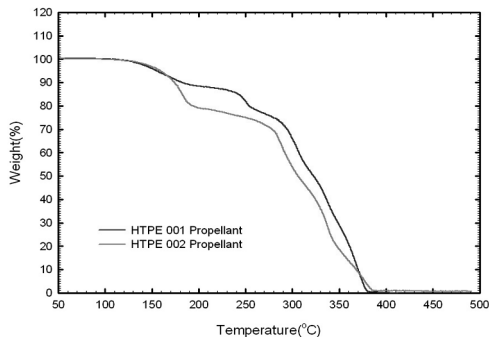


Fig. 7 TGA test results for HTPE Propellants

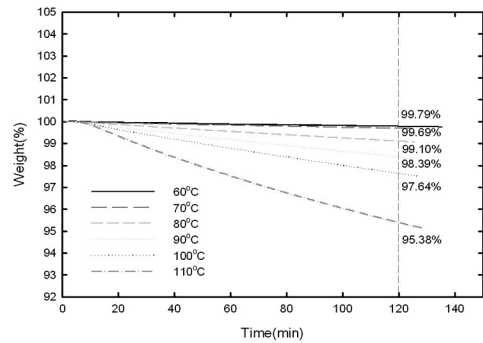


Fig. 8 TGA isothermal test results for HTPE 001 propellant

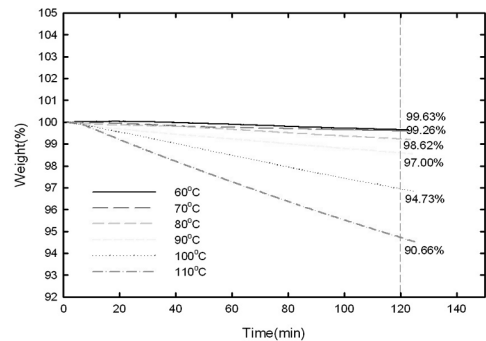


Fig. 9 TGA isothermal test results for HTPE 002 propellant

온 시험을 통하여 완속 가열 시험 시 등온 조건을 50°C로 정하였다.

Figure 10은 HTPe 001의 완속가열 시험 결과를 나타낸 것으로 55°C까지 1시간 승온시킨 후 7시간동안 등온으로 온도를 유지시킨 후에 3.3°C/hr의 승온 속도로 오븐 온도가 정상적으로 조절되었다. 약 25시간 경과 후에 추진제 내부온도가 오븐 온도를 초과하여 진행되다가 27시간 이후에 120°C 부근에서 급격히 온도가 상승하면서 HTPe 001 추진제의 자연발화온도인 250°C 부근에서 격렬한 반응을 하였다.

Figure 11는 HTPe 002의 완속가열 시험 결과를 나타낸 것으로 HTPe 001의 경우와 같은 조건에서 승온하였다. 26시간 경과 후 AN의 상변

이 피크가 나타난 후 급격히 온도가 상승하여 약 155°C 근처에서 반응하였다.

온도 조건이 상이한 두 경우 모두 120°C부근에서 급격한 온도 상승이 일어났는데 그 이유는 이 시점에서 BuNENA가 분해되면서 급격한 온도 상승을 유발시킨 것으로 판단된다.

추진제 HTPe 001과 HTPe 002의 열분해 특성에 대한 분석으로부터 측정된 최대 피크 온도  $T_m$ 과  $\ln(\phi/T_m^2)$ 의 관계를 각각 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 기울기로부터 계산된 추진제 HTPe 001과 HTPe 002 각각에 대한 활성화에너지,  $E_a$ 는 각각 88.6 kJ/mol과 111.7 kJ/mol 이었고, 이들 값을 적용하여 계산된  $T_c$ 는 각각 233°C와 138°C이었다.

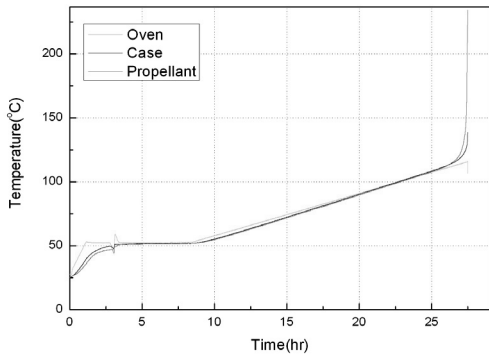


Fig. 10 Slow cook-off temperature cycle for HTPe 001 propellant

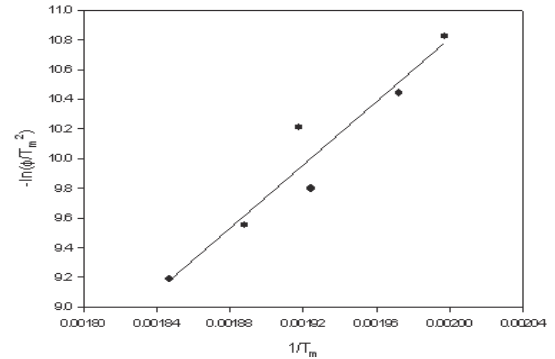


Fig. 12 The Kissinger plot for the thermal decomposition of Propellant HTPe 001

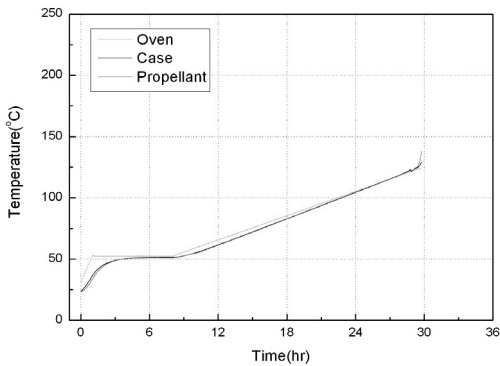


Fig. 11 Slow cook-off temperature cycle for HTPe 002 propellant

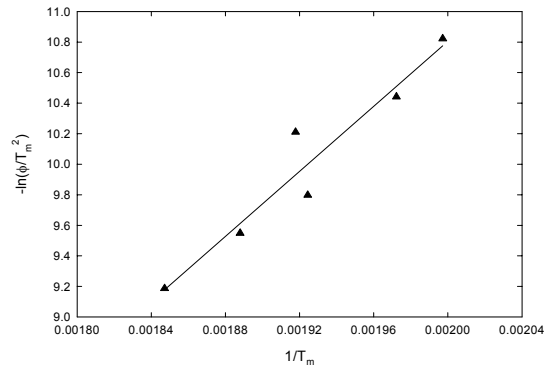


Fig. 13 The Kissinger plot for the thermal decomposition of Propellant HTPe 002

## 5. 결 론

HTPE 둔감추진제의 원료 및 추진제 2종에 대하여 DSC와 TGA를 사용하여 열분해 특성을 고찰하였고, EIDS UN Test Series 7(f)의 완속가열 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온에서 액상인 BuNENA와 HTPE는 각각 약 100℃와 180℃에서 TGA상의 onset특성을 가지고 있으며 발열 특성으로 분해됨을 나타내었고 BuNENA와 AN, 그리고 HPTE, AP의 순으로 분해됨을 알 수 있었다.
2. HTPE 002는 시험된 온도범위에서 AN이 약 125℃에서 상전이과정을 거친 후, BuNENA와 AN이 함께 약 200℃범위까지 HPTE 001의 약 2배(약 20%)로 발열특성을 갖고 분해됨을 알 수 있었다.
3. 60℃ 이하에서는 BuNENA의 분해가 거의 일어나지 않음을 확인하였고 HTPE 001은 250℃, HTPE 002는 152℃에서 반응이 있어났으며, 두 추진제 모두 115℃부근에서 급격한 온도 상승이 일어났다.
4. 추진제의 열분해 특성으로부터 계산된 열폭발 임계온도는 HTPE 001과 HTPE 002 각각에 대하여 233℃와 138℃이었다.

## 참 고 문 헌

1. G. E. Jensen and D. W. Netzer, "Taxtical Missile Propulsion", Vol 170, Progress in Astronautics and Aeronautics
2. "Hazard Studies for Solid Propellant Rocket Motors", Advisory Group for Aerospace Research & Development, AGARD-AG-316, NATO, September
3. Michael M, Swisdak, Jr, Hazard Class/Division 1.6 : Articles Containing Extremely Insensitive Detonating Substances(EIDS), NSWC TR 89-356
4. R. I. Caro, " Hydroxy-Terminated Polyether Binders for Composite Rocket Propellants", Defence College of Management and Technology Department of Environmental and Ordinance Systems, PhD Thesis, 2006
5. Department of Defense Acquisition Manager's Handbook for Insensitive Munitions, 2004
6. Wang T., et al., "DSC Research on Critical Temperature in Thermal Explosion Synthesis Reaction  $Ti+3Al \rightarrow TiAl_3$ ", J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 67, 2002, pp.605-611
7. Kissinger H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 11, Nov., 1957, pp.1702-1706