



고속 혼화공정을 이용한 PMD용 화약 ZPP 제작 및 특성분석

김상백^{a,*} · 심정섭^a · 김준형^b · 류병태^b

The Characteristic Analysis and the Manufacture of Explosive ZPP on PMD using the High Speed Mixing Process

Sangbaek Kim^{a,*} · Jungseob Shim^a · Junhyung Kim^b · Byungtae Ryu^b^a Energetic Materials & Pyrotechnics, Hanwha Corporation R&D Center, Korea^b Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: sb5833@hanwha.com

ABSTRACT

Zirconium potassium perchlorate(ZPP) is an igniter composed of potassium perchlorate as an oxidizing agent and zirconium as a fuel with a Viton binder. ZPP has been used to provide an ignition source in the aerospace, propulsion, and automotive industries. This study investigates the manufacturing process and characteristics of ZPP, such performance and shape/calorimetry/pressure characteristics with respect to pyrotechnic mechanical device(PMD). During the production of ZPP, the mixing process was designed to produce uniform particle size and shape by mixing the raw materials at high speed.

초 록

ZPP(Zirconium Potassium Perchlorate)는 산화제 potassium perchlorate, 금속원료 zirconium, 결합제 Viton 조성의 점화제이다. ZPP는 항공우주산업, 추진제 점화원, 자동화 산업에 사용되고 있다. 본 연구에서는 PMD(Pyrotechnic Mechanical Device)에 사용되는 ZPP의 제조공정 및 형상/열량/압력값과 같은 특성을 연구하였다. ZPP 제작 시, 원료들을 고속으로 교반하여 ZPP가 균일한 입자크기 및 형상으로 제작될 수 있도록 혼화공정을 설계하였다.

Key Words: ZPP(지르코늄 포타슘 퍼클로레이트), PMD(화공품), Igniter(점화제), Solid Propellant(고체 추진제)

Received 5 June 2017 / Revised 7 November 2017 / Accepted 12 November 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2017년도 춘계학술대회(2017. 5. 31-6. 2, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

Nomenclature

ZPP : Zirconium Potassium Perchlorate

PMD : Pyrotechnic Mechanical Device

1. 서 론

ZPP(Zirconium Potassium Perchlorate)는 PMD(Pyrotechnic Mechanical Device)의 주 에너지원으로써 각종 유도무기와 항공우주산업에서 발사, 제어, 구동, 분리 용도로 다양하게 사용된다. 이러한 화약의 성능개선연구를 통하여 고성능 착화장치를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. ZPP는 금속복합화약 중 한 가지 조성으로서, 일반적으로 화공품중 착화기의 주 장약(main charge) 또는 보조 장약(booster)으로 사용된다. 점화제의 조성 중 금속연료는 많은 양의 고온입자를 생성하여 원하는 물질을 점화시키는 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, 혼화공정 그리고 결합제 특성 등이 있다.

본 연구는 고성능 착화기에 적용하기 위하여 성능이 균일한 고성능의 ZPP 화약 제작을 목적으로 하였다. ZPP의 원료는 크게 금속원료 Zr, 산화제 KClO₄, 결합제 Viton, 첨가제 graphite으로 이루어져 있다. 기존에 제조된 ZPP 화약은 불규칙한 형상 및 크기를 띠고 있으며, 착화기에 적용되었을 때 압력편차가 커서 정밀한 에너지를 필요로 하는 고성능 착화기에는 사용이 적합하지 못한 단점을 가지고 있다.

2. 실 험

본 연구에서는 고속교반을 기반으로 침전법(precipitation method)을 사용하였다. 침전법은 일명 shock-gel법으로 알려져 있으며, 결합제의 용매와 반응매를 함께 첨가하여 두 용매의 용해도 차이를 이용한 석출 방법이다. Viton의 good-solvent인 아세톤에 Viton을 녹여 용액을 제조한 후, potassium perchlorate(PP)와 Zr을 넣어 교반시키면서 Viton의 poor-solvent인 hexane을 첨가하여 Viton을 석출시키는 공정으로, 석출

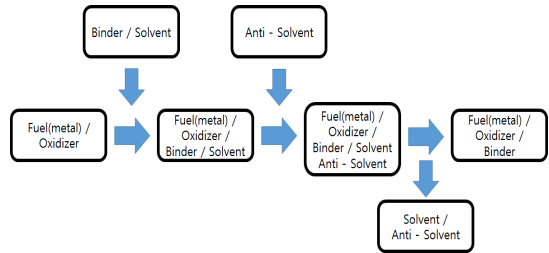


Fig. 1 Manufacturing process of the ZPP.

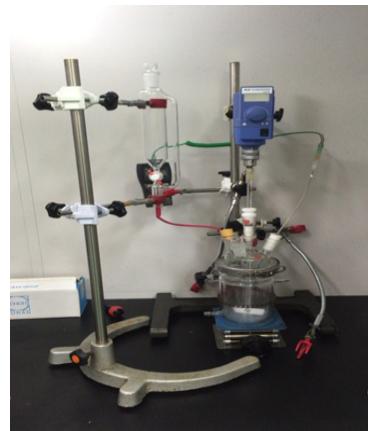


Fig. 2 Mechanical stirrer.

된 Viton에 의해 PP 그리고 Zr이 코팅과 응집과정을 거쳐 입상(granule)이 형성되도록 제조하는 방법이다.

침전법은 원료특성, 반응매의 투입 그리고 교반방법 등과 같은 혼화 공정에 영향을 받는다. 그러므로 침전법은 poor-solvent의 투입과 관련 변수들에 따라 ZPP화약의 성능에 큰 영향을 미치게 된다. Fig. 1에 침전법 공정을 나타내었으며, 고속 혼화공정을 위하여 Fig. 2와 같은 이중자켓반응기 장치로 혼화를 진행하였다. 이중자켓반응기를 이용할 경우, 교반속도를 고속으로 설정할 수 있으며 용매 투입 및 온도조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료

ZPP 화약조성 중 금속원료로 사용되는 Zr는 일반적으로 화약에 사용될 때 2~6 μm 크기이며, 일정량의 hydrogen(약 1.8%)과 hafnium(약 2.5%)을 포함한다. 자연발화온도는 약 270°C이며, 정전기에 상당히 민감하기 때문에 취급에 유의하여야한다. 또한 수분 함량이 높을수록 점화온도가 높아져 Zr수소화물이 순수 Zr보다 더 다루기 안전하지만 점화하기가 어렵고 연소속도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서 수분이 적은 등급의 원료를 사용해야하며 혼화 전 세척 또는 건조과정을 통해서 수분을 제거해주어야 한다.

산화제로 사용되는 Potassium perchlorate는 연소성 물질에 산소를 공급하는 역할을 하며 추진제, 전폭약 등 다양한 분야에 활용되어 진다. 녹는점은 약 600°C이며, 약 500°C에서 potassium chloride와 oxygen으로 분해된다. 하지만 graphite가 첨가되어지면 분자내에서 촉매 역할을 하게 되어 비교적 낮은 온도(320~385°C)에서 빠른 속도로 반응하며, 저압환경에서 반응속도가 증가되기 때문에 보다 더 안정한 연소특성을 가지게 된다.

결합제로써 사용되는 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 hecafluoropropylene(HEP)의 co-polymer이며, Viton B는 VF2와 HEP 그리고 terafluoroethylene(TFE)로 구성된 ter-polymer로서 fluorine함량은 약 68%로 Viton A보다 fluorine함량이 조금 더 높다. Viton B가 Viton A보다 fluorine 함유량이 더 많기 때문에 밀도와 자동발화 온도는 상대적으로 상승하게 되나 열용량은 감소하게 됨을 알 수 있다. 실제 혼화 공정시, Viton A와 Viton B의 차이점을 살펴보면, Viton B를 사용하였을 때 상대적으로 입자들의 점도가 더 높아진다. Fig. 3은 온도에 따른 Viton이 석출되는 heptane/acetone 체적비를 나타낸 것이다. Table 1에서 값을 살펴보면 온도가 증가할수록 cloud point 즉, Viton이 석출되는 heptane/acetone 체적비가 증가되는 것을 확인할 수 있다[1]. 실제 lab 규모 실험에서

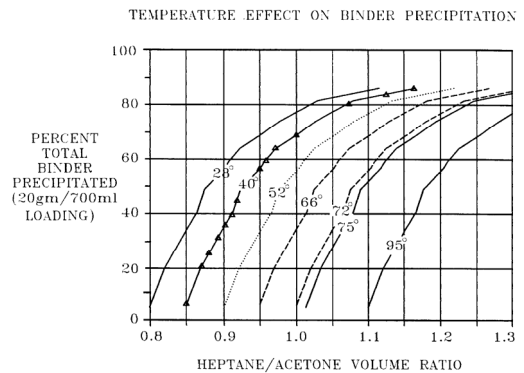


Fig. 3 Graph of the cloud point(heptane/acetone ratio) with respect to temperature[1].

Table 1. Cloud point(heptane/acetone ratio) with respect to temperature[1].

Viton B Loading (wt % in acetone)	Temperature (°C)	Cloud Point (heptane/acetone ratio)
20 g/700 ml	28	0.77
	52	0.88
	68	0.94
	72	0.98
	75	1.00
	95	1.08

hexane/aceton 첨가비(1.1~1.7)에 따른 Viton의 석출정도를 살펴보면 첨가비 1.1~1.2에서는 석출이 거의 일어나지 않는다. 첨가비 1.25에서는 acetone이 용액에 많이 남아있기 때문에 Viton이 emulsion형태이며 존재하며 용기에 달라붙지 않는다. 첨가비가 높아질수록 Viton은 점성을 가지게 되며 유동성을 잃게 된다. 1.6이상의 첨가비에서는 Viton이 용액에서 완전히 석출되며, 용기에 고정된 형태로 존재한다.

ZPP화약의 첨가제로 소량(약 1%) graphite가 쓰이게 되는데, 이는 양산공정에서 입자들이 뭉치는 것을 방지하여 흐름성을 향상시킬 뿐 아니라(윤활유 역할), 점화과정에서 불쏘시개의 역할(반응속도 향상)을 동시에 수행한다. 다만 graphite가 첨가되는 시점에 따라 그 영향은 차이점을 보인다.

Graphite가 혼화과정에 투입된다면 입자들이 형성하는 과정에서 함께 포함되기 때문에 화약의 반응속도 등의 특성에 영향을 줄 수 있다. 그리고 graphite가 혼화과정 후에 투입되었을 때에는 입자와 입자 사이에 존재함으로써 화약의 흐름성 및 전도도에 영향을 미치게 된다.

3.2 조성

ZPP는 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 Zr과 PP 그리고 Viton의 이상적인 혼합비를 chemical equilibrium with applications(CEA)을 이용하여 해석할 수 있다. 기폭제와 주장약인 ZPP(Zirconium Potassium Perchlorate)와 격리막인 BN(Boron Nitride)으로 연결된 형태로 실험을 진행하게 된다. 따라서 CEA 프로그램으로 이론값을 계산할 때에도 ZPP, BN의 값을 함께 계산해주어야 한다. 이상적인 Zr함량에 대한 문헌들에 따르면, ZPP 조성 중 Zr함량이 70%이상일 때, TG(Thermo Gravimetry)분석에서 비정상적인 거동을 보인다는 연구결과가 있다[2].

아래 Fig. 4는 CEA 프로그램을 사용하여 화약

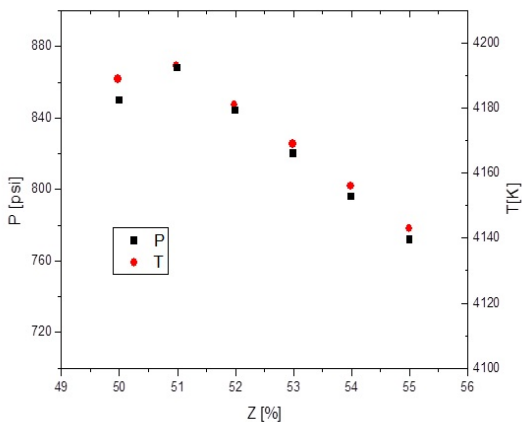


Fig. 4 Pressure(P) and temperature(T) of ZPP compositions by NASA CEA program.

(ZPP/BN/ZPP)를 10cc closed bomb에서 Zr와 PP의 상대 조성을 변화시키면서 얻은 압력 및 온도 특성을 나타낸 것이다. 이때 Viton의 함량은 결과 값에 큰 영향을 미치지 않으므로 함량을 고정시켰으며, Zr함량이 50~52% 사이일 때, 이상적인 압력 및 온도 값을 얻을 수 있었다. ZPP에서 Viton 함량이 5%로 사용되는 경우에는 무게분율로 약 51%의 Zr 함량($Zr/KClO_4=1.19$)에서 최고 온도값, 약 4200°C을 나타내며, Viton이 3%인 경우에는 Zr이 53%($Zr/KClO_4=1.23$)와 온도가 4170°C의 온도 상태를 나타낸다. 본 연구에서 사용된 ZPP는 Zr이 약 52%($Zr/KClO_4=1.21$) 그리고 Viton이 약 5% 포함된 것으로서 위와 유사한 4180°C 정도의 온도 특성을 확인할 수 있었다[3].

Fig. 5에서는 ZPP 조성의 이론적 연소온도를 확인할 수 있다. Viton 함량 1~5%사이에서 Zr 함량이 약 50~55%일 때 가장 높은 온도를 나타낸다. Viton함량이 낮을 때에는 금속원료와 산화제 함량이 높아지기 때문에 연소온도는 더 높게 되지만, Viton은 두 원료인 Zr와 PP사이 결합에 큰 영향을 미치므로 ZPP 화약의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 또한 Viton함량은 ZPP 제조공정이나 압력특성을 결정하는 중요한 요인 중 하나이다. 따라서 요구되는 화약의 성능 및 안정성 그리고 특성에 따라 Viton함량을 결정해야 한다[4].

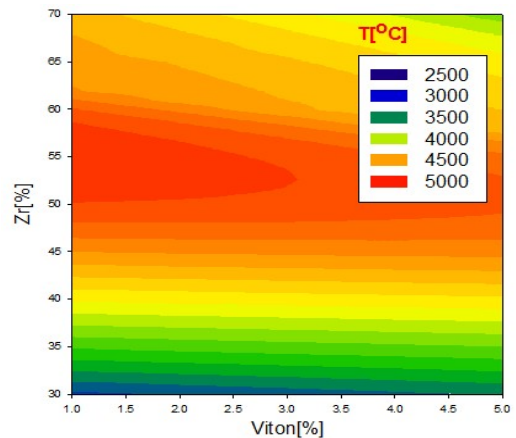
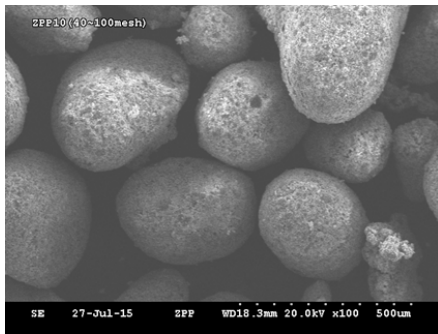
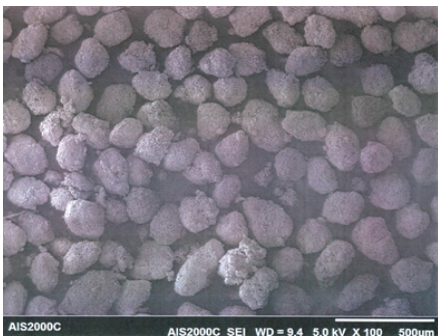


Fig. 5 Contour Plot of Temperature(T) for ZPP compositions, P=1000 psi, (graphite=1%).



(1)



(2)

Fig. 6 SEM images of the ZPP (1) x500 (2) x100.

Table 2. Calorimeter test result.

NO	Weight (g)	Initial temp. (°C)	Temp. rise (°C)	Fuse value (cal)	Calorie (cal/g)
1	0.69	22.83	0.40	18.1	1,364.7
2	0.70	22.85	0.42	18.9	1,414.5
3	0.68	22.66	0.40	18.3	1,376.8
Avr.					1,385.3

3.3 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석 결과

고속 혼화공정으로 제작된 ZPP화약 입자 형상/크기/결합도를 SEM분석 결과를 통해 확인하였다. Fig. 6을 살펴보면 입자형태가 거의 구형이고, 입자크기가 균일한 것을 확인 할 수 있다. 또한 입자표면이 매끄러워서 Zr, PP입자 간 결합이 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있다.

3.4 열량 및 수분함량 분석 결과

열량 측정기(Calorimeter)를 통하여 위 혼화 조건으로 제작된 ZPP의 기본적인 착화성능을 확인하기 위하여 열량을 분석하였다. 본 열량 측정에는 40~100 mesh 조립분을 사용하였으며, 열량은 3회 측정된 평균값이 1385 cal/g을 나타내었다(표 2 참조). 이를 통해 침전법으로 제작된 ZPP가 균질하게 혼화되었다는 것을 알 수 있다. 또한 ZPP조성에서 수분함량에 따라서 착화기 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, 낮은 수분함량을 유지하는 것이 중요하다. 따라서 MIL 규격에 따라 건조 전후에 따른 수분함량을 측정하였으며, 결과는 0.05%로 수분함량 기준에 충족됨을 확인하였다[4].

3.5 성능 분석 결과

Closed bomb test(CBT)를 통해 ZPP의 카트리지내 압력특성을 분석할 수 있다. ZPP의 CBT 구성의 경우, ZPP를 기폭제와 주장약으로 사용하고 비활성 물질인 boron nitride(BN)가 격리막 역할을 하여 explosive train형태로 되어 있다. CBT시험 장비는 밀폐용기, current pulser, signal conditioner, oscilloscope으로 구성되어 있다. 이를 통해 점화지연시간, 최대압력 도달시간, 최대압력 측정값들을 측정 할 수 있다. 또한 ZPP의 연소 특성을 살펴볼 수 있으며, ZPP 조성에서 Zr/KClO₄ 화약 양론적값은 1.32이지만 실제 연료의 완전산화를 위하여 과잉으로 산화제가 첨가되기도 한다[6].

충전압력 5,000 psi의 조건하에서 착화기 10조를 제작하여 CBT을 진행하였으며, 착화시간에 대한 시간-압력 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PMD용 화약 ZPP를 고속 혼화 공정을 사용하여 제작하였으며, 입도 및 형상분석, 열량 및 수분분석, 착화시험 등의 특성평가를 수행하였다. 고속 혼화공정을 통해서 균일하게 원료들을 혼화할 수 있는 공정을 개발하였고,

Table 3. 10cc Closed Bomb Test result.

S/N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.t	2.23	2.37	2.45	2.26	2.34	2.30	2.26	2.32	2.35	2.21
P.t	2.75	2.88	2.97	2.78	2.85	2.82	2.78	2.84	2.86	2.72
P _{max}	889	857	886	909	854	874	840	885	848	901
Pressure max value						909 psi				
Pressure minium value						848 psi				
Pressure mean value						877.3 psi				
Pressure *S.D value						20.3 psi				

*S.D= Standard Deviation

비교적 구형의 균일한 입자를 얻을 수 있었다.

제조된 ZPP의 열량은 1,385 cal/g 수준이었으며, 평균입도는 약 80 μm , CBT 시험에서의 압력은 표준편차와 평균값이 각각 약 20과 877 psi 수준으로 신뢰성 있는 ZPP 제조를 위한 공정이 개발되었음을 확인하였다.

후 기

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

References

- Hohmann, Cal W., "Automated Propellant Blending," US6132536, 17 Oct. 2000.
- Durgapal, U.C., "Study of Zirconium-Potassium Perchlorate Pyrotechnic System," *13th International Pyrotechnics Seminars*, Grand Junction, Colorado, U.S.A., pp. 209, July. 1988.
- 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.
- Gordon, S. and MaBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," Supplement I. Transport Properties, NASA Technical Memorandum 86885, Washington, D.C., 1984.
- Hohmann, C, and Tipton B., "Propellant for the NASA Standard Initiator," NASA, Lyndon B. Johnson Space Center, 2000.
- 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, Florida, AIAA 2011-271, January. 2011.