



Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.3.051>

후경화를 고려한 HTPB 고체 추진제의 실험적 노화평가 기법 연구

정규동^a · 박재범^a · 김신희^{a,*}

Study on the Experimental Aging Estimation Technique for HTPB based Solid Propellant Considering Post Curing Effect

Gyoo Dong Jung^a · Jae Beom Park^a · Shinhoe Kim^{a,*}

^aThe 4th R&D Institute, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: kingo@add.re.kr

ABSTRACT

Post curing effects are estimated by specimen tests. Propellant specimen accelerated aging tests are performed when post curing is estimated to be complete and the coefficients of Arrhenius aging equations are acquired. Simulated motors with cylindrical grain are designed and fabricated to confirm the application. Accelerated aging tests are conducted, and aged properties are measured and estimated for the inner bore, center and bond parts of the grain. The measured aging ratios of the modulus are compared with the ones predicted by the equations. As the results, the accelerated aging equations predict well the propellant aging trends; however, some differences are observed at the bond part. Therefore, the specimen extraction part must be carefully chosen to suit the test purpose when a rocket motor grain is used for the aging test.

초 록

HTPB 고체 추진제 기계적 물성의 후경화 효과에 대하여 시편 시험을 통하여 평가하였다. 후경화 반응 완료 후 시편 가속노화 시험을 실시하여 Arrhenius 식의 계수를 획득하였다. 확인을 위하여 원통형 모사 충전체를 설계, 제작하여 가속노화 시험을 수행하였으며, 시험 후 추진제 표면 부위, 중앙 부위, 접착 부위에 대하여 시편을 채취하여 노화 물성을 평가하였다. 측정된 결과에 대하여, 획득된 가속노화 식으로 예측하여 비교하였다. 그 결과 JANNAF 시편 시험을 통한 가속노화 식은 추진제 재료의 노화를 잘 예측하였으나 접착 부위에서는 실제 측정 결과와 차이를 나타내었다. 따라서 실기형 추진기관에서 노화 시료를 채취하는 경우 시험 목적에 부합하도록 시편 채취 부위를 선정해야 한다.

Key Words: HTPB Based Propellant(HTPB계 추진제), Aging(노화), Service Life Estimation(수명 평가), Hardening(경화), Migration(물질 이동)

Received 21 February 2019 / Revised 11 April 2019 / Accepted 23 April 2019

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

고체 추진기관의 수명을 좌우하는 대표적인 원인으로 알려진 고체 추진제 그레이의 기계적 물성의 노화에 대하여 많은 연구들이 수행되었으며[1-5], 산화가교(oxidative crosslinking) 반응, 추진제의 가수분해(hydrolysis) 반응, 후경화(post cure) 반응 등이 그 주요한 노화 인자로 알려져 있다[1]. 이 중 후경화 반응은 상대적으로 장기간에 걸쳐 발생하는 산화가교나 가수분해 반응과는 달리, 추진제 그레이의 경화 공정이 끝난 후부터 시작되어 제작 초기에 주로 발생하는 특성이 있다. 따라서 노화 모델링의 정확도에 매우 중요한 추진제의 초기 물성값을 설정하는 데 많은 영향을 미친다고 알려져 있으나[2], 이에 대한 정량적인 연구 결과는 찾아보기 힘들다. 추진제 기계적 물성의 노화 평가는 JANNAF 시편을 저장하면서 물성 측정으로 평가하는 방법[3]이 일반적이거나 실기 추진기관에서 채취한 시편에 의한 실제 노화 결과와는 차이를 나타내는 부분이 많으며, 그 차이를 보완하여 예측의 정확도를 증가시킬 필요가 있다. 본 논문에서는 노화율 예측에서의 차이를 나타내는 원인 중 하나인 후경화 반응 시간을 실험적으로 평가하여 그 영향을 고려한 시편 가속노화 시험을 수행하여 노화 평가 기법의 정확도 증가를 제시하였으며, 원통형 모사 추진제 그레이에서 실측한 노화 경향에 따라 그레이 위치별 노화율이 차이를 나타냄을 보였다.

2. 후경화를 고려한 노화 평가

2.1 HIPB 고체 추진제의 노화

로켓 추진기관의 연료인 HTPB(hydroxyl terminated polybutadiene) 고체 추진제는 연소관에 충전 후 50~70 °C에서 5~10일 정도의 경화 기간을 거쳐 그레이가 형성된다. 야전 배치 후 저장 기간에 따라 노화되는 고분자 물질인 HTPB 고체 추진제는 재료의 특성상 저장 기간에 따라 고분자 사슬 결합의 증가로 경화되는

특성을 나타내며, 주위 산소와 습기, 작용 하중 등의 영향으로 노화 특성에 영향을 받게 된다. 특히, 물성 초기값에 큰 영향을 미치는 후경화에 대한 이론적 예측은 매우 어려우므로 실험적인 방법에 의존하게 된다[4]. 추진제의 기계적 물성의 노화는 다음 Eq. 1과 같이 온도의 영향은 Arrhenius 식으로 표현되며, 시간의 영향은 Layton 식이 가장 보편적으로 적용된다[5].

$$\eta(T, t) = P/P_0 = 1 \pm A \exp(-E_a/RT) \log(t/t_0) \quad (1)$$

여기서 P 는 노화 온도 T 와 노화 시간 t 에서의 노화된 물성, P_0 는 노화 시간이 t_0 일 때의 초기 물성 상수이다. 또한 온도에 따른 노화의 변화 속도는 Arrhenius 식에 따르며, 여기서 A 는 빈도 계수, E_a 는 노화 활성화 에너지, R 은 기체 상수, T 는 절대온도이다.

위 식은 추진제 물성이 안정화되어 노화에 의해서만 물성 변화가 발생한다는 전제 조건에서 성립하는데 초기 물성 P_0 가 변할 경우 노화 예측의 오차가 심각하게 증가할 수 있다. 따라서, 후경화 거동 여부는 노화 평가에서 반드시 확인되어야 할 단계이다. 본 논문에서는 후경화 반응 시간을 시편 시험을 통하여 평가하였다.

2.2 노화 시험 시편 준비

후경화와 가속노화 시험을 위하여 추진제 시편을 JANNAF 형상으로 제작하였다[4]. 후경화 거동에 대한 추진제 물성의 뱃취(Batch)별 편차를 고려하기 위하여 추진제를 모듈러스별로 3종(A/B/C형: 47.2/38.8/10.2 bar)으로 제작하였다. 후경화 반응 시험은 산소와 습기에 의한 영향을 배제하고 재료 고유의 반응만을 측정해야 한다. 이를 위하여 알루미늄 파우치에 질소를 주입한 후에 추진제 시편을 넣고 입구부를 가열로 밀봉한 후 온도 챔버에 20 °C로 저장하였다. 동시에 가속노화 시험용 추진제 시편도 제작하였으며 이 경우는 실제 추진기관 내 환경 모사를 위하여 공기를 주입한 알루미늄 파우치에 시편을 넣고 밀봉하여 20 °C로 저장하였으며, 후경화 반응

이 완료되었다고 평가된 시점 이후에 노화 온도 (20/30/40/50 °C)별로 분리 저장하면서 가속노화 시험을 수행하였다. JANNAF 시편을 적용한 고체 추진제의 기계적 물성 시험에서는 3~5개의 시편 시험이 추천되므로 본 논문에서는 추진제 각 시험 조건당 4개 이상의 시편 시험을 수행하여 그 평균값을 평가에 적용하였다[6].

Table 1. Modulus variation with specimens for propellant B.

Storage (week)	Specimen					min.~max. /Mean
	No.1	No.2	No.3	No.4	Mean	
0	38.42	38.56	39.09	38.96	38.76	-0.0088~+0.0085
1	43.79	43.85	43.60	42.59	43.46	-0.0200~+0.0090
2	45.37	46.46	45.63	46.90	46.09	-0.0156~+0.0176
4	46.13	46.57	46.37	46.91	46.49	-0.0077~+0.0090
10	45.88	45.93	46.25	46.01	46.02	-0.0030~+0.0050
15	50.16	50.75	50.77	50.03	50.43	-0.0079~+0.0067
20	50.08	49.57	50.49	50.44	50.14	-0.0012~+0.0070
25	53.03	51.38	51.51	51.42	51.84	-0.0089~+0.0230

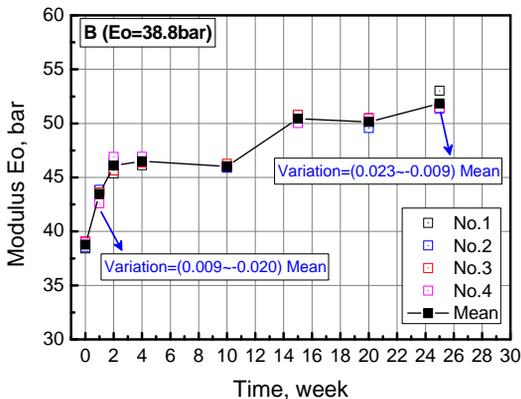


Fig. 1 Modulus variation with specimens for propellant B.

2.3 후경화 반응 시험

후경화 반응을 파악하기 위하여 JANNAF 시험편을 이용한 물성의 노화를 평가하였다. 추진제 시편은 질소를 주입한 알루미늄 파우치 내에서 20 °C에서 최대 25주 동안 저장하면서 주기적으로 물성 측정을 통하여 후경화 반응 거동을 관찰하였다. 그 결과 중 대표적인 기계적 물성인 모듈러스(E_0)에 대하여 고찰하였다. 우선 시험이 수행된 시편에 따른 물성의 편차를 고찰하였다. 시료 B($E_0=38.8$ bar)에 대한 시편 시험 결과는 Table 1, Fig. 1과 같이 최대 $\pm 2\%$ 수준 이내의 편차를 나타내고 있으며 저장 기간에 따른 물성의 변화 평가에 영향을 줄 수 없는 수준으로 평가된다. 다른 추진제 시료도 유사한 수준의 편차를 나타내었다. 시험 결과는 다음 Fig. 2와 같이 추진제 충전 후 저장 기간에 따라 모듈러스가 증가하는 경향이 나타나고 있다. 후경화 반응의 경향을 보기 위하여 모듈러스 변화에 대한 기울기를 나타내면 Fig. 3과 같다. 추진제 초기 모듈러스 크기에 무관하게 세 배치의 추진제 모두 약 4주 이후부터 증가 수준이 감소하고 있으며 그 안정기를 선정하기 위하여 각 추진제 시료별 기울기의 합을 평가하면 약 15주에 모듈러스 변화가 제일 낮다고 평가된다. 따라서 15주를 후경화 반응의 마감기로 평가하였다. 이 시점부터 가속노화 시험을 준비하였으며, 16주부터 시편 가속노화 시험을 시작하였다.

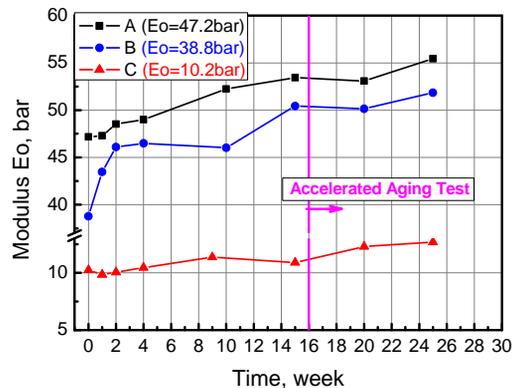


Fig. 2 Propellant modulus increase with post curing at 20 °C.

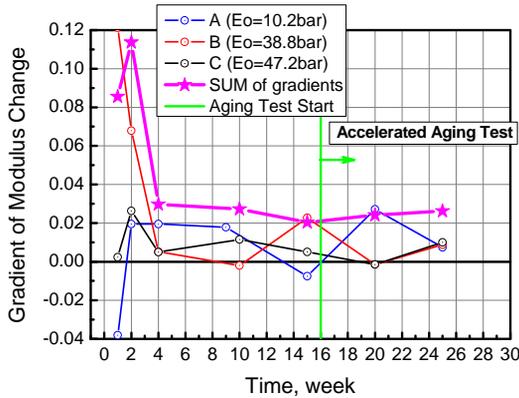


Fig. 3 Gradients of propellant modulus increase with post curing at 20 °C.

2.4 가속노화 시험

후경화 반응이 종료된 후의 가속노화 거동을 평가하기 위하여 시편 가속노화 시험이 수행되었다. 추진제 시편은 공기를 주입한 알루미늄 파우치 내에서, 저장 온도 20/30/40/50 °C에서 52 주 동안 저장하면서 물성의 변화를 평가하였다. 그 결과 중 시료 A($E_o=47.2$ bar), C($E_o=10.2$ bar)의 모듈러스 물성의 경우는 Fig. 4, 5와 같다.

Fig. 4, 5 에서 온도별 노화 데이터는 고온일수록 기울기가 커지는 전형적인 온도별 노화 경향이 나타나고 있으며, Layton 식을 적용하여 곡선 맞춤(curve fitting)을 수행하였다. 측정 물성과 곡선 맞춤 간의 편차는 혼합형 재료인 HTPB 고체 추진제의 전형적인 수준으로 판단된다[7]. 고온(50 °C)에서 그 편차가 다소 크게 나타나고 있으나 이는 Layton 식으로 모든 온도에서의 노화경향을 모델링하는 한계로 보인다. 20~40 °C에서는 Layton 식으로 잘 표현되고 있으며, 실제 추진기관의 저장 온도도 40 °C이하이므로 본 논문에서는 Layton 식을 적용한 추진제 물성의 노화를 평가하였다. Fig. 4~5에서 온도별 노화 기울기인 $K=A \exp(-E_a/RT)$ 를 얻을 수 있으며, 그 후 Fig. 6, 7과 같이 곡선 맞춤으로 빈도 계수 A (bar), 노화 활성화 에너지 E_a (cal/g-mol)를 성공적으로 구하였다.

이와 같이 얻어진 물성의 노화식인 Eq. 1으로 저장 온도에 따른 노화율을 계산할 수 있다.

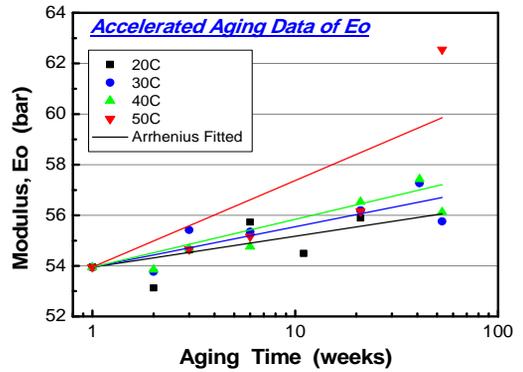


Fig. 4 Specimen accelerated aging data and curve fitting with Layton equation for propellant A.

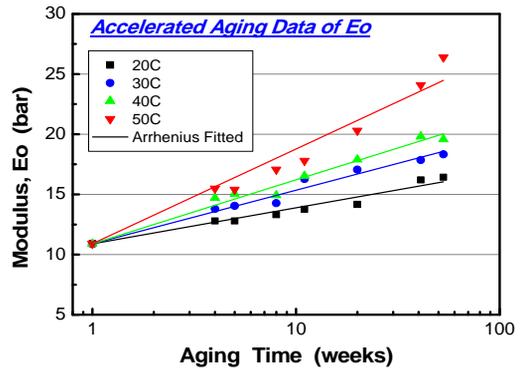


Fig. 5 Specimen accelerated aging data and curve fitting with Layton equation for propellant C.

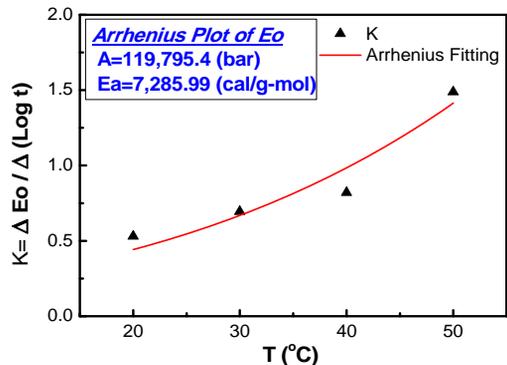


Fig. 6 Curve fitting with Arrhenius equation, propellant A.

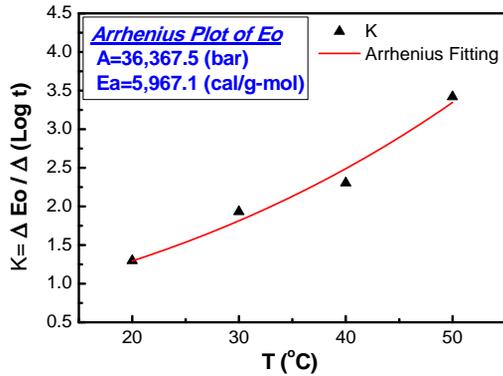


Fig. 7 Curve fitting with Arrhenius equation, propellant C.

3. 모사 충전체 노화 시험

3.1 모사 충전체 노화 시험

2절에서와 같이 후경화를 고려하여 얻어진 노화식의 유효성을 평가하기 위하여 실제 로켓 추진기관과 유사한 모사 충전체를 Fig. 8과 같이 설계, 제작하여 노화시험을 수행하였다. 그 형상은 Fig. 8, 9와 같이 로켓 추진기관 그레인 형상을 모사하는 원통형으로 설계하였으며, 2.2절의 시편과 동일한 추진제 배치를 적용하여 시편과 동시에 제작되었다. 복합재 연소관, EPDM 내열 고무, 라이너, HTPB 추진제가 적용되었으며, 추진제 길이는 1000 mm, 연소관 외경은 166 mm이다. 본 모사 충전체는 50 °C에서 최대 390일간 저장하면서 약 3개월, 6개월, 1년 주기로 Fig. 9와 같이 3부위(추진제 표면, 추진제 중앙, 연소관과의 접촉 부위)에서 추진제 시편을 채취하여 물성의 노화도를 평가하였다.

3.2 모사 충전체 노화 평가

그 결과 중 시료 B($E_o=38.8$ bar)의 경우 모듈러스의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 4개의 시편 시험 결과에 대한 편차는 Fig. 10과 같으며, 그 평균값으로 노화 경향을 평가하였다. 저장 기간에 따라 경화의 노화가 진행되었으며 측정된 3부위에 대하여 각기 다른 수준의 노화 거동을 보이고 있다.

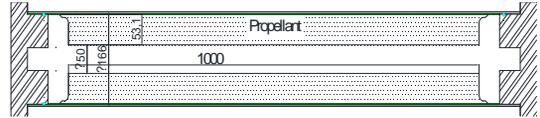


Fig. 8 Analogue motor with cylindrical grain.

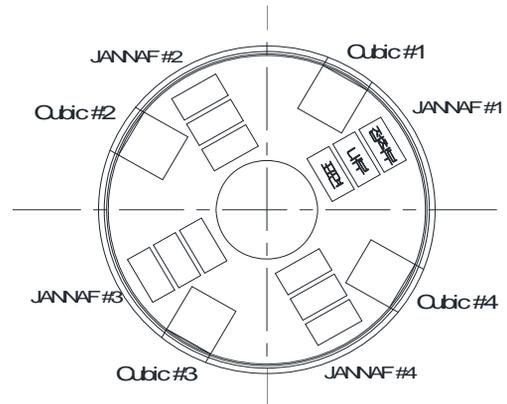


Fig. 9 Aging specimen position.

우선 추진제 표면 부위는 추진제 자체의 화학적 노화 외에도 조립시 필연적으로 유입되는 산소, 습기의 영향을 더 받게 되며, 추진제 내부에서 연소관 부위로 갈수록 경화 현상의 노화가 더 크게 진행됨을 알 수 있다. 추진제 표면의 경우 산소 영향으로는 모듈러스가 더 증가하며, 습기의 영향으로는 모듈러스가 저하할 수 있는데, 두 인자의 혼합된 영향으로 모듈러스의 증가가 추진제 내부보다 적게 나타난 것으로 평가된다. 연소관 접착 부위에서 나타나는 가장 큰 경화 경향은 이 부위가 라이너, EPDM 내열재와 접착되어 있는 부위로서 저장시 추진제 가소제의 이동이 주 원인으로 추정된다[8].

2.4절에서 얻어진 노화식 Eq. 1으로 모사 충전체의 노화 거동을 각 시료에 대하여 예측하고 비교하면 Fig. 11과 같다. 예측된 노화율은 추진제 중간 부위에서 가장 잘 일치하고 있으며 표면 부위에서는 다소의 차이를 보이다 접착 부위에서는 큰 차이를 나타낸다. 시편 가속노화 시험은 공기 분위기의 파우치 내에서 수행되었으나 모사 충전체의 자유체적(free volume) 내에 존재하는 공기(산소와 수분)와의 상대적인 양의 차이 등으로 예측 결과와 차이가 나타나는 것으로 예

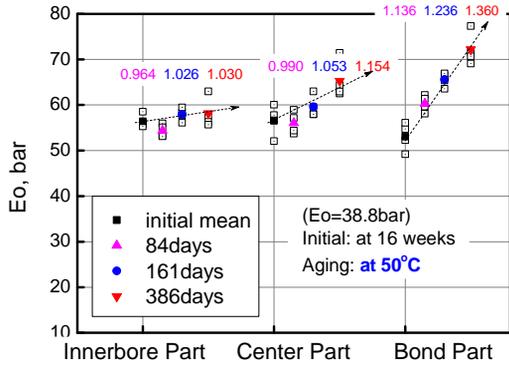


Fig. 10 Propellant modulus increase with aging for each part (Propellant B).

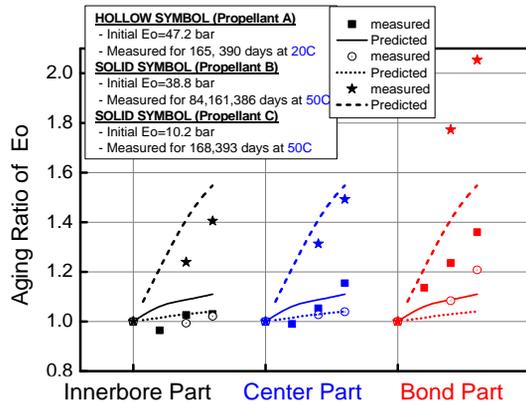


Fig. 11 Propellant modulus increase prediction by acquired Arrhenius type aging model (Propellant A, B, C).

상된다. 이 경우 노화식 Eq. 1에 적절한 보정계수를 통하여 실제 노화율 예측의 정확도를 높이는 방법이 사용되기도 한다[9].

그리고 추진제와 연소관 간의 접착 부위에서는 추진제와 라이너, EPDM 내열재 간의 가소제 물질이동(Migration)에 의하여 추진제 경화가 더 심하게 진행된다[8]. 따라서 이 부위는 추진제 자체만의 시험 가속노화 시험으로는 노화 평가가 불충분하고 접착부 현상을 모사하는 추진제/라이너/내열재 접착 시험편으로 노화 평가가 수행되어야 한다.

또한 수명 평가시 실기형 추진기관에서 시료를 채취하는 경우 추진제 노화를 평가하기 위해

서는 접착 부위에서 채취된 시편은 적용되지 않아야 하며, 이 부위 시료는 접착부 평가용으로 별도 분류하여 적용되어야 함을 보여준다.

4. 결 론

(1) HTPB 추진제 시험 노화 시험을 수행한 결과 추진제는 후경화 반응으로 초기 물성이 변화하는 경화의 노화를 나타내었으며, 후경화 기간은 약 15주 수준으로 평가되었다. 이 기간 이후에 수행된 시험 가속노화 시험으로 Arrhenius Type의 Layton 노화식을 얻을 수 있었다. 따라서 추진제 가속노화를 포함한 기계적 물성의 평가는 후경화 기간 이후에 수행하는 것이 노화 평가의 정확도 향상에 필요하다.

(2) 원통형 모사 충전체를 적용한 부위별 노화 시험과 노화 예측값을 비교한 결과 Layton 노화식은 추진제 자체의 노화 평가에 적용할 수 있었다. 반면, 연소관 접착 부위에서는 추진제 외 라이너와 내열 고무를 적용한 접착 시험편에 의한 노화 시험으로 평가되어야 하며, 수명 평가시 실기형 추진기관에서 노화 시료를 채취하는 경우 시험 목적에 부합하도록 시험 채취 부위를 선정하여야 한다.

References

1. Adel, W.M., "Service life prediction of AP/Al/HTPB solid rocket propellant with consideration of softening aging behavior," *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 32, No. 2, pp. 361-368, 2019.
2. Ruderman, G.A., "Health Management Issues and Strategy for Air Force Missiles," AFRL-ADA440133, 2005.
3. Myers, G.E., "Chemical Structural Aging Effects." AFRPL-AD-A000538, 1974.
4. Yang, X., Sun, C., Zhang, J. and Xu, J., "Mechanical Properties Experimental

- Investigation of HTPB Propellant after Thermal Accelerated Aging," 5th *International Conference on Computer-Aided Design, Manufacturing, Modeling and Simulation*, Busan, South Korea, AIP Proc. 1834-030013, Apr. 2017.
5. Layton, L.H., "Chemical Structural Aging Effects," Thiokol-AD-A002836, 1974.
 6. Chemical Propulsion Agency(CPIA), "Solid Propellant mechanical behavior manual," Chapter 4.3, 1988.
 7. Chemical Propulsion Agency(CPIA), "Principles of Solid Propellant Development," Chapter 7, 1987.
 8. Gottlieb, L. and Bar, S., "Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfaces," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 28, No. 1, pp. 12-17, 2003.
 9. Park, J.H., Ryu, N.S., Park, J. B. and Jung, G.D., "Natural Aging Properties Analysis of HTPB Propellant," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 1, pp. 9-14, 2019.