

KIO₄와 TiH₂를 이용한 금속복합화약 개발

안길환^{a,*} · 김상백^a · 김준형^b · 류병태^b

Development of Metal Compound Explosives Using KIO₄ and TiH₂

Gilhwan Ahn^{a,*} · Sangbaek Kim^a · Junhyung Kim^b · Byungtae Ryu^b^aEnergetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation R&D Center, Korea^bAgency for Defense Development, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: gil9980@hanwha.com

ABSTRACT

THPP is a type of metallic complex explosive used in initiators, consisting of TiH₂ and KClO₄. In this case KClO₄ includes ClO₄⁻ which is a harmful substance that may cause thyroid dysfunction or tumors. In this study KIO₄ is applied to a new type of environmentally friendly explosive as a substitute to the conventional KClO₄. Tests were carried out to see if KIO₄ can be made a successful replacement for KClO₄.

초 록

착화기에 많이 사용되고 있는 금속복합화약인 THPP(Titanium Hydride Potassium Perchlorate)는 금속연료로 타이타늄 수소화물(TiH₂), 산화제로 과염소산칼륨(KClO₄)을 주요 구성 성분으로 하는 파이로테크닉 조성물이다. 그러나 산화제로 사용되는 과염소산칼륨은 갑상선 기능부전이나 종양 등을 일으킬 수 있는 유해물질로 염소 성분인 과염소산(ClO₄⁻)이 포함되어 있다. 본 연구에서는 과염소산칼륨의 대체물질로서 과요오드산칼륨(KIO₄)을 적용하여 친환경 화약을 개발하였으며, 착화기에 적용하여 THPP 대체가능성을 확인하였다.

Key Words: THPP(Titanium Hydride Potassium Perchlorate, 타이타늄 수소화물-과염소산칼륨), KClO₄(Potassium Perchlorate, 과염소산칼륨), KIO₄(Potassium Periodate, 과요오드산칼륨), Oxidizing Agent(산화제), Initiator(착화기)

1. 서 론

일반적으로 착화기의 에너지원으로 적용되는 THPP(Titanium Hydride Potassium Perchlorate)는 금속연료로 타이타늄 수소화물(TiH₂), 산화제

로 과염소산칼륨(KClO₄)을 주요 구성 성분으로 하는 파이로테크닉 조성물이다. 그 중, 산화제로 사용되는 과염소산칼륨은 값싼 가격, 낮은 습도 민감성 및 높은 안전성을 가지고 있음에 따라 파이로테크닉 조성물의 산화제로 널리 사용되고 있다. 그러나 산화제로 사용되는 과염소산칼륨의 염소(Cl) 성분은 갑상선 기능부전이나 종양 등을 일으킬 수 있는 유해물질로 알려져 있으며, 최근 미국에서는 염소를 포함하고 있는 화학제품에 대한 사용을 규제하고 있다[1,2]. 본 연구에서는 과

Received 10 December 2019 / Revised 7 January 2020 / Accepted 9 January 2020

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2019년도 추계학술대회(2019. 11. 27-29, 해운대 그랜드호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

염소산의 대체물질로 관심 받고 있는 과요오드산염(IO₄)를 이용하여 친환경 화약을 개발하고자 한다. 과요오드산염의 아이오딘(I)은 피부 소독제, 식수 살균제 등으로 사용되는 물질로서 염소와 달리 암모니아와 반응을 하지 않아 독성 물질을 생성하지 않으며, 같은 할로젠 계열의 염소를 포함한 불소, 브롬 등의 독성 원소를 신체에서 제거하는 유용한 역할을 담당한다. 또한, 과요오드산염은 과염소산보다 열역학적으로 안정하여 파이로테크닉 조성물의 산화제로 적합하다. 특히, 물에 대한 용해도가 낮아 습기에 강한 특징이 있으며, 과염소산이 포함된 물질보다 충격, 마찰, 정전기 감도가 덜 민감하다고 알려져 있다[1,2]. 본 연구에서는 THPP의 조성에서 사용하는 산화제인 과염소산칼륨의 유해성을 제거하기 위하여 과요오드산칼륨(KIO₄)을 적용한 파이로테크닉 조성물의 조성비 설계 및 제조방법을 개발하였다.

2. 본 론

2.1 화약 설계

파이로테크닉 조성물인 THPP(TiH₂/KClO₄)는 금속연료, 산화제 및 바인더로 이루어진 화약이다. THPP의 연소온도는 약 4,000K이며, 이는 Ti의 고체 산화물, KClO₄의 가스생성물에 기반하며, 점화제로 사용되는 TiH_x/KClO₄ 조성은 33/67 무게비로 구성되며[3], Table 1은 개발된 THPP의 조성 및 조성비를 보여준다.

본 연구에서는 기존 THPP의 연구결과를 기반으로 염소성분을 포함하지 않는 산화제로 과요오드산칼륨을 사용하여, 조성비 설계를 수행하였다. 금속연료인 TiH₂와 산화제인 KIO₄의 반응은 바인더 성

분을 고려하지 않을 경우, Eq. 1과 같은 양론적 반응 특성을 가지며, 이러한 조건에서 TiH₂와 KIO₄는 약 22대 77의 중량비를 갖는다.



신규 조성물의 완전연소에 의한 압력 값과 온도 값을 측정하기 위해 연소특성 모델링 도구인 화학평형계산 프로그램을 적용하여 조성비를 계산해 보았다. NASA의 CEA(Chemical Equilibrium with Applications) 프로그램으로 각 금속연료 및 산화제의 상대조성을 변화시키면서 이상적인 압력 및 온도 특성을 계산함으로써, 금속연료, 산화제 및 바인더의 조성비를 설계할 수 있었다. Fig. 1은 원료들의 조성에 따른 연소온도를 나타낸다.

CEA 프로그램을 적용하여 계산한 결과, TiH₂ 20~30 wt%, KIO₄ 65~78 wt% 그리고 바이톤이 2~5 wt%를 가질 경우, 높은 연소온도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이론적 조성비는 바이톤의 함량이 낮고, TiH₂의 함량이 높을 경우 연소온도는 더 높게 되지만, 바이톤은 TiH₂와 KIO₄ 사이 결합에 큰 영향을 준다. 따라서 화약 제작 시 화약 입도 및 형상을 고려하여 최종 조성비를 결정하여야 한다.

2.2 화약 제작

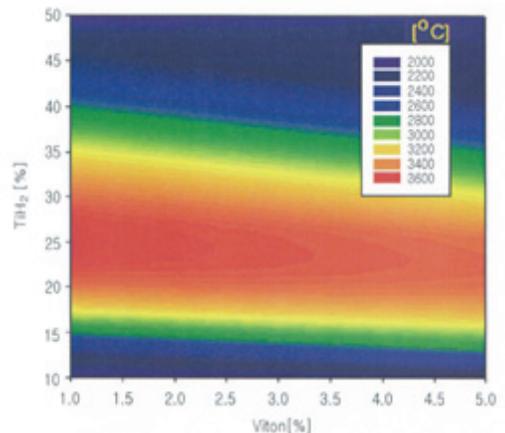


Fig. 1 Theoretical combustion temperature of the TiH₂/KIO₄ compositions.

Table 1. THPP Properties.

Items	Metal	Oxidizing agent	Binder
Material	TiH ₂	KClO ₄	Viton B
Weight Percent(wt%)	32~38	60~67	1~5

설계된 조성비에 따라 화약을 제작하기 위하여 금속연료와 산화제, 바인더를 준비하였다. 금속연료인 TiH_2 는 비표면적 값이 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 때, 정전기에 대한 민감도가 상승하여 공기 중에서 자연 발화의 문제가 생기며, $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 때에는 저온에서의 점화 신뢰성 문제가 발생된다. 따라서 가장 이상적인 비표면적 값은 $2.5\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 [3], 본 연구에서는 Rockwood Lithium 社의 비표면적 값이 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 TiH_2 를 사용하였다. 산화제인 KIO_4 는 약 300°C 에서 분해되며, 녹는점은 582°C 이다. 특히, 물에 대한 용해도가 낮아 습기에 강한 특징을 가지고 있으며, Merck 社 제품을 사용하였다. 마지막으로 바인더로는 Viton을 사용하였다. Viton은 불소고무(fluoroelastomer)의 상품명이며, fluorine의 함량에 따라 Viton A와 Viton B로 나뉘어지며, 본 연구에서는 fluorine 함량이 높은 Viton B를 적용하였다. Viton B는 A에 비해 점도가 높아 입자간 결합에 적합하다고 알려져 있다.

기본적인 조성비를 바탕으로 원료들을 준비하고, THPP와 동일한 침전법(Precipitation method)을 적용하여 화약을 제조하였다. Fig. 2는 침전법의 모식도를 나타내었다. 침전법은 용매와 반 용매를 사용하여 용해도 차이에 의한 바인더 석출원리로

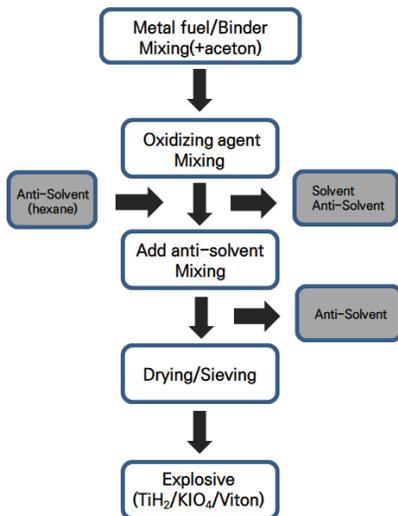


Fig. 2 Precipitation method.

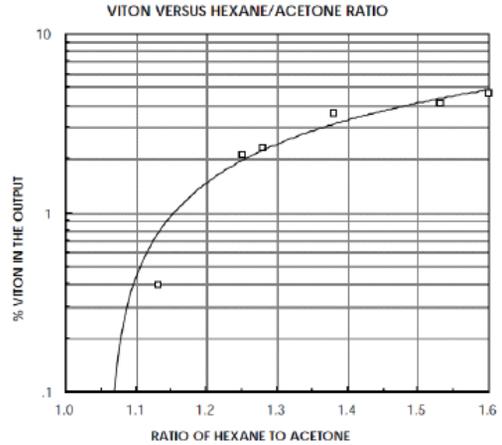


Fig. 3 Viton versus hexane/acetone ratio.[4]

원료를 입자화하는 방법으로 본 연구에서는 용매로 아세톤, 반 용매로 헥산을 사용하였다.

화약을 제조하기 위하여 먼저, 아세톤에 바인더 (Viton B)를 충분한 시간동안 녹인 후, 믹서기에 금속연료(TiH_2)와 바인더를 넣고 혼화한다. 금속연료와 바인더가 충분히 섞이면 산화제(KIO_4)를 넣고 예혼화를 실시한다. 예혼화를 마친 다음 일정량의 헥산 용액을 피더를 사용해 투입하면서 바인더를 석출시킨다. 이때, 믹서기 특성상 바닥에 부착된 혼화물이 blade에 의해서 분리되기 어렵다. 그렇기 때문에 30분마다 믹서기 바닥을 긁어내면서 금속연료와 산화제가 바인더와 잘 결합될 수 있게 해야 하며, 혼화기 교반속도 및 반응매 투입량, 투입속도 변화를 통해 이상적인 혼화조건을 찾았다. 또한 원료 입자간 결합력을 증대시키기 위하여 용매와 반 용매를 제거한 뒤, 다시 일정량의 반 용매만을 추가로 투입하여 혼화를 진행하였다. 혼화가 끝난 뒤 입자들을 시브망에 통과시킨 다음 풍건과 건조를 통해서 반 용매를 완전히 제거하였다. Fig. 4는 주요 제조공정에 대한 모습이다.

2.3 화약 특성분석

제조된 화약은 금속연료와 산화제가 바인더에 의해 결합되어 입자를 형성한다. 혼화가 불완전한 경우, 각 원료들은 파우더 상태로 존재하게 되며, 이는 연소 시 불완전 연소를 일으킬 가능성이 있

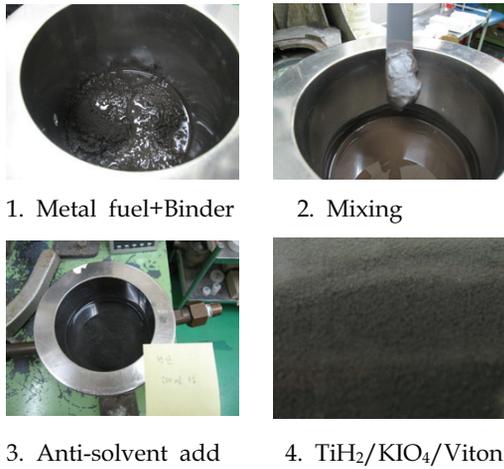


Fig. 4 Important Process of Precipitation method.

다. 따라서 SEM 분석을 통해 원료들의 결합상태를 확인해 보았다. 사용된 금속연료(TiH₂)는 약 2 μm이며, 산화제는 약 6~20 μm인데 SEM 분석 결과, Fig. 5와 같이 금속연료와 산화제가 일정한 크기로 결합되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 기존 THPP 화약의 입자형상과 비교하였을 경우, 원료들 간의 결합 형상에는 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

또한, 제조된 화약을 착화기에 충전하여 성능을 확인하기 전에 MIL-STD-286C에 의거한 열량분석 및 수분함량 분석을 수행하였다.

열량분석 결과, 3회 측정된 평균값이 1,271 cal/g 수준임을 확인하였으며, 수분함량 측정결

Table 2. Calorimeter test result.

No	Weight (g)	Initial Temperature (°C)	Temperature rise (°C)	Fuse factor (cal)	Calorie (cal/g)
1	0.5268	22.3670	0.2957	18.9	1306.8
2	0.5255	22.4770	0.2865	18.6	1268.4
3	0.5573	22.3358	0.2961	18.4	1237.9
Average					1271.1

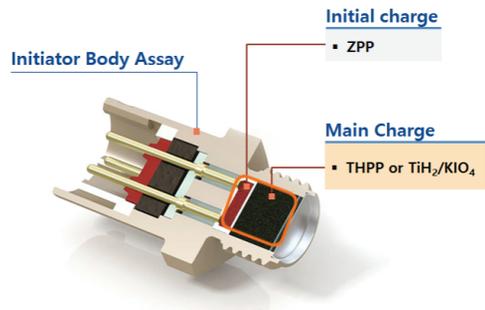
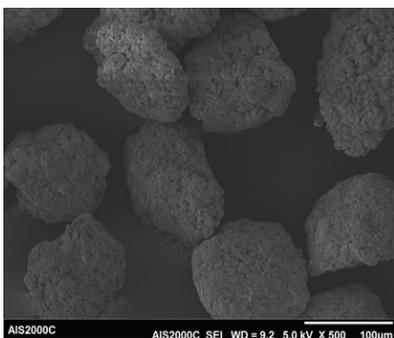


Fig. 6 Initiator geometry for testing.

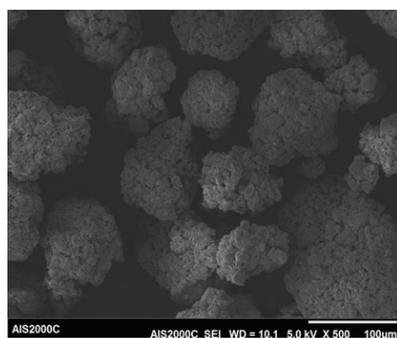
과 0.015%로 착화기용 충전화약으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

2.4 착화기 적용시험

착화기는 발열선 발열에 의해 1차 점화되는 기폭약과 방출압력을 결정해 주는 주장약으로 구성



(1) TiH₂/KClO₄/Viton(THPP)[5]



(2) TiH₂/KIO₄/Viton

Fig. 5 SEM image [THPP(1) vs TiH₂/KIO₄/Viton(2)].

Table 3. Manufacture conditions of Initiator.

Items	Initiator	
	1	2
Initial charge	ZPP 65 mg	
Main charge	THPP 186 mg	TiH ₂ /KIO ₄ 260 mg

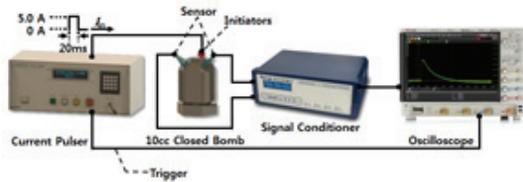


Fig. 7 Experiment system of Initiator

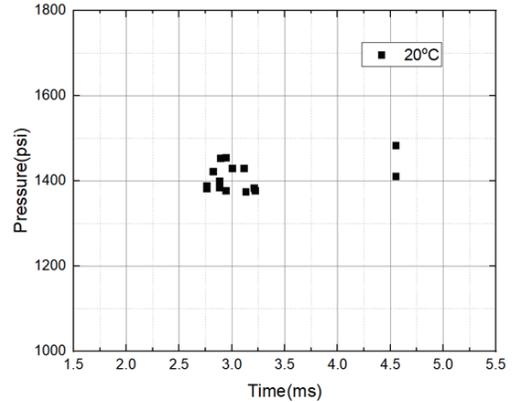
된다. 기존 THPP(TiH₂/KClO₄)는 주장약으로 사용되는 화약으로서, 개발된 화약(TiH₂/KIO₄)과 비교 시험을 수행하기 위하여 기존 착화기 몸체와 기폭약(ZPP)에 주장약을 변경하여, 비교시험을 수행해 보았다.

착화기의 기폭약과 주장약은 모두 34.47 MPa로 충전하였으며, 10cc 밀폐용기에서 1,400 psi를 생성하는 착화기로 각각 15발을 제작하였다. Table 3은 시험용 착화기 제조조건이다. 1번은 기존 착화기 2번은 신규화약을 적용한 착화기이다. 특이점으로는 동일한 압력을 생성하기 위해 (1)번에 비해 (2)번의 주장약 약량이 1.4배 증가되었으나, 착화기 내 충전 약고는 크게 증가되지 않아 착화기 몸체 설계변경 없이 적용이 가능하였다. 이것은 KClO₄에 비해 KIO₄의 밀도가 높고, 가스 발생량이 작기 때문이라고 판단된다.

제작된 착화기를 대상으로 Fig. 7과 같은 시험 시스템을 통해 발생된 압력을 측정해 보았다.

착화기 작동에는 5 Ampere의 전류를 20 ms 동안 인가하였으며, PCB社의 102B 센서를 사용해 발생압력을 계측하였다. 성능시험은 각각 15발씩 상온에서 수행하였다. Fig. 8은 TiH₂/KIO₄를 주장약으로 충전한 착화기의 성능시험 결과로서 최대 압력 발생시간에 따른 최대압력 값을 보여준다.

Table 4는 기존 착화기와 신규화약을 적용한

Fig. 8 Closed bomb test result of the TiH₂/KIO₄ explosives.Table 4. Test result for THPP and TiH₂/KIO₄

Items	Maximum Pressure of Initiator	
	1(THPP)	2(TiH ₂ /KIO ₄)
Min.	1,371	1,374
Max.	1,495	1,484
Avg	1,448	1,410
SD	37.5	34.2

착화기의 성능시험 결과이다.

시험결과, KIO₄를 적용한 주장약도 기존 착화기 성능시험 규격(1,400±200 psi)을 충족하는 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이를 통해 개발된 화약이 THPP를 대체할 수 있음을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 유해한 염소성분이 없는 착화기용 주장약(TiH₂/KIO₄)을 개발하였다. CEA 프로그램을 이용하여 기본적인 조성비를 설정하였으며, SEM/Calorimeter test 등을 통해 형상 및 성능을 확인하였다. 최종적으로 착화기에 개발된 화약을 충전하여 성능 시험한 결과, 최대압력 평균이 1,410 psi에 표준편차가 34.2인 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 기존 화약(THPP)의 대체 가능성

을 확인할 수 있었다. 향후, 화약의 열적 특성 및 감도특성 시험을 수행할 계획이며, 염소성분의 산화제를 사용하고 있는 유사 금속복합화약에 확대 적용할 계획이다.

References

1. Jesse J. Sabatini, James M. Raab, Ronald K. Hann Jr., Reddy Damavarapu, and Thomas M. Klapotke., "High-Nitrogen-Based Pyrotechnics: Development of Perchlorate-Free Green-Light illuminants for Military and Civilian Application," *Chem. Asian. J.* Vol. 7, pp. 1657-1663, 2012.
2. Jared D. Moretti, Jesse J. Sabatini, and Jay C. Poret., "High-Performing Red-Light- Emitting Pyrotechnic illuminants through the Use of Perchlorate-Free Materials," *Chem. Eur. J.* Vol. 20, pp. 8800-8804, 2014.
3. Massis, T. M., "The Processing, Properties and Use of the Pyrotechnic Mixture Titanium Subhydride/Potassium Perchlorate," *Joint Propulsion Conference and Exhibit 32nd*, Lake Bruena Vista, F.L., U.S.A., AIAA 96-3019, July 1996.
4. Hohmann, C and Tipton B., "Propellant for the NASA Standard Initiator," NASA/TP-2000-210186, 2000.
5. Kim, S.B., Shim, J.S., Ahn G.H., Kim J.H., Ryu, B.T., "The Characteristic Analysis and the Manufacture of Explosive THPP on PMD", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 5, pp. 84-89, 2016.