

HTPB 추진제 노화 특성 및 HFC 기반 수명 평가 기법

조원호* · 웨스트룬드* · 류백능** · 정규동** · 유지창**

HTPB Propellant Ageing Property and HFC Base Shelf-Life Evaluation Method

Wonho Cho* · M. Westerlund* · Baek-Neung Ryoo** · Gyoo-Dong Jung** · Ji-Chang Yoo**

ABSTRACT

During natural ageing of HTPB propellant undergoes a series of slow physico-chemical degradation reactions. By using accelerated ageing conditions it is possible to simulate the material behaviour at different time-temperature conditions especially focused on the in-service conditions. Ageing behaviour of HTPB propellant were investigated using HFC(Micro-Heat Flow Calorimeter) is universal technique for measuring the rate of slow chemical and physical processes in long-term storage.

초 록

HTPB 추진제는 자연 저장 기간 동안 내부 시효성 물질들에 의한 물리·화학적 반응으로 인해 서서히 노화가 진행된다. 각기 다른 시간-온도 조건에서 이들 시효성 물질의 가속 노화 시험을 통해 자연 상태에서의 노화 특성을 모사할 수 있다. 본 논문에서는 장기 저장 기간 동안 느리게 진행되는 HTPB 추진제의 물리·화학적 반응에 의한 노화 특성을 HFC(Micro-Heat Flow Calorimeter)로 분석·평가하여 수행한 HTPB 추진제의 신개념 수명 예측 기술에 대하여 고찰하였다.

Key Words : Shelf-Life Evaluation(수명 평가), HTPB propellant(HTPB 추진제), Shelf-Life Design(수명 설계), HFC(미세 열흐름 열분석기)

1. 서 론

고체 추진기관에는 대부분 금속 연료, 무기 산화제 및 고무 성분의 폴리머로 이루어진 HTPB(hydroxy-terminated polybutadiene) 추진제가 충전되어 있다. 이 추진제는 유도탄을 운용 부대에

배치된 후 저장 기간 동안 각기 다른 환경 스트레스에 노출되며, 이에 따라 노화가 진행된다. 이러한 노화 진행이 특정 경계치에 도달하면 추진제는 기계적 물성이나 연소 특성에서 심각한 변화가 일어날 수 있다고 알려져 있다¹⁾.

그리고 이들 HTPB 추진제의 경화 반응은 연소관에 주조(casting)·경화된 이후에도 오랜 시간에 걸쳐 서서히 진행되는데, 이를 후경화(post curing)라고 한다. 따라서 실제 운용 환경에서는

* (주)수아 기술연구소

** 국방과학연구소 제4기술연구본부 1부

† 교신 저자, E-mail: cwh@sooa.com

후경화 반응이 진행되는 상태에서 사용될 수 있다. 그리고 노화 반응은 추진제가 처한 환경에 따라 각기 다르게 진행되므로 확실히 수명을 평가하기가 현실적으로 어렵다.

그 동안은 이러한 문제점을 해결하기 위해 주어진 환경(온도, 시간)에서 HTPB 추진제의 기계적 물성 변화를 측정하여 수명을 예측하는 기법으로 관리해 왔으나, 이 방법은 몇 가지 측면에서 기술적으로 한계가 있다는 것이 밝혀졌다.

본 논문에서는 기존 HTPB 추진제의 기계적 물성 실험식을 기반으로 한 수명 예측의 문제점과 최근 새롭게 시도되는 HFC 기반 수명 평가 기법에 대해 소개하고자 한다.

2. HTPB 추진제의 노화 특성

HTPB 추진제는 추진제의 기계적 특성, 추진제 그레인 형상, 운용 환경 및 재료의 특성 등에 따라 노화 진행 속도가 결정된다. 추진제의 노화는 다음과 같은 과정을 거쳐 진행될 수 있다.

- 화학적 과정: 산화 가교 결합, 가수 분해 반응에 의한 사슬 절단, 산화 반응, 산화 방지제 감소 및 바인더 산화 등에 의한 노화
- 물리적 과정: 가교제 감소 및 이동(migration), 습기, 연소 촉진 용액 존재(이동에 의한 감소), 상 변화, dewetting 등에 의한 노화
- 기계적 과정: 진동, 온도 변화에 의한 열적 스트레스, 열적 축적 등에 의한 노화

위 과정 중 첫 번째와 두 번째 과정은 동역학(kinetics)에 지배를 받는 분자 반응 및 확산 현상과 밀접하게 관련되어 있다. 따라서 이들은 온도 증가에 따라 진행 속도가 가속된다. 특히 산소와 수분의 존재는 각각으로도 노화 반응에 산화 반응과 가수 분해 반응으로 영향을 미치고, 나아가 이 둘의 결합에 의한 시너지 효과로 노화 반응이 촉진된다. 이러한 노화 반응으로 인해

HTPB 추진제에는 미세 균열(micro-crack)이나 큰 균열이 발생될 수 있고, 나아가 성능 상에서도 큰 편차를 야기할 수 있다.

수분과 산소 이 둘은 수명 평가 기술에서 가장 빈번하게 직면하는 환경 요소이며, 때때로 해당 부품이나 재료의 노화에 극적인 영향을 미친다. 이것들은 소위 두 개의 환경 요소가 상호 작용하여 시너지 효과를 나타내는 것이 일반적인 현상이며, 다음은 그 사례이다.

- 산소와 수분은 흔히 화학 양론적으로 동일한 화학적 노화 반응에 모두 참여할 수 있다.
- 수분은 재료의 물리적 상태에 영향을 주며, 더 나아가 산소와 재료의 반응성에도 영향을 미친다. 여기서 재료의 수분 함량은 유리 전이 온도와 분자의 유동성에 영향을 준다. 분자의 유동성이 크면 산소가 재료 전체에 확산되는 것을 촉진하며, 폴리머 사슬이 산소에 더 잘 노출되도록 반응 면적을 증대시킨다.

이와 같이 HTPB 추진제의 노화는 내부적 요인뿐만 아니라 외부적(환경적) 요인, 즉 수분·산소·NO_x·휘발성 물질 등에 의해 복합적으로 일어나는 특성이 있다.

3. 기계적 물성 실험식에 의한 수명 예측 기법

추진제의 수명 예측을 위해 그동안 시행해 왔던 가장 일반적인 방법 중의 하나는 특정 온도에서 가속화된 시간과 자연 저장 상태의 시간 사이에 $\exp(-E_a/RT)$ 라는 비례 관계가 성립한다는 Arrhenius 관계식에 근거하고 있다²⁾. 여기서, E_a 는 활성화 에너지, R은 기체 상수, T는 절대 온도이다.

이러한 접근 방법에 의해 단기간의 실험에서 얻어진 데이터로 특정 물질의 노화 특성을 예측하는 것이 가능하였다. 이러한 Arrhenius 식에 의한 접근 방법은 물질이 가속 노화 온도에 노

출되었을 때와 자연 상태에 놓였을 때에 근본적으로 화학 반응 과정은 동일하다는 가정에서 출발한다. 그러나 실제 현상은 이러한 가정이 항상 일치하지 않는다는 것을 보여준다. 따라서 이러한 가속 노화 시험 방법의 과제는 추진제의 노화가 온도 증가에 의해 어느 정도 가속되는지 정량적으로 평가하고 이해하는 것이다. 나아가 실질적인 운용 수명을 결정하기 위해 현실에 맞는 가속 노화 시험의 설계가 필요하다.

그동안 이 문제를 보완하기 위해 다양한 연구가 수행되었다. 가장 대표적인 것은 추진제의 인장 강도와 파단 강도 등 기계적 물성 변화가 식 (1)의 실험식과 같은 관계가 있다는 것이 밝혀졌다¹⁾.

$$\left[\frac{dP(t, T)}{dt} \right]_T = \frac{S_p(T)}{t} \quad (1)$$

여기서, P =시간 t 에서의 기계적 물성, S_p =최도파라미터, T =노화 온도이다.

식 (1)을 적분하면 식 (2)와 같이 된다.

$$P(t, T) = P_0(t_0) + S_p(T) \cdot c \cdot \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (2)$$

여기서, $P_0=t_0$ 에서의 기계적 물성, t_0 =시작 시간(경화가 종료된 어떤 시점), $c=\ln(10)$ 이다.

그리고 P 가 가속 노화한 시간 t_a 와 자연 상태에서의 시간 t_n 에서의 값이 같다고 가정하면, $P(t_a, T_a) = P(t_n, T_n)$, $P_0(t_0, T_a) = P_0(t_0, T_n)$ 이므로 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$t_n(T_n) = t_0 \left[\frac{t_a(T_a)}{t_0} \right]^{\frac{s_p(T_a)}{s_p(T_n)}} \quad (3)$$

식 (3)은 추진제의 수명을 예측하기 위한 가속 노화와 자연 노화 사이의 연관성을 나타내는 Layton 모델로 잘 알려져 있다²⁾.

그리고 식 (3)은 시간-온도 부하에 의한 단순

화된 실험식으로 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$t_E[y] = t_T[d] \cdot F^{\frac{T_T - T_E}{\Delta T_F}} \cdot \frac{1}{365.25} \quad (4)$$

여기서, t_E 는 운용 온도 T_E 에서의 시간(년), t_T 는 시험 온도 T_T 에서의 시험 시간(일), F 는 온도 변화 10°C 당 반응 속도 변화 인자(통상 2~5 사이), ΔT_F 는 F 의 실제값을 위한 온도 범위(여기서는 10°C)이다.

여기서, scale factor F 는 활성화 에너지의 함수이고, 일반적으로 온도 20~90°C 사이와 활성화 에너지 80~120 kJ/mol 범위에서는 약 3이다.

그러나 이와 같은 기존의 기계적 물성 실험식에 의한 수명 예측 방법은 시료 선정, 샘플링 방식, 시험 조건 및 방법 등에 따라 크게 신뢰성이 좌우되는 것으로 알려졌다. 특히 HTPB 추진제와 같은 고분자 물질의 경우, 경화 반응이 어느 시점에 종료되는지 알 수 없기 때문에 특정 시점에 샘플링한 시편은 경화 반응 진행 정도에 따라 기계적 물성이 다르게 나타나는 문제점을 내포하고 있다.

4. HFC를 이용한 수명 예측 기술

모든 물질은 시간이 경과되면 물질의 내·외부 환경 요인에 의해 물리·화학·기계적 변화(노화)가 일어난다³⁾. 이러한 노화 과정에는 반드시 열 흐름이 수반되는데, HFC(Heat Flow Calorimeter)는 이러한 시간 경과에 따른 미세한 열 흐름을 정밀하게 감지해 낼 수 있는 첨단 분석 장비이다. 이 장비는 어떤 물질이 1년에 1% 이하의 노화 반응만 있어도 감지할 수 있는 민감도를 갖고 있어 장기 저장 탄약이나 유도탄의 노화 상태를 비교적 정확하게 평가할 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 HTPB 추진제의 노화 진행은 내부 요인과 외부 요인이 복합적으로 작용하여 진행되는 복잡한 과정이다. 그러나 HFC 장비를 이용하면 이들 혼합된 노화 반응을 각각

분리하는 것이 가능하다. 즉 HTPB 추진제의 노화 반응에서 발생하는 내부 열적 반응, 산화 반응, 가수 분해 반응 등을 효율적으로 분리하여 각각의 반응이 노화에 미치는 영향과 이들 반응이 상호 작용하여 시너지 효과를 일으키는 영향 등을 분리하여 평가할 수 있다²⁾.

예를 들어, HTPB 추진제가 과염소산암모늄 (AP)이 80%, HTPB가 20% 함유되었다면, 일어날 수 있는 반응은 다음의 4가지로 요약할 수 있다.

1. AP/HTPB 간의 상호 반응
2. HTPB의 가교 결합 반응(post curing)
3. HTPB의 산화 반응
4. 수분에 의한 HTPB의 가수 분해 반응

여기서, 1-2번은 전형적인 내부 요인에 의한 반응이지만, 3-4번은 외부 요인에 의한 반응으로서 적절한 시험 조건을 선택해 HFC로 평가할 수 있다. 다음은 HTPB 추진제의 노화 반응을 평가하기 위해 제안한 시험 조건이다.

- A. 건조된 질소 분위기에 있는 HTPB 추진제
- B. 건조된 산소 분위기에 있는 HTPB 추진제
- C. 흡습된 질소 분위기에 있는 HTPB 추진제
- D. 흡습된 산소 분위기에 있는 HTPB 추진제
- E. 순수한 HTPB 바인더(질소 분위기에서 규정에 의해 경화)
- F. 순수한 AP(질소 분위기)

위와 같이 설정된 시험 조건에서 HFC로 각 조건에서의 열흐름 값을 측정하면 Fig. 1과 같으며²⁾, 아래와 같이 HTPB 추진제의 노화에 미치는 다양한 요인을 정량적으로 평가할 수 있다.

- B-A: 건조 분위기에서의 산화 노화 반응 (dry oxidation)
- D-C: 습기 분위기에서의 산화 노화 반응 (moist oxidation)
- C-A: HTPB의 순수 가수 분해 노화 반응 A-(0.2E+0.8F): AP/HTPB 간 상호 반응
- E : HTPB 바인더의 후경화

A : Shelf-ageing(외부 요인이 없는 화학적 안정성 상태)

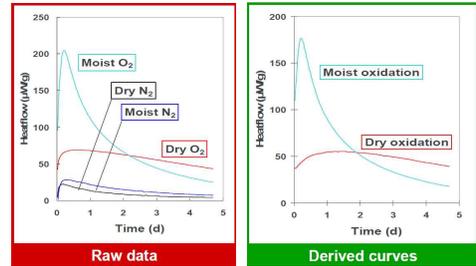


Fig. 1 저장 조건에 따른 폴리머 바인더의 노화에 의한 열 흐름 곡선

여기서, 동시에 산소와 수분에 노출된 HTPB 추진제로부터 HFC로 측정된 열 흐름량 P는 가수 분해 반응(P_{hyd})과 산화 반응(P_{ox}) 모두와 추진제의 내부 자체 노화 반응(P_{sa})으로부터 발생된 열의 총합으로 식 (5)와 같이 얻을 수 있다.

$$P_4 = P_{ox} + P_{hyd} + P_{sa} \quad (O_2 + \text{수분}) \quad (5)$$

만일 산소와 수분을 대기 조건에서 제거하면, 각각의 열 흐름량은 식 (6), (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_2 = P_{ox} + P_{sa} \quad (H_2O \text{ 제거, 건조된 } O_2) \quad (6)$$

$$P_3 = P_{hyd} + P_{sa} \quad (O_2 \text{ 제거, } N_2 + \text{수분}) \quad (7)$$

그리고 수분과 산소를 동시에 제거하면, 식 (8)과 같이 간단하게 나타낼 수 있다

$$P_1 = P_{sa} \quad (\text{건조된 } N_2) \quad (8)$$

따라서 만일 어느 한 측정을 건조된 N_2 에서 수행하고, 또 다른 것은 건조된 O_2 (또는 건조 공기)에서 수행한다면 열흐름 곡선의 차이 $P_2 - P_1$ 에서 모든 자체 노화에 의한 것은 상쇄할 수 있으며, 남은 것은 단지 산화에 의한 반응으로 대표되는 곡선만 남게 된다. 이것이 소위 “건조 산

화”의 열흐름 곡선이다. 수분 역시 P₄ - P₃로 나타낼 때 열흐름 차이는 습기 상태에서 산소에 의한 반응, 즉 “습기 산화”이다. P₂ - P₁와 P₄ - P₃의 결과는 수분에 의한 영향이 없는 산화 반응을 가리킨다. 즉 산소와 수분은 각기 독립적인 환경 요소로 취급할 수 있다. 다른 한편으로 습기와 산소 산화 곡선 간의 불일치는 습기와 산소에 의한 상호 작용으로 인한 시너지 효과를 나타내며, 나아가 이 두 환경의 요소는 하나의 단일 복합 환경 요인으로 간주해야 한다. 또 다른 P₃ - P₁의 차이는 모든 습기에 의한 반응, 즉 비활성 분위기 중에서의 “가수 분해 반응성”으로부터 얻은 것을 나타낸다(산소 분위기에서의 가수 분해성에 해당되는, P₄ - P₂는 보통 계산하지 않는다). 마지막으로 단독 P₁은 산소나 수분으로부터의 영향 없이 시료 내의 모든 ‘자체 노화’ 반응성을 나타낸다.

이렇게 HFC 분석으로 얻은 결과, 즉 HTPB 추진제의 후경화 시간 확인, 주어진 온·습도 조건에서의 산화 및 가수 분해 반응에 의한 노화도 등은 HTPB 추진제의 수명을 예측하기 위해 유용한 정보이며, 나아가 기존의 기계적 물성 시험 및 성능 평가 결과와 융합하여 신뢰도 높은 수명을 예측할 수 있다.

5. 적용 사례

Fig. 2는 Base Bleed(BBU) 추진제를 70°C에서 시험 조건을 N₂ 분위기, O₂ 분위기, 건조 분위기, 습한 분위기(31%RH)로 구분하고 표 1과 같이 조합하여 HFC로 측정된 결과이다.

표 1. HFC 시험을 위한 O₂/H₂O의 조합

구분	시험 조건	외기 조건	
		O ₂	H ₂ O
P ₁	Dry N ₂	X	X
P ₂	Dry O ₂	O	X
P ₃	Moist N ₂	X	O
P ₄	Moist O ₂	O	O

* RH ≠ 0으로 간주한다.

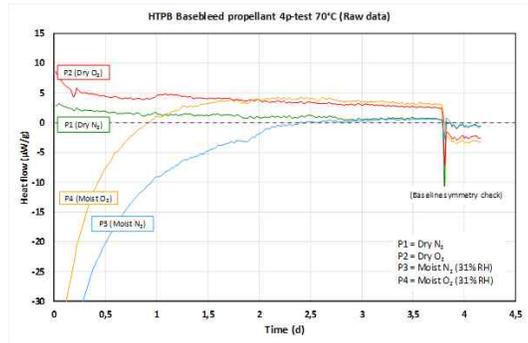


Fig. 2 HFC로 얻은 BBU 추진제의 열 흐름 곡선(서로 다른 조합 N₂, O₂, dry 그리고 수분(31%RH, 70°C)]

시험은 대기 조건에 노출을 허용할 만큼 크기의 표면적을 갖는 약 2mm 크기의 추진제 시료로 수행하였다. 이때 습도는 HFC 앰플(ampoule)에 MgCl₂ 포화 용액이 담긴 미세 습도 조절 장치로 31%를 유지하였다. 시료 P₃와 P₄ 모두는 수분과의 상호 작용으로 인한 흡열 반응으로 급격한 감소로 시작한다. 건조(P₂)와 흡습(P₃) 조건에서 산소의 존재로 인해 발생한 과잉 열은 시료에서의 지속적인 산화 반응(노화)을 나타낸다.

Fig. 2와 같이 얻은 HFC 측정 결과를 산화에 의한 노화 반응(건조, 습기), 가수 분해 반응에 의한 노화 반응, 자체 노화 반응으로 구분하여 도시하면 Fig. 3과 같은 결과를 얻을 수 있다.

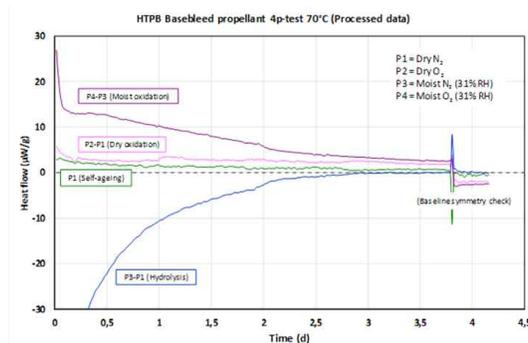


Fig. 3. 1차 HFC 데이터를 가공하여 얻은 산화, 가수 분해 및 자체 노화 반응 곡선

Fig. 3의 결과로부터, 자체 노화(post curing) 반응 P₁은 초기 3일 내에 거의 0까지 감소하는

아주 적은 열 흐름값($\mu\text{W/g}$)을 나타낸다. P_3 - P_4 와 P_1 - P_2 곡선을 비교하면, 산화 반응이 초기에는 습기 환경에 의해 촉진되는 것으로 나타나지만, 마지막에는 건조 환경에서 동일 수준에 도달하게 된다. 이러한 불일치 현상이 왜 발생하는지 명확한 메커니즘을 자세히 알 수 없지만, 한 가지 가능성은 HTPB 추진제 내부의 습기 이동이 산소 분자의 유동성과 폴리머 사슬 반응 영역에서 산소의 접근성에 영향을 줄 수 있다는 것이다. 단기간의 실험으로 명확한 결론을 내릴 수는 없지만, 장기간의 산화 안정성으로 간주하여 유도할 수 있다(현재의 시험 조건은 상온 온도에서 3년을 가정한 조건이며, 이때 활성화 에너지는 100 kJ/mol 이다). 더구나 측정의 말기에서 0이 아니며, 상대적으로 안정된 열 흐름 수준은 산화 반응을 모사한 3년을 지나서도 잘 지속된다는 것을 예측하게 한다.

P_3 - P_1 의 ‘가수 분해’ 곡선의 해석은 간단한 일이 아니다. 지수 곡선에 근접하는 곡선에서의 기준선(-80 mW/g 에서 시작)과 그것이 실제로는 짧은 시간(3일) 내에 0 mW/g 에 도달한다는 사실은 화학적 노화 반응이라기보다는 전형적인 수분 평형 프로세스를 나타내는 것이다. 더구나 흡열 반응의 수분 평형 프로세스는 실제적으로 항상 수분 탈습과 일치한다. 즉 사전에 건조한 HTPB는 주위에서 습기를 흡수하게 되는데, 그것은 HFC 측정에서는 발열 반응 곡선으로 나타난다. 한편 일정한 상대 습도 유지를 위해 내부에 설치한 미세 습도 조절 장치에서 동시에 수분이 증발되면(흡열 반응) 이것은 흡습에 의한 발열을 무시할 만큼 충분할 수 있고, 마침내 HFC에 의한 측정 결과는 서로 상쇄되어 “안보임” 상태로 나타날 수 있다.

일반적으로 에너지 물질에서의 자체 노화 반응과 산화 반응은 HFC로 측정할 수 있는 충분한 발열 반응이며, 최종적으로는 대기 온도에 근접한다. 다른 한편으로 HTPB 추진제 같은 고분자 물질(폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리에스터 등)의 노화 과정에 포함되는 가수 분해 반응은

보통 아주 미약한 발열이거나 때때로 흡열 반응이다. 이것은 유사한 형태의 화학적 결합 형성과 깨짐 사이의 균형 때문이다. 따라서 이런 문제를 해결하기 위해서는 별도로 치밀하게 설계된 시험 방법과 특수한 측정 도구가 필요하다.

6. 결론

이상에서 살펴본 바와 같이 HTPB 추진제는 혼합 단계에서부터 HTPB의 가교 결합에 의한 경화 반응이 진행됨과 동시에 주위 환경의 산소 농도와 상대 습도에 의해서도 노화 반응이 복합적으로 일어난다.

따라서 이들 노화 반응이 추진제의 수명에 어떤 영향을 미치는지를 정확히 알기 위해서는 각각의 화학 반응을 별도로 분리해서 평가해야 한다. 즉 자체 노화 반응(post curing), 산화 반응 그리고 가수 분해 반응이 대표적인데, 이들 반응을 정밀하게 계측하기 위해서는 HFC 분석 장비는 필수적이다.

이를 바탕으로 주어진 환경(온도, 습도, 산소)에서 시간 경과에 따른 노화 특성과 특정 시점에서의 기계적 물성 및 기능(성능) 평가를 통해 신뢰도 높은 잔존 수명을 예측할 수 있다.

참고 문헌

1. Cerri, Manfred A. Bohn, Klaus Menke and Luciano Galfetti, “Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations”, Central European Journal of Energetic Materials, 2009, 6(2), 149-165.
2. L.G Svenson, “Theory & Evaluation Course of HFC”, Sooa M-1, 2017.
3. L.G Svenson, “General HFC Method for Propellant Surveillance Testing”, Exova Inc. 2002.