

# PMD용 화약 BKNO<sub>3</sub> 제조 및 특성분석

심정섭<sup>†\*</sup> · 김상백<sup>\*</sup> · 안길환<sup>\*</sup> · 김준형<sup>\*\*</sup> · 류병태<sup>\*\*</sup>

## The Characteristics Analysis and Manufacture of Explosive BKNO<sub>3</sub> on PMD

Jungseob Shim<sup>†\*</sup> · Sangbaek Kim<sup>\*</sup> · Gillhwan Ahn<sup>\*</sup> · Junhyung Kim<sup>\*\*</sup> · Byungtae Ryu<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Energetic Materials & Pyrotechnics, Hanwha Corporation R&D Center, Korea*

<sup>\*\*</sup>*Agency for Defense Development, Korea*

<sup>†</sup>*Corresponding author. E-mail: sjs4149@hanwha.com*

### ABSTRACT

This research investigates the manufacturing process and characteristics analysis of BKNO<sub>3</sub> (Boron Potassium Nitrate) as pyrotechnic are commonly found in the aerospace, defense, and automotive industries. A solid pyrotechnic mixture is composed of an oxidizing agent, fuel, and binder. Precipitation process was used to uniformly mix the raw material. Through the analysis of the material characteristics and thermal response is designed optimum ratio by NASA CEA program. It was compared by performing the evaluation of these size/shape/sensitivity/calorimetry characteristics.

### 초 록

고체 점화제 BKNO<sub>3</sub>는 항공우주 및 유도탄, 자동차 산업 등에 점화제로 널리 적용되는데 본 연구에서는 BKNO<sub>3</sub>의 제조공정 과 특성평가를 수행하여 정리하였다. PMD에 사용되는 고체 점화제는 보통 금속분말과 산화제 그리고 유기 고분자물질(결합제)로 구성되며, 이들 원료들을 균질하게 혼합하기 위하여 본 연구에서는 증발법(evaporation process)를 사용하여 원료를 제조하였다. 원료 물질의 특성 및 열적 반응 해석(CEA Program)을 통한 최적 조성비를 설계하였으며, 이들의 입도/형상/감도/열량 분석 등의 특성 평가를 수행하여 결과를 비교 분석하였다.

Key Words: BKNO<sub>3</sub>(Boron Potassium Nitrate), CEA(화학평형분석), Solid Propellant(고체 추진제), Igniter(점화제)

### Nomenclature

*PMD* : Pyrotechnic Mechanical Device

*BKNO<sub>3</sub>* : Boron Potassium Nitrate

*CEA* : Chemical Equilibrium Applications

\* (주)한화 종합연구소 화력탄약연구센터

\*\* 국방과학연구소

† 교신저자, E-mail: sjs4149@hanwha.com

## 1. 서 론

각종 유도탄 및 미사일의 점화제로 사용되는 BKNO<sub>3</sub>는 추진기관에 중요한 동력을 전달하는 물질이며 주로 금속분말과 산화제 및 결합제로 이루어져 있다. 이러한 점화제의 중요한 특성은 우선 점화가 빠르게 일어나고 외부의 산화제 없이 자발적인 반응이 일어난다.

BKNO<sub>3</sub>는 ZPP, THPP 와 같이 가장 많이 사용하는 에너지 방출 원료이다. 특히 BKNO<sub>3</sub>의 경우 점화 반응의 압력 의존성이 적어 높은 고도에서 점화성이 우수하고 내탄도 성능이 타 점화제에 비교하여 상당히 우수하여 추진기관의 점화제로 널리 사용되고 있다[1].

PMD (Pyrotechnic Mechanical Device)의 에너지원으로써 사용되는 BKNO<sub>3</sub>는 PMD의 내부에서 작동요구 압력을 형성시켜주는 역할을 수행한다[2]. 이때 PMD의 균일한 성능을 내기 위해서는 조성에 사용하는 원료 입자들의 크기 및 형상 조절기술 그리고 최적 혼화방법을 적용한 조성 최적화 공정개발이 우선시되어야 한다.

BKNO<sub>3</sub>의 구성 반응식은 Eq. 1 로 표현된다.



본 연구에서는 금속원료, 산화제, 유기 고분자물질(결합제)를 증발법(evaporation process)을 사용하여 제조하였다. 원료 물질의 특성 및 열적 반응 해석을 통한 최적 조성비를 설계하였으며, 이들의 입도, 형상, 열량 분석 등의 특성 평가를 수행하여 결과를 비교하였다.

## 2. 원료 특성

BKNO<sub>3</sub>는 Boron, Potassium nitrate, Laminac 및 Lupersol의 4가지 성분으로 이루어져 있으며,

각각의 성분은 표 1에서 보듯이 20~25 wt%, 68~72 wt%, 5~6 wt%, 0.1~0.2 wt% 이다.

### 2.1 Boron

Boron은 BKNO<sub>3</sub>에서 매우 중요한 연료성분으로서 25% 내외의 비중을 차지하고 있으며, 산화제인 Potassium nitrate(KNO<sub>3</sub>)와 산화 반응하여 Potassium metaborate(KBO<sub>2</sub>)를 생성하게 된다.

Table 1. BKNO<sub>3</sub> Composition.

원료	조성 (wt.%)	입도 ( $\mu m$ )	규격
Boron	20~25	1	MIL-B-51092
Potassium Nitride	68~72	20	MIL-P-156A
Laminac (4116)	5~6		MIL-R-7575
Lupersol	0.1~0.2		MIL-P-81351

이 과정에서 발생하는 열이 연쇄적으로 작용하면서 폭발 현상이 일어나게 된다. 이처럼 BKNO<sub>3</sub> 화약에서 중요한 역할을 하는 boron의 화학적 성질은 공기 중 상온에서는 안정하지만 300℃ 이상에서는 공기 중 산소와 반응하여 산화하게 된다. 그리고 상온에서는 비교적 물에 대해 안정하지만, 용융 온도가 비교적 높아 알루미늄 또는 마그네슘 등의 다른 금속입자에 비해 산화반응이 잘 일어나지 않는 물질이다[3].

### 2.2 Potassium nitrate

Potassium nitrate(KNO<sub>3</sub>)는 산화제로 금속원료인 Boron에 산소를 공급하는 역할을 수행하여 로켓추진제 등에 널리 사용되는 물질이다.

본 실험에서는 90  $\mu m$ 급의 KNO<sub>3</sub> 입자를 J-O-Mizer 분쇄기를 통해 20  $\mu m$  수준으로 분쇄된 입자를 적용하였으며, Potassium nitrate의 입자가 작을수록 Boron과의 계면결합력 향상으로 결합력이 증가된다.

Potassium nitrate의 녹는점은 334℃, 끓는점은

400°C이며, 550°C에서 790°C 사이에서 온도 상승에 따라 KNO<sub>3</sub> 와 O<sub>2</sub> 로 분해된다[4]. 상온에서는 orthorhombic 결정구조이나 129°C를 기점으로 trigonal 구조로 변하며 물에 잘 용해하는 특성을 보인다. Potassium nitrate는 다른 산화제에 비해 감도가 비교적 낮고, 충격 등의 외부 요인에 안정한 물질로 알려져 있다.

### 2.3 Laminac

B 과 KNO<sub>3</sub>의 바인더 역할을 하는 고분자 Laminac은 일반적으로 파이로 작동기구 분야에서 널리 사용되고 있는 물질로서 42%의 고분자 수지, 30%의 폴리에스터, 28%의 폴리스타이렌으로 구성되어 있다[5]. 화학 구조가 비교적 안정하여 취성이 약해 금속원료의 결합제로 적합하다. BKNO<sub>3</sub>의 경우 고분자 함량이 5~6 %로 다른 원료물질인 ZPP 와 THPP 와 비교하여 많은 양을 사용하고 있다. Laminac 의 분해 온도는 질소 분위기 하에서 350~400°C 부근으로 알려져 있다[6].

Table 2. Characteristics Properties of BKNO<sub>3</sub>[7]

Properties	Value
Autoignition Temp.(°C)	408*
Heat of Explosion(cal/g)	1550
Ignitability(cal/cm <sup>2</sup> )	3.75**
Gas/Solid Ratio	19.3/80.7

\* 10°C/min, \*\* 15 psi, 100 cal/cm<sup>2</sup>·sec

## 3. 혼화 공정 및 특성분석

### 3.1 실험방법

BKNO<sub>3</sub> 제조를 위해서 증발법(Evaporation process) 및 침전법(Precipitation process)을 모두 적용하였는데 반응매(Hexane)를 사용하는 침전법으로는 BKNO<sub>3</sub> 입자를 제조할 수 없었으며, 증발법을 사용하여 원하는 입자를 제조할 수 있

었다. 증발법은 혼화과정에서 solvent가 증발하면서 입자들 고분자 결합제가 코팅되어 입자들 형성하는 방법이다.

증발법을 사용한 본 제조공정은 먼저 Lupersol이 포함되어 있는 Laminac 결합제를 아세톤을 사용하여 용매를 제조한 후 KNO<sub>3</sub> 와 B를 차례로 투입 교반시키면서 BKNO<sub>3</sub> paste를 제조한다. 묽은 Paste에서 아세톤이 적당량 휘발되도록 건조한 후 조립기를 사용하여 원하는 크기의 입도를 갖는 BKNO<sub>3</sub>를 조립한다.

원료인 Boron(SB Boron Corporation), KNO<sub>3</sub> (Hummel Croton), Laminac(Ashland)를 준비하고, 용매는 acetone을 사용하였다. 사용전에 원료들을 충분히 건조시켜 수분을 제거한 뒤, acetone에 Laminac을 녹인 용액과 혼화한다. 혼화가 끝난 시료들은 조립기내 조립망을 통과시켜 원하는 크기의 입자를 조립한 다음, 풍건과 건조를 통해 최종 제품을 확보하였다.

Fig. 1에 Evaporation process의 모식도를 나타내었다.

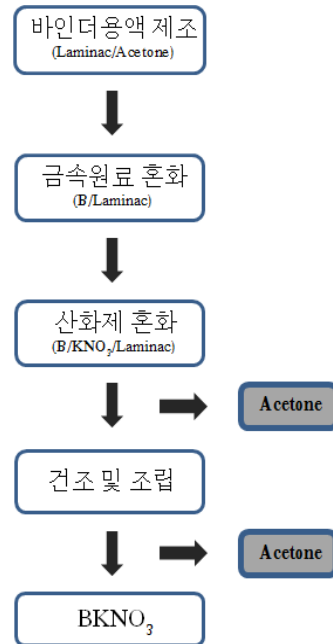


Fig. 1. Evaporation Process

### 3.2 특성분석

본 연구에서 얻어진 BKNO<sub>3</sub> 입자는 SEM 분석을 통해 제조된 입자의 형상을 관찰하였으며, Lazer particle analyzer를 이용하여 입자크기 분포를 확인하였다. MIL-STD-1751A에 준하는 충격감도/마찰감도/정전기감도를 측정하여 이들의 감도를 비교하였다. 또한 열량분석 및 수분함량 분석은 MIL-STD-286C에 의거하여 각 1g씩 3회 수행하였으며, 10cc 압력 Chamber 내에서 제조된 BKNO<sub>3</sub>의 압력값을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 BKNO<sub>3</sub>의 이론적 특성 해석

BKNO<sub>3</sub>는 원료 성분으로 Boron, KNO<sub>3</sub> 이외에 금속입자의 과립화(granulation) 형성 및 압축충전시 금속입자의 안정성 향상을 위해 Lupersol이 포함된 고분자 결합제인 Laminac을 5~6% 정도 사용하여 공정을 개발하였다.

카트리지내 화약특성은 기폭제로 사용되는 ZPP와 격리막인 Boron nitride(BN) 그리고 THPP 또는 BKNO<sub>3</sub>로 연결된 explosive train 형태로 구성되어 있다. 착화기내 화약들의 연소시에 갖는 착화성능을 파악하기 위하여 이들 연속 화약들이 한번에 모두 연소한다는 가정하에, 10cc closed bomb에서의 압력 및 온도특성을 예측하기 위해 화학평형상태에서 계의 열역학적 특성값을 계산할 수 있는 NASA의 'Chemical Equilibrium with Applications(CEA)'[8] 프로그램을 사용하여 계산하였다.

Laminac 함량을 고정하고 Boron 과 KNO<sub>3</sub>의 상대 조성을 변화시키면서 이에 따른 압력과 온도 특성 변화를 CEA 코드를 사용하여 계산하였으며 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 연소로 인한 발생 압력과 온도의 변화특성은 거의 동일한 특성으로 변화하고 있으며, Boron의 함량이 약 20~22% 에서 압력과 온도가 최대값을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 즉 BKNO<sub>3</sub>는 Laminac을 5~6% 범위에서 사용하는 경우 Boron은 20~22%, KNO<sub>3</sub>는 68~70%, Laminac은 5~6%의 비율에서

최적화될 수 있음을 알 수 있었다.

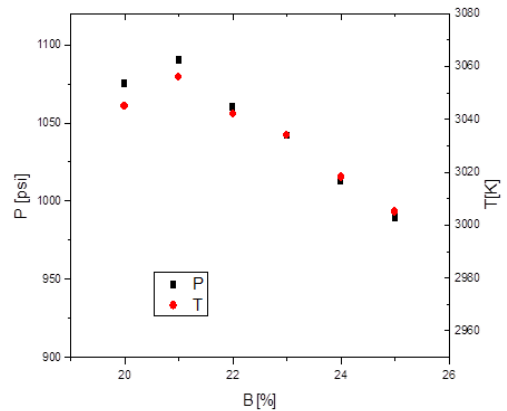
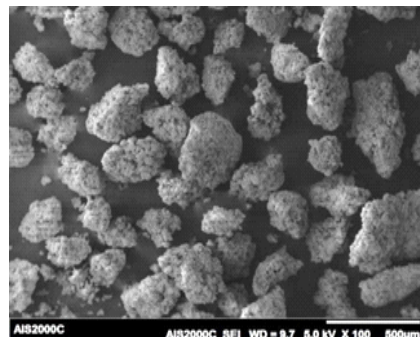


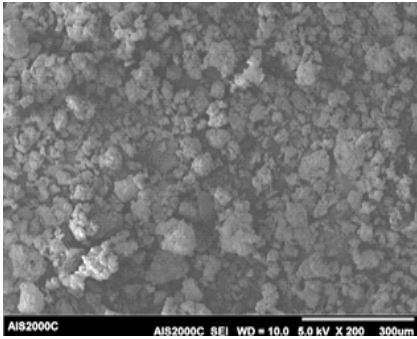
Fig. 2 Pressure(P) and temperature(T) of BKNO<sub>3</sub> compositions by NASA CEA program

### 4.2 BKNO<sub>3</sub> 입자형상

BKNO<sub>3</sub> 제조 후, SEM 사진 분석을 통해서 고분자 바인더와 금속 원료 및 산화제의 입자형성 여부 판단, 입자크기, 입자 형상을 확인할 수 있었다. Fig. 3에서 Evaporation 방법으로 제조된 BKNO<sub>3</sub>의 SEM 사진을 살펴보면 입자형태가 다각형의 형상을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, Boron 입자가 고르게 KNO<sub>3</sub> 입자 위에 코팅이 되어 BKNO<sub>3</sub> 화약이 Core-Shell 구조를 형성하고 있음을 알 수 있었다. Precipitation 방법으로 제조된 BKNO<sub>3</sub> 입자의 SEM 사진도 함께 나타내었으나 입자가 제대로 형성되지 못하였다.



(A) Evaporation method



(B) Precipitation method

Fig. 3 SEM images of BKNO<sub>3</sub> compositions

#### 4.3 입도분석 측정

제조된 BKNO<sub>3</sub> 입자의 입도 분석은 Malvern사의 Lazer Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 BKNO<sub>3</sub> 입자 크기는 평균값이 406 μm임을 알 수 있었다.

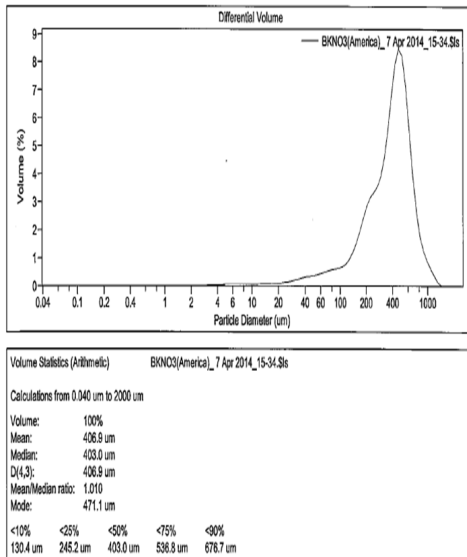


Fig. 4 Particle Size Analysis of BKNO<sub>3</sub> compositions

#### 4.4 감도 측정

본 실험에서 제조된 BKNO<sub>3</sub>의 충격감도(Impact

Sensitivity), 마찰감도(Friction Sensitivity), 정전기감도(Electrostatic Sensitivity)는 MIL-STD-1751A에 적합한 장비를 사용하여 측정하였으며 표 3에 측정값을 정리하였다. 표에서 보듯이 충격감도 및 마찰감도 측정값은 측정 장비에서 얻을 수 있는 최저 수준의 둔감특성을 확인 할 수 있었으며, 정전기감도 측정값은 3.01 J로 측정되었다.

Table 3. Sensitivity test results of BKNO<sub>3</sub>

시료	충격감도 (J)	마찰감도 (N)	정전기감도 (J)
BKNO <sub>3</sub>	>50	>360	3.01
B	>50	>360	0.275
KNO <sub>3</sub>	무반응	무반응	무반응

#### 4.5 열량 및 수분함량 측정

증발법으로 제조된 BKNO<sub>3</sub>의 기본적인 열량 성능을 확인하기 위하여 열용량 측정기(calorimeter)를 사용하여 열량을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 본 열량 측정에는 200~600 mesh 조립분을 사용하였으며, 열량은 3회 측정한 평균값이 1,633.0 Cal/g 수준임을 확인하였다.

Boron은 높은 부피가열(volumetric heating)값을 가지며 다른 금속 분말에 비해 산화반응이 잘 일어나지 않는 물질이다. 또한 boron은 마그네슘을 포함하고 있으며 수분과 반응하는 경우 산화물 또는 수화물 등이 생성되어 점화반응에 악 영향을 미치게 된다. Boron은 연속된 두 단계의 반응에 의해 연소된다. 첫단계 연소는 boron입자가 감싸고 있는 boron oxide의 연소이고 두 번째 연소반응은 bare boron 입자의 연소이다. 그렇기 때문에 boron oxide의 제거가 점화 및 연소특성을 결정짓는데 중요한 역할을 하며, boron oxide의 끓는점은 2316K 이기 때문에 보통 제거가 어렵다[9].

또한 BKNO<sub>3</sub>의 수분함량에 따라서 착화기 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, 낮은 수분함량을

유지하는 것이 중요하기 때문에 MIL-STD-286C 규격에 따라 수분함량을 측정하였으며, 결과는 0.04%로 0.75%이하의 수분함량 기준에 충족됨을 확인하였다.

Table 4. CALORIMETER test result

NO	시료 무게 (g)	초기 온도 (°C)	온도 상승 (°C)	Fuse 보정값 (Cal)	열량 (Cal/g)
1	0.82	22.04	0.54	17.5	1,577.1
2	0.81	22.58	0.56	18.4	1,631.3
3	0.82	22.34	0.59	19.5	1,690.7
평균					1,633.0

#### 4.5 BKNO<sub>3</sub> 착화시험

BKNO<sub>3</sub> 화약의 성능을 확인하기 위해 착화시험(CBT)을 진행하였다. 기폭약으로 ZPP를 사용하였고, 분리막은 BN, 그리고 주장약으로 BKNO<sub>3</sub>를 사용하여 저온(-40°C), 상온(20°C), 고온(60°C)에서 시험하였으며, 착화시간에 대한 시간-압력 측정 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 최대압력 평균이 1000 ± 100 psi 수준으로 안정적인 압력을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 결합도가 높은 균일한 형상과 입도를 가지는 BKNO<sub>3</sub>가 안정적인 에너지를 방출하는 것을 확인 할 수 있었다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 PMD용 화약으로 증발법(Evaporation method)을 사용하여 BKNO<sub>3</sub> powder를 제조하였으며, 원료 물질의 특성분석으로 입도 및 형상분석, 감도(충격/마찰/정전기) 분석, 열량 및 수분분석, 착화시험 등의 특성평가를 수행하였다.

CEA 프로그램 해석 및 실험실적 공정개발을 통해 최적 조성비(B/KNO<sub>3</sub>)를 선정하였으며, 증발법을 사용하여 균질하게 원료들을 혼합할 수

있는 공정을 개발하였고, 비교적 균일한 입자를 얻을 수 있었다.

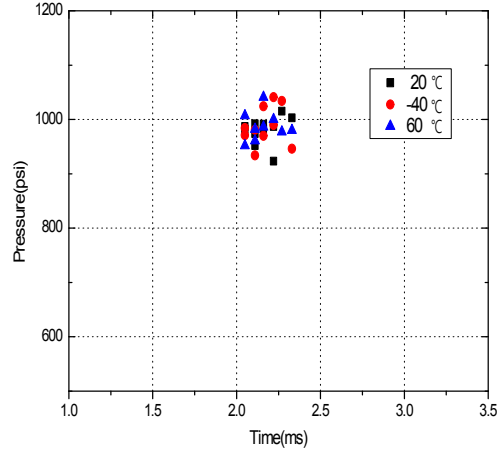


Fig. 5. The test result of combustion pressure for BKNO<sub>3</sub> composition

## 후 기

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

## References

1. W.E. Robertson, "Igniter material consideration and application" AIAA paper pp.72~1195, Nov. - Dec., 1972.
2. John A. Conkling, Chris Mocella, "Chemistry of Pyrotechnics-Basic Principles and Theory", 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press.
3. Jang, S.G., Kim, J.H., Ryu, B.T., Hwang, J.M., "Arrhenius Kinetic Constants Analysis of BKNO<sub>3</sub> under Accelerated Aging. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 4, pp. 34-39, 2016.

4. Freeman, E.S., "The Kinetics of the Thermal Decomposition of Potassium Nitrate and of the Reaction between Potassium Nitrite and Oxygen", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 79, No. 4, pp. 838-842, 1957.
5. Sbrocca, D. A., "Castable binder for cast plastic-bonded explosives", U.S., Patent No. 4115167A, 1978.
6. Anderson, D., Freeman, E. S., "The Kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester, laminac 4116", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 1, No. 2, pp. 192-199, 1959.
7. Ryu, B.T., Kim, J.H., "Cpmparison of the Main Charge Characteristics for Pressure Cartridge", *Proceeding of the 41th Korean Society of Propulsion Engineers Conference*, Gyeongju, Korea, pp. 440-443, Dec., 2013.
8. Gordon, S. and McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications", NASA Reference Publication 1311, October, 1994.
9. Varsha, B, and Haridwar, S., "Influence of Cellulosic Binders on Sensitivity and Combustion" *Defence Science Journal*, Vol. 56, pp. 345~351, 2006.