

## 니트라민계 고체추진제의 연소현상에 대한 연구

윤재건<sup>\*</sup> · Vigor Yang<sup>\*\*</sup>

### A Study on Combustion Modeling of Nitramine Solid-Propellant

Jae-Kun Yoon and Vigor Yang

#### ABSTRACT

This work describes a model development and numerical simulation of detailed combustion mechanisms of RDX/GAP/BTTN propellants. The analysis is based on the conservation equations of mass, energy, and species concentrations for both the condensed and gas phases, and takes into account finite-rate chemical kinetics and variable thermophysical properties. The model has been applied to study the combustion wave structures and burning characteristics of RDX/GAP/BTTN propellants over a broad range of pressures. Reasonably good agreement is achieved between the calculated and measured burning rate at atmospheric pressure. But the model calculation does not result in dark zone experimentally observed.

**Key Words :** RDX, GAP, BTTN, Combustion Modeling, Chemkin II

#### 1. 서 론

주로 군사용으로 세계 각국에서 널리 사용되고 있는 고체추진제는 우주개발을 위한 우주발사체로켓의 연료로 사용되면서 민수산업에서의 중요성이 새롭게 부각되는 추세에 있다. 또한 추진제의 일종인 자동차용 에어백 가스발생기를 비롯한 각종 민수용 추진제의 종류도 다양화되고 있고 사용도 확장되고 있다. 이와 같이 고체추진제가 특수장치들의 부품으로 사용될 수 있는 것은 고체추진제가 짧은 시간 내에 다양한 고온고압 가스를 발생시켜 큰 힘을 발휘할 수 있는 특이한 특성 때문이다.

니트라민계 화합물은 질소원자에 니트로기( $\text{NO}_2$ )가 결합된 물질이다. 학술적으로는 모든 니트라민 화합물들은  $\text{NH}_2\text{NO}_2$ 라는 무기물질인 니트라민의 유도체로서 분류된다. 니트라민 고체추진제는 주로 RDX(Research and Development

Explosives, 또는 Royal Daughters Explosives)와 HMX(High Melting Explosives)로 대표된다.

RDX는 헥소겐, T4, 시클로나이트로도 알려진 이 화합물의 화학명은 시클로로트리메틸렌트리니트라민, 1,3,5-트리니트로헥사히드로-湘西-트리아진으로서 매우 중요한 추진제 및 폭발물 원료이다. RDX는 제2차 세계대전 중 고성능의 폭발력을 필요로 하는 폭발물에 사용된 가장 중요한 원료였으며 특히 폭탄제나 착화제 또는 부스터에도 적용되었다. 또한 RDX는 TNT(Tri Nitro Toluene)와 혼합되어 헥소라이트, 준액체(Semi Liquid) 및 용융폭발물로서 광범위하게 사용되었다. HMX는 1960년대에 등장한 물질로서 RDX에 비해 각종 성능(내탄도적 성능, 폭발력)면에서 훨씬 우수하나 높은 가격으로 인하여 그 사용이 RDX에 비해 제한적이다. 고성능 유도무기의 경우 최근에는 HMX나 CL-20 같은 고에너지 물질들이 고체추진제로 적용되고 있다.[1]

본 논문에서는 주로 RDX가 주원료로 사용되는 니트라민계 혼합추진제에 대하여 연소반응 mechanism 모델과 상용소프트웨어인 Chemkin II (Premix)[2]를 이용하여 추진제의 화염구조를 수치적으로 해석하여 추진제의 가장 중요한 내탄

\* 한성대학교 기계시스템공학과

† 연락처자, E-mail : jkyoon@hansung.ac.kr

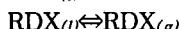
\*\* The Pennsylvania State University

도 특성치인 연소속도의 압력민감도, 온도민감도 등을 예측하였다.

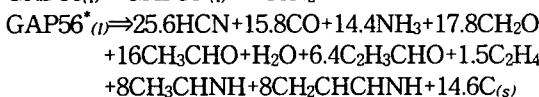
## 2. 연소모델링

### 2.1 RDX/GAP/BTTN 추진제

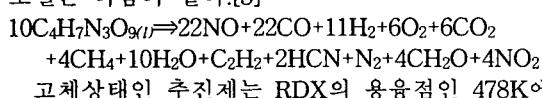
RDX는 높은 비추력을 내는 반면 연기, 독성, 부식성 등이 거의 없기 때문에 혼합형추진제의 산화제로서 널리 사용되고 있다. RDX의 분자구조는 Fig. 1에 있다. RDX는 상온에서 고체입자 상태의 물질이고 용융점은 478K이다. 따라서 연소될 때 표면에 액체상태의 얇은 층이 존재한다. 이 액체상태의 영역에서 RDX의 일부는 아래와 같이 분해되거나 기화한다. 기체상태의 bubble을 포함하고 있다하여 foam layer라고 칭하기도 한다.[3]



RDX는 고체입자상태이므로 추진제로 사용하기 위해서는 바인더(binder)가 필요하다. 고에너지바인더중의 하나인 GAP(glycidyl azide polymer)은 폴리머이기 때문에 얼마나 많은 분자가 모여 있느냐에 따라 특성이 달라지는데 본 연구에서는 56개의 monomer로 구성된 것을 상정하였다. 분자구조는 Fig. 2와 같다. GAP은 상온에서 액체이나 추진제로 사용하기 위해서는 약간의 경화제(curing agent)를 첨가하나 경화제는 미량이라 해석에서는 제외한다. GAP은 두 단계로 분해되는데 반응식은 다음과 같다.[4]

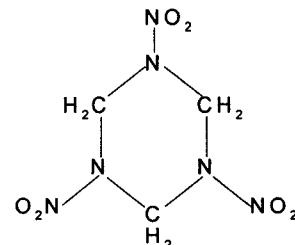


고체입자상태인 RDX와 고에너지바인더인 GAP을 혼합하여 추진제를 만들 경우, 20%이상의 GAP이 포함되는데, 이 추진제는 비추력은 높으나 연료성분과 산화제성분으로 볼 경우 연료와 임상태가 된다. 따라서 추진제 표면에 탄소결합물인 char가 생성된다. 이러한 연료과 임 고에너지 추진제를 양론비에 가깝게 만들기 위해서 고에너지 가소제(energetic plasticizer)인 BTTN (butane triol trinitrate)을 첨가한다. BTTN은 NG(nitroglycerin)와 유사한 특성을 갖는데 이는 BTTN과 NG 모두 nitrate ester이기 때문이다. NG와 마찬가지로 BTTN은 상온에서 액체이고 NG보다 비교적 덜 예민하다. BTTN의 분해반응모델은 다음과 같다.[5]



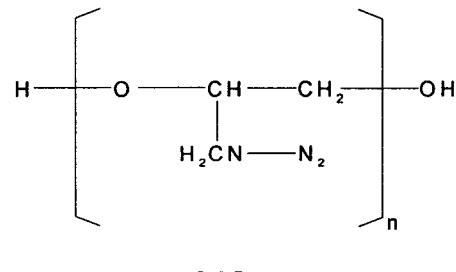
고체상태인 추진제는 RDX의 용융점인 478K에

서 녹기 시작하고 녹은 RDX는 표면에 아주 얇은 층을 이룬다. 이 층 내에서 RDX는 기화하여 기포를 형성하고, RDX, GAP과 BTTN은 열분해가 일어나기 시작한다. 액체상과 기포사이의 계면에서 RDX와 BTTN의 기화와 증축이 동시에 발생하여 평형을 이룬다. 따라서 주성분인 RDX의 증기압모델은 이 영역에서 매우 중요한 역할을 한다.



RDX

Fig. 1 Molecular Structure of RDX



GAP

Fig. 2 Molecular Structure of GAP

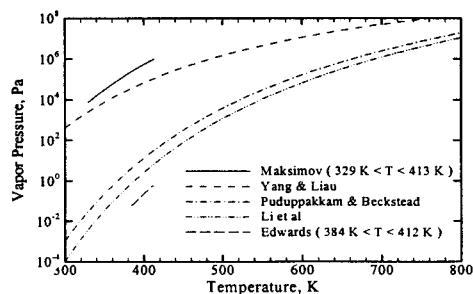


Fig. 3 Vapor pressure of pure RDX

Fig. 3은 순수한 RDX의 증기압을 보여준다. 실험에 의해 구할 수 있는 온도의 범위가 제한되므로 계산에서는 이 값을 외삽법에 의해서 확장한 식을 사용해야만 한다. 증기압에 의하여 크게 영향 받는 것은 추진제의 연소속도가 아니고 연소하고 있는 추진제의 표면온도이다.[6]

## 2.2 지배 방정식

고체상에서의 열전달은 오직 전도(conduction)에 의해서만 발생하며 혼합물의 특성치는 중량%에 의하여 평균한 값을 사용한다. 기상과 응상(condensed phase)이 공존하는 foam layer에서의 질량 보존식, 화학종 보존식, 에너지 보존식은 다음과 같다.[4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial[(1-\phi_f)\rho_c + \phi_f\rho_g]}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi_f)\rho_c u_c + \phi_f\rho_g u_g] &= 0, \\ \frac{\partial[(1-\phi_f)\rho_c Y_{c_i}]}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi_f)\rho_c u_c Y_{c_i}] &= \dot{w}_{c_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N_c), \\ \frac{\partial(\phi_f\rho_g Y_{g_i})}{\partial x} + \frac{\partial(\phi_f\rho_g u_g Y_{g_i})}{\partial x} &= \dot{w}_{g_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N_g), \\ \rho_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial x} + \rho_f u_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) - \sum_{j=1}^{N_g} \dot{w}_{g_j} h_{g_j} - \sum_{j=1}^{N_c} \dot{w}_{c_j} h_{c_j} \\ &\quad + \sum_{j=1}^{N_g} h_{g_j} Y_{g_j} \dot{w}_{c-g} - \sum_{j=1}^{N_c} h_{c_j} Y_{c-g} \dot{w}_{g-c} \end{aligned}$$

여기서 혼합물의 특성치는 중량%에 의하여 평균한 값을 사용한다. foam layer 위에서는 기화된 RDX와 BTTN이 열에 의하여 바로 분해가 시작되나 GAP은 열분해 온도가 높아 1000K에 도달할 때까지는 에어로졸의 형태를 유지한다. 기상에서의 반응은 CHEMKIN II(PREMIX)를 에어로졸을 고려하도록 수정하여 사용한다. 기상에서의 반응은 Yetter et al[7]의 RDX연소모델과 메탄 등의 탄화수소의 연소반응모델인 Gri-Mech [8]과 BTTN의 분해반응식을 사용하였다. 총 49종의 화학종을 고려하였고, 279개의 단위반응식을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Parr et al[8]의 실험결과와 비교하기 위하여 추진제의 조성은 RDX/GAP/BTTN이 중량%로 71:9:20을 주성분으로 하여 계산하였다. 추진제의 연소속도식은 다음과 같다.

$$r_b = ap^n, \quad (1)$$

여기서  $r_b$ 는 추진 표면의 강하율(regression rate) 또는 연소속도이고,  $a$ 는 연소속도상수,  $n$ 은 압력지수이다.

Fig. 4는 순수한 RDX의 압력에 따른 연소속도의 변화를 보여주고 있다. 실험적으로는 RDX 입자의 크기가 크면 일반적으로 연소속도가 느려진다. 본 모델에서는 RDX의 입자의 크기를 고려할 수 없는 1차원모델이기 때문에 가능한 작은 입자를 사용한 결과와 비교할 경우 비교적 잘 일치한다. 본 모델에서 구한 압력지수  $n$ 은 0.862이고, 연소속도상수  $a$ 는 0.038이다.

Fig. 5는 RDX/GAP/BTTN추진제(mass ratio

71:9:20)의 연소속도의 압력에 의한 영향을 보여준다. 낮은 압력에서는 잘 일치하나 높은 압력에서는 실험치 보다 높게 나타난다. 본 모델에 의한 압력지수  $n$ 은 0.8134이고, 실험치로 부터 구한  $n$ 은 0.7875이다.

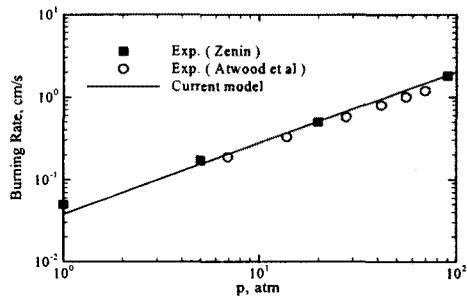


Fig. 4 Pressure dependence of burning rate of RDX monopropellant; self-sustained combustion

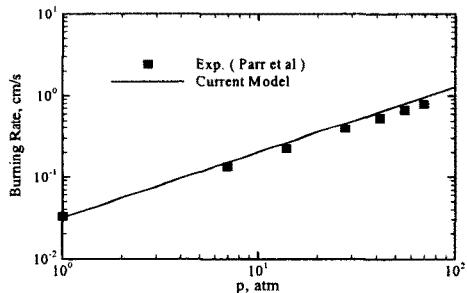


Fig. 5 Pressure dependence of burning rate of RDX/GAP/BTTN propellant; self-sustained combustion

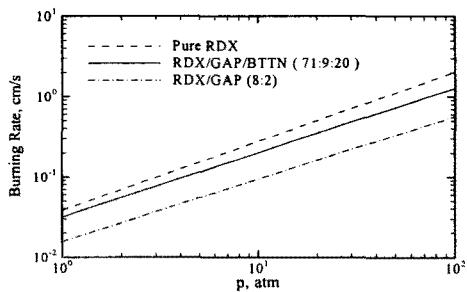


Fig. 6 Burning rate of RDX/GAP/BTTN propellant in comparison with pure RDX and RDX/GAP

Fig. 6은 순수한 RDX와 RDX/GAP(mass ratio 8:2)과 RDX/GAP/BTTN(mass ratio 71:9:20)의 압력에 대한 연소속도를 보이고 있다. 순수한 RDX의 연소속도가 제일 크고 20%의 GAP이 혼합될 경우 낮은 연소속도를 갖는다. 이는 GAP이 초기 분해되면서 발생한 다량의 질소에 의해 추진제 표면의 활성종들의 농도가 회복되고 화염면

을 표면으로부터 밀어 옮겨 화염면이 표면으로부터 높게 형성되기 때문에 알려져 있다.[4]

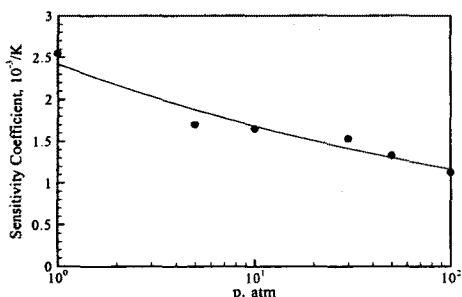


Fig. 7 Temperature sensitivity of burning rate of RDX/GAP/BTTN propellant; self-sustained combustion

연소속도의 온도민감도는 식(2)에 의해서 정의된다.

$$\sigma_p = \left. \frac{\partial(\ln r_b)}{\partial T_i} \right|_p \quad (2)$$

RDX/GAP/BTTN(mass ratio 71:9:20)의 온도민감도를 Fig. 7에 보였다. 초기온도가 293±50K에 대하여 계산한 결과이고 Fig.의 선은 계산결과를 fitting한 것이다. 압력이 증가함에 따라 연소속도의 온도민감도는 0.0025에서 0.0011로 감소한다. 이는 압력이 높아지면 화염대로 부터 추진체 표면으로의 열전달이 초기온도에 의한 영향보다 커지기 때문으로 사료된다.

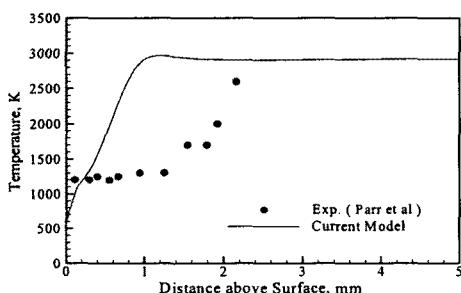
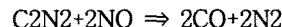
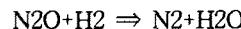
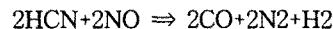


Fig. 8 Calculated temperature profile and experimental data at 1atm; self-sustained combustion

Fig. 8은 추진체 표면 위의 화염에서의 온도분포를 보여주고 있다. 본 모델의 결과는 추진체 표면 위 1mm이내에서 연소반응이 종결되어 최고온도에 도달하나 실제 실험결과에서는 2.2mm 부근에서 종료되며 그 사이에는 1200~1500 K의 온도가 낮은 dark zone이 존재한다. 이 dark zone에서의 반응은 다음과 같다고 알려져 있다.[3]



이러한 반응들은 큰 발열반응이고, 큰 활성화에너지 때문에 비교적 높은 온도범위에서 이루어진다.

#### 4. 결 론

니트라민계 추진체인 RDX/GAP/BTTN추진체의 연소현상을 모델링하여 넓은 압력범위에서 계산한 결과를 실험치와 비교하여 보았다. 추진체의 대표적 내탄도 특성치인 연소속도는 비교적 잘 일치하였다. 이는 추진체 표면의 연소반응에 의한 표면의 온도 구배가 실제 현상을 잘 반영하고 있기 때문으로 사료된다. 그러나 화염내의 온도분포는 큰 차이를 보이고 있다. 특히 실험적으로 관찰된 니트라민계 추진체의 특징적인 현상인 dark zone이 본 모델의 결과에서는 발견할 수 없었다. 이는 20%나 포함된 BTTN의 연소모델의 수정이 필요하다고 판단된다.

#### 참고문헌

- [1] 노만균, 고체추진체, 대우학술총서 자연과학 Vol. 119, 민음사 (1998).
- [2] Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D., & Miller, J. A., Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240, 1985.
- [3] Liau, Y.-C., The Pennsylvania State University, Dept. of Mech. Eng., Ph.D. Thesis, (1997).
- [4] Liau, Y.-C., and Yang, V., *J. Prop. Power*, 11:727-739 (1995).
- [5] Puduppakkam, K. V., Brigham Young University, Dept. of Chem. Eng., Ph.D. Thesis, (2003).
- [6] Liau, Y. -C., Kim, E. S., and Yang, V., *Combust. Flames*, 126:1680-1698 (2001).
- [7] Yetter, R. A., Dryer, F. L., Allen, M. T., and Gatto, J. L., *J. Prop. Power*, 11: 683-697 (1995).
- [8] Frenklach, M., Bowman, T., Smith, G., and Gardiner, B., Gri-Mech 3.0, Downloaded from [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [9] Parr, T., and Hanson-Parr, D., *Combust. Flame*, 127:1895-1905 (2001).