기체발생기용 질산암모늄 산화제 기반 복합고체추진제의 조성 및 기계적 물성

박 정* · 김정수**

A Study on the Formulation and Mechanical Properties of AN-based Composite Solid Propellant for an Application to Gas Generators

Jeong Park* · Jeong Soo Kim**

ABSTRACT

A development of a composite solid propellant is carried out for an application to gas generators as an energy source of rocket system. With HTPB as a propellant binder which has 80% of particle loading ratio, a favorable rheology, and moderate curing properties at the range of -50°C ~ 70°C, AN is selected as the first kind of oxidizer having the characteristics of a low flame temperature, minimal particle residual as well as nontoxic products. AP is the second oxidant for ballistic property control. A series of experiments for the improvement of physical properties were conducted and resulted in the propellant formulation having 30% of strain rate at 8 bar of max. stress.

초 록

로켓시스템의 에너지원으로 적용할 수 있는 기체발생기용 복합 고체추진제의 개발과정을 기술한다. 80%의 고체입자 부하율과 양호한 유동성, 그리고 -50°C ~ 70°C에서 경화에 적절한 추진제 물성을 갖는 HTPB를 바인더로 하여, 낮은 화염온도, 적은 고체입자 잔사, 무독성 생성물의 추진제 제조가 가능한 AN을 제1종 산화제로, 탄도특성 제어에 필요한 AP를 제2종 산화제로 추진제 주요 조성이 구성된다. 기본조성을 근거로 하여 일련의 물성개선 시험이 수행되었으며 최대응력 8 bar 및 최대응력점 변형율 30%, 그리고 탄성계수 1000 psi 수준의 물성을 갖는 추진제 조성을 얻을 수 있었다.

Key Words: Gas Generator(기체발생기), HTPB Binder(HTPB 바인더), AN(질산암모늄), Composite Solid Propellant(복합 고체추진제), Propellant Formulation(추진제 조성)

† 2009년 8월 21일 접수 ~ 2009년 10월 1일 심사완료
* 정회원, 부경대학교 기계공학부
** 종신회원, 부경대학교 기계공학부
연락저자, E-mail: jeongkim@pknu.ac.kr

1. 서 론

기체에너지원(gas energy source)은 로켓, 혹은 비행무기체계의 유도와 관련된 여러 종류의 비행조정장치 작동에 있어 필연적으로 요구된다. 이 때, 기체발생기(gas generator)는 고온에 견딜 수 없는 재료로 이루어진 제어밸브나 가동부의 전기, 혹은 유압시스템과 접속하기 마련이므로 발생기에서 배출되는 구동용 기체는 화염온도가 낮고 고체입자 잔사가 적어야할 뿐만 아니라 친환경적 운용 측면에서 독성 또한 적은 것이 바람직할 것이다[1]. 본 연구는 이상과 같은 요구조건 외에 기체발생기의 작동성능에 직접 관계하는 추진제의 물성 및 연소속도 등에 관한 한도를 규정하면서 주조형(castable) 제조방식의 HTPB/AN(Hydroxy-terminated polybutadiene/ Ammonium nitrate) 추진제를 테일러링(tailoring)하는 과정에 주목하기로 한다.

추진제 조성에서 80%의 고체입자 부하율을 허용하고, 주조공정 중의 유동성이 양호하며 -50°C ~ 70°C에서 경화에 적절한 추진제 물성을 갖는 Hydroxy-terminated Polybutadiene(HTPB)을 바인더로 선정한다. 또, 1200°C 내외의 낮은 화염온도와 함께 본질적으로 고체입자 잔사가 적고 이론적으로 무독성 연소생성물을 낳는 추진제 제조가 가능한 질산암모늄(Ammonium Nitrate)을 제1종 산화제로, 그리고 탄도특성 제어를 고려하여 암모늄과염소산(Ammponium Perchlorate)을 제 2종 산화제로 선택함으로써 추진제 주성분이 구성된다. 기본조성을 근거로 하여 일련의 물성개선 시험이 수행되었으며 기체발생기 적용에 타당성을 갖는 수준의 최대응력과 최대응력점 변형율등의 기계적 물성을 갖는 추진제 조성을 얻을 수 있었다. 설계된 조성으로 주조된 추진제 그레인을 시험용 모터케이스에 장착하여 얻은 성능시험 결과도 부가적으로 제시된다.

2. 추진제 조성

2.1 바인더 및 산화제

바인더는 연료로서의 역할뿐만 아니라 추진제 제조의 공정성(processibility)과 탄도성능 등에 영향을 미친다는 점에 있어서 추진제 조성의 중요한 부분을 차지한다. 바인더의 유동특성은, 최종적인 추진제 리올로지(rheology)에서 조성에 함유될 수 있는 고체입자의 총량에 영향을 주고, 경화 후 구조적 물성을 결정한다. 또, 연소기체 중의 고체 잔사 함량 및 화염온도 등은 바인더 조성의 영향을 받는다. 기체발생기용 추진제 조성에 사용할 수 있는 바인더로는 HTPB, CTPB (Carboxy-terminated polybutadiene), CTPA(Carboxy-terminated polyester of adipic acid and diethylene glycol), 그리고 CTNGA(Carboxy-terminated polyneopentyl glycol azelate) 등을 들 수 있는데, 산소함량(oxygen content)이 큰 AN 계열의 산화제를 선택할 경우, 광범위한 온도구간에서 점도가 상대적으로 낮고 고체입자 함유율(solid loading ratio)이 크며 기계적 물성이 탁월한 추진제를 제조할 수 있는 HTPB 폴리머가 유용하다. 또한 HTPB 프리폴리머의 경화에는 이소시안산염을 사용할 수 있으므로, 상대적으로 긴 유효 공정시간(pot-life)을 갖는 IPDI(Isophorone diisocyanate) 경화제가 사용된다[2]. 바인더시스템의 나머지 부분은 산화방지제, 가소제 등으로 구성된다.

산화제는 낮은 화염온도 및 저연소율을 고려하여 질산암모늄(AN)을 사용한다. AN은 가격이 저렴하고 취급이 용이하며 추진제 제조에서 주조형 공정을 택할 수 있다. 또 +20%의 oxygen balance를 가지므로 산소함량이 적은 바인더와 공용할 수 있다. 그러나 AN을 함유한 추진제 그레인은 온도사이클링에 노출되었을 때 AN 결정의 상변화에서 유발되는 밀도감소 및 체적증가 현상 등 (dimensional instability)이 흡습성과 함께 오랜 동안 단점으로 알려져 왔다. 상온에서의 AN의 상변화는 순도 및 습기함량에 따라 32 ~ 55°C 구간에서 일어나는데[3] 추진제의 체적 변화를 방지하기 위하여 흡습성이 작고 상변화에 보다 안정화된 상용으로 제조된 AN (PSAN:

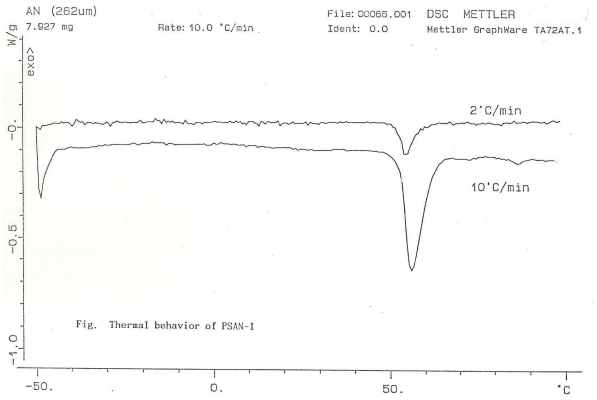

Fig. 1 DSC Thermograms of PSAN (AN-ZnO, 262 μ)

Phase-stabilized Ammonium Nitrate)을 사용할 수 있다.

Figure 1은 3%의 산화아연(ZnO)으로 상안정화가 이루어진 PSAN의 DSC(differential scanning calorimetry) 열용량 선도로서 55°C를 전후해서 발생하는 하나의 상변화가 관찰된다. 또한, 산화니켈에 의한 상안정화도 가능한데, 이 경우에 상변화점은 65°C로 상승하지만 연소기체에 발암물질 등의 유독물이 생성되는 것으로 알려져 있다. AN은 상안정화 과정에서 부정형 입자로부터 구형입자로 변하게 되어 고체입자 부하율이 증가하고 공정성도 개선된다. Fig. 2는 그와 같은 PSAN의 SEM(scanning electron microscope, 전자현미경) 사진이다. AN의 또 하나의 단점인 상대습도 50%이상(25°C 온도기준)에서 시작되는 강한 흡습성은 추진제 공정환경 제어에 주의를 필요로 하는데, 흡습한 추진제는 점화성능이 급격히 떨어지므로 그 밀봉보관이 매우 중요하다. AN 이외에 연소특성의 조정을 위하여 AP(Ammonium perchlorate)가 제 2종 산화제로 사용된다.

2.2 조성 설계 및 물성

추진제 조성은 바인더와 산화제 이외에 가소제, 결합제, 연소촉매, 산화방지제 등, 추진제의 탄도측성, 공정성, 그리고 기계적 물성 등에 영향을 주는 여러 종류의 첨가제를 포함한다. 산화방지제는 추진제의 저장연한 및 노화에 대한 안

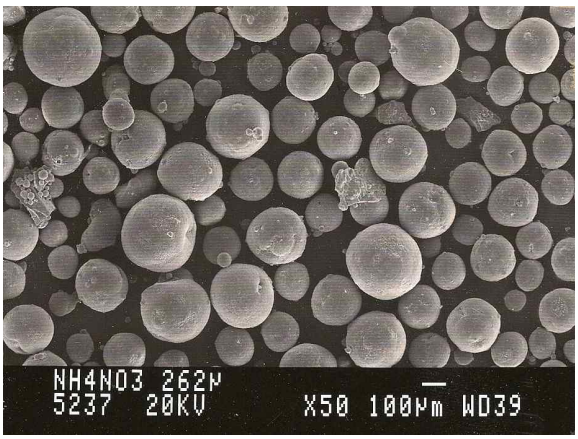

Fig. 2 SEM Micrograph for Globular Particles of PSAN

정성을 높이기 위하여 사용된다. 또한, 고체추진제의 복사 투과성(radiation transmissivity)이 높을 경우, 증기화하고 있는 연소면 이외의 추진제 내부와 고온 화염대간의 복사열간섭에 의해 가속연소가 유발되고 이로 인해 연소불안정성이 야기되는 현상을 방지하기 위하여 carbon black을 첨가한다. Table 1은 기체발생기용으로 설계된 추진제 기본조성(baseline formulation)이며 Table 2는 추진제의 탄도성능을 요약하고 있다.

추진제의 기계적 물성은 일반적으로 가소제, 경화비, 산화제 입도, 결합제 등의 영향을 받는다. 가소제는 최대응력점 변형률을 높이기는 하

Table 1. Baseline Formulation of HTPB/AN Propellant

Ingredient	Weight %
HTPB/IPDI	17.86
Carbon Black	0.50
Antioxidant	0.13
TPB(Triphenyl Bismuth)	0.01
IDP(Isodecyl Pelargonate)	2.00
Bonding Agent	-
AN(bimodal)/AP	79.50

Table 2. Ballistic Properties of Propellant

Property	Value
Burning Rate Pressure Exponent, n	0.636
Flame Temperature (K)	1541
Gas Density (g/cm^3)	0.0102
Molecular Weight	19.0
Ratio of Specific Heats	1.25
Characteristic Exhaust Velocity (m/s)	1246
Heat of Reaction (cal/g)	828

나 최대응력을 낮추고, 산화제 입자크기의 감소는 탁월한 물성의 증대를 가져올 수 있지만 공정상의 어려움과 연소속도의 원하지 않는 증대를 낳을 수 있다. Fig. 3은 경화비(-NCO/-OH)에 따른 최대응력(S_m)과 최대응력점 변형률(E_m), 그리고 파단 변형률(E_r) 및 경도(H_s)의 변화를 도시하는데, 경화비가 증가하면 최대응력은 증가하고 변형률은 감소한다는 일반적 사실을 관찰할 수 있다. Fig. 4는 0.4 wt% 결합제(bonding agent)의 첨가가 추진제 물성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. TEA(Triethanol Amine)을 결합제로 사용한 경우, 8.34 bar 및 31%의 최대응력과 최대응력점의 변형률을 얻을 수 있었으며 Silane이나 HX-752에 비해 보다 효과적인 것으로 나타났다.

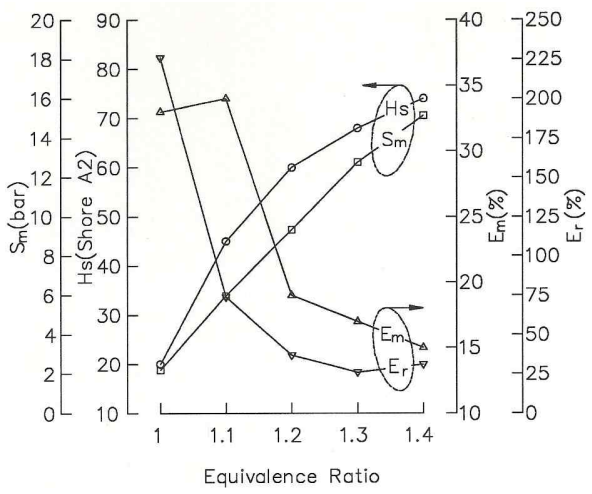

Fig. 3 Effect of Curative Ratio on Mechanical Properties of HTPB/AN Propellant

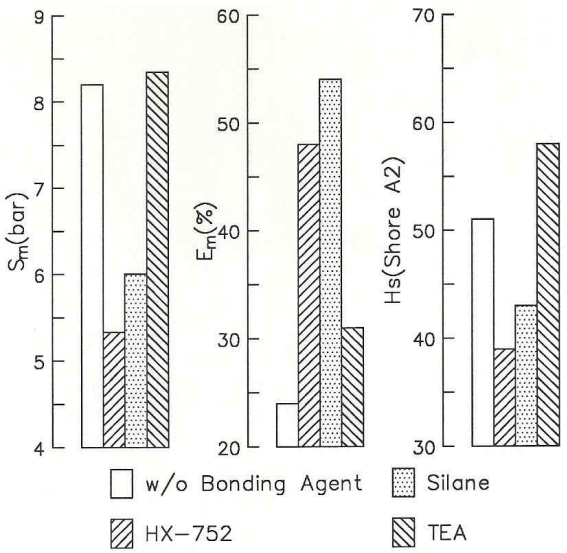

Fig. 4 Effect of Bonding Agents

Figure 5는 추진제 주조시의 공정성을 추적하기 위하여 혼화 후의 경화정도를 시간에 따라 측정하여 도시한 것으로, 수시간이 지난 후에도 30 kP 정도의 점도를 유지하고 있음을 관찰할 수 있다. 또, 경화비에 따른 영향은 미미하지만 AN 입자를 기본조성인 262 μ에서 143 μ으로 입도를 낮춘 경우, 혼화직후의 경화초기부터 점도가 현저히 크다는 것을 알 수 있으며 그 값은 물성향상을 위해 결합제를 첨가했을 때의 점도보다도 높다는 사실이 확인되었다.

3. 기체발생기용 추진제 연소성능

기본조성 추진제의 Strand Burner 연소속도는 1.76 mm/s (1000 psi)이다. 연소속도는 산화제의 입도를 낮춤으로써 증가하거나, AP와 혼합되어 있는 경우, 그 함량을 줄임으로써 감소시킬 수

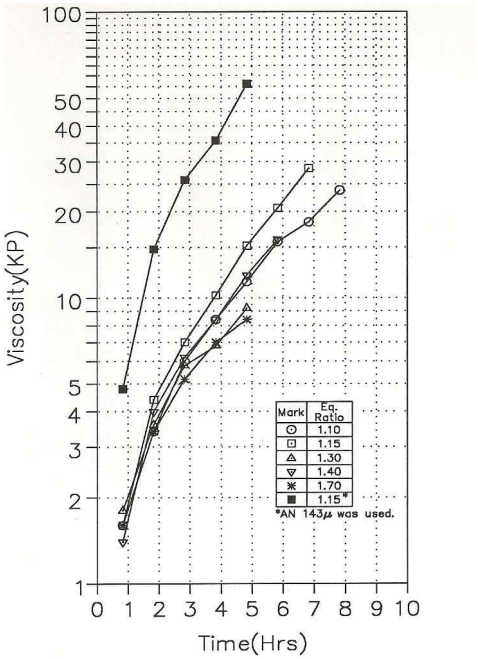

Fig. 5 Trend for Viscosity Buildup

있다[4]. 또, 냉각제가 포함되어 있을 경우, 냉각제 함량의 증가에 의해 일반적으로 화염온도와 함께 연소속도는 낮아진다[5]. Fig. 6은 기본조성(AN/AP oxidizer)과 AP를 포함하지 않는 추진제의 연소속도 측정결과로서, 후자의 경우에 연소속도가 감소한다는 사실을 알 수 있다. 또 AP 함량의 감소는 기본 조성 추진제의 압력지수(pressure exponent)를 0.636에서 0.446으로 감소시키고 있다. 그러나, 기본조성에서 벗어나 산화제의 입도를 낮추거나 AP함량을 감소시키는 것은 두 경우 모두 추진제 리올로지에는 불리하게 작용한다는 사실도 관찰되었다[6].

Figure 7은 기본조성으로 제작된 end-burning 그레인을 실제의 기체발생기 모터케이스에 장착하여 추진제 초기온도 20°C에서 시험한 성능곡선으로서, 약 50초간 지속하는 안정된 중립연소(neutral burning) 과정이 관찰된다. 또, MTV(Magnesium/Teflon/Viton) 점화제를 포함하는 일련의 점화계열 구성으로 제시된 HTPB/AN 복합고체추진제의 안정된 화염이 생성되고 유지될 수 있었다[7, 8]. 배기의 고체입자 잔사에서는 경도가 높거나 직경이 큰 어떠한 종

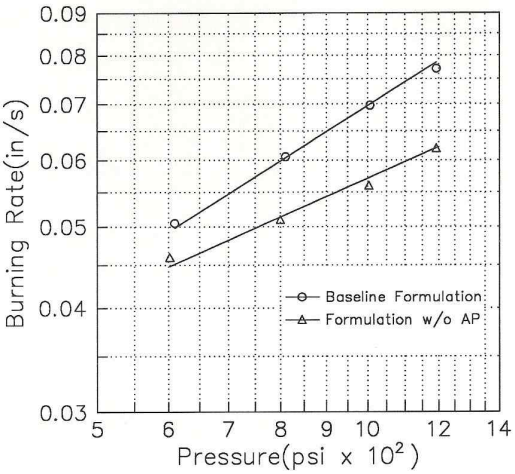

Fig. 6 Propellant Burning Rates Obtained from Strand Burner Tests

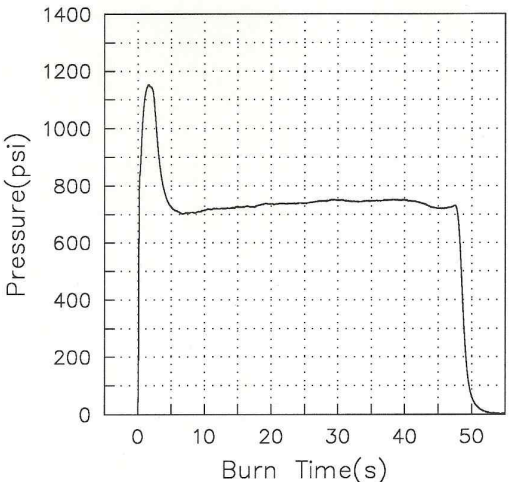

Fig. 7 Typical Motor-Performance Curve of the Baselined Propellant Formulation

류의 입자도 발견할 수 없었는데, 실제로 금속연료산화물의 응집(agglomeration)이나 딱딱한 잔사는 노즐폐쇄(nozzle blockage)를 일으킬 수도 있으므로 고체추진제 연소생성물 기체의 성능특성평가에 있어 중요한 인자로 작용한다.

4. 결 론

상대적으로 낮은 화염온도 및 연소율을 갖는 기체발생기용 HTPB/AN 복합 고체추진제의 조

성연구로 1.76 mm/s (1000 psi)의 연소속도와 단열화염온도 1268°C의 탄도성능을 갖고, 실제의 모터 테스트에서 성공적인 결과를 나타내는 주조형의 추진제 그레인을 설계, 제작할 수 있었다. 기계적 성질의 개선을 위하여 경화비 및 결합제를 매개변수로 하여 시험을 수행했던 바, 최대 인장응력 8 bar 이상 및 변형율 30% 이상의 물성을 얻을 수 있었다. 산화제 혼합(blending)에 있어 AP의 증감은 연소속도에 직접 관계하는데 그 감량이 압력지수의 감소와 함께 현저한 연소율 저하를 수반함을 관찰할 수 있었으며 추진제의 연소특성 정립을 위하여는 산화제 입도 변경의 영향 등에 관하여 지속적인 연구가 필요하다. 지금까지 언급한 모든 종류의 추진제 tailoring에는 유동성, 즉 추진제 제조공정상의 리올로지를 함께 고려하여야 하며 장기간 저장해야하는 그레인으로 개발하기 위해서는 추진제의 온도주기(thermal cycling) 시험, 노화시험, 고온-저온 극한시험 등이 추가로 수행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Sutton, G. P., Rocket Propulsion Elements, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., 1992
2. Davenas, A., Solid Rocket Propulsion Technology, Pergamon Press, 1992
3. Li, J. and Xu, Y., "Some Recent Investigation in Solid Propellant Technology For Gas Generator," AIAA 90-2335, 1990
4. 추원 풍 등, “초산암모니움/HTPB계 콤포지트 추진약의 연소속도에 미치는 크롬과 코발트 화합물의 영향,” 공업화학(일본), Vol. 52, No. 6, 1991
5. 백국현, 임유진, “가스발생기용 추진제에 대한 냉각제 효과,” 한국추진공학회지, 제9권, 제2호, 2005, pp.1-8
6. 김정수, 김창기, 고현진, 황준식, 전상락, 박봉엽, “기체발생기 개발에 관한 연구(I),” 국방과학연구소 연구보고서 GWSD-419-940433, 1994
7. 김정수, 고현진, 김창기, 황준식, 전상락, 박봉엽, “기체발생기 개발에 관한 연구(II),” 국방과학연구소 연구보고서 GWSD-419-940434, 1994
8. Kim, J. S. and Hwang, J. S., “Demonstration of Gas Generator Utilizing HTPB/AN Composite Solid Propellant,” Proc. of 20th International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, Colorado, 25-29 July, 1994, pp.557-564