

저탄소 고질소 산화제 적용 추진제 특성 연구

원종웅^{a,*} · 최성한^a · 박영철^bThe Study of Propellant Characteristic for
Low Carbon & High Nitrogen OxidizerJong-ung Won^{a,*} · Sung-han Choi^a · Young-chul Park^b^aPropulsion Technology Team, Hanwha Corporation Defence Daejeon Plant, Korea^bAgency for Defense Development, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: wjw75@hanwha.com

ABSTRACT

Environmental problem of the solid propellants is an issue of growing importance in solid rocket. For examples, ammonium perchlorate (AP) as an solid propellants oxidizer could create a poisonous gas and atmospheric pollutions, such as HCl. Among the several oxidizers, N-guanylurea dinitramide (GuDN) is an effective candidate substance for eco-friendly oxidizer, which has high performance, pressure exponent, and eco-friendly smog during combustion for solid propellant of gas generator. In this paper, the theoretical analysis of characteristics as a gas generator propellant, propellant manufacturing processability, propellant hardness properties and combustion characteristics were studied.

초 록

고체 추진제의 환경적 문제는 고체 로켓에서 중요한 이슈로 부각되고 있다. 예를 들어 고체추진제의 산화제인 ammonium perchlorate (AP)는 염산과 같은 독성 가스와 대기 오염을 발생시켜 환경적 문제를 야기한다. 산화제 중 N-guanylurea dinitramide (GuDN)는 높은 성능과 압력 지수를 가지고 있으며, 가스발생기 추진제에서 연소하는 동안 친환경적인 연기를 배출하는 성질을 가지고 있기 때문에 환경 친화적으로 효과적인 후보 물질이다. 본 논문에서는 가스발생기 추진제로서 특성에 대하여 이론적 분석, 추진제 제조공정성, 추진제 경도 특성 및 연소특성에 대하여 연구하였다.

Key Words: Eco-friendly(친환경), Propellant(추진제), Oxidizer(산화제)

1. 서 론

고체 추진제의 원료물질로 광범위하게 사용되고 있는 AP(과염소산 암모늄)는 성능적 측면이나 가격적 측면에서 우수하나 연소 시 과량의 HCl을 발생시켜 환경오염적 측면에서 큰 문제를 야기한다[1-3]. 따라서 환경 친화적 고체 추진제

개발의 필요성이 있었으며, 연소가스로 친환경적인 가스를 배출할 수 있는 추진제 원료의 개발이 필요하다. 이를 만족하기 위하여 연소과정에서 HCl, CO, HCN 등과 같은 유해물질을 발생시키지 않고, 지구온난화에 영향을 줄 수 있는 CO₂ 가스 배출이 적으며 환경에 유해하지 않은 N₂ 가스를 연소가스의 주요성분으로 하기 위하여 분자에 탄소함량이 적고, 질소함량이 많은 추진제 원료를 개발하여 이를 추진제에 적용하고자 한다[4]. 선진국에서는 GuDN을 적용하여 총포 추진제 및 인플레이터에 적용한 사례는 있으나, 유도무기 추진기관용 고체 추진제에 적용한 사례는 보고되고 있지 않다. 본 논문에서는 친환경 저탄소 고질소 물질의 대표적인 물질로서 (주)한화 종합연구소에서 합성한 친환경 산화제인 GuDN을 일반적인 HTPB/AP 고체 추진제에 적용하였다. 추진제 특성분석을 위해 NASA에서 개발한 CEA (Chemical Equilibrium Analysis) program을 통해 추진제 조성 설계한 추진제의 이론적인 특성을 분석하였다.

또한, 추진제를 제조하여 점도측정을 통한 제조 공정성, 추진제 기계적 특성 및 추진제 연소 속도 특성을 분석하였다.

2. 추진제 특성 분석

산화제인 GuDN을 일반적으로 가장 많이 사용하고 있는 HTPB/AP 추진제에 산화제인 AP 대신 적용하기 위하여 이론적 조성설계를 NASA에서 개발한 CEA 프로그램을 활용하였다.

HTPB/AP 추진제에 GuDN의 함량을 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 적용하여 추진제 조성을 설계하였다. 추진제 조성실험은 B&P사의 1 pint mixer를 사용하였다.

HTPB/AP 추진제에 GuDN을 적용함에 따른 추진제 제조 공정성을 확인하였다.

2.1 추진제 이론적 특성

CEA 프로그램을 통해서 전체 고체함량은 85 wt%내에서 GuDN 함량을 10 wt%, 30 wt%, 50

wt% 적용에 따른 추진제 밀도, 이론 비추력, 화염온도, 가스 생성량 분석을 하였다. 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

GuDN의 함량이 증가함에 따른 화염온도는 3,366 K에서 2,361 K까지 약 1,000 K 감소하였다. 추진제 성능 측면에서 밀도 및 이론 비추력은 감소하는 경향을 나타내었다.

또한, 연소가스의 성분 분석을 통해서 HCl 및 N₂ 함량의 변화를 분석하였고, Fig. 1에 결과를 나타내었다.

GuDN 함량을 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 증가함에 따라 추진제 연소가스의 유독가스인 염화수소(HCl)의 mole fraction은 감소하고, 질소(N₂)의 mole fraction은 증가하는 경향을 나타내는 특성을 확인할 수 있다. GuDN이 증가함에 따른 추진제의 친환경성을 확인할 수 있었다.

또한, 추진제 연소가스의 생성량이 증가함을 Table 1에서 확인할 수 있었다.

2.2 추진제 제작 공정성

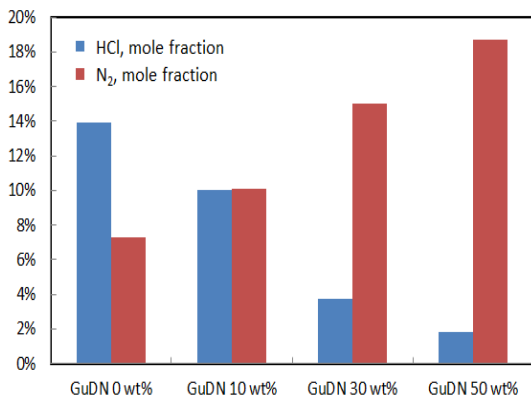
추진제 제조에서 가장 중요한 특성인 추진제 점도 특성을 확인하였다. HTPB/AP 추진제에 친환경 산화제 GuDN의 평균입도가 200 μ m인

Table 1. CEA Result of propellant.

Classification	GuDN 0 wt%	GuDN 10 wt%	GuDN 30 wt%	GuDN 50 wt%
Flame Temp. (K)	3,366	3,168	2,564	2,361
Density (g/cc)	1.763	1.745	1.710	1.676
Specific Impulse (Isp _{th})	264	261	247	240
Combustion gas (mol/kg)	39.23	40.67	43.11	46.19
HCl (mole fraction,%)	13.92	10.02	3.71	1.83
N ₂ (mole fraction,%)	7.28	10.10	14.99	18.73

Table 2. Viscosity of propellant on GuDN wt%.

No.	GuDN (wt%)	Viscosity (kP)				
		1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr
Propellant 1	0	2.8	3.0	3.6	3.6	3.6
Propellant 2	10	4.4	5.2	6.4	6.8	7.8
Propellant 3	30	7.8	9.2	9.6	10.0	12.0
Propellant 4	50	14.4	14.0	12.4	12.4	12.0

Fig. 1 HCl & N₂ mole fraction on GuDN wt%.

다각형의 GuDN 함량을 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 적용함에 따른 추진제 제조 공정성을 확인하기 위해서 추진제를 시료컵에 담아 시료컵 외부에 온도를 50°C로 유지하여 Brookfield Viscometer 점도계의 스피들은 No. 7을 이용하여 2.5 rpm으로 측정된 값을 기록하고, 점도 kP 값으로 계산하였다. 추진제 제조 공정성 및 추진제 Pot life를 확인하기 위하여 추진제 혼합시 경화제 투입후 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr에서 최대 5 hr까지 측정하여 추진제 특성을 확인하였다.

시간에 따른 추진제 점도 측정 결과는 Table 2에 나타내었으며, GuDN 함량에 따른 추진제 초기 점도를 Fig. 2에 도시하였다.

추진제 1의 경우 Table 2에서와 같이 일반적인 HTPB/AP 추진제의 초기점도가 2.8 kP로 일반적인 고체추진제의 점도 경향을 보였다. 추진제 2의 경우 추진제 초기점도가 4.4 kP로 일반적인 추진제의 점도특성을 나타내었으며 시간에

따른 점도 Build-up도 5시간까지 7.8 kP로 양호한 결과 값을 나타내었다. GuDN의 함량이 30 wt%인 추진제 3의 경우도 초기점도가 7.8 kP로 추진제로서 양호한 결과 값을 나타내었고, 최대 5시간까지 12.0 kP로 양호한 결과 값을 나타내었다. 추진제 4의 경우 GuDN의 함량이 50 wt%의 경우는 초기점도가 크게 상승하여 14.4 kP를 나타내었으나, 시간에 따른 추진제 점도 Build-up이 감소하는 경향을 나타내므로, 일반적인 고체추진제에서 요구하는 20.0 kP이하로 추진제 제조 공정성에 문제가 없다고 판단된다.

HTPB/AP 추진제에 GuDN 함량을 증가시킴에 따른 추진제 초기점도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 GuDN 함량 증가에 따라 점도가 거의 2배수로 상승하였으며, GuDN의 함량이 30 wt% 이상에서는 점도 상승이 크게 증가하는 경향을 보이고 있으므로, 추진제 제조시 GuDN 함량을 30 wt% 내외로 조절하여 추진제 기계적 특성 및 연소특성을 고려하여 최적의 추진제 조성연구를 수행하여야 한다.

2.3 추진제 경도 특성

친환경 산화제인 GuDN의 함량에 따른 추진제 기계적 특성을 확인하기 위하여 기본적인 추진제 경화후의 경도(Hardness)를 측정하였다.

추진제 경도는 경화 추진제 한 번의 길이가 12 mm 정도인 시편을 5개 제작하여 측정 시험실 온도와 습도가 각각 20±2°C, 35±5%RH 조건에서 Shore A 경도계를 이용하여 측정하였다.

GuDN의 함량에 따른 추진제 경도 측정값을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 3. Burning rate and pressure exponent of propellant on GuDN wt%.

No.	GuDN (wt%)	Burning rate (mm/s @1,000 psi, 20°C)	Pressure Exponent (N)
Propellant 1	0	7.17	0.2128
Propellant 2	10	6.24	0.2399
Propellant 3	30	4.94	0.3482
Propellant 4	50	2.87	0.4671

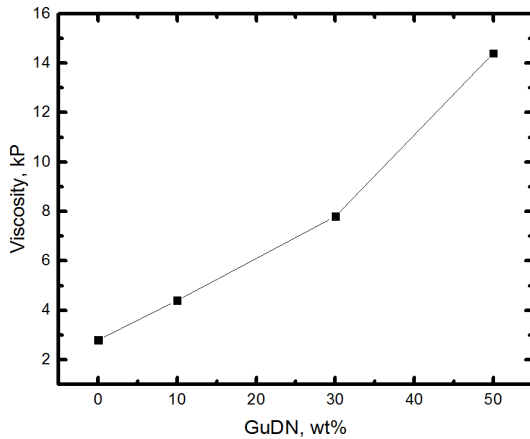


Fig. 2 Initial viscosity of propellant on GuDN wt%.

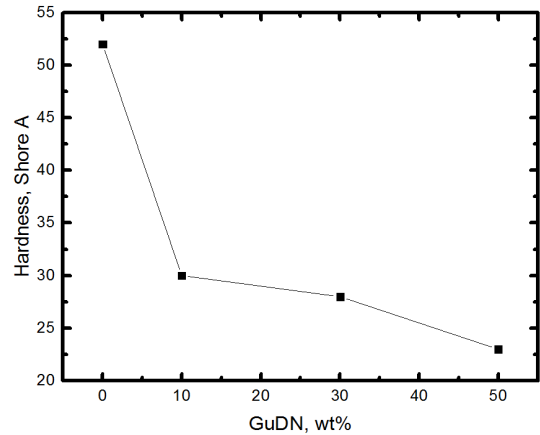


Fig. 3 Hardness of propellant on GuDN wt%.

GuDN의 함량이 증가함에 따른 추진제의 경도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 추진제가 Soft 한 경향을 나타내었다. 추진제의 경도 및 기계적 특성을 높이기 위한 추진제 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.

24 추진제 연소 특성

일반적인 추진제의 경우 산화제의 함량 및 종류에 따른 연소특성이 민감하기 때문에 친환경 산화제인 GuDN을 추진제에 적용함에 따른 연소특성 연구가 중요하다. 또한, 추진제 연소특성으로 연소실의 압력변화에 따른 빠른 추진제 응답성을 나타내는 압력지수(Pressure Exponent, 압력변화에 따른 연소속도 변화) 확인이 필요하기 때문에 추진제의 연소속도 및 압력지수를 측정하여 친환경 산화제 GuDN 함량에 따른 추진

제의 연소특성 변화를 연구하였다.

혼합된 추진제를 60°C에서 7일간 경화시켜 제조한 추진제를 직경이 6 mm이고 길이가 110 mm인 시료를 만들어서 외부에는 측면 연소를 방지하기 위하여 시료의 외부에 난연제를 도포한 후 건조시켰다. 준비된 시료를 연소속도 측정 장비(Strand Burner)의 시험 위치에 넣고, 기체 질소로 원하는 압력으로 조절한 후에 연소시켜 기록된 연소시간과 압력으로 연소속도를 측정하였다. 이때 연소실의 조건은 20°C에서 200, 500, 800, 1200, 1500 psia의 5가지 조건에서 연소속도 측정시험을 하였다.

추진제 조성 내에 GuDN 함량을 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 증가하여 추진제를 혼합하여 추진제 연소속도 및 압력지수를 Strand Burner를 이용하여 압력 구간별로 측정하여 평균압력 1,000

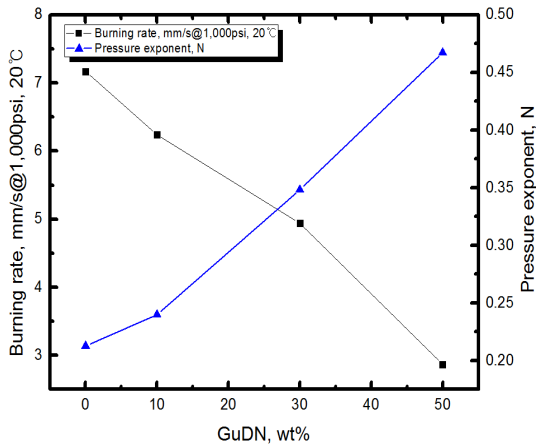


Fig. 4 Burning rate & pressure exponent of propellant on GuDN wt%.

psia에서의 연소속도 및 압력지수를 Table 3에 나타내었고, Fig. 4에 도시하였다.

추진제 1의 경우 연소속도가 7.17 mm/s (@1,000 psia)이었고, 압력지수가 0.2128 이었다. 이는 일반적인 HTPB/AP 추진제의 연소속도 및 압력지수를 나타내는 결과 값이다.

GuDN 함량 증가에 따른 추진제 연소특성을 확인하기 위해 추진제 2, 3, 4를 제조하였으며, 일반적인 HTPB/AP 추진제 1과 비교하였다.

연소속도의 경우 Table 3에서 보는 바와 같이 GuDN 함량 10 wt%를 적용한 추진제 2의 경우 연소속도는 6.24 mm/s (@1,000 psia)를 나타내었고, GuDN 함량 30 wt%인 추진제 3은 4.94 mm/s (@1,000 psia), 추진제 4는 2.87 mm/s (@1,000 psia)이었다. 본 연구에서 GuDN의 함량이 증가할수록 연소속도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 저연소속도를 요구하는 추진기관 및 가스발생기 등에 적용 가능할 것으로 판단된다.

압력지수의 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 일반적인 HTPB/AP 추진제 1을 적용한 경우 압력지수는 0.2128을 나타내었고, 추진제 2는 0.2399, 추진제 3은 0.3482 및 추진제 4의 경우는 0.4671이었다. 본 연구에서 GuDN의 함량이 증가할수록 압력지수가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 본 연구 결과 추진제 4의 경우처럼

GuDN의 함량이 50 wt%를 추진제 내에 적용하여도 압력지수 값이 0.5이하로 압력변화에 따른 추진제 연소속도 변화가 안정적인 결과를 얻었다. 이는 일반적인 고체 추진제에서 낮은 압력지수는 중요한 요소이다.

따라서, 본 연구결과를 바탕으로 친환경 산화제를 적용한 추진기관 및 가스발생기 추진제 개발에 적용 가능할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 결 론

전 세계적으로 가장 많이 사용하는 일반적인 고체 추진제인 HTPB/AP 추진제에 친환경 산화제인 GuDN 적용을 위한 추진제 조성 설계를 하여 이론적으로 화염온도, 밀도, 가스생성량 및 이론 비추력을 분석하였다. GuDN 함량 증가에 따른 낮은 화염온도 및 성능 측면에서 밀도 및 이론 비추력이 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 가스 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 낮은 화염온도 및 높은 성능을 요구하지 않는 가스발생기용 추진제 등에 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

친환경 산화제인 GuDN의 함량이 증가할수록 초기 점도가 증가하는 결과를 확인할 수 있었으며, 추진제 제조 공정 가능 시간을 확인할 수 있었다.

추진제 연소특성에서 HTPA/AP 추진제에 GuDN의 함량이 증가할수록 연소속도는 감소하는 경향을 나타내었고, 압력지수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 일반적인 HTPB/AP 추진제에서 요구하는 압력지수 0.5이하를 만족하는 결과를 확인할 수 있었다.

본 연구에서 제조된 HTPB/AP 추진제에 친환경 산화제인 GuDN을 적용할 경우 저연소속도 등의 추진기관 및 가스발생기를 위한 친환경 추진제로서 제조 공정성, 연소속도 및 압력지수가 만족함을 알 수 있었다.

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다. (계약 번호 UD140024GD)

References

1. Dahlberg, J. and Sjöberg, P., "Dinitramides Applications and Availability," *NDIA Meeting*, San Francisco, C.A., U.S.A., Nov. 2004.
2. Chavez, D.E., Gilardi, R.D. and Hiskey, M.A., "3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a Novel High-nitrogen Energetic Material," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 39, No. 10, pp. 1791-1793, 2000.
3. Chavez, D.E. and Hiskey, M.A., "1,2,4,5-Tetrazine based Energetic Materials," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 17, Issue 4, pp. 357-377, 1999.
4. Philip, F.P., Gregory, S.L., Alexander, R.M. and Robert, D.S., "A Review of Energetic Materials Synthesis," *Thermochemica Acta*, Vol. 384, Issue 1-2, pp. 187-204, 2002.