

HNIW 결정상에 따른 고체추진제 특성 연구

장명욱^a · 김태규^a · 정훈^a · 이덕범^{a,*}A Study on the Properties of Solid Propellants with
Respect to the Crystal Phase of HNIWMyungwook Jang^a · Taekyu Kim^a · Hoon Jung^a · Dug Bum Lee^{a,*}^aQuality Assurance Team, Hanwha Corporation Daejeon Plant, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: somehappy@hanwha.com

ABSTRACT

HNIW is a high energy material and has four crystalline phases, it is known that the thermal properties of the material depend on the crystal phase. In this study, the viscosity, mechanical and burning properties of a solid propellant with nitrate ester polyester(NEPE) system with respect to the crystal phases of HNIW. According to the crystal phase of HNIW, the mechanical properties of the cured propellant did not change considerably, however differences were observed in the burning properties. Considering both a high density and stable burning properties, the optimum crystal phase of HNIW can be identified as the main factor influencing to the NEPE system propellant.

초 록

HNIW는 고에너지 물질로 4가지 결정상(α , β , γ , ϵ)을 가지고 있으며, 결정상에 따른 열적 특성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 본 연구는 혼합형 고체 추진제의 한 종류인 나이트레이트 에스터 폴리이서(Nitrate Ester Polyester; NEPE)계열의 추진제에서 주로 사용되는 HNIW의 결정상에 따른 추진제 점도, 기계적 물성 및 연소특성 변화를 관찰하였다. HNIW의 결정상에 따라 경화 추진제의 기계적 물성은 큰 변화가 없으나, 연소 특성에는 큰 차이를 보는 것으로 확인할 수 있었다. 추진제의 높은 밀도와 안정된 연소특성을 동시에 고려할 때, HNIW의 결정상은 NEPE계 추진제의 주요 인자로 확인할 수 있다.

Key Words: HNIW(헥사나이트로헥사아자이소부르치탄), Solid Propellants(고체 추진제), XRD(X-선 회절 분석), Burning Rate(연소속도), Mechanical Properties(기계적 물성)

Received 24 December 2018 / Revised 27 March 2019 / Accepted 4 April 2019

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2018년도 추계학술대회(2018. 12. 19-21, 웨스틴 조선호텔 부산) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

로켓용 고체 추진제로 사용되는 추진제로 크

계 바인더 종류에 따라 HTPB/AP(Hydroxyl Terminated Polybutadiene/Ammonium Perchlorate)계 추진제와 NEPE(Nitrate Ester Polyester)계 추진제로 구분된다. HTPB/AP계 추진제는 고체 추진기관 개발 초창기부터 현재까지 범용적으로 사용되고 있는 추진제로 산화제 역할을 하는 AP와 금속 연료로 사용되는 Al의 함량과 입도의 조절로 추진제의 특성을 다양하게 조정할 수 있다. 이에 반해 NEPE계 추진제는 HTPB/AP계 추진제의 단점을 보완하고자 개발된 추진제로 산화제로 고품 화약류(RDX, HMX, HNIW 등)를 사용을 하며, 금속 연료를 배제하여 추진제 연소 시 발생하는 연기(Smoke)와 후연소(Afterburning) 반응으로 생성되는 플룸을 조절하여 HTPB/AP계 추진제에 비해 연기등급을 낮출 수 있는 장점이 있다[1-3].

고체 추진제의 주요 특성으로는 비추력, 밀도, 연소 속도, 기계적 특성 및 제조 공정성으로 구분된다. 여기서 추진제의 밀도는 추진제의 주된 원료인 산화제의 밀도에 따라 동일 부피에서의 추진제의 중량이 변화되어 비추력 및 연소압력이 크게 변화가 된다[1-3].

Hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW)는 CL-20이라고 불리는 Nitrate계 산화제로 최근 고체 추진제 적용에 활발히 연구되고 있다. HNIW는 현재 NEPE계 고체 추진제에 주로 사용되고 있는 Cyclotrimethylene trinitramine(RDX)나 Cyclotrimethylene tetranitramine(HMX)보다 고에너지 및 고밀도를 가지고 있는 산화제로 RDX 또는 HMX를 사용하는 기존 NEPE계 추진제 대비 향상된 성능을 발휘할 수 있다[2]. HNIW는 α , β , γ , ϵ 형의 4가지 동질이성결정체(Poly Morphology Crystal)로 상온 및 상압에서 형성이 되며, 4가지 결정상들은 각 결정화 조건에 따라 각기 다른 결정상을 나타낸다. 이러한 동질이성결정체들은 밀도 및 안정성에서 서로 상이한 특성을 가지게 되는데, ϵ 형의 결정체가 열역학적 안정성 및 고충전을 위한 고밀도적 측면에서 가장 적합한 결정상으로 알려져 있다[4].

본 연구는 결정상이 다른 2종의 HNIW를 사용하여 HNIW의 무게 함량을 고정하고, HNIW

의 결정상에 따른 NEPE계 고체 추진제의 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 HNIW 결정 및 입도 특성 분석

본 연구에 사용된 HNIW의 동질이성결정체는 β , ϵ 형 2종의 결정체를 사용하였으며, 하기와 같은 분석법을 활용하여 결정 및 입도 특성을 분석하였다.

2.1.1 X선 회절 분석(P-XRD)

HNIW의 결정상을 분석하기 위해 X선 회절 분석(Powder X-Ray Diffractometer; Rigaku(일본), Model SmartLab)을 통해 분석하였다. 분석 조건은 CuK α Radiation 1.5406Å, 2Theta 10° ~ 80°, Generator kV/mA 40/40, 그리고 Scan Speed 4°/min.으로 분석하였다.

2.1.2 적외선 분광분석(FT-IR)

HNIW의 동질이성결정체의 화학 구조적 특성을 분석하기 위해 적외선 분광분석(Fourier Transform Infra-red Spectrometer, Thermo Fisher Scientific(미국), Model NICOLET iS10)을 통해 분석하였다. 분석 조건은 Scan Range 4000 ~ 400 cm⁻¹, Scan 횟수 32회로 분석하였다.

2.1.3 주사 전자현미경 분석(SEM)

각기 다른 2종의 HNIW의 형상 분석을 위해 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi(일본), Model S-3000N)을 통해 분석하였다. 시료의 전자 반사율을 증진시키기 위해 Pt 증착 코팅을 하였으며, 측정 배율은 실물 대비 1,000배로 하였다.

2.1.4 레이저 입도 분석(LLS)

HNIW의 평균 입도 및 입도 분포 측정을 위해 레이저 입도 분석(Laser Diffraction Particle Size Analyzer, Beckman Coulter(미국), Model LS 13 320)을 통해 분석하였다. 측정 중 발화 위

힘을 줄이기 위해 습식 분석(용매 : 3차 증류수)을 실시하였으며, 입자간 응집 방지를 위해 초음파를 주며 측정하였다.

2.2 추진제 제조

추진제 원료의 기본 구성은 고체 입자인 산화제로 HNIW 1종, 입도가 다른 RDX 2종 등 총 3종을 사용하였다. 3종의 산화제 총 함량은 58.8%로 고정을 하였다. 본 연구의 핵심인자인 2종의 HNIW의 투입량은 각 30.0%로 고정을 하고 평균 입도 약 41.3 μm 의 RDX를 15.0%, 평균 입도 약 6.2 μm 의 RDX를 13.8%를 사용하였으며, 연소안정제, 연소보조제 및 연소촉매를 4.0% 적용하였다. 나머지 PEG(Polyethylene Glycol) 프리폴리머에 가소제로 TMETN(Trimethylolethane trinitrate) 및 BTTN(1,2,4-Butanetriol Trinitrate), 경화제로 IPDI(Isophorone Diisocyanate) 및 경화 촉매류를 포함하여 총 37.2%를 사용하였다. 추진제의 경화 당량비는 1.10로 제조하였으며, 경화 시 열수축을 최소화하기 위해 50 $^{\circ}\text{C}$, 10일간 경화를 진행하였다.

2종의 결정상을 가진 HNIW를 제외한 나머지 원료들은 동일 함량 및 동일 Spec으로 투입하였으며, 동일한 원료 투입 순서에 맞춰 추진제 혼화를 진행하였다. 1G/L 수직형 혼화기로 1회에 3.0 kg의 추진제를 제작하였으며, 미경화 추진제 및 경화 추진제의 물성 분석을 진행하였다.

2.3 추진제 특성 분석

추진제의 점도는 혼화 공정이 완료된 직후에 50 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 Brookfield 점도계로 1시간 간격으로 경시적 변화를 측정하였다. 또한 경화가 완료된 추진제는 JANNAF 시편으로 제조하여 Universal Tensile Tester로 인장시험에 의해 얻어진 신율-응력 곡선을 해석하여 인장 강도를 획득하였다. 인장 시험 조건은 50 mm/min, 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시험하였다. 경화된 추진제의 경도는 일반 고무 및 고체 추진제의 경도 측정에 사용되고 있는 Shore A형 경도계로 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다. 추진제 연소 속도는 Strand Burner를 사용하여 500 psia 간격으로 1,000 ~ 2,000 psia 범위에

서 측정하였다.

Table 1. Particle Sizes of Oxidizers.

Sample	Average Size(μm)	Surface Area(cm^2/g)
HNIW ¹	6.43	5,636
HNIW ²	6.10	5,768
RDX ¹	41.33	1,707
RDX ²	6.21	18,400

HNIW¹ : β -form HNIW, HNIW² : ϵ -form HNIW
RDX¹ : Large size RDX, RDX² : Small size RDX

Table 2. Properties of HNIW.

Sample	Density(g/cm^3)	Exo Temp.($^{\circ}\text{C}$)
HNIW ¹	2.01	223.2
HNIW ²	2.04	225.5

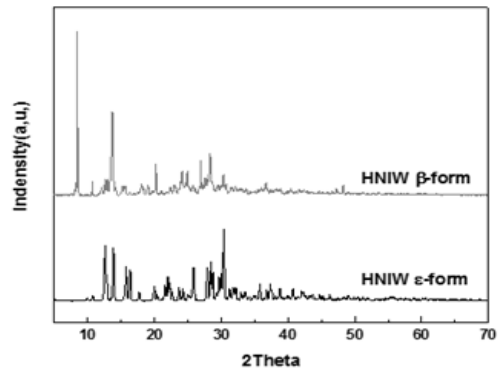


Fig. 1 X-ray Diffraction Pattern of HNIWs.

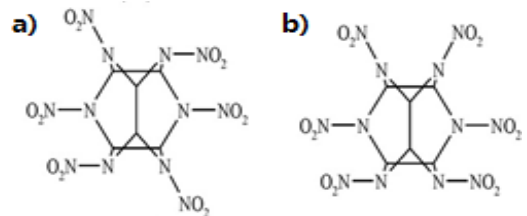


Fig. 2 Chemical Scheme of Different Crystal Phases of HNIWs. (a) HNIW β -form, b) HNIW ϵ -form.

3. 연구 결과 고찰

3.1 HNIW 결정 및 입도 특성

HNIW는 4가지 결정상을 가지고 있으며, 각각의 결정에 따라 밀도 및 열적 특성이 다른 것으로 알려져 있다[4]. 본 연구에 사용된 β , ϵ 결정의 HNIW의 밀도 및 열적 특성은 table 2.와 같이 측정이 되며, 각 시료의 결정상은 Fig. 1에 도시하였다. β , ϵ 형의 결정상을 가지는 HNIW를 확인하였으며, 각 결정에 따른 화학 구조적 특성은 적외선 분광 분석을 통해 확인하였다.

적외선 분광 분석 결과 기본적인 화학구조는 유사한 것으로 확인이 되나, N-NO₂ 관능기가 대칭형으로 존재하는 β 형 HNIW에 비해 비대칭형인 ϵ 형 HNIW의 N-NO₂ 관능기의 Broad Stretching Vibration peak가 형성되는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3). 이는 N-NO₂ 관능기의 회전에 따른 간섭에 의해 대칭형인 구조 대비 간섭에 따른 Vibration이 나타나는 것으로 유추된다.

HNIW는 약 100 μm 정도로 초기 합성이 되며,

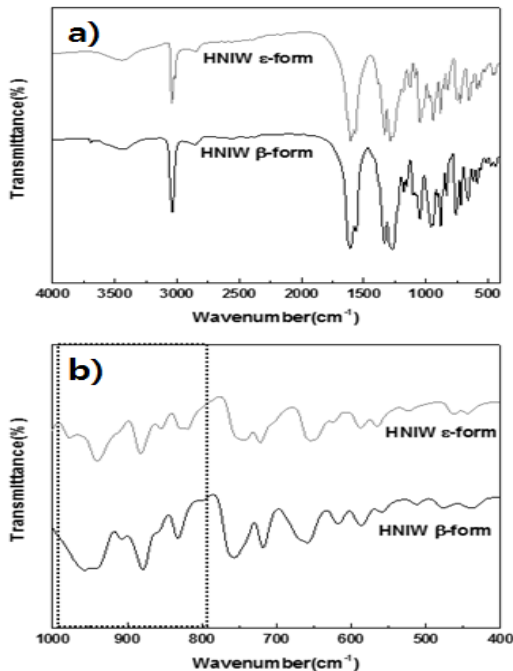


Fig. 3 FT-IR Spectrum of Different Crystal Phases of HNIWs. (a) Large Scale, (b) Small Scale)

이를 추진제 적용에 적절한 입도로 수직형 불밀 분쇄 공정을 통해 제작을 한다. 주사 전자 현미경과 레이저 입도 분석을 통해 입도 분포 및 형상을 확인하였다. 분석 결과 분쇄 공정으로 인해 2종의 HNIW 모두 각진 형상이며, 대체적으로 대칭형 입도 분포를 가지는 것으로 확인하였다. 또한 동등 수준의 평균 입도를 가지는 것으로 확인되며, 결정상의 변화에 따른 형상적인 측면은 차이가 없음을 확인하였다.

결정상의 차이에 따라 밀도, 열특성 및 화학적 특성의 차이만 확인되며, 물리적인 특성인 입도 및 형상은 차이가 없는 것으로 확인되었다.

3.2 추진제 적용 특성

2종의 HNIW의 결정상에 따른 분석 결과를 바탕으로 Table 3.에 나타난 추진제를 혼화하여 특성 분석을 실시하였다.

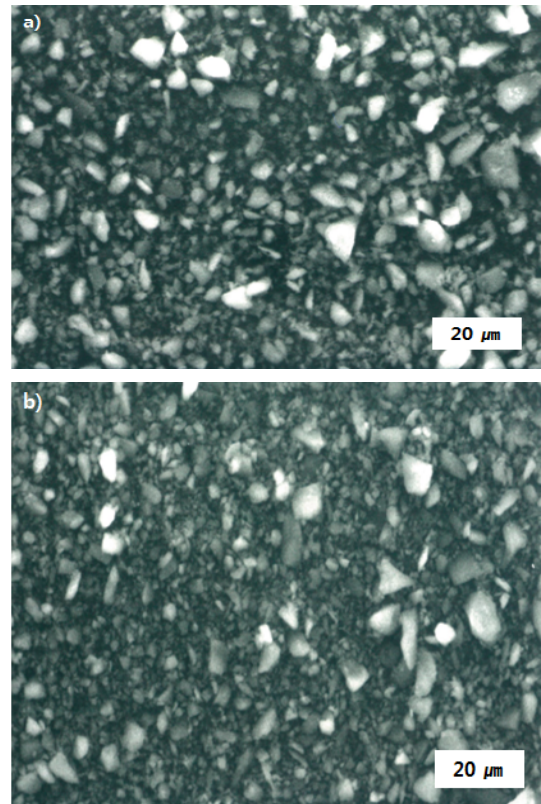


Fig. 4 SEM Images of Different Crystal Phase of HNIWs. (a) HNIW β -form, (b) HNIW ϵ -form)

3.2.1 미경화 추진제의 점도 특성

추진제의 점도는 고체 입자인 산화제의 입자 별 혼합 함량과 밀접한 관계가 있다. 동일한 산화제 함량을 적용한 추진제에서 점도는 고체 입자의 비표면적과 비례하는 것으로 확인된다[5].

본 연구에서는 평균 입도 및 비표면적이 동등 수준인 2종의 결정상을 가진 HNIW를 상대 비교 시험을 한 것으로 미경화 추진제의 경시적 점도 변화는 동등 수준으로 나타나는 것으로 확인되었다. 이는 HNIW의 결정상은 추진제의 점도 변화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 유추할 수 있다.

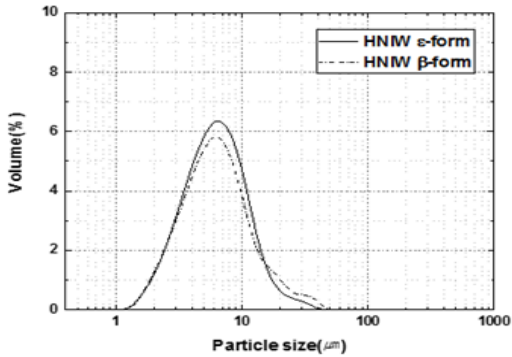


Fig. 5 Size Distribution of Different Crystal Phases of HNIWs.

Table 3. Propellant Formulations.

Test Sample	Test 1 (wt%)	Test 2 (wt%)
HNIW ¹	30.0	-
HNIW ²	-	30.0
RDX ¹	15.0	
RDX ²	13.8	
BA*	1.3	
BS**	3.6	
Binder***	37.2	

HNIW¹ : β-form HNIW, HNIW² : ε-form HNIW

RDX¹ : Large size RDX, RDX² : Small size RDX

BA* : Burning Adjuvant + Burning Catalyst

BS** : Burning Stabilizer

Binder*** : Prepolymer + Curative Agent, etc.

3.2.2 경화 추진제의 기계적 물성

각 조건 별 혼합된 추진제를 경화한 후 추진제의 기계적 물성을 측정하였으며, 결과는 Table 4에 명기하였다. 인장강도, 연신율 및 모듈러스는 동등 수준으로 나타나는 것을 확인하였으나, 추진제의 밀도는 약 0.01 g/cm³ 정도의 차이를 확인할 수 있었다. 이는 HNIW의 각 결정 별 밀도의 차이로 인해 나타나는 것이며, 결정 차이에 따른 기계적 물성의 차이는 없는 것으로 확인할 수 있는 부분이다. 고체 산화제의 함량이 동일한 비율로 투입되었지만, 산화제의 밀도 차이에 의해 추진제의 성능을 나타내는 비추력이 감소할 것으로 판단된다[6,7].

3.2.3 경화 추진제의 연소 속도

각 조건 별 경화 추진제의 연소 속도는 500

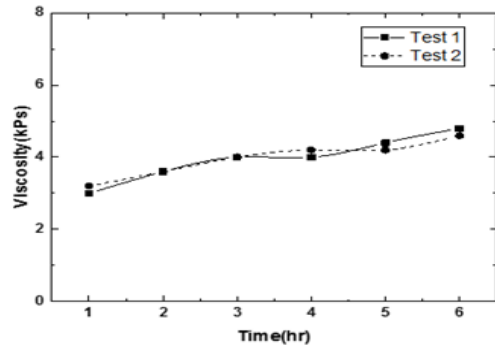


Fig. 6 Viscosity of Propellants with Difference Mixing Crystal Phase of HNIWs.

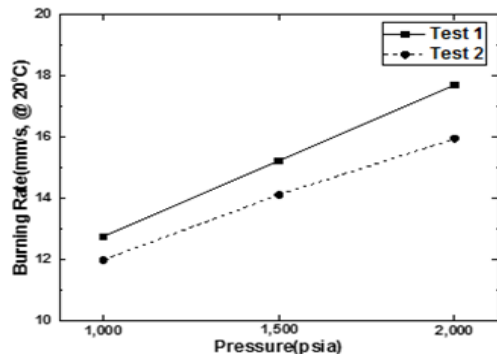


Fig. 7 Burnig Rate of Propellants with Difference Pressure.(@1,000 ~ 2,000 psia, 20 °C)

Table 4. Mechanical Properties of Propellants.

Test Sample	Stress (bar)	Strain (%)	Modulus (bar)	Coefficient of Expansion ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	Density (g/cm^3)	Hardness
Test 1	5.61	69.12	12.97	113.02	1.704	42
Test 2	5.58	70.33	13.21	112.91	1.713	41

psia 간격으로 1,000 ~ 2000 psia, 20 °C 조건에서 연소 속도를 측정하였으며, 결과는 Fig. 7에 명기하였다.

HNIW의 결정상에 따라 연소 속도가 차이나며, 압력이 높을수록 그 편차는 더 커지는 것으로 확인할 수 있었다. 이는 β 형 HNIW의 낮은 열안정성에 따라 발생하는 현상으로 유추할 수 있는 부분이다[2].

4. 결 론

고체 추진제의 성능에 가장 큰 부분을 차지하고 있는 고체 산화제는 그의 특성에 따라 추진제의 성능을 좌우할 수 있다. 최근 고에너지 산화제로 활발하게 연구되고 있는 HNIW는 결정상에 따라 열안정성 및 밀도의 차이가 있으며, 이를 추진제에 적용 시, 성능의 차이를 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 HNIW의 결정상에 따른 특성을 분석하고 이를 NEPE계 고체 추진제에 적용하여 추진제의 점도, 기계적 물성 및 연소 특성을 확인하였다.

- (1) HNIW는 결정상에 따라 밀도 및 열적 특성이 차이가 있으며, ϵ 형 결정 HNIW의 밀도가 가장 높으며, 이를 추진제의 적용 시, 고밀도, 고충진율을 가진 추진제를 제조할 수 있다.
- (2) 추진제의 점도 및 기계적 특성은 HNIW의 결정상에 따라 큰 차이가 없는 것을 확인하였으며, 결정상에 따른 물리적 특성의 차이는 없는 것으로 확인되었다.

- (3) 추진제의 연소 속도는 결정상에 따라 큰 차이를 나타내며, β 형 결정의 HNIW가 연소 속도가 빠른 것으로 확인되었다. 이는 결정상에 따른 열안정성의 차이로 유추할 수 있다.

본 연구에서 수행된 결과를 바탕으로 HNIW의 결정상에 따른 차이점을 명확하게 분석하고, 추후 NEPE계 추진제 조성 설계 시 반영할 예정이다.

References

1. Obeth, A.E., *Principles of Solid Propellant Development*, 1st ed., CPIA Publication, Baltimore, M.D., U.S.A., Ch. 5, 1987.
2. Sutton, G.P. And Biblarz, O., *Rocket Propulsion Elements*, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., Ch. 13, 2010.
3. Yim, Y.J., "A Study on the Burning Rate of Composite Solid Propellant," Ph. D. Dissertation, Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea, 1983.
4. Kim, S.K., "Control of ϵ -HNIW Crystal Defect and Phase Transformation in Drowning-out Crystallization," M.A. Dissertation, Chemical Engineering, Kyunghee University, Seoul, Korea, 2008.
5. Jang M.W., Kim T.K., Han H.J., Yun J.H. and Son H.I., "A Study on The Property of NEPE System Propellant with Respect to The Size of RDX," *Journal of the Korean*

-
- Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 3, pp. 40-45, 2018.
6. Dörr, A., Sadiki, A. and Mehdizadeh, A., "A Discrete Model for the Apparent Viscosity of Polydisperse Suspensions Including Maximum Packing Fraction," *Journal of Rheology*, Vol. 57, No. 3, pp. 1-14, 2013.
7. Horine, C.L. and Madison, E.W., "Solid Propellant Processing Factors in Rocket Motor Design," NASA SP-8057, 1971.