고체 추진제 현황 및 HEDM 적용 가능성

노 만 균
국방과학연구소

고체 추진제는 수세기전 부터 사용되어온 흑색화약으로부터 현재의 총.화포류에 사용되는 균일계 추진제(single, double, triple), 로켓트 및 유도무기 추진기관용으로 적용되는 불균일계 혼합형 추진제로 아래와 같이 구별될 수 있다. 그 중 균일계 추진제는 개발 역사가 오래된 이유로 인해 각종 성능 및 제조 경험이 풍부하여 신뢰성이 높고 배기가스가 무연으로 제작될 수 있는 장점이 있으나 혼합형 추진제에 비해 비추력이 낮고 대형 추진기관용 추진제 그레인 제작시의 어려운 점등 몇가지 단점이 있다. 최근까지 로켓트.유도무기 추진기관에 적용되어온 혼합형 추진제는 PU, PBAN, CTPB, HTPB 등의 바인더와 AN, AP 등과 같은 산화제를 혼합하여 제조되어졌다. 그러나 더 높은 성능을 요구하는 현대 및 미래형 무기 시스템에서는 더 높은 에너지, 더 안정한, 무연 배기가스(no-signature)의 추진제를 요구하고 있으며, 이에 따라 추진제 성능 및 원료에 대한 대폭적인 개선 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 결과 고에너지(high energetic)추진제, 무연 배기가스(min. smoke) 추진제,(insensitive) 추진제의 개발이 필요하게 되었으며, 이러한 추진제들의 개발에 공통 필수적으로 필요한 기술이 바인더 원료들의 고에너지화 기술, 산화제의 무연.고에너지화 기술로 나타났다. 추진제의 10~30%에 해당되는 바인더의 원료중 PGN, GAP과 같은 에너지성 prepolymer가 1980년 초반부터 새로이 개발되어 연구중에 있고 BTTN,TMETN등 에너지성 가소제 역시 새로운 원료로 적용 연구중에 있다. 추진제의 70~90%에 해당되는 산화제로서는 1950년 이전에 합성되었던 HMX 등을 적용하는 연구가 진행되었으나 최근 HMX 보다 밀도 및 에너지가 한단계 높은 APX 등이 새로이 합성 개발중에 있다.

본 연구에서는 균일계.불균일계 추진제 개발 현황을 살펴본 후 최근 등장하고 있는 고에너지 산화제들을 HTPB 및 PEG 추진제에 적용하여 그 이론적인 비추력과 밀도를 개선하여 기존의 추진제와 비교 검토하였다.

추진제 종류	주요 원료
· Black Powder	KNO_3($NaNO_3$), Sulfur, Charcoal
· Single Base Propellant	NC
· Double Base Propellant	NC, NG
- Extrusion	
- Cast	
- CMDB	
· Ball Powder	
· Composite Propellant	Binder, AP(AN), Al,
- Crosslinked	
- Polysulfide	PS
- PBAA, PBAN	

- PU — PPG, PEG, PTMEG
- CTPB
- CTBN
- HTPB

· Energetic/Min. Smoke Propellant
- Nitramine Oxidizer — RDX, HMX,
- Energetic Prepolymer — PGN, GAP,
- Energetic Plasticizer — BTTN, TMETN, BDNPA.F

· Insensitive Propellant
- LOVA
- IMAD(Navy, 1995)

결 과

현재 사용중인 산화제인 AP와 니트라민계 RDX나 HMX 보다 에너지면이나 안전도면에서 더 우수하다고 판단되는 5종의 산화제(ADN, APX, CUBTDN, HAP, TNAZ)에 대한 평가를 해보기 위하여 이론적인 비추력과 밀도를 계산하였다. 이들 산화제의 화학적 원소 구성비와 밀도 및 생성열을 표1에 정리하였다. 여기서 산화제로 RDX는 제외하였는데 RDX를 사용한 추진제의 비추력은 HMX와 동일하기 때문에 제외하였으나 RDX를 사용했을 경우 RDX의 밀도가 1.8g/cc로 HMX(밀도=1.9g/cc) 보다 작기때문에 추진제의 밀도가 낮아지는 단점이 있다. 그리고 바인더로써 BAMO와 GAP은 참고로 표1에 수록한 것이며 여기서는 무연계 고에너지 바인더인 PEG과 혼합형 추진제의 대표적인 바인더인 HTPB를 선정하였다.

HTPB 바인더에 ADN, APX, CUBTDN, HMX, TNAZ를 산화제로 사용하면 고체 함량이 증가할수록 비추력이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 AP와 HAP인 경우에 Oxygen Balance(자체 물질이 완전 연소하고 남은 산소량)이 많기 때문에 HTPB/AP는 약 88wt%에서, HTPB/HAP 추진제는 87wt% HAP에서 최대의 비추력이 나타났다.

APX, CUBTDN, HMX, TNAZ를 산화제로 사용한 PEG 추진제에서는 고체 함량이 많을수록 높은 비추력을 나타내었으나 ADN의 경우에는 70wt% ADN를 사용한 추진제에서 가장 높은 비추력(263S)을 나타내었으며 ADN 자체의 밀도가 낮아서 추진제의 밀도는 1.66g/cc 정도로 낮았다. AP나 HAP를 산화제로 사용한 PEG 추진제는 PEG 바인더 함량 20~35%에서는 완전연소 하고도 남은 잉여의 산소가 지나치게 많기 때문에 산화제의 함량이 감소할수록 비추력이 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

이상에서 고려한 추진제는 혼합이 끝난후에 주로 주조 방식에 의해 추진제를 충전하므로 추진제의 흐름성을 고려해야 최대 충전율을 정할 수 있는데, 이것은 주로 고체 입자의 밀도와 관계가 있다. 따라서 HTPB/AP 추진제에서는 약 87%까지 고체를 충전 할수 있으며(이때 고체의 부피 분율은 0.762), PEG/AP 추진제에서는 약 75%까지 고체를 충전 할수 있다(이때 고체의 부피 분율은 0.683).

앞에서 계산한 최대 고체 부피 분율을 기준으로 하여 얻을 수 있는 최대의 비추력을 찾아내어, 그때 바인더의 함량과 추진제의 밀도를 표2에 정리하였다.

표2에서 AP나 HAP를 PEG 바인더에 적용할 경우에는 앞에서도 언급한 바와 같이 산화제의 Oxygen Balance가 너무 높기 때문에 바인더의 함량이 35% 보다 더 많은 지점에서 최대의 비추력이 얻어지나, 바인더의 함량 증가로 인하여 추진제의 밀도도 상대적으로 낮아지는 단점이 있다.

새로운 산화제로 만들어진 추진제의 최대 비추력을 알기 쉽게 평가하기 위해 표2의 결과를 그림1과 2에 막대 그래프로 도시하였다. 최대의 밀도와 비추력은 CUBTDN 산화제를 사용 할 경우에 얻어졌는데 HTPB 바인더인 경우에 밀도 1.79g/cc, 비추력 280s이고, PEG 바인더인 경우에는 밀도 1.84g/cc, 비추력 282로 매우 높은 값을 나타내었다. HTPB 바인더인 경우에 HAP를 사용한 추진제가 두번째로 비추력과 밀도가 높으며(비추력 263S, 밀도 1.77)그 다음 그룹으로 AP와 APX가 비추력 247S 정도를 나타내었다.

PEG를 바인더로 사용한 추진제는 CUBTDN 다음으로 높은 비추력을 나타낸 것은 ADN, APX, TNAZ로 260S 이상이었는데, ADN의 경우는 자체 밀도가 낮아서 다소 불리한 점을 보여 주고 있다. 다음 그룹으로 AP, HAP, HMX를 산화제로 사용하게 되면 비추력 250~255s, 밀도 1.70~1.77g/cc 정도이다. 여기서 추진제 배기 기체의 Secondary Smoke와 공해성을 고려한다면 AP와 HAP의 경우, 함유된 염소 원자에 의해 생성되는 염화 수소기체 때문에 매우 불리한 단점을 지니고 있다.

결 론

HEDM 산화제들에 속하는 ADN, APX, CUBTDN, HAP, TNAZ를 HTPB 및 PEG 바인더에 적용시켜, 비추력과 밀도를 예측하여, 기존 산화제인 AP, HMX 적용 추진제와 비교한 결과는 다음과 같다.

1) HTPB 및 PEG 두 종류의 바인더를 사용한 추진제 모두 CUBTDN이 가장 높은 밀도와 비추력을 나타냈다.
2) HTPB 바인더의 경우는 HAP를 사용한 추진제가 비추력 및 밀도가 CUBTDN 다음으로 높았으며, 그 다음 그룹으로는 AP 및 APX의 순서이었다.
3) PEG을 바인더로 사용한 추진제는 CUBTDN 다음으로 높은 비추력을 나타낸 것은 ADN, APX, TNAZ 순서이며 그중 ADN은 자체 밀도가 약간 낮아 다소 불리한 점을 보여 주었다.
4) CUBTDN의 경우 그 공업적인 제조 방법이 확립될때까지 상당 기간을 기다려야 하는 어려운 점과, AP와 HAP의 경우 그 연소시 염화수소 배기가스로 인한 Secondary Smoke와 공해성을 고려한다면 차기세대 추진제 산화제로서 가장 유망한 산화제는 ADN, APX, TNAZ 중에서 선택되어질 것으로 판단된다.

이상의 새로운 HEDM들을 추진제 성능과 관련하여 종합 비교.평가하였다. 그러나 폭발물 성능(폭발압력, 폭발속도 등)과 관련된 성능, 공정, 경제성 등에서는 APX, TNAZ, HAP 등이 매우 우수한 물질이라고 보여지며 좀더 면밀한 별도의 연구가 필요하다고 판단된다.

TABLE 1. The Properties of High Energy, High Density Oxidizers and Binders.

CHEMICALS	CHEMICAL FORMULA	DENSITY g/cc	Mw g/gmole	HEAT OF FORMATION Kcal/mol	cal/g
ADN	H4N4O4	1.80	124.05	-35.8	-288.589
AP	NH4ClO4	1.95	117.49	-70.69	-601.668
APX(CL-20)	C6H6N12O12	1.98	438.19	101.0	230.494
CUBTON	C8H4N12O16	2.02	524.19	250.0	476.926
HAP	NH4ClO5	2.07	133.49	-66.0	-494.419
HMX	C4H8N8O8	1.90	296.17	18.07	61.0
TNAZ	C3H4N4O6	1.84	192.09	8.7	45.292
PEG Binder	C24.5 H45.53 O32.32N9.535	1.40			-522.0
HTPB Binder	C67.4H110.0 O4.6 N0.48	0.93			-263.0
BAMO	C5H8ON6	1.30	168.18	102.0	600.0
GAP	C3H5N3O	1.30			229.0

TNAZ : Trinitroazetidine
HAP : Hydroxy ammonium perchlorate
AP : Ammonium Perchlorate
GAP : Glycidyl azide polymer
APX : HNIW, Hexanitro isowurtzitane
HTPB : Hydroxy terminated polybutadiene
ADN : Ammonium dinitramide
CUBTDN: Cubane tetra(dinitramide)
BAMO : 3,3-Bis(azidomethyl)oxetan
PEG : Poly ethylene glycol
PEG Binder : PEG/N-100/BTTN/DEGDN(Pl/Po=3/1, BTTN/DEGDN=3/1)
HTPB Binder : HTPB/HDI/DOA/etc

Table 2. Comparison of Maximum Specific Impulse for Various Oxidizers

Oxidizer	Binder	Binder Content at Max. Isp wt.%	Max. Isp lbf-s/lbm	Propellant Density g/cc
ADN	HTPB	19	239	1.528
	PEG	31	263	1.654
AP	HTPB	13	247	1.707
	PEG	35	252*	1.714
APX(CL-20)	HTPB	12	247	1.744
	PEG	24	263	1.801
CUBTDN	HTPB	11	280	1.789
	PEG	22	282	1.841
HAP	HTPB	14	263	1.767
	PEG	35	255*	1.773
HMX	HTPB	15	225	1.643
	PEG	27	252	1.733
TNAZ	HTPB	18	228	1.564
	PEG	28	260	1.691

Maximum Isp(Pc=1000psia, Pe=14.7psia) was based on casting processibility calculated by a given solid volume fraction(given solid volume fraction: HTPB/AP=13/87wt.%, PEG/AP=25/75wt.%).

* Isp increased with decreasing oxidizers for PEG propellant because AP and HAP have the high oxygen balance.

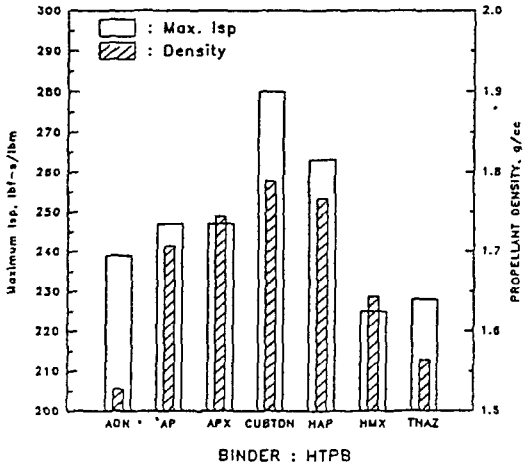

Fig. 1 Comparison of performance of new oxidizers for HTPB solid propellant.

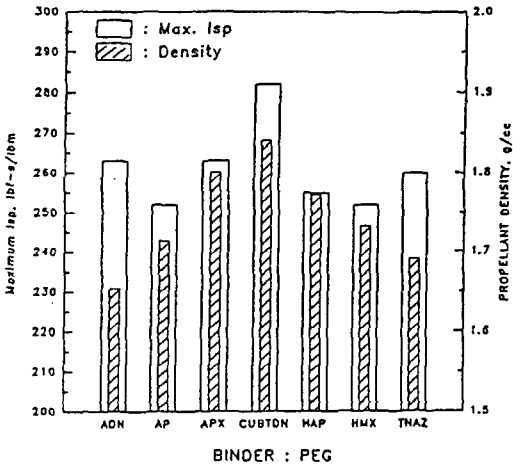

Fig. 2 Comparison of performance of new oxidizers for PEG solid propellant.