

# 가스발생기용 PCP/PSAN 추진제의 연소특성

백 국 현 , 노 만 균 , 임 유 진

국방과학연구소 4-4-3  
305-600 대전광역시 유성우체국 사서함 35호

## 요 약

최근 유도무기 분야에서 많이 사용되고 있는 가스발생기는 온도가 낮고, 독성이나 부식성이 없는 연소 가스를 요구하고 있기 때문에 산화제로 Ammonium Nitrate(AN)를 주로 사용하고 있다. 그러나 순수한 AN은 온도에 따라 상이 변하는 단점이 있기 때문에 Phase Stabilized Ammonium Nitrate(PSAN)을 사용하고 있으며, 일반적으로 PSAN은 AN과는 다른 연소특성을 갖는다. 본 연구에서는 가스발생기용 추진제의 조성을 연구하면서, 상안정제로  $KNO_3$ 와  $KClO_4$ 을 사용하여 자체적으로 제조한 PSAN들과 ZnO=3%인 PSAN을 사용하여 얻은 추진제의 연소특성을 고찰하였고, 연소촉매를 사용하거나 RDX나 소량의 AP를 사용하여 보다 다양한 연소속도를 갖는 추진제를 제조할 수 있었다.

## 1. 서 론

최근 많은 분야에서 사용되고 있는 가스발생기는 그 사용목적에 따라 요구 조건이 다양하며, 일반적으로 전기나 유압 장치의 보조 동력기로서 연결되어 사용되는데 전기나 유압 장치에 사용되는 구성품들의 재질은 열적으로 취약하기 때문에 비교적 낮은 온도를 갖는 기체를 요구하고 있다. 또한 낮은 온도외에 기체내에는 고체 상태의 입자가 있어서는 안되고, 독성이나 부식성이 없는 가스를 요구하고 있다.<sup>1),2)</sup>

Ammonium Nitrate(AN)을 산화제로한 고체 추진제는 오랜 기간동안 가스발생기 분야에서 압도적인 우위를 지켜오고 있는데 이는 이 추진제의 배출 가스가 대략 900-1400°C 범위의 낮은 화염온도를 갖는 것과 Ammonium Perchlorate(AP) 사용시 나오는 HCl 같은 부식성 기체가 없이 배출가스가 무독성이고 깨

끗하기 때문이다.<sup>1)-7)</sup> 그러나 이러한 AN에도 단점이 있는데 연소속도가 낮고(1000psia에서 2.5mm/s 이하), 흡습성이 강하고 대기 중에서도 수분과 반응하여 고체 입자가 녹아버리기 때문에 취급에 어려움이 있으며, 온도에 의해서 상변화를 일으키는 것으로 이는 온도에 따라서 입자의 부피가 변함을 의미한다.

이들중 가장 큰 문제점은 상변화로서 온도에 의한 상변화(Fig.1 참조) AN의 순도나 수분 함량에 따라 차이는 있기는 하지만 특히 Phase III과 IV의 변화에서는 Specific Volume이 3.79%까지 변하게 되는데 이것은 추진제에 AN을 사용할 수 없는 가장 큰 이유가 될 수도 있다. 왜냐하면 이 온도 구간이 실제 추진제가 사용되는 외부 환경의 온도이기 때문에, 경화된 추진제가 온도에 의한 부피 변화로 추진제에 균열이 생길 수 있고 이로 인해 추진제가 연소할 경우 갑작스런 연소면적의 증가를 야기시킬 수 있기 때문이다.

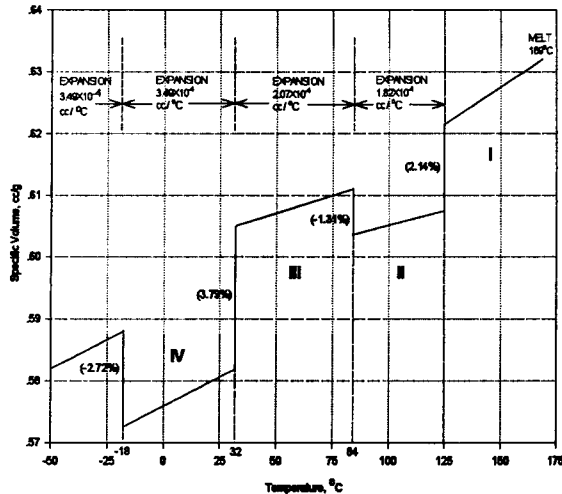


Fig. 1 Ammonium Nitrate Phase Changes, Specific Volume vs. Temperature <sup>1)</sup>

이러한 AN의 온도 변화에 따른 상변화를 억제하기 위해서 AN의 제조시에 상안정제로 처리된 Phase Stabilized Ammonium Nitrate (PSAN)을 사용하고 있으며, 상안정제는 주로 Phase III과 IV의 상변화를 소멸시키고 Phase II와 III의 상변화를 다른 온도 구간으로 이동시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 1000°C 정도인 낮은 화염온도를 지닌 추진제 조성을 찾기 위해 Chemical Equilibrium Code(CEC)를<sup>8),9)</sup> 이용하여 정압 단일 상태에서 추진제 연소시 화염온도가 1000°C 정도가 되는 조성을 선정 한 후, 추진제를 제조하여 Strand Burner에 의한 연소시험을 통해 각종 산화제와 연소촉매들에 따른 추진제의 연소특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

실험에 사용한 PSAN은 모두 5가지로 자체적으로 제조한 4가지 PSAN과 미세 PSAN을 사용하였다.

상안정제에 따른 PSAN의 연소특성을 알아보기 위해 자체적으로 제조한 PSAN은 25°C의 포화 온도를 갖는 다른 조성의 수용액을 준비하여 제조하였으며, 침전제로는 아세톤을 사용하였고, 모든 제조실험은 25°C의 온도와 600rpm의 교반속도 하에서 이루어졌다.

KNO<sub>3</sub>와 KClO<sub>4</sub> 두 종류의 상안정제를 사용하였고, KNO<sub>3</sub>의 함량을 16, 15, 5% 그리고 KClO<sub>4</sub>를 10%로 사용하여 4종류의 PSAN을 제조하였고, 미세 PSAN은 상안정제인 ZnO가 3% 함유된 PSAN 이다.

추진제의 조성에 따른 화염온도를 예측하기 위해 CEC를 사용하였으며, 기본적인 추진제 조성은 Table 1에 나타내었다. 전체 산화제의 함량이나 산화제들간의 혼합비 그리고 가소제의 함량과 혼합비등을 변화시키면서 적당한 화염온도를 갖는 추진제 조성을 선정하였다. 화염 온도를 낮추는 방법은 산화제나 고에너지 가소제의 양을 줄이는 방법이 있으며, 또는 냉각제를 사용하는 것이 있다. 그러나 이들은 연소속도를 떨어지게 하는 요인도 되기 때문에 요구되는 연소속도를 갖는 추진제를 얻기 위해서는, CEC에서 선정한 조성으로 추진제의 연소속도를 측정하여 요구값에 접근하고자 하였다.

Table 1 Propellant Formulation for Gas Generator

Binder	PCP Binder	35-49%
Solid	Oxidizers (PSAN, AP, RDX) Coolant (Oxamide)	50-65%
Burning Catalyst	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0-2.0%

추진제는 수직형 혼합기(IKA Vertical Mixer, HKV-1)를 사용하여 일정 온도로 유지되는 Mixer Bowl에 폴리머와 가소제 그리고 경화촉매 및 산화방지제를 넣어 혼합하고, 산화제와 냉각제 및 연소촉매들을 순차적으로 넣어서 진공 혼합을 한 후 마지막으로 경화제를 넣고 혼합하여 추진제를 제조하였다. 추진제 시편은 미리 준비된 나무상자에 진공 주조를 하여 50°C 오븐에서 경도가 일정해질 때까지 경화시켰다.

연소속도 측정은, 경화된 시료를 권런형(D.I.=6mm, L=140mm)으로 만들어 질소 기체

가 충전된 Strand Burner로 600에서 1500psia 압력 범위에서 연소 시간을 측정하여 연소속도와 압력지수를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PSAN의 종류 변화

Fig. 2는 순수한 AN과 PSAN을 DSC로 측정한 일반적인 Thermogram으로 순수한 AN에서는 50℃와 90℃ 부근에서 상변화에 의한 흡열 피크가 있지만 PSAN에서는 50℃에서의

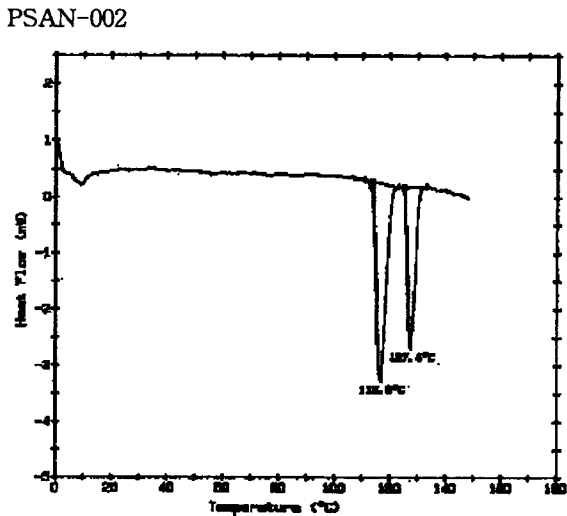
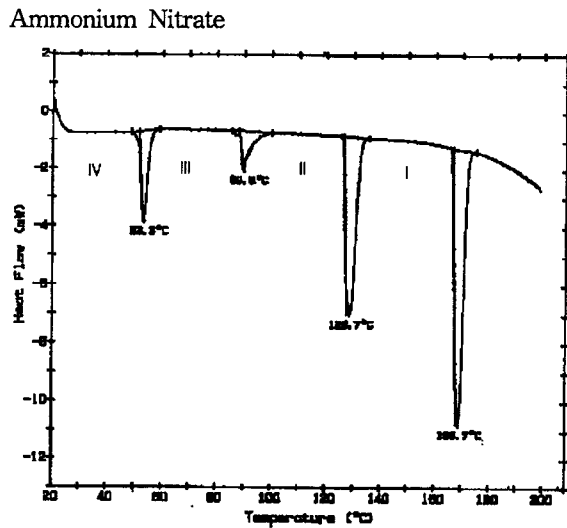


Fig. 2 DSC Thermograms of Ammonium Nitrate and PSAN

피크는 없어지고 90℃에서의 피크는 110℃ 부근으로 이동한 것을 확인 할 수 있다.

PSAN은 상안정제의 종류나 함량에 따라 상변화가 소멸하게 되거나, 상변화 온도가 이동하는 등 다른 특성들을 나타내게 되며, 순수한 AN추진제와 비교해서 점화성이 좋고, 연소속도와 압력지수에 영향을 주게된다.<sup>4)</sup> 상안정제의 종류와 함량에 따라서 연소 특성이 어떻게 변하는지를 알아보기 위해서 실험실 규모로 PSAN을 제조한후 각각의 추진제를 혼합 제조하여 Strand Burner로 추진제의 연소 속도를 측정 한 결과를 Table 2와 Fig. 3에 정리하였다. 추진제에 사용한 가소제는 화염온도를 가급적 낮추기 위해 DEGDN만을 사용하였다. Batch No. R-01, R-02, R-03을 비교하면 상안정제인 KNO<sub>3</sub>의 함량이 감소함에 따라 추진제의 연소속도는 크게 변하지 않았으나, 압력지수(n) 값은 떨어짐을 확인 할 수 있었고, 이런 결과로 KNO<sub>3</sub>의 양은 적게 사용하는 것이 연소특성을 좋게하는 것임을 알았다. KClO<sub>4</sub>를 사용한 Batch No. R-04는 R-03과 비교하여 연소속도는 다소 올라갔으나 n값은 높은 결과를 보여주고 있다.

Table 2. Burning Properties of Propellant with Various PSAN

Batch No.	R-01	R-02	R-03	R-04	R-05
PSAN(%)	50 <sup>1</sup>	50 <sup>2</sup>	55 <sup>3</sup>	55 <sup>4</sup>	55 <sup>3</sup>
C.B./ Additive(%)	0.5/-	0.5/-	1.0/-	1.0/-	1.0/1.0
Flame Temp.(°C)	994	993	1054	1064	1086
Burning Rate @1000psia (mm/s)	2.08	2.29	2.03	2.23	2.96
Pressure Exponent (n)	0.836	0.708	0.564	0.760	0.630

주) 1 : PSAN-001 (KNO<sub>3</sub>=16%)  
 2 : PSAN-002 (KNO<sub>3</sub>=15%)  
 3 : PSAN-003 (KNO<sub>3</sub>=5%)  
 4 : PSAN-004 (KClO<sub>4</sub>=10%)  
 \* : Chromic Oxide

이런 결과로 부터 4가지 PSAN중 압력지수 값이 낮은 KNO<sub>3</sub>가 5% 들어간 PSAN-003이 추진제에 적용하기에 가장 좋을 것으로 판단되었다. 그러나 Batch No. R-03의 경우 연소속도가 요구되는 값보다 너무 낮기 때문에 연소속도를 올릴수 있는 적절한 연소촉매가 필요 하였으며, Chromic oxide를 1.0% 첨가한 R-05는 R-03과 비교하여 연소속도는 45% 증가했고, n값은 12% 증가하였다. 그러나 아직도 요구되는 연소 속도값에는 미치지 못하기 때문에 연소 속도를 올릴수 있는 효과적인 연소촉매와 함량을 알아보기 위해 Chromic Oxide와 Ferric Oxide의 함량에 따른 연소속도 변화를 고찰 하였다.

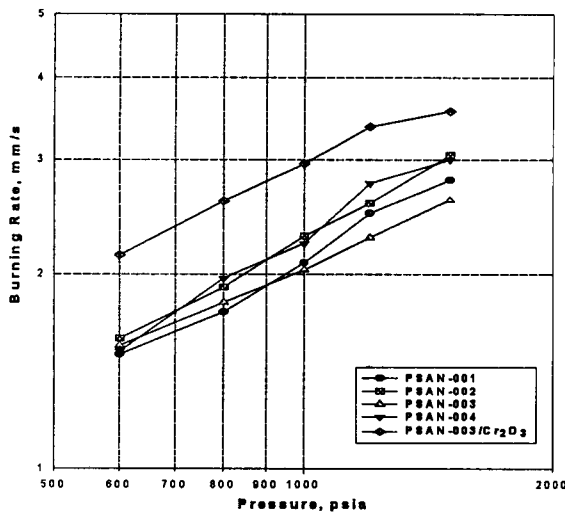


Fig. 3 Burning Rate of Propellant with Various PSAN

### 3.2. 연소촉매의 종류 및 함량의 영향

Chromic Oxide나 Ferric Oxide 같은 연소 촉매들은 AN을 사용한 추진제에서도 연소속도를 올릴 수 있는 연소촉매로<sup>10)</sup> 알려져 있고, Pedro등은<sup>7)</sup> HTPB/PSAN(NiO=3%) 시스템에서 위 두가지 촉매를 사용하여 Chromic Oxide가 연소속도를 증가시키는 결과를 얻었다고 발표 하였다. 본 연구에서도 이들 연소 촉매의 효과를 고찰하기 위해 R-05와 같이

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1% 사용한 결과, 연소속도가 1000psia에서 45% 증가했고 압력지수도 12%가량 증가하여(Fig. 3 참조), PSAN-003을 사용한 추진제에서도 이들 연소 촉매의 효과를 기대할 수 있음을 알았다.

그러나 산화제로 PSAN만을 사용하였을 경우 연소속도가 요구 수준에 미치지 못하기 때문에 PSAN의 양을 줄이고 RDX를 25% 사용키로 하였고 이런 경우 이들 연소촉매의 종류와 함량 변화를 시켜 추진제의 연소속도를 측정하였다. RDX를 사용함에 따라 압력지수가 전체적으로 낮음을 알 수 있었고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 연소속도는 증가하고 압력지수는 변하지 않았으며, 촉매양이 2.0%가 되면 연소속도는 변함이 없이 압력지수만 약간 올라감으로 보아 촉매의 양은 1.5%를 사용하는 것이 가장 유리할 것으로 생각되었다. 같은 조성으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1.5% 사용한 결과, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였을 때보다 연소속도와 압력지수가 모두 올라 갔으며 이런 결과는 Pedro가 얻은 결과와 유사하였다. (Table 3, Fig. 4 참조).

Table 3 Burning Properties of Propellant with Burning Catalysts

Base : PCP Binder = 46.5 - 47%

PSAN-003 = 26% , C.B. = 1.0%

Batch No.	R-06	R-07	R-08	R-09
RDX (%)	25.0	24.0	25.0	25.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.0/-	2.0/-	1.5/-	-/1.5
Flame Temp. (°C)	1030	1022	1057	1058
Burning Rate @1000psia (mm/s)	2.93	3.12	3.12	3.46
Pressure Exponent (n)	0.34	0.39	0.34	0.47

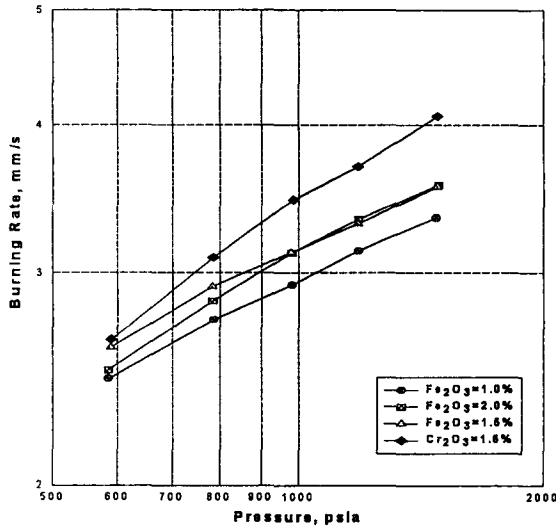


Fig. 4 Burning Rate of Propellant with Various Burning Catalyst

### 3.3. BTTN/DEGDN 혼합 가소제

#### 3.3.1. 냉각제 함량

지금까지는 가소제로 Diethyleneglycol Dinitrate(DEGDN)만을 사용했었고, 이런 경우 저온에서 Polycarprolactone(PCP)가 고체 상태로 석출될 가능성이 있기 때문에 혼합 가소제를 사용하는 것이 추진제 저온 특성을 좋게 할 것으로 판단되어, PCP/BTTN/ DEGDN계 바인더 연구에서<sup>12)</sup> 얻은 결과로부터 PCP는 고에너지 가소제인 Butanetriol Trinitrate (BTTN)과 DEGDN을 혼합 사용할 때 가장 좋은 바인더 물성을 가질수 있었고, BTTN과 DEGDN의 혼합비는 2:1인 경우가 그 중에서도 가장 좋았다. 그러나 BTTN은 그 자체가 가지고 있는 에너지가 높기 때문에 추진제의 연소가스 온도를 1000°C 이하가 되게 하는 것이 용이하지 않았다.

그래서 추진제 연소시 화염온도를 낮추는 냉각제를<sup>1),3),11)</sup> 고려하게 되었고, 냉각제는 화염온도를 떨어뜨리는 동시에 연소속도를 감소시키는 작용을 하게 되는데 이는 연소시 발생하는 열을 냉각제가 흡수하기 때문에 연소시에 연소 불꽃으로부터 추진제로의 전달되는 열량을 냉각제 분해시 필요한 흡수열로 빼앗

기어서 연소속도를 감소시킨다.

냉각제는 일반적으로 사용되고 있는 Oxamide를 선택하였고, Oxamide의 함량 변화에 따른 추진제의 화염온도 변화를 고찰하였다. 고체 함량이 65%이고 나머지 35%가 바인더인 경우 산화제의 함량을 줄이고 냉각제의 함량을 늘이면서 CEC로 화염온도를 예측한 결과(Fig. 5 참조), Oxamide를 최소한 10% 이상 사용해야만 화염온도가 1000°C 이하가 됨을 알 수 있었다.

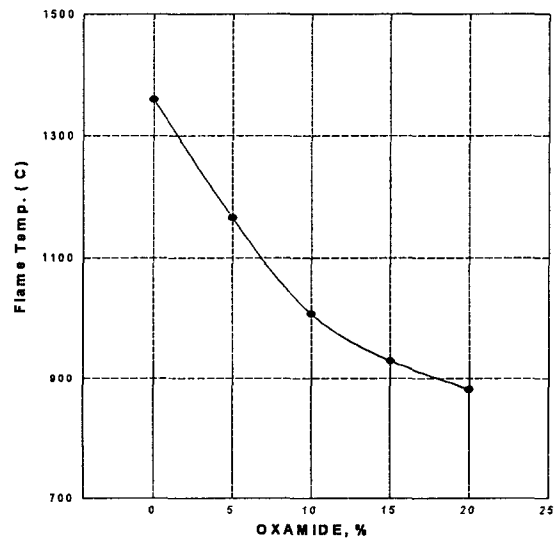


Fig. 5 Variation of Flame Temperature with Oxamide Content

#### 3.3.2. 미세 PSAN의 연소특성

Oxamide를 10% 사용한 추진제의 연소특성은 Table 5에서 나타내었다. Batch No. R-10은 PSAN과 Oxamide만을 사용한 추진제로 연소속도가 1.56mm/s로 매우 낮았다. 따라서 연소속도를 높이기 위해 R-11과 R-12는 연소촉매로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5%, 1.0% 사용한 경우로서, 연소속도를 측정된 결과 촉매 함량에 따라 연소속도는 조금씩 증가하였으나, PSAN-003을 사용하였을 경우보다는 그 효과가 매우 미흡 하였다. 이런 결과는 PSAN의 상안정제가 다르기 때문으로 판단 하였다. 그러나 Oxamide의 사용에 의해 촉매 효과가 떨어졌을 가능성도 있을 것으로 생각 되었다.

Table 5 Burning Properties of Propellant with Blend Ratio of Oxidizer

Base : PCP Binder = 34%  
Oxamide = 10% , C.B. = 0.5%

Batch No.	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14
PSAN(%)	55.5	55.0	54.5	30.5	25.5
RDX (%)	-	-	-	20.0	20.0
AP (%)	-	-	-	5.0	10.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	0.5	1.0	-	-
Flame Temp. (°C)	1018	1012	1006	1127	1189
Burning Rate @1000psia (mm/s)	1.56	1.75	1.85	2.78	3.69
Pressure Exponent (n)	0.750	0.500	0.635	0.547	0.484

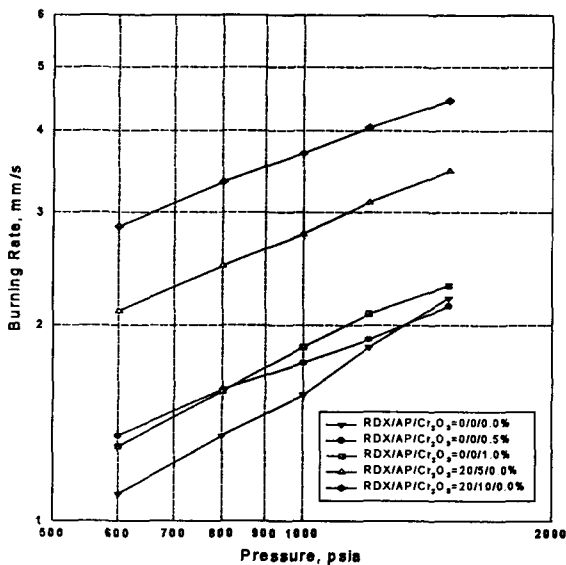


Fig. 6 Burning Rate of Propellant with AP and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content

PSAN만을 사용해서는 보다 다양한 연소속도를 얻을 수 없었기 때문에 비록 연소기체의 온도가 다소 높더라도 연소속도를 올리는 방법으로, PSAN의 양을 줄이는 만큼 RDX 또

는 AP를 사용할 수도 있다. RDX 20%를 사용하면서 AP를 5%와 10% 사용하여 제조한 추진제의 연소속도를 측정하였다. 결과는 예상한 것과 같이 PSAN만을 사용한 추진제보다 연소속도가 크게 증가하였고, 압력지수는 낮아짐을 확인할 수 있었으며, AP 양의 증가가 연소속도 증가에 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

가스발생기용 저연소속도 저화염온도를 갖는 추진제 조성을 위하여 PCP 바인더와 PSAN을 산화제로 사용하여 추진제의 연소특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PSAN에 함유된 상안정제인 KNO<sub>3</sub>의 함량이 감소함에 따라 압력지수가 낮아짐을 알 수 있었다.
2. PSAN-003을 사용한 추진제에서 연소속매로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 결과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.5% 들어갔을 경우 연소속도가 가장 빠르고, 압력지수는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였을 경우 더 낮음을 알 수 있었다.
3. PCP/BTTN/DEGDN을 바인더로 사용한 추진제는 화염온도가 높아서 냉각제를 사용해야 되고, 냉각제(Oxamide)의 함량은 10% 이상이 되어야 화염온도가 1000°C 이하로 됨을 알았다.
4. 미제 PSAN을 사용한 추진제에서는 연소속매인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 효과가 PSAN-003과는 달리 매우 적었고, RDX와 AP를 사용하여 연소속도는 올리고 압력지수는 떨어뜨릴 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. G.B. Pogue, E.J. Pacanowsky, "Some Recent Developments in Solid Propellant Gas Generator Technology", AIAA 79-1327, 1979
2. I.L. Markovitch, Melanie A. Krason, "Low Energy Propellant Development" AIAA 80-1274, 1980
3. E.S. Sutton, C.W. Vriesen, "Gas Generator Propellants for Aerospace Applications", AIAA 79-1325, 1979
4. R.A.N. Strecker, D.Linde, "Gas Generator Propellants for Air-to-Air Missiles", AD-A076012
5. J. Li, Y. Xu, "Some Recent Investigation in Solid Propellant Technology for Gas Generator", AIAA 90-2335, 1990
6. M.L. Moore and P.H. Graham, "High Performance, Low Flame Temperature Nitramine Propellant Development", 1984 JANNAF PROPULSION MEETING, CPIA Publication 390, Vol. II, Feb. 1984
7. Pedro de F.V.Carvalheira, "Mechanism of Catalytic Effects on PSAN/HTPB Composite Propellants Burning Rates", 25th International Annual Conference of ICT, 1994
8. 임유진, "PEP(Propellant Evaluation Program) 보고서" 국방과학연구소, 1979
9. 임유진, "화학평형계산에 필요한 화학물질의 열역학적 데이터" 국방과학연구소, MSRD-521-91105, 1991
10. Adolf E. Oberth, "Principles of Solid Propellant Development", CPIA Publication 469, 1987
11. Alain Davenas, "Solid Rocket Propulsion Technology", PERGAMON PRESS, 1993
12. 백국현, 홍명표, 노만균, "PCP/BTTN/DEGDN 바인더의 특성 연구" 국방과학연구소, MSDC-421-960084, 1996