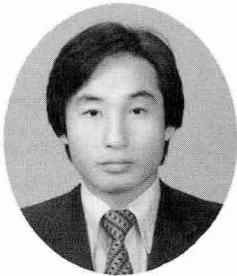


## 고에너지 물질의 기술 전망



朴甫寧 / 국방과학연구소  
책임연구원, 공학박사



金正國 / 국방과학연구소  
선임연구원



고에너지 물질은 방위기술과 지대한 관계가 있기 때문에 선진국에서는 대규모 연구계획이 진행되고 있으며, 최근에는 LOVA(Low Vulnerability Ammunition)라 하며 내피탄성을 가지는 탄약개발이 진행되고 있다. 포클랜드 분쟁을 계기로 영국뿐 아니라 세계 각국은 LOVA 성질을 가지는 로켓나 탄약연구개발에 전력을 다하고 있다

**고에너지** 물질은 일반적으로 그 물질이 지니고 있는 단위무게에 에너지를 많이 함유한 물질이다. 그러므로 이 물질은 발열반응 조건과 동시에 다량의 가스를 생성해야 한다. 발열반응은 물질을 구성하고 있는 분자구조 변화로 화학결합의 조합을 변화시킴으로 일어난다.

### 고에너지 물질의 정의

균질계의 에너지물질은 동일 분자내에 스스로 연소할수 있는 성분의 연료와 산화제로 구성되며, 복합계의 에너지 물질은 이와는 달리 연료와 산화제 분자가 서로 분리된 상태로 이루어져 있다.

연료성분 분자는 전자 수용체 역할을, 산화제 성분은 전자 공여체 역할로 작용하게 됨으로 이 두 물질이 상호반응시에 이들 분자는 약한 결합력이 파괴되어 분자가 균열된다. 이들 화학성분은 발열반응으로 새롭고 안정성 있는 고온 가스를 발생하여 주위에 작용하게 된다.

반응이 폭발적으로 격렬하게 일어날 경우에는 충격파를 수반한 폭발(Detonation)이 되며, 그 높은 압력에 의해 파괴력을 얻는다. 연소가 일어날 경우에는 다량으로 발생하는 가스에 의해 추진력을 얻게 된다.

전자의 경우에 고에너지 물질은 폭약으로 이용되고 있으며, 후자의 경우에는 발사약으로 사용되고 있다.

어느 경우나 높은 온도의 가스가 급속도로 발생하는 것이 고에너지 물질의 본질적인 특성이다. 고온가스를 발생하기 위해서는 고에너지 물질의 생성열과 반응후에 생성 물질의 생성열과의 차이가 될수 있는한 커야 한다.

일반적으로 반응후의 물질에는 생성열이 큰 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O가 다량 함유하게 된다. 이와 같이 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O를 발생하는 고에너지 물질은 탄화수소의 분자와 이를 산화시키는데 필요한 산화제 분자로 구성되어 있다.

따라서 고에너지 물질은 탄화수소계 물질과 산화제의 역할을 담당하는 물질과의 혼합물질로 분류된다. 단, 혼합물질은 각각의 물질을 화학적으로 결합하여 단일물질이 된 경우와 물리적으로 혼합한 경우로 분류된다.

일반적으로 단일 화학물질의 고에너지 물질은 결정상의 미립자로부터 액상 고에너지 물질 또는 고분자 폴리머와의 혼합성형으로 사용된다. 에너지 증대 폭약으로 이용시에 폭속증대가 기본요건이며, 폭속증대로 충격과 압력 증대나 파괴력을 증가시키게 된다.

### 고에너지 물질의 연구개발 배경

제2차대전 전까지는 TNT로 알려진 Trinitrotoluene이 가장 강한 고에너지 물질로 군사용이나 산업용으로 사용되어 왔다. TNT는 질산과 황산에 톨루엔을 원료로하여 쉽고도 저렴한 가격으로 제조하였다.

특히 TNT는 상온에서 결정상의 물질이며, 약 80°C에서 용융함으로써 고온수나 증기를 이용하여 가온 용해되어 비교적 안전하게 탄두나 소정의 형상에 주조할수 있다.

제2차대전 돌입시 TNT와 NG(Nitroglycerine)의 수요가 유럽지역에서 크게 증가하여 이들의 대체품이 필요하게 되었다. 영국과 독일은 각각 독자적으로 암모니아와 포름알데하이드에 질산을 사용하여 TNT 이상의 강력한 폭약제조에 성공하게 되었다.

이 폭약 연구개발 결과로 영국에서 개발된 것이 Research and Development eXplosive(연구개발폭약)의 앞문자를 인용하여 RDX로 명명한 Cyclotrimethylene trinitramine이다.

한편 RDX 제조당시 불순물로서 HMX가 동시에 제조됨이 확인되었다. HMX나 RDX는 고에너지 물질임에도 불구하고, 감도가 낮아 취급하기에 안전하기 때문에 HMX 제조방법에 역점을 두게 되어 전후 HMX 단량체를 효율적으로 제조하기 위한 기술이 개발되게 되었다.

HMX는 High Melting-Point eXplosive 「고융점 폭약」으로 명명케 되었고, 앞 문자를 따서 HMX로 불리게 되었으며, 정식 화학명칭은 Cyclotetramethylene tetranitramine이다.

HMX나 RDX는 폭약 원료로 개발되어 현재 화포용 발사약이나 로켓용 추진제 원료로 이용되고 있다. 특히 NG와 TNT를 기본재료로 하는 폭약은 1960년대 이후 고분자재료의 발달에 힘입어 RDX나 HMX의 미립자를 폴리머와 혼합성형하게 됨으로써 고성능 폭약인 PBX(Plastic Bonded eXplosive)를 개발하게 되었다.

따라서 미래의 목표로는 RDX나 HMX를 능가하는 고에너지 물질 창출로 이들보다 성능과 안정성이 우수한 고성능 폭약이나 발사약 및 추진제를 개발하는 것이다.

차세대 고에너지 물질 연구는 미국 에너지성 관할하에 있는 Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL) 연구소가 대규모 연구개발계획을 추진하고 있다.

### 차세대 고에너지물질 연구개발

RDX나 HMX에 대응되는 고에너지 물질로는 다음과 같은 물리화학적 특성이 요구된다.

- 단위 질량당 함유한 에너지 증대
- 마찰감도 및 충격감도의 저하
- 내열성 향상
- 경시변화가 어려울 것
- 제조과정상의 안정성 향상
- 가격이 저렴할 것

이들 특성은 폭약, 발사약, 추진제의 각각에 대해 요구되는 값은 다를 지라도 본질적인 요구조건은 동일하다. 그러나 고에너지 물질의 충격감도와 마찰감도에 대해서는 현재 예측 기술이 확립되어 있지 않기 때문에 고에너지 물질을 합성한 후에 실험적으로 검정하여 평가하지 않으면 안된다.

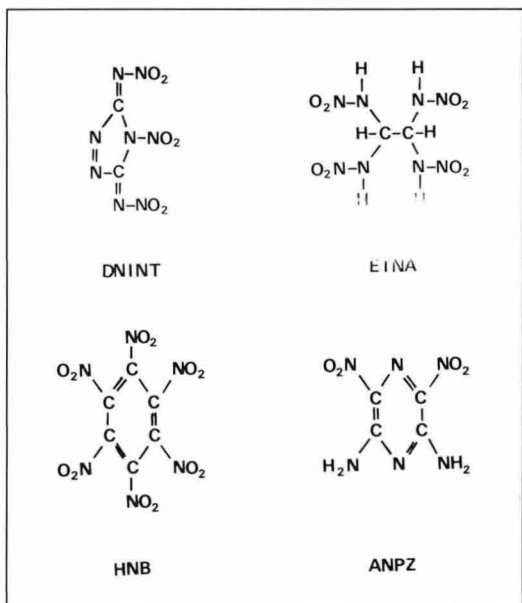
이론적으로 예측한 고에너지 물질이라도 실험적인 방법으로 합성되려면 극히 드물다.

즉 합성이 완결되기까지 수많은 과정을 거쳐 각 반응을 진행해야 할 조건이 완결되기까지 수많은 과정을 거쳐 각 반응을 진행해야 할 조건이 존재하게 된다. 이들 조건은 비현실적인 경우가 많으며, 도중에 반응을 중단시켜야 할 경우도 허다하다.

지금까지의 반응 이론으로 설명되지 않는 기구도 포함되어 있다. 합성이 성공한 뒤에도 이론적으로 예측한 성질과는 상이한 결과가 많아 실용화를 포기하는 경우도 있다.

더욱이 이론적으로 예측한 특성이 잘 나타날지라도 이론적으로 예측이 불가능한 충격감도나 마찰감도가 현저히 크면 실용화를 포기해야 할 것이다.

이와 같은 예로 LLNL의 연구개발한 경우에 몇가지 소개로 알려져 있다. 근본적으로 HMX나 RDX보다 에너지가 높고 안전성이 우수하며, 충격이나 마찰감도가 이들보다 낮은 것을 목표로 하고 있다.



실용화에 이르지 못한 LLNL의 연구시제품

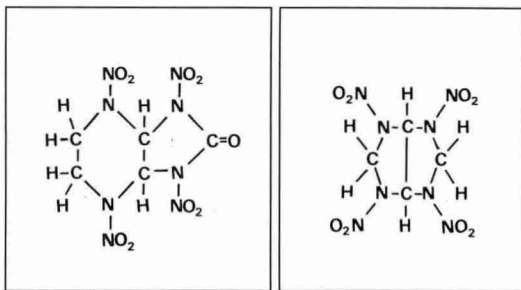
위의 그림에 표시한 고에너지 물질은 최근에 합성한 에너지물질로 DNINT나 ETNA는 HMX와 같이 -N-NO<sub>2</sub>기를 함유한 에너지가 매우 크나, 충격감도나 마찰감도가 높아 응용

상 문제가 많은 것으로 판단되었다.

HNB는 1970년대에 성공한 Hexanitrobenzene으로 Benzene 환의 C-H 결합을 C-NO<sub>2</sub> 결합으로 치환한 물질이다. HNB는 대기중의 수분과 반응하여 연소하기 때문에 극히 취급이 위험한 물질로 알려지게 되어 연구가 중단되었다.

ANPZ는 TATB(Triaminotrinitrobenzene)를 능가하는 성능을 기대하고 합성되었으나 실측한 밀도가 1.84(g/cm<sup>3</sup>)로 예측한 1.95(g/cm<sup>3</sup>) 값보다 낮아 실용화를 위한 우위성이 입증되지 못하였다.

합성에 성공한 예로는 1987년 K-56이라 명명된 고에너지 물질이 있다.



▲고밀도, 고에너지 물질인 K-56 Bicycle HMX, 생성열이 큰 고에너지 물질▲

위의 왼쪽 그림에서 표시된 데로 2개의 N-NO<sub>2</sub>를 함유한 Benzene환에 2개의 N-NO<sub>2</sub>를 가지는 5원환을 부가한 물질이다.

이 물질은 밀도가 높아 차세대의 고에너지 물질 형태를 암시하는 것으로 판단된다. 실용화 에너지 물질중 최고의 에너지를 가지고 있는 HMX나 RDX와 비교하여 새롭게 여기에 5원환화 함으로써 고에너지화가 가능하다.

위 오른쪽 그림의 bicycle HMX는 8원환의 상대 탄소원자를 상호 결합시킨 구조로 HMX와 비교하여 에너지가 증대되고 있다.

### 새로운 개념을 도입한 추진약

고체 추진제에 사용되는 연료성분(binder)은 NC, Nitropolymer 등의 스스로 연소 가능

한 고분자 물질과 polyurethane, polybutadiene 등의 스스로 연소성이 없는 고분자 물질로 분류된다.

후자의 경우는 산화제 성분의 조합으로 연소가 가능하며, 전자의 경우는 연료성분 자체의 물리화학적 성질에 크게 의존하게 된다.

자연 연소성 binder는 탄화수소계 고분자 물질에  $-O-NO_2$ ,  $-O-NO$ ,  $-C-NO_2$ ,  $-N-NO_2$  등의 산화제 성분을 부가함으로써 얻을 수 있다. 그러므로 이들 자연 연소성 binder는  $-NO$ 기나  $-NO_2$ 기의 산화제를 함유하고 있어 탄화수소를 연료로 하여 연소하게 된다.

특히  $-O-NO_2$ 기는 질산 에스테르 화합물인 NC, NG를 형성하며,  $-N-NO_2$  기는 Nitramine 화합물인 Nitropolymer를 형성한다.

산화제로 이용되는 물질은 한 분자내에 다량의 산소원자를 함유하고 있어 산소원자가 탄화수소물질 또는 금속과 반응할때 발열하는 것이 필요조건이다. 대표적인 물질로는 결정성 과염소산 암모늄과 질산암모늄 등이 있으며, 열분해시에 산소를 방출한다.

따라서 산화제나 연료성분의 양 특성을 지닌 결정성 물질(HMX나 RDX)은 모두 탄화수소계 물질에  $-N-NO_2$  결합을 가진 대표적인 Nitramine 물질이다. 탄화수소 부분은 연료성분으로 작용하고  $NO_2$  기는 산화제 성분으로 작용하여 스스로 지속적인 연소가 이루어진다.

HMX나 RDX는 화학양론비로 구성되어 있음이 특징이다.

이들은 각각



와 같이 연소 생성물이 CO, H<sub>2</sub>O 그리고 N<sub>2</sub>로 되어 산화제 성분이나 연료성분이 여분으로 생성하지 않는다. 이론적으로 계산하여 보면, 화염온도는 10메가파스칼(MPa) 하에서 3270K(약 3000°C)에 달하는 고온이다.

또한 재래식 로켓 추진제는 완전연소시킴으로써 성능을 발휘하나 이와는 달리 산화제

가 부족한 고체연료용 Ramjet-Rocket는 비행중 흡입공기를 이용함으로써 1차 연소시 생성하는 1000°C의 가스연료를 2차 연소 기구에서 완전연소하여 분사 가스를 더욱 팽창시킴으로써 비추력을 1000s로 얻을수 있는 기술 개발 역시 에너지 물질 개발과 더불어 중요한 방위기술의 일환으로 생각된다.

●Nitramine계 복합추진제의 연소

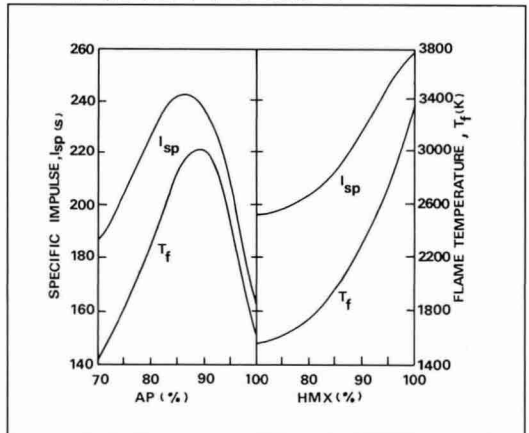
고에너지 물질의 HMX나 RDX는 결정성으로 그 자체를 추진약으로 사용하기는 불가능하며, 고분자 수지와 혼합성형함으로써 추진약으로 이용할수 있다.

이와 같은 추진약은 Nitramine계 복합추진약이라 불리우며, 물리적인 조직이 불균질성이기 때문에 과염소산 암모늄계 복합 추진약과 동일한 양상의 불균질계 추진약이다.

Nitramine계의 연소는 열분해에서 발생된 가스가 확산, 혼합되어 예비 혼합가스 생성과 예비 혼합화염 형성으로 이 계의 연소 특성은 균질계 추진약과 동일양상의 연소화염을 형성한다고 판단된다.

아래의 그림은 HMX계 복합추진약의 연소 온도(Tf)와 비추력(Isp)을 HMX 양과 고분자 수지량과의 혼합비율로 나타낸 것이다. 고분자 수지의 혼합비율이 증가함에 따라 연소온도는 저하되며, 연소가스의 평균 분자량도 낮아지기 때문에 비추력은 저하하게 된다.

과염소산 암모늄(AP)계 복합추진약과 HMX계 복합추진약의 연소성능 비교



●GAP 추진약

최근 산소원자의 산화력에 의존하지 않는 고에너지 고분자 binder를 연구하여 추진약을 제조하고 있다. 대표적인 예로 탄화수소계 고분자내에 N<sub>3</sub>를 부가한 에너지 함유 Azide화 고분자 물질이다.

Azide화 물질의 일종인 Glycidyl Azide Polymer (GAP : C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>)는 polyepichlorohydrine을 원료로 하여 제조된 고에너지 고분자 물질이다. GAP의 생성열은 C-N<sub>3</sub> 결합으로 957KJ/kg의 양(+ )의 값을 가져 다른 고분자 수지와는 크게 다른 특징을 지니고 있다.

한편 GAP의 열분해에서 C-N<sub>3</sub> — C≡N+N<sub>2</sub>로 N<sub>2</sub>가 가스방출로 발열하면서 스스로 연소한다. 다시 말해서 산화제에 의한 연소반응이 아니기 때문에 그 연소속도가 대단히 크고 연소온도는 10메가파스칼(MPa) 하에서 1473K(약 1200°C)로 낮다.

현재 가장 많이 사용중인 복합추진약의 binder인 HTPB(Hydroxyl Terminated Polybutadiene)에 비하여 GAP binder는 생성열이 크며, 밀도가 높아 고에너지 binder로서의 특성을 지니고 있다. GAP는 상온에서 점도가 낮으므로 결정상의 산화제 미립자나 금속미립자를 쉽게 혼합할수 있다.

GAP 분자 양 단말은 OH로 형성되어 -NCO 기를 가진 isocyanate로 가교시켜 경화하면 rubber 탄성의 고에너지 binder로 된다. 더욱 NG나 Nitro 화합물과 상용성이 좋을 뿐만 아니라 -O-NO<sub>2</sub> 기를 가지고 있는 가소제와도 혼합이 가능하므로 보다 높은 에너지를 가질수 있는 추진약이 된다.

그러므로 연소속도 특성이 현재 사용중인 double base계나 복합 추진제계와는 상이한 성질의 추진약이 된다.

오른쪽 그림에서 알수 있듯이 GAP 추진약의 연소속도는 다른 추진약의 그것과 비교하여 볼때 매우 크며, 이때 압력지수는 0.44이다. GAP 추진약의 연소속도는 가교제의 종류나 첨가제의 양에 따라 크게 변한다.

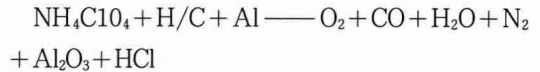
초기온도 변화에 대한 연소 속도도 크게 변화하며, 그 온도감도가 1%/K로 일반적인 추진제의 온도감도인 0.3%/K에 비하면 매우 큰 값이다. 이와 같은 특이한 연소특성은 연소기구의 관점에서 이해되지 않고 있다.

●로켓 분사가스에 의한

환경파괴와 그 대응기술

로켓 추진약의 연소는 산화제 성분과 연료성분의 반응에 의존하므로, 현재 사용중인 대형 로켓 모터 추진약은 탄화수소계의 고분자 수지와 알루미늄 미립자를 연료성분으로 한 복합 추진약이다.

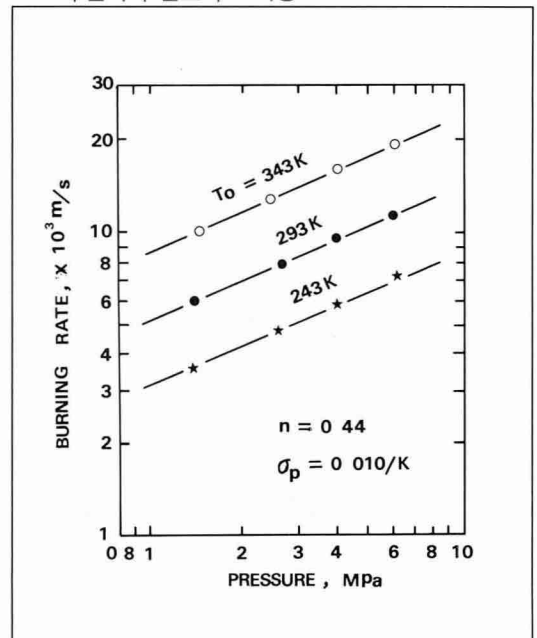
연소반응은 다음과 같다.



이에 따라 연소생성물이 얻어지는데 연소시에 다량의 염화수소 가스를 생성하여 노즐로 분사된 염화수소 가스는 공기중의 수분과 작용하여 염산의 미립자를 생성한다.

이 염산미립자는 산성비가 되어 지구표면에 낙하하여 산림이나 농작물을 고사시키는 원인이 된다. Spaceshuttle 발사시 대형 부스터가 그 예이다.

GAP 추진약의 연소속도 특성



산성비의 강우량과 그 영역은 1% 염산용액×강우량 1미리에 대하여  $5 \times 10^3 \text{ha}$ , 0.1% 염산용액×강우량 1미리에 대해서는  $5 \times 10^4 \text{ha}$ 의 면적에 걸쳐 영향을 미치게 된다.

이와 같이 대형 로케트가 내륙에서 발사되면, 광대한 지역에 산성비의 영향을 미치게 된다. 대형 로케트 발사로 대량의 염산 생성을 방지하기 위한 개발 프로그램이 진행중에 있으며, 대표적인 예가 산화제로 이용되고 있는 과염소산 암모늄을 질산 암모늄으로 대체하려고 노력하고 있다.

질산 암모늄은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 질소, 산소, 수소 등으로 구성되어 있기에 염산을 생성하지 않는다. 이론상 질소는  $\text{N}_2$  가스로 되어 질산산화물은 생성하지 않는다. 따라서 분출 가스의 관점에서 질산 암모늄은 매우 유용한 산화제가 될 것으로 생각된다.

특히 질산 암모늄은 가격이 저렴하므로 대량 사용하는 대형 로케트용 추진약으로 이용가치가 많으나 실용화하는 문제가 난점이다. 연소에 관해 질산 암모늄은 저 연소속도와 이론 연소성능을 달성하기 위해서 불완전 연소 문제가 해결되어야 한다.

질산 암모늄계 복합추진약의 연소속도를 증가시키기 위해서는 연료성분으로 사용되는 고분자 수지 특성에 주력한 연구가 행해지고 있다. 고분자 수지는 불활성으로 스스로 연소되지 않기 때문에 추진약의 연소속도를 저하시킨다. 그러므로 수지를 빠른 속도로 연소시키기 위한 기술이 필요하다.

그 대표적인 예로 Azide화 고분자 수지는 산화반응에 의존하지 않고 열분해에 의해 발열하여 스스로 연소가 가능하며, 또한 연소속도가 큰 탄화수소계 고분자 수지이다.

Azide화 고분자 수지를 연소성분으로 한 질산 암모늄계 복합추진약은 분출 가스에 의한 산성비를 현저히 감소시킬수 있으며, 대형 부스터 설계에 필요한 연소속도와 비추력을 얻을수 있다면 주목할만한 기술로 발전될 것으로 전망된다.

맺는 말

합성화학의 급속한 발전으로 다종다양의 고분자 물질이 등장하여 그 기술이 전반적인 사회생활의 변혁과 일상생활의 필수품에 이르기까지 널리 이용되고 있다.

이와 같이 합성화학은 고에너지 물질 개발에도 같은 양상으로 작용하여 종래의 사고방식을 타파하기에 이르게 되었다.

특히 고속 컴퓨터에 의한 성능예측과 물질합성의 가능성 검토가 그 개발 효율을 고조시키고 있다. 더욱이 분석 측정장치의 정밀화 및 고속화가 고에너지 물질합성에 기여함으로써 소규모 실험에 의한 성능평가 기술로 개발의 속도를 촉진시키고 있다.

고에너지 물질은 방위기술과 지대한 관계가 있기 때문에 선진국에서는 대규모 연구계획이 진행되고 있으며, 최근에는 LOVA(Low Vulnerability Ammunition)라 하며 내피탄성을 가지는 탄약개발이 진행되고 있다.

포클랜드 분쟁시 엑조세 미사일 1발에 격침된 셰필드 함은 함대에 탑재된 미사일 탄약이 주변의 화염으로 인해 차례로 폭발하여 침몰되었다는 보고가 있다. 이를 계기로 영국뿐 아니라 세계 각국은 LOVA 성질을 가지는 로케트나 탄약연구개발에 전력을 다하고 있다. 따라서 고에너지 물질의 위치부각도 보다 광의의 관점에서 정의되어야 하겠다.

고에너지 물질의 화학적 성질은 탄화수소 물질의 산화성이나 열분해로 점화, 연소 그리고 충격으로 인한 기폭성질에 민감한 영향을 미치므로 안전기준을 완화할수 있는 물질개발에 역점을 두어야 한다. \*

참고 자료

- ▲H.P.Mama, 「Solid Rocket Propellants the European Scene」, (I.D.R), 1988년 3월호
- ▲〈공업화학협회誌 (일본)〉, 제41권 제3호, 1980
- ▲〈공업화학협회誌 (일본)〉, 제51권 제4호, 1990