가스발생기용 추진제에 대한 냉각제 효과

백국현* · 임유진**

Coolant Effect on Gas Generator Propellant

Gookhyun Baek* · Yoo-Jin Yim**

ABSTRACT

The effect of coolants has been studied on the burning properties of low burning rate HTPB/AP composite propellant containing Oxamide or Melamine as coolant for the gas generator. With increasing the content of coolant, the burning rate and the flame temperature could be lowered and the effect on flame temperature was about the same for two coolants. However due to the different thermal decomposition properties of coolant, the burning rate of Melamine propellant was found to abnormally decrease if 200 μm AP was partially replaced with 6 μm AP.

초 록

가스발생기용 저 연소속도 HTPB/AP계 고체추진제의 조성에서 냉각제인 Oxamide와 Melamine이 추진제의 연소특성에 미치는 효과를 고찰하였다. 냉각제의 함량을 증가시키면 연소속도와 화염온도가 낮아지고, 두 냉각제의 화염온도에 미치는 영향은 유사하였다. 그러나 냉각제의 열분해 특성 차이로 인하여 Melamine 추진제에서는 비정상적으로 200 μm AP의 일부를 6 μm AP로 대체하면 연소속도가 오히려 감소하는 현상을 나타내었다.

Key Words: Low Burning Rate Propellant(저 연소속도 추진제), Coolant(냉각제), Heat of Formation(생성열)

1. 서 론

현재 여러 유도무기의 구동장치에 사용되고 있는 가스발생기는 대체적으로 1200 ℃ 이하의 낮은 화염온도와 낮은 연소속도를 갖는 추진제를 요구하고 있으며, 또한 일부에서는 연소기체의 조성이 환경적으로 친화성을 갖기를 요구하고 있다. 따라서 이러한 요구조건에 부합하기 위해서는 추진제 원료의 선택에 있어 제한적이며, 특히 혼합형 고체추진제의 경우 산화제 선택이 매우 중요한 요인이 된다. 일반적으로 추진제의 산화제로 가장 널리 사용되고 있는 AP

† 2005년 3월 18일 접수 ~ 2005년 5월 19일 심사완료
* 정회원, 국방과학연구소 기-4-5
** 종신회원, 국방과학연구소 기-4-5
· 연락저자, E-mail: gookhyun@orgio.net

(Ammonium Perchlorate)는 연소 후 생성되는 HCl 기체 때문에 가스발생기용 추진제에는 사용이 배제되어왔었다. 한편 가스발생기용 추진제의 산화제로 사용되고 있는 AN(Ammonium Nitrate)은 물질 자체의 여러 가지 단점에도 불구하고 연소기체의 환경친화성이 좋은 장점으로 인해 많이 사용되고 있다. 그러나 AN이 갖고 있는 흡습성이나 취약한 점화성 등은 추진제의 특성으로 이어지고, 결국 추진제 제조 및 보관 그리고 사용상의 제한이 따르게 된다[1, 2].

본 연구에서는 가스발생기에 적합한 추진제로서, AP를 주 산화제로 사용한 저 연소속도 추진제 조성을 연구하였다. 추진제의 연소속도와 화염온도를 낮추기 위해서 고체분말 형태의 Oxamide와 Melamine을 냉각제로 적용하였다. 소형 혼합기를 이용하여 제조된 추진제 시편으로 연소속도를 측정한 결과와 열분석 실험에 의해 얻어진 두 냉각제의 열분해 특성을 고찰하였다. 또한 추진제를 소형 추진기관에 충전하여 연소시험을 수행하였다.

2. 본 론

2.1 생성열과 냉각제의 영향

추진제의 연소반응은 매우 복잡한 화학 반응이지만 간단히 표현하면 다음과 같다. 반응물이 반응에 의해 생성물을 만들 때 열을 방출 혹은 흡수하게 되며, 반응물과 생성물은 화학결합 에너지의 차이가 있기 때문에 이 에너지의 차이가 열로 나타나게 된다. 이렇게 화학반응에 의해서 발생된 열을 Heat of Explosion (H_{exp})이라한다.

$$H_{exp} = \Delta H_{f,r} - \Delta H_{f,p}$$

$\Delta H_{f,r}$: 반응물의 생성열

$\Delta H_{f,p}$: 반응후 생성물의 생성열

생성열은 분자의 화학구조와 결합 에너지에 의존하며, 결국 높은 Heat of Explosion은 반응물의 생성열이 높고 생성물의 생성열이 낮을 때 얻게 된다[3]. 냉각제란 추진제 연소 시 화염온도를 낮추기 위해 사용되는 것으로, 결국 추진제의 연소속도를 낮추는 역할을 하기 때문에 연소속도 억제제라고도 한다. 이러한 냉각제는 일반적으로 생성에너지가 낮고 또한 물질차체가 갖고 있는 산소함유율(Oxygen Balance, %)이 낮은 특징이 있다.

산소함유율이란 특정물질이 완전연소(C→CO_2, H→H_2O, N→N_2)를 위해 필요한 산소량을 기준으로 하여, 물질이 함유한 산소량의 과잉분(+)이나 부족분(-)의 물질 분자량에 대한 백분율을 의미한다. 따라서 낮은 산소함유율의 냉각제를 사용한 추진제의 화염온도와 연소속도가 낮아지는 것이 일반적인 이론이다. Table 1에 냉각제로 사용되는 각종 물질들의 특성을 나타내었다[4, 5]. 본 연구에서는 이들 중 구입이 용이한 Oxamide (Aldrich사 제품)와 Melamine(Acros사 제품)을 냉각제의 대상으로 채택하였다.

Table 1. Properties of various coolants

Name	Chemical Formula	Oxygen Balance (%)	Density (g/cc)	Heat of Formation (kcal/kg)
Nitro guanidine	$CH_4N_4O_2$	-30.8	1.770	-213
Oxamide	$C_2H_4N_2O_2$	-72.7	1.667	-1390
Ammonium oxalate	$C_2H_8N_2O_4$	-51.6	1.500	-2164
Melamine	$C_3H_6N_6$	-114.2	1.573	-135
Dihydroxy glyoxime	$C_2H_4N_2O_4$	-26.7	1.850	-1100

2.2 이론적 화염온도 계산

CEA(Chemical Equilibrium with Applications) program을[6] 이용하여 연소실 압력은 1000 psia, 그리고 Ideal Expansion Ratio(노즐 출구 압력 =14.5 psia)인 조건에서 화염온도를 계산하였다. 추진제의 조성은 고체함량이 80%이고, HTPB 바인더가 20%인 경우로 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

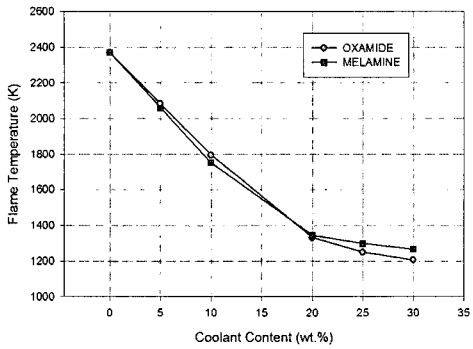

Fig. 1 Calculated flame temperature with coolant content

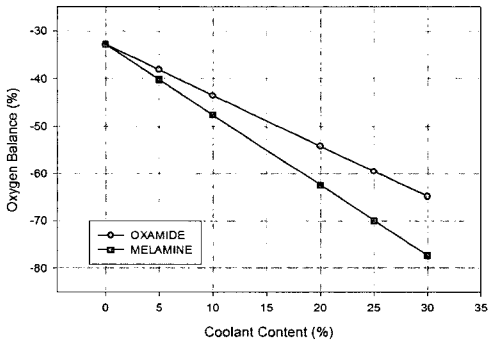

Fig. 2 Calculated oxygen balance of propellant with coolant content

Oxamide와 Melamine의 함량별 추진제 조성에서 산소함유율은 Oxamide가 Melamine보다 더 높았지만 화염온도는 거의 유사하였다. 이것은 Melamine의 산소함유율이 Oxamide 보다 낮지만 화염온도에 미치는 인자로서 Melamine의 생성열은 Oxamide의 생성열보다 높기 때문에 두 가지의 효과가 복합적으로 작용하는 화염온도는 유사한 것으로 판단되었다.

2.3 Oxamide 적용 추진제의 연소특성

Table 2와 Fig. 3에는 Oxamide를 냉각제로 적용한 추진제의 조성과 연소특성을 나타내었다. Table 2에서 AP200과 AP6은 각각 200 및 6 μm의 평균입도를 지닌 산화제 AP이고, $R_{b@1000}$은 Strand Burner에 의해 1000 psia에서 측정된 연소속도이다. 압력변화에 대한 연소속도변화 경향을 나타내는 압력지수(n)는 1000 psia를 기준으로 산출된 것이다. 냉각제의 함량이 증가하면 화염온도와 연소속도가 낮아지는 경향이 나타났는데, Oxamide의 함량이 14%이상인 경우에는 일반적인 Strand Burner에 의한 연소속도 측정이[7] 점화불량으로 불가능하였고, 14% 적용한 추진제의 연소속도는 1000 psia에서 2.4 mm/s 이었다.

추진제의 점화성에 도움을 주기 위해 분해온도가 477 K로서 비교적 낮은 RDX 20%를 AP와 대체 적용해 보았는데, RDX는 산소함유량이 AP보다 낮기 때문에 추진제의 화염온도는 낮아지게 된다. 그러나 RDX를 20%, Oxamide를 16% 사용한 추진제는 점화불량현상이 없이 Strand Burner로 연소속도를 측정할 수 있었다. 한편 200 μm AP 20%를 6 μm AP로 대체한 경우 추진제의 연소속도는 1000 psia에서 1.71 mm/s에서 1.95 mm/s로 증가하고 압력지수도 약간 증가함을 Fig. 3에서(R-0406, 07) 알 수 있다.

Table 2. Composition and burning properties of HTPB/AP propellant containing Oxamide

Batch no.	AP200 wt.%	AP6 wt.%	RDX wt.%	Oxamide wt.%	연소촉매 wt.%	화염온도 (K)	$R_{b@1000}$ (mm/s)	Pressure Exponent n
R-0304	66.0	-	-	14.0	-	1568	2.43	0.1538
R-0405	46.0	-	20.0	14.0	-	1422	1.90	0.2173
R-0406	44.0	-	20.0	16.0	-	1371	1.71	0.2597
R-0407	24.0	20.0	20.0	16.0	-	1371	1.95	0.3797
R-0408	〃	〃	〃	〃	Cr_2O_3=0.1	1370	1.90	0.4577
R-0409	〃	〃	〃	〃	Cr_2O_3=0.2	1374	1.82	0.4948
R-0410	44.0	20.0	-	16.0	SFIO=0.4	1486	2.54	0.3980
R-0411	〃	〃	-	〃	SFIO=0.8	1508	3.12	0.8253

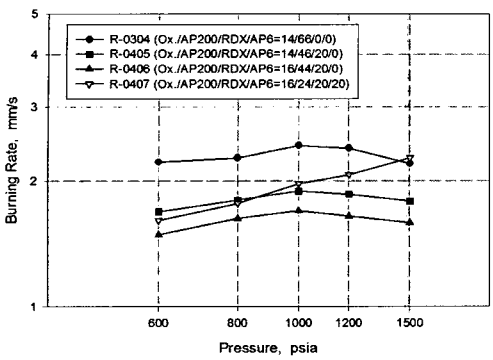

Fig. 3 Burning rate of Oxamide propellant

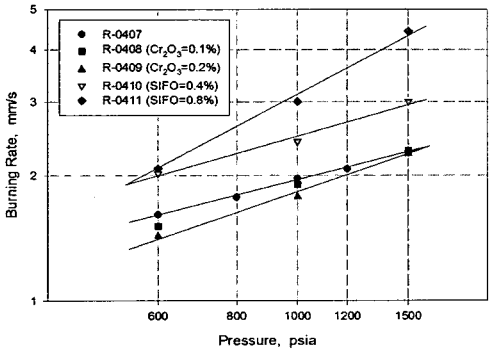

Fig. 4 Burning catalyst effect of Oxamide propellant

HTPB/AP계 추진제의 효과적인 연소촉매인 Cr_2O_3와 SFIO(Super Fine Iron oxide, 평균입경 3 nm)를 Oxamide가 16% 함유된 추진제에 적용하여 측정한 연소속도를 Fig. 4에 나타내었다. Cr_2O_3를 0.1 및 0.2% 적용하여도 연소속도의 증가 효과는 나타나지 않았고 압력지수만이 증가하는 결과를 보였고, SIFO를 0.4 및 0.8% 적용한 경우에는 연소속도의 증가 효과는 크게 나타났으나 동시에 압력지수의 증가가 매우 큼을 알 수 있었다. 연구대상의 추진제는 입도가 200 μm인 AP가 주 산화제로 사용되었기 때문에 추진제의 연소속도는 확산불꽃에 의해 지배되며, 따라서 Cr_2O_3보다는 SFIO가 연소속도 증진효과가 크다는 것을 재확인 할 수 있었다[8].

2.4 Melamine 적용 추진제의 연소특성

Table 3에는 Melamine을 냉각제로 적용한 추진제의 조성과 연소특성을, Fig. 5에는 Melamine함량별 연소속도 변화를 나타내었다. 냉각제의 함량에 대한 화염온도의 변화 효과는 Oxamide와 동일하였으나, 점화성의 차이가 뚜렷하게 나타났다. 같은 20% 함량의 냉각제를 적용한 경우 Oxamide는 점화가 되지 않아 표준 시험방법에[7] 의한 연소속도 측정이 불가능했던 반면 Melamine은 연소속도를 측정할 수 있었고, 25%적용한 경우 연소속도가 약 1.4 mm/s(R-0415)로 나타났다. 한편 200 μm AP 대신 6 μm AP를 20% 사용한 추진제의 연소속도가 더 낮은 것을 Fig. 6에서 알 수 있는데, 이것은 HTPB/AP계 추진제의 일반적인 연소 현상과는 반대되는 사항으로 Melamine의 열분해 특성에 대한 보다 세밀한 고찰이 필요하다고 판단되었다. 이상의 실험 결과로부터 두 냉각제의 특성을 파악하기 위하여 열분석시험을 수행하였다.

Table 3. Composition and burning properties of HTPB/AP propellant containing Melamine

Batch no.	AP200 wt.%	AP6 wt.%	Melamine wt.%	화염온도 (K)	$R_{b@1000}$ (mm/s)	Pressure Exponent n
R-0301	60.0	-	20.0.0	1344	2.66	0.3344
R-0413	50.0	10.0	20.0	1344	2.31	0.2753
R-0414	40.0	20.0	20.0	1344	2.29	0.5144
R-0415	55.0	-	25.0	1298	1.40	≒ 0
R-0419	65.0	-	15.0	1471	3.55	0.2296
R-0420	62.0	-	18.0	1380	2.96	0.1565

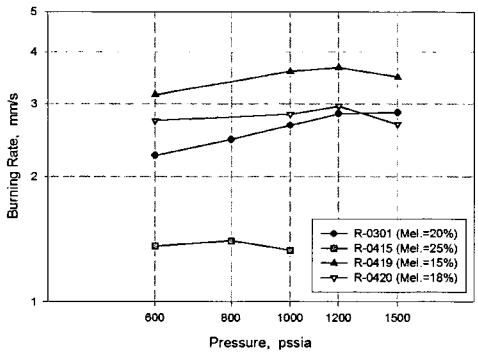

Fig. 5 Burning rate of Melamine propellant

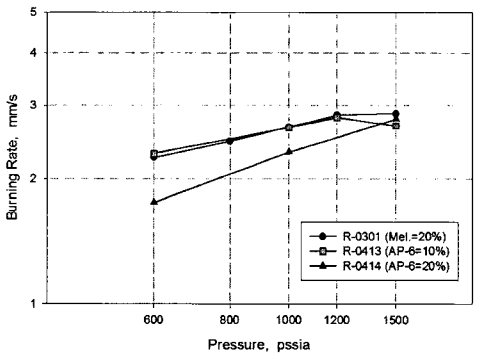

Fig. 6 6μm AP effect of Melamine propellant

2.5 AP 및 냉각제의 열분해 특성

AP의 열분해 과정은 많은 연구를 통해 그 메카니즘이 밝혀져 있는데, 일차적으로 245 ℃에서 AP의 결정 구조의 변화(Orthorhombic→Cubic)에 의한 흡열반응이 일어나는데 이때 질량의 변화는 없다. 온도가 오르면 330~450 ℃에서 발열반응이 일어나는데 아래와 같은 1, 2차분해 과정을 통하여 산소가 발생된다.

$NH_4ClO_4 \rightarrow NH_3 + HClO_4$

$HClO_4 \rightarrow HCl + 2O_2$

AP의 입자 크기에 따라서 분해 반응의 차이가 있고, 입자가 클수록 1차 분해와 2차 분해의 구별이 뚜렷한 것으로 알려져 있다. 또한 압력이 증가하면 AP 1차분해(Dissociative sublimation)는 지연되고, 2차분해(Decomposition reaction)는 빨라지는 것으로 알려져 있다[3].

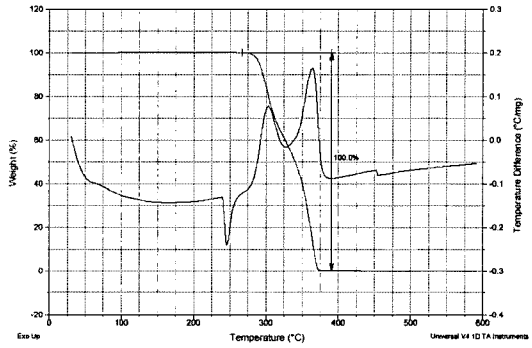

Fig. 7 DTA/TGA result of 200μm AP

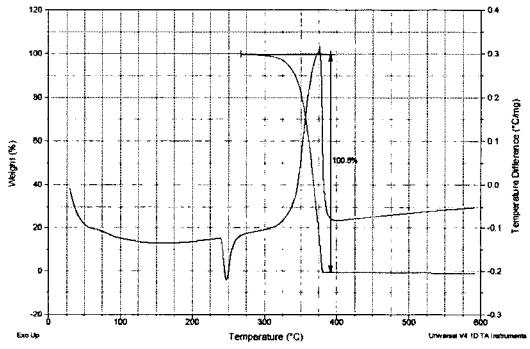

Fig. 8 DTA/TGA result of 6μm AP

Figure 7과 Fig. 8에는 본 연구에서 사용한 200 μm AP와 6 μm AP의 DTA/TGA 분석 결과를 각각 도시하였다. 추진제의 고체입자 충전율을 높이기 위해서 위와 같은 Bi-modal의 AP를 사용한다. 분석 장비는 모델명 TA2960으로 TA Instruments사의 것이며, 승온속도는 10 ℃/min 이었고, 질소가스를 Purging 하였다.

두 물질의 열분석 결과를 보면 앞서 언급한 바와 같이 200 μm AP는 1차와 2차 분해반응의 발열 Peak가 2개 나타났으나, 6 μm AP의 경우는 1개의 Peak만이 나타났다. 즉 입자가 작으면 분해 반응이 매우 빠르게 일어남을 알 수 있고, 이러한 이유로 작은 입자의 AP를 적용하면 추진제의 연소속도가 증가하는 것이다.

동일한 장비와 동일한 시험 조건으로 냉각제인 Oxamide와 Melamine의 열분석을 수행하였고, 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. 두 냉각제 모두 분해과정을 통해 질량이 완벽하

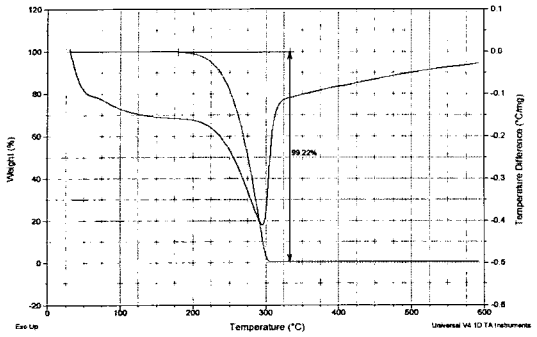

Fig. 9 DTA/TGA result of Oxamide

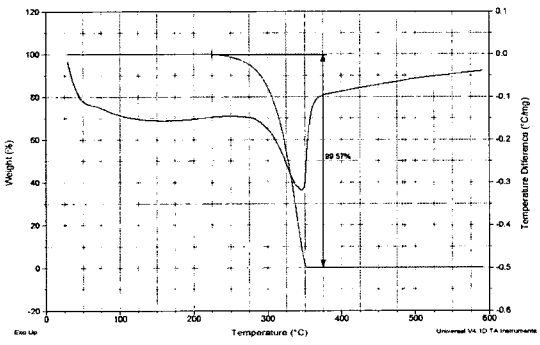

Fig. 10 DTA/TGA result of Melamine

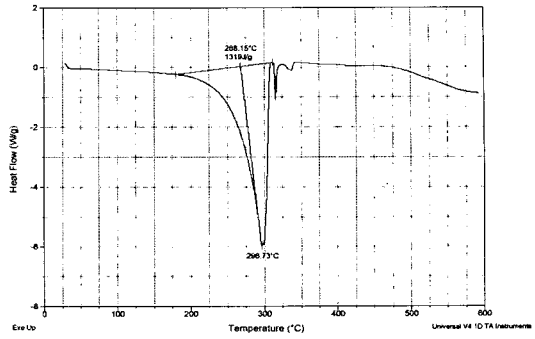

Fig. 11 DSC result of Oxamide

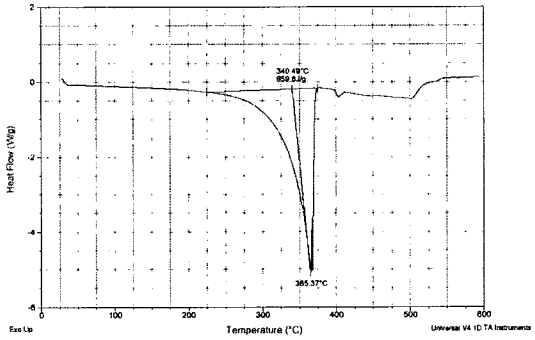

Fig. 12 DSC result of Melamine

게 손실되며, 분해되는 온도가 다르다는 것을 알 수 있었는데, 보다 세밀한 분해온도 및 분해 흡열량을 측정하기 위해 DSC(모델명: TA2910)를 이용하여 분석하였고, DTA와 같은 회사제품의 동일 시험조건으로 분석한 결과는 Fig. 11과 Fig. 12와 같고, Table 4에는 두 물질의 분석 결과를 정리하였다.

Oxamide의 분해 온도는 296 ℃이고 흡열량은 1320 J/g이었다. 한편 Melamine의 분해 온도는 365 ℃이었으며 흡열량은 960 J/g 이었다. 이러한 결과로부터 두 냉각제를 적용한 추진제의 연소특성의 차이를 이해하는데 도움이 되었다. Oxamide의 분해온도가 200 μm AP의 1차분해 반응 온도와 비슷하고 또한 흡열량이 상대적으로 크기 때문에 AP의 초기 분해반응을 억제시킴으로서 연소속도가 낮은 것으로 판단되었다. 한편 Melamine은 생성열은 상대적으로 높지만

Table 4. Comparison of thermal decomposition properties of coolants

Material	분해온도 (℃)	흡열량 (J/g)	ΔH_f (kcal/kg)	Oxy. Bal. (%)
Oxamide	296	1320	-1396	-72.7
Melamine	365	960	-135	-144.2

산소함유율이 낮기 때문에 냉각효과는 Oxamide와 비슷하였으나, 분해온도가 365 ℃로 6 μm AP 또는 200 μm AP의 2차분해 온도와 비슷함을 확인 할 수 있었다.

즉 Oxamide는 200 μm AP의 분해를 억제하는 반면 6 μm AP의 분해에는 영향을 적게 미치게 되고, Melamine은 반대로 6 μm AP의 분해를 지연시키는 효과가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이상의 고찰로부터 Melamine의 열분해 특성이 2.4

절에서 설명된 Melamine을 적용한 추진제의 연소속도에서 6 μm AP가 함유된 추진제의 연소속도가 더 낮아진 것에 대한 이유임을 알게 되었다.

2.6 추진제 적용 지상연소시험

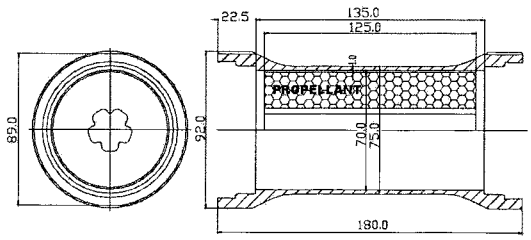

Fig. 13 Drawing of Motor(unit: mm)

Figure 13은 연소시험을 위한 가스발생기 도면으로, 모타 제작은 1gallon 혼합기로 혼합한 추진제를 모타에 충전, 50 ℃ 오븐에서 7일간 경화 시킨 후 마감처리와 비파괴 검사를 수행하여 그레인에 이상이 없음을 확인하였다. 연소시험은 두 차례 수행하였다.

Figure 14는 두 차례 연소 시험한 추진기관의 압력 선도를 도시한 것으로, 평균 압력이 700 psia이고 연소시간은 약 8초였으며 Neutral한 연소 거동과 양호한 재현성을 보여주고 있다. 연소초기의 높은 압력 peak는 점화제에 의한 것으로 시험 모타에 적용된 점화제의 량이 다소 과다했던 것으로 판단된다. 연소시간동안 일정한 질량유동율을 보여준 것으로 판단되며 그 결과치는 Table 5와 같다.

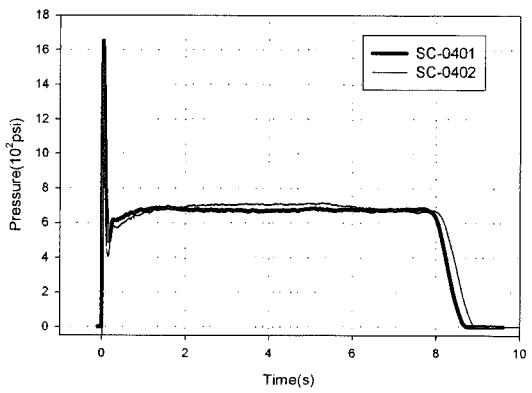

Fig. 14 Pressure vs. burn time for ground motor test

Table 5. Ground test results of motors

모타번호	SC-0401	SC-0402
추진제 Batch No.	R-0424	R-0430
추진제 무게(g)	614	617
평균압력(psia)	670	685
평균 연소시간(s)	8.28	8.45
질량유동율(kg/s)	0.074	0.073

3. 결 론

각종 구동기용 가스발생기에 사용되고 있는 고체추진제에서 화염온도와 연소속도를 낮추기 위해 적용되는 냉각제 중 본 연구에서 적용한 Oxamide와 Melamine이 HTPB/AP계 추진제의 연소특성에 미치는 영향을 고찰한 결과, 냉각제의 함량이 15% 이상이면 추진제의 화염온도를 1200℃ 이하로 낮출 수 있었고, 두 냉각제의 화염온도에 미치는 영향은 유사하다는 점을 확인하였다. 한편 냉각제의 함량을 증가시키면 연소속도를 낮출 수 있었으나, 두 냉각제의 열분해 특성 차이로 인하여 Melamine 추진제에서는 비정상적으로 200 μm AP의 일부가 6 μm AP로 대체되면 연소속도가 오히려 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 연구한 추진제를 시험용 가스발생기에 충전하여 연소 시험한 결과 안정적인 연소현상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. E. S. Sutton and C. W. Vriesen, "Gas Generator Propellants for Aerospace Applications," AIAA 79-1325, 1979

2. G. B. Pogue and E. J. Pacanowsky, "Some Recent Developments in Solid Propellant Gas Generator Technology," AIAA 79-1327, 1979
3. Naminosuke Kubota, "Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion," WILEY-VCH, 2002, pp.21-24, 99-101, 157-165
4. R. Meyer, "Explosives," Verlag Chemie, 1977, pp. 16-20, 194-196
5. A. Davenas, "Solid Rocket Propulsion Technology," Pergamon Press, 1993, pp. 427-439
6. B. J. McBride and S. Gordon, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, II Users Manual and Program Description," NASA RP-1311, 1996
7. MIL-STD-286C, "Linear Burning Rate of Propellant(Strand Burner Method)," 1991
8. 임유진, "혼합형 고체 추진제에서 Fe2O3 와 Cr2O3의 연소 촉매 효과", 한국화학공학회지, Vol.25, No.5, 1987, pp. 442-446