

대기압 이하에서 고체 추진제의 점화 특성 향상 연구

김인철* · 류백능* · 정정용*

Ignition of Solid Propellants at Subatmospheric Pressures

InCul Kim* · BaekNeung Ryoo* · JungYong Jung*

ABSTRACT

Several propellants were investigated experimentally for ignition characteristics in subatmospheric pressure. The threshold ignition pressure was 4 psia for HTPB/AP composite propellant. The partial replacement of AP in HTPB/AP propellant by 5~15% of HMX, HNIW showed that the improvements in ignition delay was over 50% and the threshold pressure was below 0.4 psia. This appears to be due to the characteristics of HMX and HNIW exothermic dissociated at the temperature($\sim 220^{\circ}\text{C}$) lower than that of AP. The ignition substance B/ KNO_3 was coated thinly on the propellant surface for better ignition performance. As a result, ignition delay time of 15% was improved. NC is applied to B/ KNO_3 ignition substance as a secondary binder and NC-B/ KNO_3 suspension solution is coated to the propellant surface.

초 록

HTPB/AP 혼합형 추진제(A형)와 니트라민계 산화제가 소량 함유된 추진제의 진공 점화 특성을 고찰하였다. 추진제의 임계 점화 압력은 4 psia로 판단되었고, AP의 일부를 HMX와 HNIW로 5~15% 치환한 니트라민계 혼합형 추진제(B형)에서 임계 압력은 0.4 psia, 점화지연시간은 50% 이상 향상되었다. 이는 HMX나 HNIW가 AP에 비해 낮은 온도($\sim 220^{\circ}\text{C}$)에서 발열 분해되는 특성에 기인되는 것으로 보인다. 점화도움물질인 B/ KNO_3 를 추진제 표면에 코팅한 결과, 15% 정도 점화성이 개선되었다. B/ KNO_3 에 2차 결합제로 NC를 소량 사용하고, 이를 추진제 그레인의 점화도움물질로 적용하였다.

Key Words: Ignition Delay Time(점화지연시간), Composite Solid Propellant(혼합형 고체 추진제), Subatmospheric Pressure(대기압 이하), Arc-Image Furnace(아크이미지로), Ignition Substance(점화도움물질)

1. 서 론

로켓 모터에 사용되는 고체 추진제는 높은 배기 속도와 충분한 연소 효율을 요구하기 때문에 보통 높은 압력에서 연소하나, 고고도에서와 같이 압력이 낮을 때의 점화 및 연소 특성을 이해해야 할 경우도 있다. 특히, 압력이 낮을 때 추

† 2006년 6월 12일 접수 ~ 2006년 9월 13일 심사완료

* 정회원, 국방과학연구소 기술연구본부 4부

연락처, E-mail: ickim@add.re.kr

진제의 점화와 연소에 대한 정보는 열 방출과 자체 소화(self-extinguishment) 특성으로 인해 이론적 예측보다는 실험값에 의존하고 있다[1, 5].

현재 사용되는 controllable rocket motor용 추진제는 낮은 압력(대기압 이하, ≤ 0.5 psia)에서 점화 특성 향상 연구와 소화 압력(extinguishable pressure, ≥ 85 psia) 증대 연구 등은 근래에 둔 감 특성 연구의 일환으로 진행되고 있다.

대기압 이하(subatmospheric pressure)에서 혼합형 추진제의 점화 특성에 대해서는 아직까지도 임계 압력(lower pressure deflagration limit) 값에 대한 논란이 있다. Schoyer[4]는 혼합형 추진제를 6 kPa(~ 1 psia) 이하에서 점화시킬 수 없었는데, 점화 시험법의 문제인지 또는 추진제 자체 특성인지 확인할 수 없었다.

본문에서는 아크이미지로(Arc-Image Furnace)를 사용해 진공에서 추진제의 점화 특성 향상을 위해 NC(nitrocellulose) 바인더(5~10%)와 B/KNO₃를 결합한 점화도움물질을 추진제 표면에 코팅하여 점화지연시간의 영향을 연구하였다[1-3].

또한 AP(ammonium perchlorate)의 5~20%를 HMX(cyclotetramethylene tetranitramine), HNIW(hexanitrohexaazaisowurtzitane)로 치환해 대기압 하에서 추진제의 점화 특성도 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1 고체 추진제의 점화 현상 및 거동

고체 추진제의 점화는 외부에서 열이 공급되면 표면 온도가 상승되고, 이로 인해 시료 표면의 분해(가스화)와 가스 생성물들의 발열 반응이 시작되며, 열 방출, 가스 온도와 반응비가 상승된다. 이러한 점화 과정은 Fig. 1과 같다[1].

혼합형 고체 추진제는 압력이 낮아지면 추진제 표면에서 기상 반응과 열분해 속도(pyrolysis rate) 사이의 균형이 깨어지며, 외적 에너지를 공급해도 불안정 연소 반응을 일으킬 수 있다.

특히 Fig. 2와 같이 대기압 하에서 나타나는 추진제의 점화 거동은 자동 점화(self-sustaining ignition)와 비자동 점화 영역으로 구분된다[4].

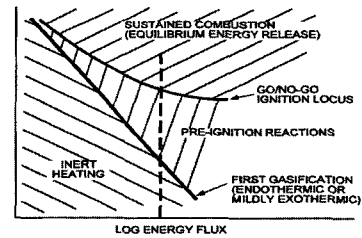


Fig. 1 Ignition Process of Propellant

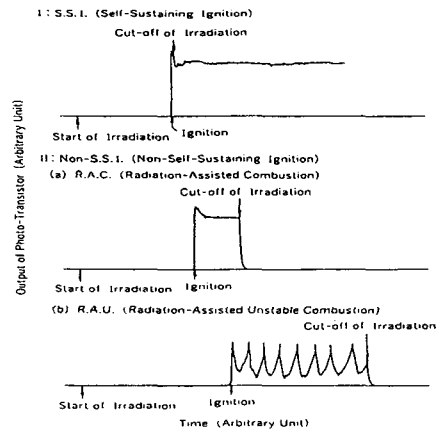


Fig. 2 Ignition Behaviors of AP-Based Composite Solid Propellants Exposed to Low Radiation at Subatmospheric Pressure[5]

2.2 진공에서 추진제 조성 영향

일반적으로 저압에서 AP추진제의 연소는 주로 바인더의 O₂ 함량과 AP 입자 크기에 의존하는 것으로 알려져 있다.

진공 조건에서 AP계 혼합형 추진제의 점화성 증진을 위해 추진제 중의 AP 산화제를 5~20% 범위 내에서 니트라민계 산화제로 치환하여 진공에서의 점화 특성을 연구하고 있다.

AP계 추진제에 비해 HMX, HNIW를 5~20% 함유한 추진제에서 점화지연시간이 짧아지는 이유는 AP, RDX(trimethylene trinitramine), HMX의 물리적 및 열적 특성 차이에 기인되는 것으로 판단된다[3].

Figure 3에 100 torr에서 HTPB/AP 계 추진제에서 AP 함량(80%)의 5~30%를 RDX와 HMX로 치환한 추진제들의 복사 에너지와 점화 시간에 대한 시험 결과의 예를 나타내었다.

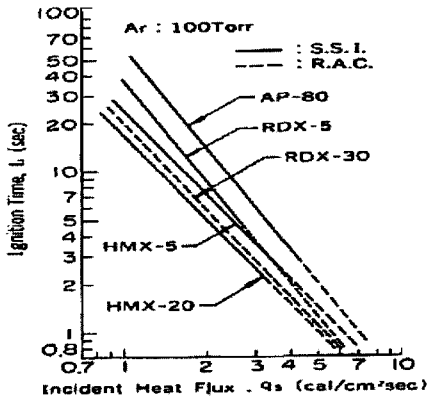


Fig. 3 Ignition Energy and Time on Content of Oxidizer under the Pressure of 100 Torr

열분석기인 DTA(differential thermal analysis)와 TGA(thermogravimetric analysis)에서 AP, HMX, RDX 각각의 열적 특성을 살펴보면, AP의 흡열 전이는 240°C, 발열 피크는 약 380°C 부근인 반면, HMX 및 RDX의 흡열 전이는 200°C, 발열점은 290°C 부근이었다. 그러나 추진제 중의 AP 산화제 5~20%를 RDX와 HMX 등으로 치환한 경우는 발열점이 260°C로 낮아졌다. 이러한 특성에 따라 니트라민 산화제는 융점이 AP보다 낮으므로 기화되어 증기 상태에서 점화되는 온도 또한 낮을 것으로 판단된다.

HMX 산화제가 소량 치환된 추진제에서 다른 원료 성분에 무관하게 AP계 추진제에 비해 낮은 온도에서 발열 분해가 진행되는 것에 착안된 것으로 사료된다[5].

2.3 진공에서 점화도움물질의 영향

추진제가 낮은 압력과 저온에서 점화될 경우, 추진제는 점화되기 쉽게 제작해야 하며, 나아가 추진제 표면의 점화도움물질 코팅 영향도 검토해야 한다. Fig. 4는 가스발생기용 추진제 그레인 표면에 점화도움물질을 코팅한 예이다[3].

3. 실험

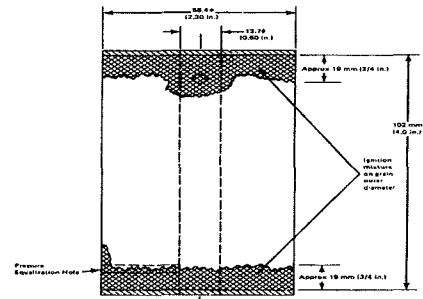


Fig. 4 Coating of Ignition Substance on Surface of Gas Generator Propellant Grain

3.1 추진제 조성, 시료 제작

A형 추진제와 AP의 일부를 니트라민계 산화제로 치환한 B형 추진제 조성을 Table 1에 나타내었다. AP 일부(5~15%)를 HMX로 치환하고, AP 10%를 HNIW로 부분 치환해 시료를 1 pint 혼합기로 4벳취 제조하였다. 혼합한 추진제는 60°C 오븐에서 7일간 경화했으며, 시편은 직경 6mm, 두께 4mm인 디스크형으로 제작하였다.

Table 1. Propellant Formulation

Raw Material	A-type Sample	B-type Sample			
	STD	01	02	03	04
AP	86	81	76	71	76
HMX(HNIW)	-	5.0	10.0	15.0	(10.0)
HTPB	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Combustion Additive	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

3.2 점화도움물질 선정 및 코팅 방법

낮은 압력 조건에서 점화성이 우수한 B/KNO₃를 아세톤 용제에 분산한 결과, B/KNO₃ 입자 간의 결합력과 추진제 시료 간의 접착력이 낮아 NC(10~15%)를 2차 결합제로 사용했고[7], 점화제의 코팅은 Table 2와 같이 아세톤-점화제 현탁액을 시료 표면에 붓으로 1~2회 바르고, 10분 정도 아세톤이 증발토록 기다린 후 시험하였다. 또한, 점화제로 사용 중인 granule 형태의 B/KNO₃의 점화성을 B/KNO₃가 코팅되지 않은 추진제 자체의 점화성과 비교하기 위해 직경 6mm,

Table 2. Coating of Ignition Substance on the Propellant Sample

Sample	Coating Material(CM)	Thickness of CM (mm)
A-type Propellant	No coating	0
	B/KNO ₃ coat	1-2
	B/KNO ₃ /NC coating	
	B/Ti/KClO ₄ coating	

길이 4mm의 디스크형의 펠렛(~160mg)으로 제작하였다[2, 6].

3.3 아크이미지료에 의한 점화 시험

아크이미지료(복사 에너지 열유속: ~100 cal/cm²·s) 장치를 0.1~15 psia 진공에서 시험할 수 있도록 Fig. 5와 같이 구성하였다.

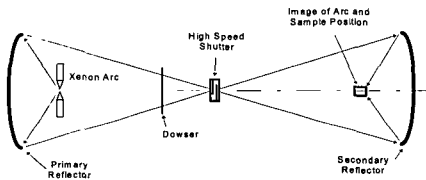


Fig. 5 Schematic Diagram of Arc-Image Furnace

시험은 압력 0.1~15 psia, 복사 에너지 열 유속 10~80 cal/cm²·sec의 조건에서 열유속 방출 시간에 따라 에너지를 시료에 쪼여 go/no-go 방법으로 각각 21회씩 시험하였고, 50%의 확률값을 점화지연시간으로 계산하였다[1].

4. 결과 및 고찰

4.1 HIPB/AP형 추진제의 압력에 따른 점화지연시간

아크이미지료에 의해 A형 추진제의 점화 특성을 측정된 결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다.

추진제의 점화 특성은 그 조성과 에너지 열량과 압력에 크게 영향을 받는데, 특히 대기압 이상(≥15 psia)보다는 10 psia 이하의 낮은 압력에서보다 급격한 점화지연시간의 증가와 4 psia 이

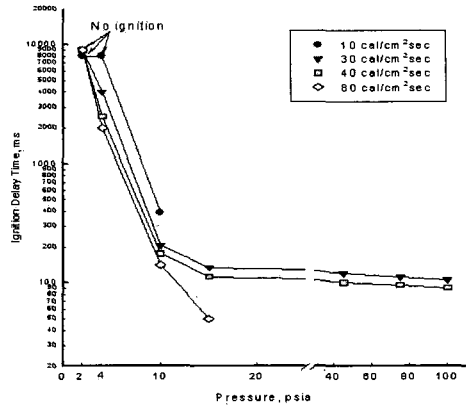


Fig. 6 Ignition Characteristics of A Propellant

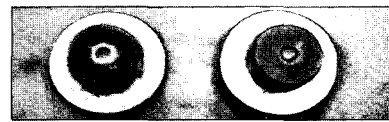


Fig. 7 Ignited(left) and Non-Ignited Propellant Samples

하에서는 점화가 일어나지 않는 임계 압력이 존재하는 현상을 보이고 있다.

4.2 HMX, HNIW 치환 추진제의 열분해 특성

A형 추진제 조성 중에서 85.5% 함량의 AP 일부를 HMX, HNIW로 치환한 4벳취 추진제와 AP, HMX, HNIW 성분에 대한 TGA-DTA 열분해 특성을 고찰하였다.

AP 밀도는 1.95 g/cm³, 점화 온도는 350℃이며, RDX와 HMX 밀도는 1.72, 1.81 g/cm³, 융점은 204, 282℃, 점화 온도는 각각 260, 287℃이다.

AP의 발열 피크는 Fig. 8과 같이 약 370℃였고, HMX의 경우 290℃ 부근이나 AP와 함께 추진제에 함유되면 Fig. 9와 같이 235℃ 부근에서 급격한 발열 반응을 보이고 있다. 또한 HNIW는 170℃ 부근에서 미세한 흡열 반응과 250℃ 부근에서 상당히 급격한 발열 반응을 나타내며, AP와 함께 추진제에 함유되면 Fig. 9와 같이 HMX보다 낮은 온도(211℃)에서 발열하였다.

이러한 열적 특성으로 인해 Fig. 10과 같이 AP만 함유된 추진제보다 HMX 함유 추진제가,

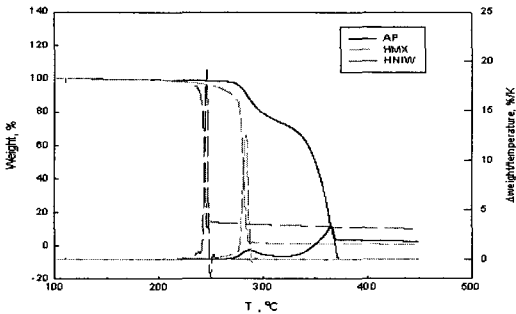


Fig. 8 TGA Thermographs of AP, HMX, and HNIW

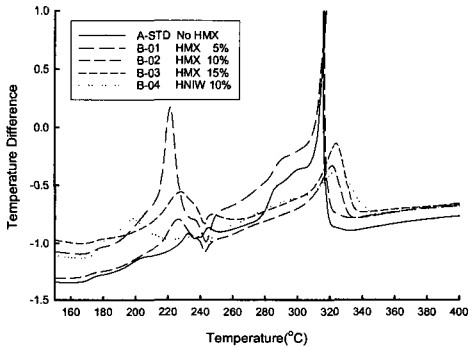


Fig. 9 DTA Thermographs of B Propellants Containing AP, HMX, and HNIW

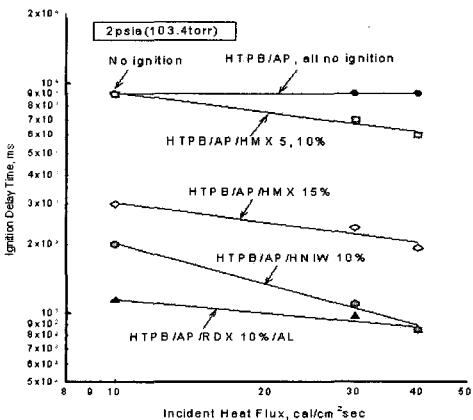


Fig. 10 Ignition Delay Time on Content of HMX and HNIW in B Propellants (@2psia)

HMX 함유 추진제에 비해 HNIW 함유 추진제가 보다 점화성을 향상시키는 것으로 생각된다.

4.3 B/KNO₃의 코팅 영향

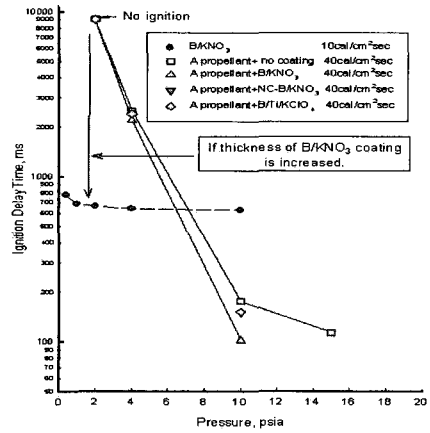


Fig. 11 Coating Effect of B/KNO₃ on Ignitability of A Propellants

대기압 이하 조건에서 B/KNO₃ 자체의 점화특성은 Fig. 11, 12와 같이 혼합형 추진제와는 다른 양상을 보였다. 즉 압력 의존성보다는 복사 에너지 열유속에 의한 영향이 컸다.

이는 점화 및 연소 과정이 보다 복잡한 열 및 화학 반응에 기인되는 것으로 추정되며, 또한 낮은 압력에서는 응축으로 인해 불완전 연소 생성물이 많이 생성되었다[2].

아크이미지로 진공 장치에서 점화제에 대한 점화임계압력을 구하기 위해 5 cal/cm²·s의 낮은 열유속과 진공 압력은 0.4 psia 범위까지 시험했지만, 점화가 비교적 쉽게 진행되어 점화임계압력을 얻을 수 없었다.

4.4 B/KNO₃이 코팅된 추진제의 점화 에너지 효과

대기압 이하에서 추진제 점화 특성 향상을 위해 B/KNO₃/NC-아세톤 현탁액을 추진제 표면에 코팅했는데, 코팅량은 점화 압력 증가로 인한 성능 및 구조 안정성을 고려해 결정해야 할 것이다.

Figure 11, 12에 복사 에너지 열유속 40, 80 cal/cm²·sec에서 A형 추진제를 대상으로 B/KNO₃ 코팅과 코팅하지 않은 추진제 시편과 진공에서 사용되는 B/Ti/KClO₄에 대하여 대기압 이하에서 점화 특성을 측정 비교한 결과 B/KNO₃ 코팅 시편의 점화 지연시간이 15~40% 정도, 임계 압력이 4→1 psia로 향상되는 결과를 얻었다.

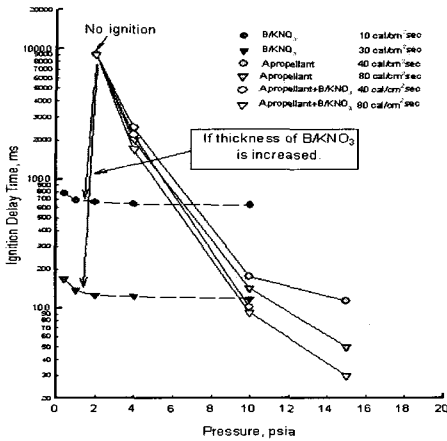


Fig. 12 Effect of B/KNO₃ Coating of Ignitibility of A Propellants

5. 결 론

혼합형계(HTPB/AP)인 A형 추진제에 대하여 대기압 이하에서 점화 특성을 시험한 결과, 임계 점화 압력은 4 psia 정도로 판단되었다.

B/KNO₃ 점화도움물질을 추진제 표면에 코팅한 결과, 점화 공급 에너지 수준에 따라 차이는 있으나, 점화지연시간은 15~40%, 점화임계압력은 1 psia 이하로 점화 특성이 향상되었다.

A형 추진제에서 AP의 일부(5~15%)를 HMX, HNIW로 치환한 결과, 임계압력은 0.4 psia 이하로, 점화지연시간은 50% 이상 단축되었다. 이는 HMX나 HNIW가 AP에 비해 낮은 온도(~220°C)에서 발열 분해되기 때문인 것으로 보인다.

B/KNO₃ 점화제에 2차 결합제로 NC를 사용하고, 이를 A형 추진제에 코팅해 점화성을 시험한 결과, 코팅하지 않은 경우에 비해 향상되었다. 이는 B/Ti/KClO₄ 점화제를 사용한 경우보다

향상되었으며, 점화제 두께를 보다 증가시킨다면 추진제의 점화성은 훨씬 증가할 것으로 판단된다. 대기압 이하에서 B/KNO₃의 점화성은 복사 에너지 열 유속의 영향이 큰 것으로 사료되며, 본 실험에서는 점화임계압력을 얻을 수 없었다.

참 고 문 헌

1. ICRPG Arc-Image Committee, "Arc-Image Ignition Brochure", CPIA Pub. 238, 1973
2. Takeo Saito et al., "Ignition of AP-Based Composite Solid Propellants Containing Nitramines Exposed to CO₂ Laser Radiation at Sub-atmospheric Pressures", Combustion and Flame, Vol. 85, 1991, pp.68-76
3. H.F.R. Schoyer, "Low Pressure Combustion of Composite Propellant". Propellants, Explosives, Pyrotechnics. Vol. 9. 1984, pp. 149-156
4. Louis LoFiego, "Igniter Materials Handbook", TR 774, Naval Weapons Center, 1975
5. P. P. Ostrowski, "A Low Burn Rate CTBN Propellant", JANNAF Propulsion Meeting, Vol. 1, 1981, pp.447-461
6. 김창기, 유지창, 황갑성, 임유진, "HTPB/AP/Butacene 추진제 특성 연구", 한국추진공학회지, 제9권 제3호, 2002, pp.40-45
7. 정규동, 류백능, "해외 출장 보고서(추진제 그레인 수명 평가 기술 협의)", TEDC-621-030055, pp.7-8, 국방과학연구소, 2003
8. NASA, Solid Rocket Motor Igniters", NASA SP-8051, 1971, p.71