

친환경 산화제 HNF 결정화 연구

김진아^{a,*} · 김민준^a · 민병선^bCrystallization of Hydrazinium Nitroformate(HNF)
as Eco-friendly OxidizerJina Kim^{a,*} · Min Jun Kim^a · Byoung Sun Min^b^aEnergetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea^bAgency for Defense Development, Korea*Corresponding author. E-mail: jinakim@hanwha.com

ABSTRACT

Recently, environmental sustainability of the transitional explosives and propellants is an issue of growing importance in energetic materials. For examples, ammonium perchlorate(AP) as an solid propellants oxidizer could create a poisonous gas and atmospheric pollutions, such as HCl. Among the several oxidizers, hydrazinium nitroformate(HNF) is an effective candidate substance for eco-friendly oxidizer, which has high density, pressure index, and less smog generating property during combustion for the thrust control system. This study was controlled the size distribution and shapes through various conditions. Length and diameter ratio(L/D) of crystals has below 1 : 3, and the particle size was two types of 200 μm and 50 μm .

초 록

최근 기존 화약과 추진제의 환경 지속성은 에너지 물질 분야에서 중요한 이슈로 부각되고 있다. 예를 들어 고체추진제의 산화제인 ammonium perchlorate(AP)는 염산과 같은 독성 가스와 대기 오염을 발생시켜 환경적 문제를 야기한다. 산화제 중 hydrazinium nitroformate(HNF)는 높은 밀도와 압력 지수를 가지고 있으며, 추력 제어 시스템에서 연소하는 동안 소규모의 연기를 배출하는 성질을 가지고 있기 때문에 환경 친화적으로 효과적인 후보 물질이다. 본 발표에서는 다양한 조건을 통하여 결정의 입도 및 형상을 제어하였다. 결정의 형상은 장단축비가(L/D) 1:3 이하이며, 입도는 두 가지 종류로 대략 200 μm 와 50 μm 로 얻을 수 있었다.

Key Words: Crystallization(결정화), Oxidizer(산화제), Nitroform(나이트로폼)

Received 9 June 2016 / Revised 7 October 2016 / Accepted 13 October 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 춘계학술대회(2016. 5. 25-27, 제주 사인빌리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

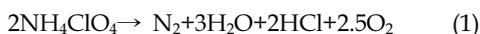
1. 서 론

일반 화약과는 대조적으로 추진제는 연소하는

과정에서 많은 에너지의 방출이 필요하다. 이러한 과정에서 챔버는 부식 없이 높은 압력이 발생하게 된다. Black Powder는 총알 등에 사용하는 가장 오래된 추진제이다. 오늘날에도 black powder는 작은 로켓이나 불꽃놀이 화약에 사용되기도 하고 있으나 많은 양의 HCl 가스 등의 발생이 문제가 되어 추진제로서의 black powder는 미사일이나 우주 로켓에 사용하기에 많은 단점이 있다.

일반적으로 로켓 추진제로 사용되기 위해서는 두 가지 요구 사항이 있다[1]. 첫째는 많은 에너지를 가지고 있어야 하고 천천히 연소하여 일정 시간 이상의 추진력을 유지시켜 줘야한다. 두 번째는 가능한 넓은 영역의 온도에서 긴 시간 동안 안정해야 한다. 수행 능력에 따른 서로 다른 추진제의 비교는 비추력(specific impulse)의 값을 이용한다.

현재 추진제로 가장 많이 쓰이는 ammonium perchlorate(AP)가 환경적인 문제로 대두되고 있어 AP를 대체할 수 있는 친환경 화약의 연구와 개발이 반드시 필요하다. 로켓 추진제로서 AP는 가격적인 면이나 성능에서 좋으나 한가지 커다란 단점이 있다. 아래의 식에서 볼 수 있듯이 AP는 분해 되었을 때 많은 양의 HCl이 발생한다(Eq. 1).



또한, 추력 제어 시스템에 적용되는 추진제는 핀틀 또는 구동부품의 crippling erosion을 방지하기 위해 금속연료는 부식성 연소가스를 방출하는 산화제의 사용이 제한되며 효과적인 추력 변화를 제공하기 위해서는 압력지수 0.7 이상의 추진제가 요구되고 있다. 요구에 따라 부식성 연소가스를 방출하지 않는 친환경 산화제임과 동시에 높은 밀도(1.86 g/cm³)와 높은 압력지수 0.8 이상을 가지는 hydrazinium nitroformate (HNF)의 연구 필요성이 대두되었다[1]. HNF와 같이 nitroformate 음이온을 함유하는 에너지 물질은 110여년전 독일의 화학자 Hanzsch에 의해 처음

으로 합성되었으나, 당시 실용화 단계에는 미치지 못하였다[2].

1960년대 초반부터 현재까지 미국, 독일, 네덜란드, 러시아 등 선진국에서 HNF에 대한 많은 연구를 진행함으로써 AP 대체 추진제로 각광받고 있다. 또한 이 물질은 좋은 oxygen balance (OB)와 고에너지 고밀도 물질로서의 물리적 특성 때문에 지속적인 관심을 받고 있다[3].

일반적으로 에너지 활성물질은 결정성 입자 상태로 최종 용도(예를 들면 고체 복합 추진제용 산화제)에 쓰인다. 즉, 대부분의 경우에서 에너지 활성물질은 고분자 결합제(polymer binder)에 분산된 상태로 군용 무기 체계의 조성으로 이용된다. 그러므로 조성물의 성능은 에너지 활성물질의 화학적 특성과 함께 물리적 특성에 좌우된다. 에너지 물질의 화학적 특성은 대표적으로 순도가 있으며 물리적 특성은 입자의 형상, 평균 입경, 입도 분포이다. 입자의 물리적 특성은 추진제 조성물의 tap density, bulk density, 점도, 기계적 강도를 결정한다. 예를 들면, 구형이 에너지 활성물질의 이상적인 입자 형상이 되는 이유는 추진제 조성물의 압출 또는 혼련 과정에서 높은 기계적 전단 응력을 견딜 수 있기 때문이다. 재결정화 구형 RDX와 일반 합성 공정으로부터 얻어진 RDX로 각각 제조된 조성물의 점도, 경화 시간, 점탄성 계수, 인장력 및 압축 강도를 연구한 Pfatteicher에 의하면, 구형 RDX가 이용된 경우 추진제 조성물(polyol-isocyanate 계열)의 점도가 35 ~ 75% 정도 떨어지며, 경화 시간(curing time)은 58% 정도 감소되었다. 그러나 연소 속도는 80%, 점탄성 계수, 인장력, 압축 강도는 각각 감소되었다[4]. 구형의 형상으로 인해, 조성물의 흐름성과 분산능은 증대되었지만, 조성물의 경화에 의한 기계적 강도는 감소되는 단점이 있다. 그러므로 에너지 물질이 추진제 조성물로서 이용되는 최종 단계에서 고분자 결합제와의 분산능(또는 흐름성) 향상과 함께 적절한 충전 밀도, 기계적 강도, 일정 수준의 민감도 확보를 위해서는 합성에서 얻어지는 초기 에너지 물질을 일정한 공정 조작을 통해 적합한 입도 분포, 입자 형상, 순도를 갖는 물질로 탈바꿈 할

수 있는 재결정화 공정이 반드시 필요하다.

1988년, TNO PML(Prins Maurits Laboratory, 이후 AAP 사로 HNF 제조 기술이 이전)는 신뢰성과 안전성이 담보되는 HNF 합성 공정 개발에 착수하였다[5,6].

연구 초기, 약 10 g/batch 공정이 확립되었으며 이후, 300 g/batch 공정으로 스케일-업(scale-up) 되었다. TNO 공정은 nitroform 수용액에 NaCl을 첨가하여 nitroform을 1,2-dichloroethane 상으로 이동시킨 후, 1,2-dichloroethane 내에서 히드라진(hydrazine, N_2H_4)과 반응시켜 HNF(hydrazinium nitroformate)를 제조한다. 이후, HNF는 건조, 세척을 거치며 순도는 99 ~ 100%이다. 석출된 HNF로부터 재결정화 공정으로 TNO는 냉각 결정화(HNF-C), 용매/비용매 결정화(HNF-S), 증발 결정화(HNF-E), 히드라진(hydrazine, N_2H_4)을 nitroform과 1,2-dichloroethane 혼합물에 첨가하

여 석출 시키는 공정(HNF-P)을 개발하였다. Table 1은 재결정화 공정에 따른 HNF의 물성을 나타낸 것이다. Fig. 1은 HNF의 재결정화 공정의 개략도이다.

여러 재결정화 방법 중에서 HNF-P 공정에서 제조된 HNF 입자가 가장 짧은 L/D값을 보였다. 증발 결정화를 제외하고 용매는 methanol, 반응매로 methylene chloride이 이용되었다. 증발 결정화에서는 IPA(isopropyl alcohol)이 용매로 이용되었다. TNO 증발 결정화(HNF-E)에 의해 제조된 HNF 입자의 평균 입경은 $640 \pm 50 \mu m$ 이며 침상이다. 종횡비(aspect ratio)는 약 1 : 4 ~ 5 정도이다[7-11]. HNF가 고체 로켓 추진제의 산화제로 이용될 경우, 추진제 조성물에서 HNF 입자가 차지하는 비율은 약 80% 이상이다. TNO의 공정을 통해 얻어진 HNF 입자처럼 종횡비(aspect ratio, L/D)가 1 : 4 ~ 5 정도일 경우 약 80% 이상으로 추진제 조성물에서 장약하

Table 1. Particle properties according to crystallization process[7].

	HNF-C	HNF-E	HNF-P	HNF-S
Melting point, °C	>116	>115	>115	>115
pH	4.1-4.9	4.3-5	3.8-4.5	4.3-4.8
D_{mean} , μm	400-900	500	300	50-150
L/D	<8	3-15	1-4	1-5
ρ_{tap} , kg/m^3	800-1000	-	-	400-600
BAM friction [N·m]	16-36	-	-	16-36
BAM Impact [N]	2-4	-	-	2-4
Appearance	yellow faceted	yellow needle	yellow rod	diamond-shape rod

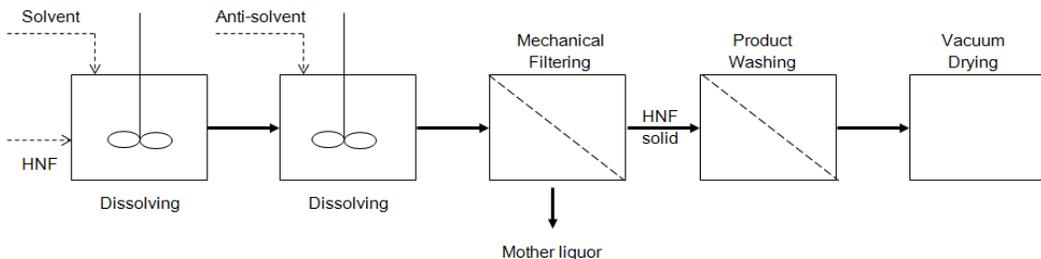


Fig. 1 Recrystallization process of the TNO PML[7].

는 것은 매우 어렵다(Louwers 등)[7]. 침상 입자로는 높은 tap density나 bulk density가 얻어질 수 없기 때문이다. 높은 탭 밀도(tap density)나 겉보기 밀도(bulk density)는 입자간 공극 분율이 매우 작은 것을 의미하므로 고분자 결합제(polymeric binder)는 입자 사이에 적게 들어가는 대신, 에너지 활성물질은 많이 장전된다. 그러므로 HNF의 경우, 종횡비(aspect ratio)를 4 또는 5 보다 작게 되도록 형상 제어 연구가 필요하다.

본 연구에서는 HNF의 막대형 결정의 종대횡 비율(aspect ratio)과 평균 입경, 입도 분포를 제어함으로써 추진제 조성 개발 과정에서 동반되는 고분자 결합제의 혼합성, 분산성 향상시킬 수 있는 결정화 연구를 진행하였다.

2. 결과 및 토의

2.1 Hydrazinium nitroformate(HNF)의 결정화

HNF에 대한 결정화 연구를 하기 전에 용해도 측정을 하여야 한다. 일반적으로 HNF는 막대모양으로 결정이 형성되며, 이 형상을 개선하기 위해서는 다양한 결정화법이 필요하다. 용매 및 반응매 선정을 위한 용해도 측정은 고정된 온도에 소량의 용질을 첨가하며 용해도를 측정하는 isothermal method를 사용하였다[12].

용매와 비용매 선정을 위해 총 14 종에 대해 HNF 용해 가능성 여부 실험을 진행하였다(Table 2). Polarity index에 따라 범용으로 사용되는 용매를 선정하였으며, 상온에서 용해시킨 후에 녹지 않으면, 끓는점 아래의 온도까지 승온하여 용해여부를 확인하였다.

HNF는 염 형태의 물질로 polarity index 값이 높을수록 용해도가 증가하는 추세를 보였다. 하지만 methyl ethyl keton(MEK)와 같이 polarity index 값은 dimethylacetamide(DMA) 보다 작지만, 높은 용해도를 갖는 용매들이 존재하는 것으로 완전히 일치하지 않는 것을 확인할 수 있었다. Table 2에서와 같이, 용매와 비용매에 가능성 있는 물질들에 대해 검토 하였으며 결과는

다음과 같다.

가장 큰 용해도를 가지는 용매로는 water, MEK, DMA로 상온에서 용매 125 ml당 대략 HNF 100 g 이상을 녹일 수 있는 것을 확인하였으며, 냉각 결정화 시에 용액의 높은 농도로 인해, 이와 같은 3 가지 물질은 적절치 않은 용매로 판단된다.

가열을 진행하여도 녹지 않고 polarity index로 인해 non-polar solvent로 분류할 수 있는 5 가지 용매인 cyclohexane, n-hexane, toluene, dichloromethane(DCM), 1,2-dichloroethane은 반응매에 적합한 용매로 판단된다.

용매로 가능성 있는 6가지 용매인 1,4-dioxane, isopropyl alcohol, ethanol, acetonitrile(ACN), methanol, tetrahydrofuran(THF) 중에 공정 단가가 저렴한 알콜류와 온도의존성과 용해도가 좋은 acetonitrile 용매에 대해 다양한 결정화 방법을 적용해 보았다.

Table 2. Feasibility test of dissolution.

No.	Solvent	Polarity Index	Soluble
1	Cyclohexane	0	-
2	n-Hexane	0	-
3	Toluene	2.3	-
4	Dichloromethane	3.4	-
5	1,2-Dichloroethane	3.5	-
6	1,4-Dioxane	4.8	X
7	Isopropyl alcohol	4.3	X
8	Ethanol	5.2	O
9	Acetonitrile	6.2	O
10	Methanol	6.6	O
11	THF	4.2	O
12	DMA	6.5	O
13	MEK	4.5	O
14	Water	9	O

기 발표된 HNF 논문에서 ethanol과 methanol을 사용한 결정화 결과를 발표하였으며[12], 본 연구에서는 acetonitrile를 용매로 사용하였을 때의 결과를 나타낸다. Acetonitrile 용매에서 장단축비(L/D)가 작아지며, 동일한 용매로 입도 제어를 할 수 있었다.

2.2 평균입도 약 200 μm HNF의 재결정공정

합성된 HNF의 형상은 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 막대모양이거나 판상형으로 불규칙하게 존재하는 것을 확인하였다. 알콜류를 용매로 선정하여 다양한 냉각속도, 분당 0.5 K ~ 2 K로 냉각결정화를 진행하였을 때에도 막대모양의 기존 모양을 유지하였다(Fig. 2(b)).

단일 용매에서의 냉각결정화는 교반방의 종류 및 교반속도, 냉각속도에 따른 형상은 큰 차이를 볼 수 없었다. 따라서, 반응매 첨가에 따른 형상의 변화를 확인하였다. 기존에 발표된 HNF 결정화의 반응매로는 carbon tetrachloride (CCl_4)를 많이 사용하고 있었다[4].

하지만 CCl_4 는 몬트리올 의정서 규제일정에 따라 오존층 파괴물질로 분류되어 신규 생산 및 수입이 전면 금지되어 대체 물질에 대해 가능성 테스트를 진행하였다.

결과적으로 용매는 acetonitrile과 반응매는 1,2-dichloroethane으로 선정하였으며, 재결정 방법으로는 용매/비용매 결정화를 적용하였다(Table 3).

HNF 포화 용액의 농도와 포화온도에 따른 형상을 확인하였다. 형상은 중횡비(L/D)이 1 : 2 ~ 3으로 확인되었으며 평균입도는 각 225 μm , 354 μm , 412 μm 의 결정으로 생성되었다(Table 3).

이 외의 공정 변수는 주입속도(3 ~ 15 ml/min), 교반속도(150 ~ 800 rpm), 교반방의 종류(marine, 2-pitced, 4-blade, rushton type), 비용매의 종류(hexane, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, toluene), 용매/비용매 비율(2 : 1 ~ 1 : 2), 교반 방법(자석식/기계식/초음파식) 등이 있었다.

그 중 중횡비(L/D)가 가장 짧고 입도가 200 μm 정도의 결정을 만들 수 있었다(Fig. 3).

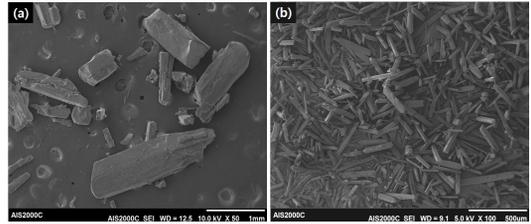


Fig. 2 SEM image of HNF((a) as synthesized and (b) cooling recrystallization).

Table 3. HNF Crystallization for 200 μm .

No.	[Co]	[Cs]	Size	L/D
1	31%	50°C	412 μm	1 : 3
2	26%	45°C	354 μm	1 : 2
3	18%	25°C	225 μm	1 : 2

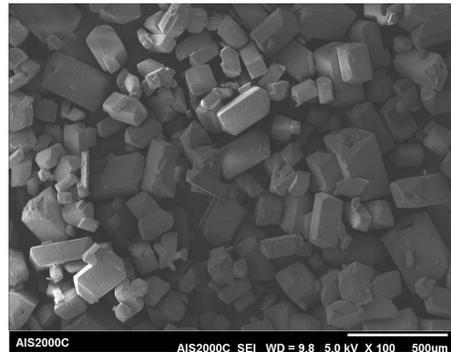


Fig. 3 SEM image of HNF(Drowning-out).

2.3 평균입도 약 30 μm HNF의 재결정공정

앞서 개발한 약 200 μm HNF의 입도를 줄이기 위한 추가 실험을 진행하였다. 동일한 용매를 사용하면서 결정화 방법만 바꾸어 진행하였다. 사용된 결정화 방법은 역 용매/비용매 결정화이다. 기존의 용매/비용매 결정화는 비용매를 포화용액에 일정 속도로 투입하여 과포화도를 낮추어서 서서히 결정을 성장시키는 방법이다. 이와 반대로 포화용액을 비용매에 일정 속도로 투입하는 역 용매/비용매 방법은 과포화도 차이를 크게 조절함으로써 작은 입자를 생성시킬 수 있다(Table 4).

사용된 비용매는 1,2-dichloroethane일 때, Fig.

Table 4. HNF Crystallization for 30 μm .

No.	Anti-solvent	Size	L/D	Shape
1	1,2-Dichloroethane	38 μm	1 : 2	Plate
2	Toulene	27 μm	1 : 2	Rod

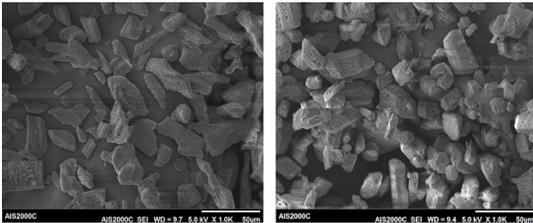
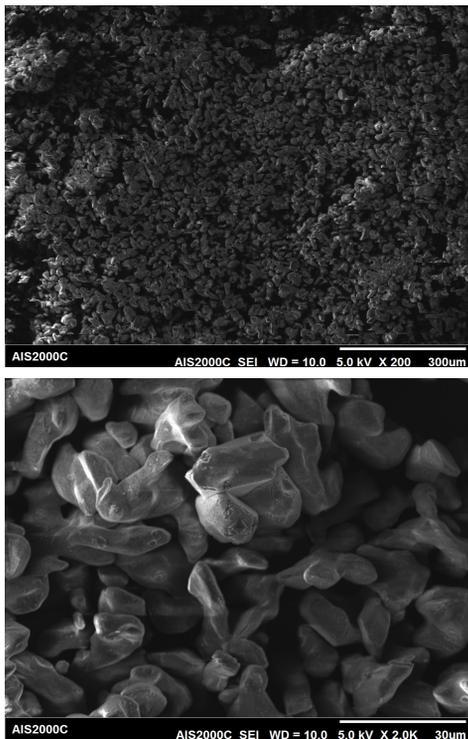


Fig. 4 SEM image of HNF(Inverse drowning-out).

Fig. 5 SEM image of 30 μm HNF.

4의 (좌)의 판상형 사진, toluene의 경우 Fig. 4의 (우)의 막대형의 HNF 결정을 석출시켰다(Table 4, Fig. 4). 입도와 종횡비(L/D)는 만족할 만한

결과이지만 결정을 확대하게 되면 표면의 기공들을 발견할 수 있다.

이를 개선하기 위해 연구를 진행한 결과, 기공을 최소화한 결정을 형성시킬 수 있는 조건으로 1,2-dichloroethane 비용매를 사용하여 투입속도를 2~5 ml/min에서 50 ml/min로, 교반속도를 300 rpm에서 800 rpm으로 증가시켰을 경우, Fig. 5와 같이 표면에 기공이 관찰되지 않으며 타원에 가까운 평균입도 30 μm 에 가까운 결정을 생성시킬 수 있었다.

3. 결 론

본 연구에서는 HNF 합성 및 정제기술을 기반으로, HNF의 형상 및 입도제어에 관한 결과이다. HNF는 염으로 이루어진 화합물로 격자 내 수소결합을 이루고 있어 한 쪽 방향으로만 성장하는 습성을 지니고 있다. 따라서 장단축비를 1 : 3 이하로 제어할 뿐만 아니라 평균입도를 200 μm 와 30 μm 두 가지 type 으로 제어하기 위한 연구가 진행되었다. RDX class 1 입도 크기인 200 μm 의 HNF 결정을 생성시키기 위해서는 용매 acetonitrile, 비용매 1,2-dichloroethane을 사용하여 용매/비용매 결정화를 진행하여 입도와 장단축비(L/D)의 규격을 충족시킬 수 있었다.

또한 30 μm 의 입도와 장단축비 1 : 3 이하의 결정을 석출하기 위해 포화용액과 반응매의 투입 방법을 변경하였을 때 목표로 하는 규격은 만족하였지만 표면의 기공을 발견할 수 있었다. 이를 개선하기 위한 연구를 완료하였으며, 타원형의 평균 30 μm HNF 결정을 석출시킬 수 있었다. 최적의 수율 및 공정 안정화를 위한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소(계약번호 UD110093CD)의 연구비 지원에 의한 연구 결과임.

References

1. Klapötke, T.M., Minar, N.K. and Stierstorfer, J., "Investigations of Bis(methyltetrazolyl) Triazines as Nitrogen-rich Ingredients in Solid Rocket Propellants - Synthesis, Characterization and Properties," *Polyhedron*, Vol. 28, No. 1, pp. 13-26, 2009.
2. Hantzsch, A. and Rinckenberger, A., "Ueber Nitroform," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Vol. 32, No. 1, pp. 628-641, 1899.
3. Krause, H.H., *Energetic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ch. 1, 2005.
4. Böhnlein-Mauß J., Pfatteicher A., "The Influence of Spherical RDX on the Properties of Foamed Propellants," *35th Int. Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, p. 73, June, 2004.
5. Schoyer, H.F.R., Schnorhk, A.J., Korting, P.A.O.G., van Lit P.J., Mul, J.M., Gadiot G.M.H.J.L. and Meulenbrugge, J.J., "Development of Hydrazinium Nitrofonnate Based Solid Propellants," *AIAA Paper*, San Diego, C.A., U.S.A., pp. 95-2864, 1995.
6. Schoyer, H.F.R., Schnorhk, A.J., Korting, P.A.O.G., van Lit P.J., Mul, J.M., Gadiot G.M.H.J.L. and Meulenbrugge, J.J., "High-Pe\$onnance Propellants Based on Hydrazinium Nitrofonnate," *J. Prop., .Power* 11, pp. 856-859, 1995.
7. Schöyer, H.F.R., Welland-Veltmans, W.H.M., Louwers, J., Korting, P.A.O.G., van der Heijden, A.E.D.M., Keizers, H.L.J. and van den Berg, R.P., "Overview of the Development of Hydrazinium Nitroformate," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, No. 1, pp. 131-137, 2002.
8. Javaid A., Mrinal G., Pundalik S. D., Ramdas S.D. and Arun K.S., "Nanocomposites: An Ideal Coating Material to Reduce the Sensitivity of Hydrazinium Nitroformate (HNF)," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 00, pp. 1-7, 2010.
9. Dendage, P.S., Sarwade, D.B. and Mandale, A.B., "Characterization and Thermal Analysis of Hydrazinium Nitroformate (HNF)," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 21, No. 3, pp. 167-183, 2003.
10. Schöyer, H.F.R., Welland-Veltmans, W.H.M., Louwers, J., Korting, P.A.O.G., van der Heijden, A.E.D.M., Keizers, H.L.J. and van den Berg, R.P., "Overview of the Development of Hydrazinium Nitroformate-Based Propellants," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 18, No. 1, pp. 138-145, 2002.
11. Heijden, A.E.D.M., Leeuwenburgh, A.B., "HNF/HTPB propellants: Influence of HNF particle size on ballistic properties," *Combustion and Flame*, Vol. 156, No. 1, pp. 1359-1364, 2009.
12. Kim, J.N., Kim, M.J. and Min, B.S., "Synthesis and Crystallization of Hydrazinium Nitroformate(HNF) as Eco-friendly Oxidizer," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 19, No. 4, pp. 69-76, 2015.