

## 고체추진제의 연소속도 증진기술

김준형\* · 임유진\* · 김인철\* · 박영철\* · 서태석\* · 정정용\* · 유지창\*

### Increasing the burning rate of solid propellants

Junhyung Kim\* · Yoojin Yim\* · Inchul Kim\* · Youngchul Park\*  
Taeseok Seo\* · Jungjung Yong\* · Jichang Yoo\*

#### ABSTRACT

In this study, the current researches and the developing trend of the high burning rate solid propellants were briefly introduced and the effects of burning rate modifiers in the propellants on the combustion properties were reviewed. At the same time, bis(ethylenediamine)copper perchlorate(BECP) has been prepared as a burning rate modifier, and the burning characteristics were investigated in Butacene/AP propellants. The results showed that the metal complex, BECP, can increase remarkably the burning rate of high burning rate Butacene/AP propellants.

#### 초 록

본 연구에서는 고연소속도 고체추진제 개발을 위한 현재의 기술들과 연구동향을 분석하였고, 연소속도 조절제에 대한 추진제 적용 및 연소 특성에 대해 검토하였다. 또한 연소속도 조절제로 bis(ethylenediamine)copper perchlorate(BECP)를 제조하였고 이의 연소특성이 Butacene/AP 추진제에서 평가되었다. 결과적으로, Butacene과 AP로 구성된 고연소속도 고체 추진제에서 금속배위화합물인 BECP는 고체추진제의 연소속도를 크게 증진시켰다.

Key Words: Solid Propellant(고체추진제), Burning Rate Modifiers(연소속도 조절제), Metal Complex(금속배위화합물)

#### 1. 서 론

단위시간당 높은 추력을 필요로 하는 고체추진기관의 성능을 향상시키기 위하여 추진제의 연소속도를 증가시키기 위한 노력들이 현재 선진 각국에서 활발히 이루어지고 있다.

고체추진제의 연소속도를 증가시키는 기술들은 추진제의 주요 구성체인 산화제, 바인더 그리고 고연소속도조절제 분야로 나뉘어서 발전되고 있다. Ammonium perchlorate(AP)가 주요 산화제로 사용되는 추진제에서의 연소속도는 AP 입자의 크기에 영향을 받으며 크기가 감소할수록, 즉 표면적이 증가할수록 연소속도가 증가되는 특성을 보인다. AP의 표면적을 증가시키는 기술로는 재결정화나 분쇄방식으로 미세크기의 결정

\* 국방과학연구소 기-64  
연락처, E-mail: jhkimxtal@add.re.kr

들을 제조하기 위한 연구들[1,2]과 결정들을 부분적으로 분해시켜 다공성의 특징을 갖도록 하는 기술[3]이 개발되어 왔다. 추진제에서 산화제는 일반적으로 단일성분으로 구성된 화합물을 주로 사용하지만, 고용체나 중염 형태의 결정으로 화합물을 제조하여 각 물질들의 장점을 살리는 방법들이 연구되고 있다[4,5]. 바인더는 추진제에서 충전체를 고정시키는 역할뿐만이 아니라, 연소시 연료원으로 사용됨에 따라 추진제에서 발생하는 여러 분해 생성물과의 반응성과 heat flux 능력 등에 따라 연소특성에 많은 영향을 주게 된다. 현재 바인더 합성 기술의 발전으로 인하여 Butacene과 같이 금속성분이 바인더 자체 성분으로 함유된 바인더들이 개발되고 있으며, Eisele 등[6]은 silicon성분이 함유된 polydimethylsiloxane(PDMS) 바인더를 적용한 추진제의 연소특성에 대해 연구하였다. 연소속도 조절제(본 연구에서는 연소속도 증진제)는 연소속도의 증가 메커니즘이  $Fe_2O_3$ 나  $Cr_2O_3$  등의 금속계 oxide류와 같이 활성화에너지의 감소를 이루는 화학적 촉매[7]나 열전도성을 증가시키는 물리적 작용을 하는 것, 그리고 연소속도가 빠른 물질을 추가하여 연소속도를 증가시키는 embedded 메커니즘을 이용하는 것들로 나눌 수 있다. Sayles[8]는 1차화약인 diazodinitrophenol을 추진제의 원료로 사용하여 액상 ferrocene류 연소속도 증진제에서 발생하는 이동성 문제를 해결하면서 연소속도를 증가시킬 수 있음을 보였다. 이와 같이 고연소속도를 가지는 입자를 사용하여 연소속도를 증가시키는 방식은 최근 고연소속도 추진제를 제조하는 분야에서 주요 연구 주제가 되고 있다. 특히 연소속도 증진제로 금속배위화합물을 사용하는 연구가 최근에 크게 진전되고 있는데, 이는 금속배위화합물이 높은 생성열과 열적안정성을 가지고 있으며 단일결정 자체로 고연소특성과 연소시 금속성분이 나노크기로 산화되면서 나노 금속촉매를 사용하는 효과도 나타내고 있기 때문이다[9,10]. 현재 고연소속도 추진제 제조연구에 활발히 적용되는 물질로는 TACP(혹은 ACP)로 명명되고 있는 tetrakis-(4-amino-1,2,4-triazole) copper

perchlorate를 들 수가 있다[11~13].

본 논문에서는 TACP와 같은 Cu계 금속배위 화합물인 ethylenediamine(이하 EDA)을 리간드로 사용하는 bis(ethylenediamine) copper perchlorate( $[Cu(EDA)_2](ClO_4)_2$ , 이하 BECP)를 제조하고, 이를 추진제에 적용한 연구결과를 나타내었다.

## 2. 실 험

### 2.1 BECP의 제조

BECP는 Singh 등[14]의 연구에서 나타내어진 방법으로 합성되었다. 우선  $Cu(ClO_4)_2$ 의 에탄올 용액을 제조한 후, 당량비에 해당하는 EDA를 상온에서 에탄올 용액에 첨가하는 방법으로 제조하였다. 또한 입자크기를 조절하기 위하여 결정화 실험을 수행하였다.

### 2.2 물질 특성 분석

합성된 물질의 특성을 분석하기 위하여 원소 분석, 열특성 분석(DSC, TGA), 충격감도, 마찰감도, 정전기 감도시험을 수행하였다.

### 2.3 추진제 적용 및 연소속도 측정

Butacene과 AP/UFAP가 주요 원료로 구성된 추진제를 기본 추진제로 한 상태 하에서 연소속도증진제로서 BECP의 입자특성에 대한 추진제 적용 및 연소특성에 대한 영향을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 BECP제조 및 입자특성

에탄올 용액에서 제조된 결정들에 원소분석결과, 합성된 화합물은 BECP의 구성비율과 잘 일치하였으며, 제조된 입자들의 광학현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 입자의 크기를 조절하기 위한 결정화실험결과, 합성에 의한 석출과정이나 재결정화과정에서 입자가 석출되는 시점에서 교반속도를 조절하여 핵생성 속도를 변경시키는

방법으로 입자크기를 20 $\mu\text{m}$ 에서 200 $\mu\text{m}$ 의 범위에서 조절할 수가 있었다. TGA와 DSC의 열분석 결과, Fig. 2에서 나타난 것처럼 약 250 $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 분해가 되는 열적으로 안정한 상태를 보이고 있으며, 분해가 시작된 후에는 급격한 발열 특성을 나타내고 있다. 또한 BECP는 충격, 마찰, 정전기 감도시험 결과, Table 1에 보이는 바와 같이 TACP급의 민감성 특성을 보였으며 RDX보다 민감하였다.

### 3.2 추진제 연소특성

Butance과 AP가 각각 5%와 85.5%씩 사용한 HTPB추진제를 기본으로 하고, 이에 본 연구에서 제조된 BECP를 사용하여 추진제의 조성 및 공정 특성과 연소 특성을 연구하였다. Figure 3은 기본 추진제와 BECP가 5% 함유된 상태에서 입자크기에 따른 추진제의 연소속도 특성을 보이는 결과로, 입자크기가 큰 상태에서 연소속도가 더 빠른 것을 보여주고 있으며, 입자크기가 200 $\mu\text{m}$ 가 적용된 경우, 1000psia에서 약 70 mm/s로 기본추진제 대비 약 70%의 연소속도 증가를 이룰 수 있는 것을 나타내고 있다. TACP나 BECP와 같이 물질 자체의 연소속도가 큰 입자형태의 증진제를 사용하는 경우, 추진제의 연소속도,  $r$ ,는 Eq.1으로 모델화될 수 있다.[11,15].

$$r = \frac{r_{cont}}{1 - \left(1 - \frac{r_{cont}}{r_{mc}} - \frac{\tau}{d} \frac{r_{cont}}{d}\right)^3 \sqrt{\frac{V_{mc}}{V}}} \quad (1)$$

여기서  $r_{cont}$ 는 기본추진제의 연소속도,  $r_{mc}$ 는 증진제의 연소속도,  $\tau$ 는 점화지연시간,  $V$ 는 추진제 부피 그리고  $V_{mc}$ 는 증진제의 입자부피,  $d$ 는 증진제 입자크기이다. Equation 1로부터 증진제 입자크기가 증가할수록, 그리고 기본추진제의 연소속도가 증가할수록, 제조된 추진제의 연소속도가 증가함을 알 수가 있으며, 이는 본 연구의 실험결과와도 일치하고 있다.



Fig. 1 Micrograph of BECP,  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2$

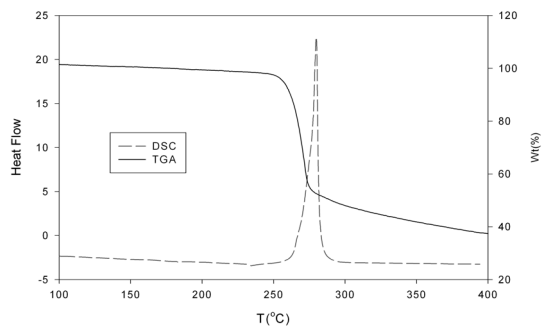


Fig. 2 Thermal analysis results for BECP,  $[\text{Cu}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2$

Table 1. Results from Sensitivity Test

시험항목	TACP	$[\text{Cu}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2$	RDX
Impact	10 cm	10 cm	13 cm
Friction	5 Kg.f	7Kg.f	17 Kg.f
Electrostatic	<0.1 J	<0.1 J	0.22J

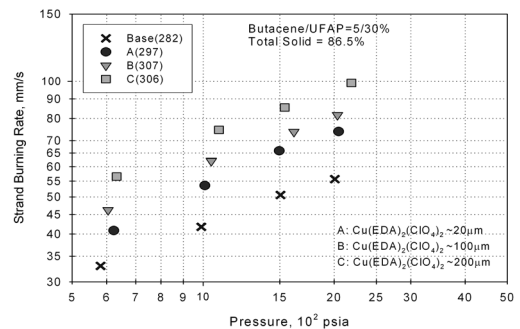


Fig. 3 Effect of particle size on the burning rate

#### 4. 결 론

고연소속도 고체추진제를 개발하기 위한 기술적 방안들에 대해 조사를 하였고, 연소속도증진제로서 금속배위화합물인 BECP의 제조와 이를 적용한 추진제에 대한 연구를 수행하였다. 본 증진제를 Butacene/AP 추진제에 적용한 결과, 추진제의 연소속도를 크게 증가시킬 수 있었으며, 입도가 클수록 연소속도 증가 효과가 더 컸다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. Lista et al., "Coated ammonium perchlorate", US Patent 4115166(1978)
2. 김준형 등, "초미세크기의 AP제조(II)", 국방과학연구소, TEDC-421-030509(2003)
3. Lista E.L., "Solid porous, coated oxidizer, method of preparation and novel propellant compositions", US Patent 3830672(1974)
4. Levinthal M.L., "Propellant made with cocrystals of cyclotetramethylenetetra nitramine and ammonium perchlorate", US Patent 4086110(1978)
5. Goddard T.P., "Coprecipitated pyrotechnic composition process and resultant products", US Patent 4135956(1979)
6. Eisele S. et al., "Fast burning rocket propellants based on silicone binders - new aspects of an old system", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27, 161(2002)
7. Burnside C.H., "Correlation of ferric oxide surface area and propellant burning rate", AIAA 75-234 (1975)
8. Sayles D.C., "Embedded explosives as burning rate accelerators for solid propellants", US Patent 5015310(1991)
9. Singh G. et al., "Hexamine metal perchlorates as energetic burning rate modifiers", J. Energetic Materials, 20, 223(2002)
10. Bachrina I.V. et al., "High-energy complex copper(II) perchlorate with 1,5-pentamethylenetetrasole as ligand", Russian J. Applied Chemistry, 80(10), 1643(2007)
11. Wandong G. et al., "Study of increasing the burning rate of solid propellants by adding fast burning energetic materials", Journal of Propulsion Technology, 3(3), (1998)
12. Talawar M.B. et al., "Tetrakis-(4-amino-1,2,4-triazole)copper perchlorate: a novel ballistic modifier for composite propellants", Journal of Propulsion and Power, 21(1), 186(2005)
13. Ran X.L. et al., "Application of fast-burning Energetic compound ACP in HTPB composite propellant", Chinese Journal of Explosives & Propellants, 29(5), 42(2006)
14. Singh G. et al., "Studies on energetic compounds Part 37: kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine", Thermochemica Acta, 411, 61(2004)
15. Fogelzang A.E. et al., "Mechanism of modifying ballistic properties of propellant formulations by fast-burning inclusions", Defense Science J., 48(4), 357(1998)