

PCP/Nitramine/AP 기반 추진제의 연소 특성 연구

김성준^{a,*}

Combustion Properties of PCP/Nitramine/AP Propellants

Sung June Kim^{a,*}

^aThe 1st R&D Institute 1st Directorate, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: sungjunekim7534@add.re.kr

ABSTRACT

This study aimed at preparing the solid propellants featuring high pressure exponent available for throttleable rocket system development. The combustion properties of solid propellant based on PCP as a prepolymer were investigated with the different nitramine oxidizer, HMX and HNIW. As a main oxidizer, HNIW could deliver higher burning rate, specific impulse and flame temperature than HMX. In addition, the introduction of AP as a co-oxidizer in PCP/Nitramine propellants could enhance burning rate, specific impulse and flame temperature, showing the lower pressure exponent with increasing the content of fine-sized AP, total solids and plasticizer. Moreover, we examined the temperature sensitivity on burning rate of propellants between 150 psia and 2,500 psia.

초 록

본 연구에서는 추력 제어용 추진제 조성 개발을 위해 고 압력지수 추진제를 만들고자 하였다. 프리폴리머로 PCP를 사용하며 니트라민 계열의 산화제인 HMX와 HNIW 기반 추진제를 제조하여 각각의 연소특성을 비교하였다. HMX에 비해 HNIW가 추진제의 연소속도, 비추력 그리고 화염온도에 큰 영향을 준다는 것을 알았다. 또한, AP를 조 산화제로 사용할 경우, 추진제의 연소속도, 비추력 및 화염온도는 미세 AP 함량, 총 고체 함량 그리고 가소제 양이 증가할수록 병행 상승하였으나, 압력지수는 오히려 낮게 나타났다. 그리고, 여러 압력 구간에서 온도에 따른 연소특성 변화를 알아보기 위해 150 psia부터 2,500 psia사이 구간에 대해 PCP/Nitramine/AP 추진제의 연소속도에 대한 온도 민감도를 측정하였다.

Key Words: Pintle(핀틀), Pressure Exponent(압력지수), Burning Rate(연소속도), Solid Propellant(고체 추진제), Nitramine(니트라민)

1. 서 론

로켓 및 미사일의 추진기관은 운용성 및 신뢰성으로 인하여 액체 추진기관 보다는 고체 추진기관을 주로 사용하고 있다. 하지만, 액체 추진기관에 비해 고체 추진기관은 추력 조절이 어렵다는 커다란 단점을 가지고 있어, 최근에는 이를

극복하기 위하여 여러 방안을 연구하고 있다.

대표적인 추력 조절 방법으로는 고체 추진기관 내, 노즐목의 면적을 변화시키는 방법이 있다. 해당 연구는 선진국에서 완료되었거나 아직 활발히 진행되고 있다[1,2].

그 중 노즐목의 면적을 변화시킬 수 있는 방법으로 현재까지 가장 널리 알려진 방법은 핀틀(Pintle)의 노즐 조립체 내 위치 변화에 의한 것이다[1,2]. 추진기관 내 핀틀을 적용할 경우, 핀틀 이동에 의한 모터 내 압력의 변화폭이 상당히 크기 때문에 특성화된 고체 추진제가 필요하다. Eq. (1)을 보면, 로켓 모터의 추력은 압력에 비례하며, 압력은 추진제 연소면적, 노즐목 면적과 밀접한 관계가 있다. 또한, 추진제의 압력지수(n)에 따라 연소실 내 압력이 결정이 된다. 압력지수가 클수록 연소 압력이 증가하여 추력을 증가시킬 수 있게 된다. 따라서 가변 추력 로켓 추진기관의 추진제는 높은 압력지수를 가져 압력변화에 따른 추력 변화를 증가시킬 수 있어야 한다. 일반적으로 0.5 이상의 높은 압력지수를 가진 추진제를 추력을 조절할 수 있는 가변 추력용 로켓 모터의 추진제를 필요로 하고 있다.

$$P_c = \left[\frac{\rho_p a A_b}{C_d A_t} \right]^{\frac{1}{(1-n)}} \quad (1)$$

$$Thrust \propto P_c \propto \left[\frac{A_b}{A_t} \right]^{\frac{1}{(1-n)}} \quad (2)$$

Eq. (1), (2)에서 P_c =연소관 압력, ρ_p =추진제 밀도, a =상수, C_d =방출계수, A_b =연소면적, A_t =노즐 직경, n =압력지수이다. 압력지수가 높은 추진제 조성을 개발하기 위해선, 추진제 연소특성을 지배하는 산화제의 종류 및 함량이 중요하다. 주로 AP(Ammonium perchlorate) 산화제를 추진제에 적용할 경우 압력지수가 0.3~0.5로 나타난다[3-6]. 반면에, 니트라민계 산화제 (RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane), HNIW (Hexanitrohexaaza-isowurtzitane))와 나이트레이트계 산화제(AN,

Ammonium nitrate)의 조합으로 이루어진 추진제는 0.6~1.0 사이의 압력지수를 갖는 것을 확인할 수 있다[3-5]. 니트라민계 산화제들을 추진제에 적용할 때 AP와 다른 특성이 나타나는 이유는 Melt layer의 유무에 따른 연소 메카니즘 때문이다[3-5]. AP 산화제의 경우, Melt layer 없이 추진제 표면에서 화염으로 또한 그 역반응으로 Heat feedback을 한다. 높은 압력에서도 마찬가지로 빠른 열전달 과정이 일어난다. 즉, 압력에 따라 Heat feedback 속도가 큰 차이를 보이지 않기에 낮은 압력에서도 빠른 반응을 이루어 압력에 따른 연소속도 차이가 크지 않아 압력지수가 낮아짐을 예상할 수 있다[6-8].

반면, 니트라민계 산화제가 들어간 추진제의 경우, 추진제 표면 상단에 생성된 열이 Melt layer를 만든 후 화염으로 확산된다. 또한, 화염에 의한 열이 추진제 표면으로 바로 전달되지 못하고 Melt layer를 거쳐 Heat feedback이 이루어지기 때문에 Melt layer라는 중간 단계 때문에 Heat sink 효과(열을 머금고 있는 효과)를 나타낸다. 이로 인해 AP보다 느린 Heat feedback이 진행되어 낮은 압력에서의 반응속도가 Heat sink 효과 때문에 현저히 낮아지고, 높은 압력에서는 반응이 매우 빠르게 일어나기에 연소속도가 빨라진다. 또한, AP와 다르게 니트라민계 산화제에서만 나타나는 Dark zone이 압력에 크게 영향을 받아서 압력에 따른 Heat feedback의 차이로 Melt layer의 기상반응에도 영향을 미치는 것으로 파악된다. 따라서 니트라민계 산화제를 적용한 추진제는 높은 압력지수를 가진다는 것을 예상할 수 있다[9-12].

추력 제어용 추진제 개발을 위해 여러 조성의 고 압력 지수 추진제를 제조해 연소특성을 확인하고자 한다. 니트라민계 산화제인 HMX, HNIW를 사용하였고, 평균입도 200 μm , 5 μm 의 두 가지 종류를 적절한 비율로 사용하였다. 조 산화제로는 AP(평균입도 200 μm , 6 μm)를 사용하였다. 해당 니트라민계 산화제를 주로 사용하기 위해 수급이 용이하며, 위험물질로 분류되지 않은 프리폴리머인 PCP(Polycaprolactone)를 사용하고 자 한다. 해당 제품은 Sigma-aldrich 제품이며,

각각 분자량 2,000 g/mol, 900 g/mol의 수산기가 2개와 3개가 달려있는 PCP를 동시에 사용하여 고분자 네트워크를 형성하고자 한다. 또한, 산화제 종류별, 함량별, 가소제 함량별, 온도별 실험을 진행하였다.

2. 추진제 제조 및 특성 분석

2.1 추진제 혼합

추진제 혼합은 1 Pint vertical planetary mixer를 사용하였으며, 국방과학연구소 추진기관 표준 작업 절차서, 추진제 혼합 절차에 따라 진행하였다. 프리폴리머는 PCP diol과 PCP triol을 적당한 비율로 사용하였으며, 가소제는 BTTN(Butanetriol trinitrate), TMETN(Trimethylol trinitrate)을 적절한 비율로 사용하였으며, 경화제는 우레탄 단일 경화시스템 형성을 위해 IPDI(Isophorone diisocyanate)를 적절히 사용하였으며 NCO/OH 당량비는 1.1로 동일하게 하였다. 혼합이 완료된 후 해당 추진제는 50°C 오븐에서 일주일 동안 경화되었다.

2.2 Strand Burner에 의한 연소특성 확인

추진제 연소속도 측정은 추진기관 표준 작업 절차서 연소속도 측정 방법에 따라 진행하였다. 추진제의 연소속도는 스트랜드 버너(Strand burner)에 의하여 MIL-STD-286B-T803.1 방법에 따라 측정하였다. 이 방법으로 추진제의 연소속도(r)는 압력 500, 1,000, 1,500, 2,000 psia에서 측정되었다. 최소 자승법을 이용하여 Eq. (3)의 계수 a와 압력지수 n을 구했다.

$$r = a \cdot p^n \quad (3)$$

2.3 추진제 성능 분석

추진제의 이론적 성능 지표인 비추력과 화염 온도는 NASA 프로그램 Chemical Equilibrium Application(CEA)을 이용하여 분석하였다.

3. 추진제 특성 변화 실험

3.1 니트라민계 산화제 종류에 따른 PCP 추진제 조성 변화 실험

널리 알려진 니트라민계 산화제 중 대표적인 HMX와 HNIW를 주 산화제로 사용하며, AP b (평균입도 200 μm)를 조 산화제로 사용하였을 때 연소특성 변화를 확인하고자 하였다. 해당 결과는 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다. HNIW 기반 추진제와 HMX 기반 추진제는 단일 산화제로 HNIW, HMX 만 사용했을 때보다, 조 산화제로 AP를 함께 적용하였을 때, 비추력과 화염온도가 상승하는 것을 확인 할 수 있다. 또한, AP의 비율이 더 커질수록, 연소속도가 소폭 증가함과 함께 압력지수는 낮아짐을 확인 할 수 있었다.

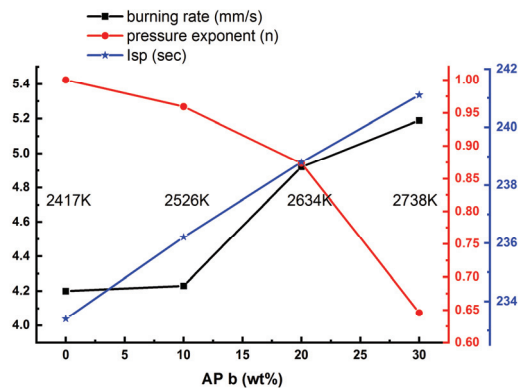


Fig. 1 Combustion properties of PCP propellants based on HMX.

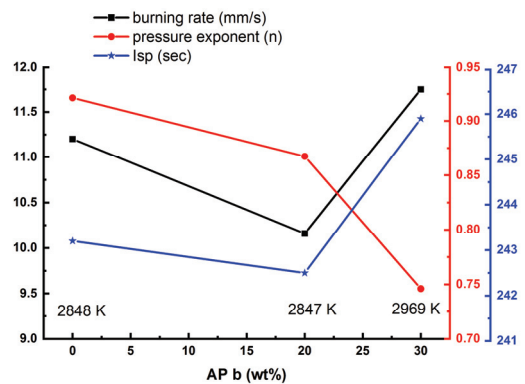


Fig. 2 Combustion properties of PCP propellants based on HNIW.

열역학적 특성을 보면, AP의 비율이 높아짐에 따라 비추력, 화염온도가 모두 상승함을 알 수 있다. 그리고 HNIW 기반 PCP 추진제는 전반적으로 HMX 기반 추진제 보다 비추력, 화염온도가 높다. 그 이유로는 HNIW의 생성열이 약 90 kcal/mol이며, HMX의 경우 약 18 kcal/mol이다 [9]. 또한, HMX의 밀도는 약 1.90 g/cm³이며, HNIW의 밀도는 약 2.00 g/cm³이다. 이는, 추진제 내의 산화제가 고 밀도, 고충진율을 가진 추진제가 제조되면서 발생하는 열량이 HNIW가 훨씬 큼을 나타낸다. 또한, HMX와 달리 HNIW는 상대적으로 낮은 열적 안정성을 나타내며, HNIW의 화염구조가 HMX와는 상이한 형태로 오히려 HMX보다 AP와 유사한 화염구조를 가지고 있으며 이에 따른 연소 메카니즘의 차이를 가져와 더 빠른 연소속도를 나타낸다[10-12].

HNIW기반 PCP 추진제의 경우 화염온도가 HMX 기반 추진제에 비해, 화염온도가 2,800 K 이상일 정도로 상대적으로 높게 나타났는데 이는 핀틀에 무리하게 열적 손상을 가할 가능성이 커, 상대적으로 화염온도가 낮은 HMX기반 PCP 추진제가 추력 제어용 추진제로 적합한 것으로 평가되었다.

3.2 AP 입자 크기에 따른 PCP/HMX 추진제 조성 변화 실험

AP 입자 크기 및 함량에 따른 추진제 연소

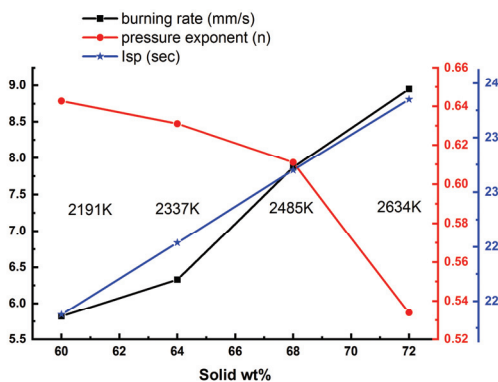


Fig. 3 Combustion properties of PCP propellants according to Solid content change.

특성을 확인하기 위해 PCP 바인더 내 주 산화제는 HMX 기반으로 사용하였다. 그리고 조 산화제로 입도가 서로 다른 AP b(평균입도 200 μm)와 AP F(평균입도 6 μm)를 사용하였다. 추진제 조성에 대한 연소 특성 자료는 Fig. 3에 나타내었다.

입자 사이즈가 큰 AP를 사용하였을 경우(AP b), 작은 입자의 AP(AP F)를 사용하였을 때보다 낮은 연소속도와 높은 압력지수를 보였다. 특히, AP b 20 wt%와 AP F 20 wt%의 연소속도는 각각 4.92 mm/s와 7.78 mm/s로 약 3 mm/s 정도 차이가 난다.

압력지수도 AP F를 적용할 경우 0.8735에서 0.7607로 약 0.1 정도 감소하는 것을 파악할 수 있다. 이는 AP 입자의 크기가 작을수록 더욱 더 연소속도와 압력지수에 미치는 영향이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 고체 함량에 따른 PCP/HMX/AP 추진제 조성 변화 실험

고체 함량의 변화에 따른 추진제의 연소특성을 파악해보고자 하였다. 고체 함량을 60 wt%부터 76 wt% 까지 증가시켜 추진제 제조 실험을 실시하였다.

여기서, HMX와 AP 의 비율은 고정하여 실험을 진행하였으며 AP는 AP F를 사용하였다. 해당 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

고체 함량이 많아짐에 따라 연소속도가 점진

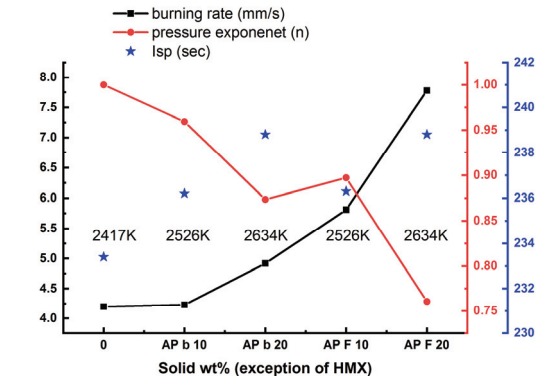


Fig. 4 Combustion properties according to particle size of AP and AP content.

적으로 상승하며, 압력지수도 소폭 감소함을 확인 할 수 있다. 또한, CEA를 통해 얻은 비추력과 화염온도를 보면, 점차 증가함을 확인 할 수 있다. 고체 함량이 늘어남에 따라 바인더 함량이 줄어들고, 상대적으로 AP의 함량이 증가하게 되는데, 이는 앞선 결과와 같음을 보여준다. 그리고 고체 함량이 많아짐에 따라 추진제의 점도도 점차 상승하게 된다. 고체 함량이 76 wt%에 달할 경우, 해당 추진제는 슬러리 상태에서 점도가 너무 높아 연소특성을 파악하기 위한 시편 제작이 불가능 하였다.

3.4 가소제 비율에 따른 PCP/HMX/AP 추진제 조성 변화 실험

추진제 내 폴리머(PCP, po) 대비 BTTN/TMETN 가소제(pl)의 함량별(pl/po 비율) 연소특성을 파악해보았다. 해당 실험의 조성결과와 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 가소제의 양은 pl/po 비율로 정하게 되는데 이는, 가소제와 가소제를 제외한 바인더의 비율을 뜻한다. 가소제의 양이 많아질수록(pl/po 비율 증가) 연소속도가 증가하였고, 압력지수가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 고체 함량별 실험보다 훨씬 더 큰 수치 변화폭을 나타내었다. 또한, 화염온도와 비추력이 매우 큰 폭으로 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 고에너지 작용기를 가진 BTTN과 TMETN의 영향으로서, 고체 함량 변화보다 더

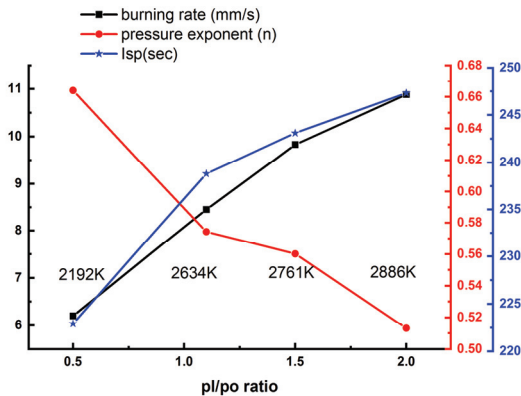


Fig. 5 Combustion properties of PCP/HMX/AP propellants according to plasticizer content.

큰 폭의 추진제 특성 변화를 보여주는 것으로 알려져 있다[9].

추진제 연소가스의 화염온도가 너무 높으면, 추력제어 시스템 내 핀들의 소재로 고온, 고압에서의 높은 강도와 열충격 저항성을 갖는 유일한 소재인 레늄의 용점(3,180 °C)을 초과할 수 있어, 핀들이 녹을 수 있다[13]. 따라서, 화염온도가 너무 높지 않도록 가소제 양을 조절해야한다. 또한, 추진제 내 가소제의 양이 많아지면, 추진제-라이너 간 가소제의 이동이 일어날 확률이 커져, 추진제-라이너 접착 특성에 영향을 준다. 따라서 추진기관 내 추진제 성능 요구조건에 맞는 적절한 가소제 함량을 정해야 한다.

3.5 온도에 따른 PCP/HMX/AP 추진제 연소특성 변화 실험

PCP/HMX/AP 추진제의 상온, 고온, 그리고 저온에서의 운용 가능성을 파악하기 위해, 추진제의 온도 민감 계수를 측정하였다. 서로 다른 온도조건(-40°C, 20°C, 50°C)에서, 저압 구간인 150 psia 부터 고압 구간인 2,500 psia까지 나누어 측정하였다. 다양한 온도와 압력에 따른 추진제의 연소 특성 자료는 Fig. 6에 나타내었다. 그리고 온도민감계수는 Eq. (4)를 통해 Table 1에 나타내었다.

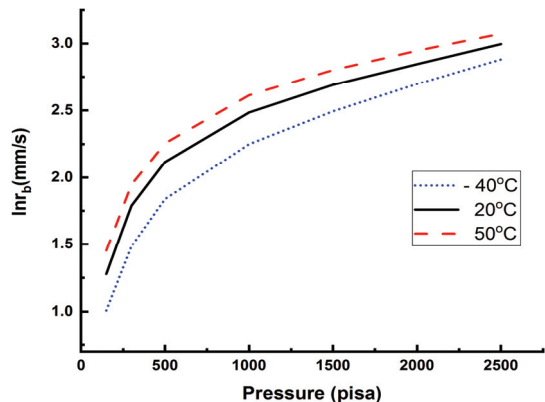


Fig. 6 Combustion properties of PCP/HMX/AP propellants according to temperature and pressure.

Table 1. Temperature sensitivity of PCP/HMX/AP propellants according to pressure.

Pressure(psia)	150	500	1,000	1,500	2,500
σ_p (%/°C)	0.49	0.46	0.40	0.34	0.21

$$\sigma_P = \left(\frac{\delta \ln r_b}{\delta T} \right)_P \quad (4)$$

Table 1의 자료를 보면, 압력이 높아질수록 온도민감계수, σ_p 가 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 압력이 높아질수록 추진제의 연소속도가 온도에 따라 크게 변하지 않는다는 것을 의미한다. 가장 높은 압력 조건인 2,500 psia에서 온도민감계수는 0.21%/°C로 나타났으며 반면, 150 psia에서는 온도민감계수가 0.49%/°C로 높게 나타났다. 일반적인 HTPB/AP 추진제의 연소속도에 대한 온도민감계수가 1,000 psia에서 약 0.2%/°C 인점을 고려하면, 본 PCP/Nitramine/AP 추진제의 온도민감계수는 다소 높다고 할 수가 있다. 하지만, 추력 제어 추진기관의 운용압력 범위는 일반 추진기관에 비해 광범위하기 때문에, 본 추진제의 추력 제어 추진기관 적용 가능성은 높다고 판단된다.

4. 결 론

프리폴리머로 PCP를 사용하고 니트라민계 산화제인 HMX와 HNIW를 주 산화제로 사용하여, 압력지수가 높으면서 화염온도가 2,800 K 이상인 고체 추진제를 제조하였다. 조 산화제로 AP 적용 시, AP 함량이 늘어날수록, 연소속도는 높아지고, 압력지수가 낮아졌으며, 비추력과 화염온도가 동시 상승하는 것을 확인하였다. AP 입자의 크기가 작을수록 연소속도는 더 빠르게 증가하였으며 압력지수가 낮게 나타났다. 추진제 연소특성에 대한 가소제 함량 영향은 고체함량보다 크게 나타났음은 물론, 가소제의 함량 증가는 PCP/HMX/AP 추진제의 연소속도, 비추력,

그리고 화염온도를 상승시켰다. 마지막으로, 본 추진제의 온도에 대한 연소속도 변화율은 기존 혼합형 고체 추진제에 비해 기준 압력별로 다소 큰 편차가 나타나는 것을 확인하였다.

References

- Burroughs, S., "Status of Army Pintle Technology for Controllable Thrust Propulsion," AIAA 2001-3598, 2001.
- Ostrander, M., Bergmans, J., Thomas, M. and Burroughs S., "Pintle motor challenges for tactical missile," AIAA 2000-3310, 2000.
- Godai, T. and M. Shimizu, "Pressure exponent of controllable solid rocket propellants," AIAA 72-1135, 1972.
- Smith-Kent, R., Loh, H. and Chwalowski, P, "Analytic contouring of pintle nozzle exit cone using computational fluid dynamics," AIAA 99-2645, 1999.
- Sayles, D.C., "Development of test motors for advanced controllable propellants," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 12, No. 3, pp. 174-178, 2012.
- Beckstead M.W., "Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structures for Advanced Solid Propellants," *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 185, pp. 267-285, 2012.
- Sellas J.T., "A Review of the Parameters Affecting the Pressure Exponent in Composite Solid Propellants," *17th International annual conference of ICT*, Karlsruhe, German, p. 21, July 1986.
- Becstead, M.W., Derr, R.L. and Price, C.F., "A Model of Composite Solid Propellant Combustion Based on Multiple Flames," *AIAA Journal*, Vol. 8, No. 12, pp. 2200-2207, 2012.
- Sutton, G.P., *Rocket Propulsion Elements*, 6th

-
- ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., 1992.
10. Jang, M.W., Kim, T., Jung, H. and Lee, D.B., "A Study on the Properties of Solid Propellants with Respect to the Crystal Phase of HNIW," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 3, pp. 44-50, 2019.
 11. Kubota N., Takizuka M. and Fukuda T., "Combustion of Nitramine Composite Propellants," AIAA-81-1582, 1981.
 12. Beckstead, M.W. and McCarty, K.P., "Modeling Calculations for HMX Composite Propellants," AIAA 80-1167, 1980.
 13. Lim, S., Ha, D., Park, S. and Kim, Y., "Design and Fabrication of Hot Gas Components for DACS Applications," *Proceeding of 2014 Spring Korean Society of Propulsion Engineers*, Seoul, Korea, pp. 308-312, May 2014.