

## Alkyl Ammonium Perchlorate가 혼합형 추진제의 연소에 미치는 영향

임유진 · 황갑성

국방과학연구소  
(1990년 4월 20일 접수, 1990년 8월 31일 채택)

### Effect of Alkyl Ammonium Perchlorate on Combustion of Composite Propellant

Yoo Jin Yim and Kab Sung Hwang

Agency for Defense Development, Daejeon P.O. Box 35, Daejeon City, 300-600  
(Received 20 April 1990; accepted 31 August 1990)

#### 요 약

HTPB/IPDI/AP 추진제의 열분해와 연소 속도 측정을 통하여 n-alkyl trimethyl ammonium perchlorate (ATAP)의 첨가가 혼합형 고체 추진제의 연소 속도에 미치는 효과를 연구하였다. ATAP의 첨가로 추진제의 연소 속도가 낮아지는 것은 ATAP가 산화제인 과염소산 암모늄의 분해를 억제한다기 보다는 열분해시 발열량을 적게 하기 때문이다. 따라서 알킬기가 큰 ATAP를 첨가한 추진제의 열분해시 발열량이 분자량이 작은 ATAP 경우보다 더 적어서, 분자량이 큰 ATAP가 추진제의 연소 속도를 감소시키는데 더 효과적이었다.

**Abstract**—The effect of n-alkyl trimethyl ammonium perchlorate(ATAP) on the burning rate of HTPB/IPDI/AP solid propellants was investigated by thermal analysis and burning rate measurement. The reason that the addition of ATAP resulted in decreasing the burning rate of composite solid propellant appeared to be the reduction of the exothermic energy during thermal decomposition rather than the suppression of the decomposition of AP. Since the exothermic energy of ATAP with the large alkyl group was less than that of one with the small alkyl group, the former was more effective on the decrease in the burning rate of composite solid propellant than the latter.

#### 1. 서 론

혼합형 고체 추진제는 과염소산 암모늄(AP)과 고분자질 바인더로 구성되는데, 이들 추진제의 연소 속도는 주로 AP의 입도와 함량에 따라 크게 변화한다. 고체 추진제의 연소시에는 연소 표면 위에서 여러 종류의 불꽃 반응이 이루어지면서 생성된 에너지가 추진제의 연소 표면으로 전달되어 자발적으로 계속 연소하게 된다[1, 2]. 그런데 추진제는 그 용도에 따라

매우 빠른 연소속도를 필요로 할 수도 있고 매우 느린 연소 속도를 요구할 때도 있다. 이러한 경우에 연소 속도 조절용 첨가제를 사용하여 추진제의 연소 속도를 변화시키며, 연소 속도를 빠르게 하는 첨가제는 많이 소개되어 있다[2].

저연소 속도 추진제는 기존의 혼합형 고체 추진제에서 산화제로 입도가 큰 AP를 사용하거나 산화제의 함량을 낮추는 방법으로 어느 정도 가능하나, 기계적 특성이 나빠거나 비추력이 낮아지는 이유로 인하여

여러 가지 제한이 따르게 된다. 또 다른 방법으로는 효과가 매우 좋은 연소 억제제를 사용하거나, 산화제의 일부를 니트라민계 산화제(RDX, HMX)나 니트로구아니딘으로 대체하는 방법도 있다[3-5].

그러나 본 연구에서는 HTPB(hydroxy terminated polybutadiene)/AP 혼합형 고체 추진제의 연소시에 AP의 분해 속도를 느리게 하는 방법[6]으로 추진제의 연소 속도를 낮출 수 있다고 판단되는 n-alkyl trimethyl ammonium perchlorate(이하 ATAP라 약칭함)를 연소 속도 조절제로 선정하여 알킬 그룹의 크기에 따라 추진제의 연소 속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이론적 고찰

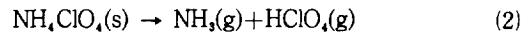
고체 추진제가 점화된 후에 발생하는 자발적인 연소는 연소 불꽃으로부터 생성된 에너지가 주로 열전도에 의해 추진제의 연소 표면에 전달되어 일어난다. 정상 상태에서의 연소 반응에 대한 에너지 수지식을 서술하면 다음과 같다[8].

$$\begin{aligned} rS\rho H = & \beta_{PF}(M_B + M_{AP})Q_{PF}\exp(-\xi_{PF}) \\ & + (1 - \beta_{PF})M_{AP}Q_{AP}\exp(-\xi_{AP}) \\ & + (1 - \beta_{PF})(M_B + M_{AP})Q_{DF}\exp(-\xi_{DF}) \quad (1) \end{aligned}$$

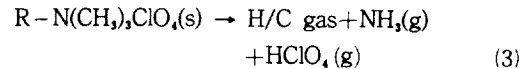
식 (1)에서  $r$ 은 추진제의 연소 속도,  $S$ 는 연소 표면적,  $\rho$ 는 추진제의 밀도,  $H$ 는 추진제를 연소시 표면 온도까지 올리는 데 필요한 에너지량이다.  $M$ 은 열분해되는 질량 유속,  $Q$ 는 불꽃 에너지로써 추진제 성분의 분해 및 연소과정에서 생성되는 모든 열량이며,  $\beta_{PF}$ 는 산화제인 AP가 분해된 총량에서 일차 불꽃 반응에 참여한 분율,  $\xi$ 는 무차원 불꽃 거리를 의미한다.첨부호 B는 바인더, AP는 산화제인 AP, PF는 일차 불꽃, DF는 확산 불꽃을 나타낸다.

추진제의 연소 속도( $r$ )를 느리게 하기 위해서는 식 (1)에서  $M$ 이나  $Q$ 가 작도록 하거나  $\xi$ 가 증가되어야 한다. 연소 촉매나 억제제를 사용하여 연소 속도를 변화시키는 방법 중[9] 금속 산화물을 사용하는 경우에는 기체로 분해된 추진제 성분들의 기상 반응 속도를 증가시켜 불꽃 거리가 짧아지고[10], AP의 열분해 속도( $M_{AP}$ )도 빠르게 하기 때문에[11] 연소 속도가 증가한다.

추진제의 연소 속도를 느리게 하는 방법 중 하나는 Glaskova[6, 7]가 제시한 방법과 같이, AP의 분해 속도를 느리게 하는 것이다. AP의 분해 과정은 다음과 같다.



식 (2)에서 생성된 과산화염소산은 여러 종류의 산화성 물질로 변하여 고분자질의 H/C 기체들과 산화 반응을 한다. 만약 AP보다 더 빨리  $\text{NH}_3$  기체나  $\text{HClO}_4$  기체를 생성시키는 어떤 성분이 공존하게 되면 분해 평형 원리에 의하여 AP의 분해 속도를 느리게 할 수가 있을 것이다. 따라서 AP의 열분해 속도를 느리게 하기 위하여 본 연구에서 채택한 ATAP의 분해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



즉 식(3)에 의해 생성된 기체들에 의해 AP의 분해 속도가 느려지고, 이것으로 인하여 산화제로 AP를 사용한 혼합형 고체 추진제의 연소 속도가 느려진다고 할 수 있다.

## 3. 실험

### 3-1. 추진제의 제조

본 연구에서 사용된 추진제는 원하는 양만큼의 각 원료들을 1 gallon 수직형 혼합기에서 혼합하여, 원하는 시료 통에 기포를 없애기 위해 진공으로 주조하였다. 미경화 추진제 시료를 50°C로 온도가 조절되는 항온기 내에서 7일간 보관하여 경화시켰다. 추진제의 바인더로 사용된 폴리머는 HTPB이고 경화제는 IPDI(isophorone diisocyanate)이었으며, 산화제는 입자크기가 서로 다른 4종류의 AP를 사용하였다.

### 3-2. 특성 시험

추진제와 연소 억제제의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter)로 분해 발열량 비교 및 TGA(thermo gravimetric analysis)로 열분해 특성을 고찰하였다. 열분석시 가열 속도는 2 K/min로 하였으며, 시료량은 DSC 시험에서 2.0 mg 사용하였고, TGA 시험에서는  $2.0 \pm 0.2$  mg을 사용하였다. 시험시에는 시료에 50 ml/min의 유량으로 질소 기체를 공급해 주었다. 여기서 사용된 열분석 기기는 DuPont Instruments의 모델 1190B이었다.

추진제의 연소 속도를 측정하기 위하여 경화된 추진제 시료를 권련형(직경 6 mm, 길이 140 mm)으로 만들어서 strand burner로 측정하였다. 측정시 연소실의 압력은 질소 기체로 충전하여 4-11 MPa 범위에서

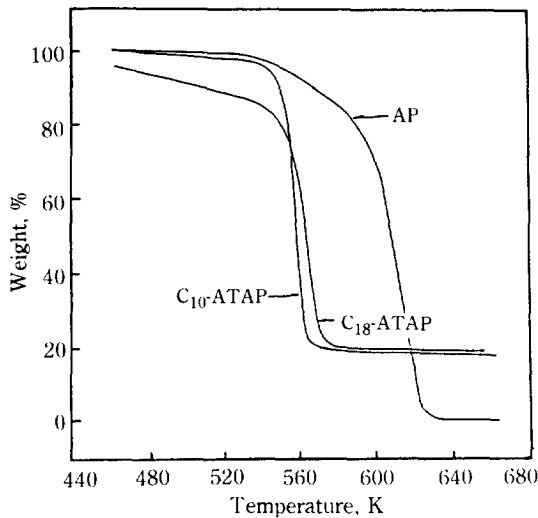


Fig. 1. TGA results of AP and n-alkyl trimethyl ammonium perchlorates.

조절하였으며, 연소 길이를 연소 시간으로 나누어서 연소 속도를 계산하였다.

#### 4. 결과 고찰

##### 4-1. ATAP의 열분해 특성

추진제의 연소와 열분해 특성은 매우 긴밀한 관계가 있기 때문에 추진제의 연소 현상을 기본적으로 이해하기 위하여 열분해에 관한 연구가 많이 수행되고 있다 [12-16]. 이론적 고찰에서 언급한 바와 같이 AP보다 ATAP의 분해가 빨라야 ATAP의 분해로 생긴  $\text{NH}_3$ 나  $\text{HClO}_4$ 가 AP의 분해를 억제시킬 수 있을 것이다. 따라서 ATAP와 AP의 분해 특성을 알아보기 위한 TGA 결과를 Fig. 1에 도시하였는데,  $\text{C}_{10}$ -ATAP(decyl trimethyl ammonium perchlorate)와  $\text{C}_{18}$ -ATAP(octadecyl trimethyl ammonium perchlorate)는 AP가 분해되기 전에 이미 거의 전부 열분해되어 약 20 wt%의 잔류 탄소가 남았다. 또한 분자량이 작은  $\text{C}_{10}$ -ATAP는  $\text{C}_{18}$ -ATAP보다 더 빠른 속도로 열분해 됨(열분해 곡선의 기울기가 분해 속도의 크기를 나타냄)을 알 수 있었다.

$\text{C}_{10}$ -ATAP와  $\text{C}_{18}$ -ATAP의 열분해시 발열량을 비교해 보기 위하여 DSC로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, 그 열량은 분자량이 큰  $\text{C}_{18}$ -ATAP가 1162 kJ/kg으로  $\text{C}_{10}$ -ATAP의 1809 kJ/kg보다 매우 낮음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 동질의 ATAP가 열분해될 때 상대적으로 산소의 함량이 높은 물질이 산화성이 좋기

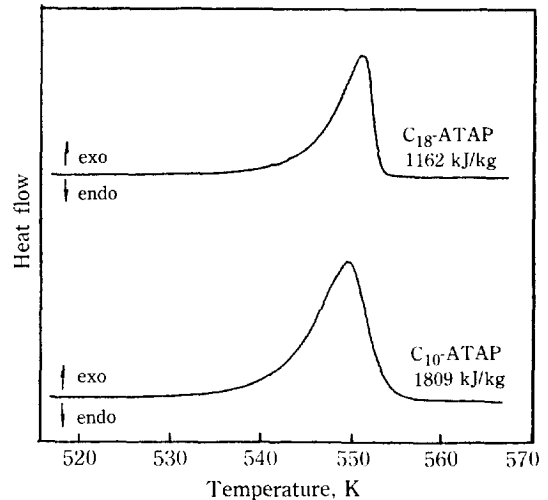


Fig. 2. DSC results of  $\text{C}_{10}$ -ATAP and  $\text{C}_{18}$ -ATAP.

때문이다. ATAP의 단위 질량당  $\text{NH}_3$ 나  $\text{HClO}_4$ 의 발생량은 분자량이 작은  $\text{C}_{10}$ -ATAP가  $\text{C}_{18}$ -ATAP보다 더 많아서  $\text{C}_{10}$ -ATAP가 AP의 분해 속도( $M_{AP}$ )를 더 느리게 할 수 있을 것이다. 그러나 열분해 발열량은  $\text{C}_{10}$ -ATAP보다  $\text{C}_{18}$ -ATAP가 더 작기 때문에, HTPB/AP 추진제에 같은 양의 ATAP를 사용할 경우에 불꽃 에너지(Q)의 감소 효과는  $\text{C}_{18}$ -ATAP가 더 유리할 것으로 판단된다.

##### 4-2. 혼합형 추진제에 ATAP의 첨가 효과

HTPB/AP 추진제에  $\text{C}_{10}$ -ATAP와  $\text{C}_{18}$ -ATAP를 2 wt% 사용하였을 때 압력 변화에 대한 추진제의 연소 속도 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 여기서 채택한 추진제의 조성중 산화제는 평균 입도가 200  $\mu\text{m}$ 인 AP 200과 평균 입도가 6  $\mu\text{m}$ 인 AP 6을 각각 42 wt% 사용한 HTPB 추진제이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 ATAP를 첨가하지 아니한 추진제에 비하여  $\text{C}_{10}$ -ATAP를 사용한 추진제의 연소 속도는 10% 정도 낮아졌고,  $\text{C}_{18}$ -ATAP의 경우에는 30% 정도 낮아졌다.

Fig. 4는  $\text{C}_{10}$ -ATAP와  $\text{C}_{18}$ -ATAP의 함량 증가에 따른 연소 속도 감소 현상을 도시한 것인데, 추진제의 산화제는 평균 입도가 400  $\mu\text{m}$ 인 AP 400과 70  $\mu\text{m}$ 인 AP 70을 각각 50, 33 wt% 사용하고 금속 연료인 알루미늄 분말이 2 wt% 함유되어 있다. 여기서는 Fig. 3의 경우와 같이  $\text{C}_{18}$ -ATAP가  $\text{C}_{10}$ -ATAP보다 더 큰 연소 속도 감소 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다.  $\text{C}_{18}$ -ATAP를 2 wt% 첨가된 추진제는 첨가제를 사용하지 아니한 경우보다 22% 정도의 연소 속도 감소 효과를 나타내었다.

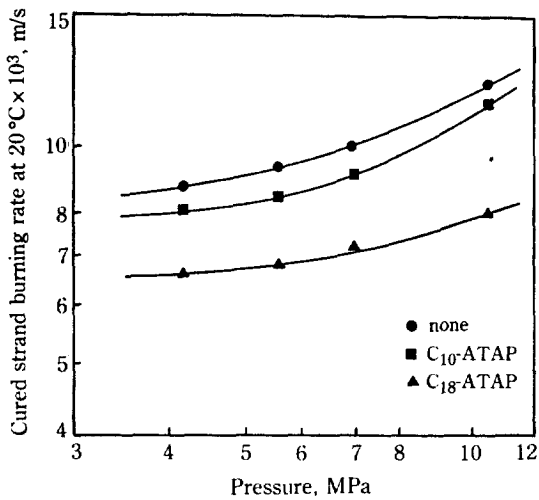


Fig. 3. Effect of ballistic additives on burning rate for composite propellant (AP 200/6=42/42%, additive=2%).

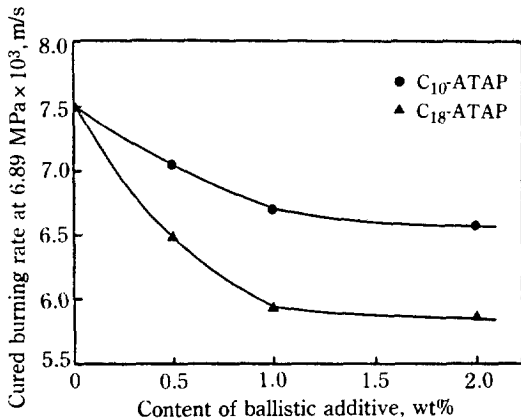


Fig. 4. Effect of content of ballistic additives on burning rate for HTPB composite propellant (AP 400/70=50/33%, Al=2%).

HTPB/AP 추진제에서 C<sub>18</sub>-ATAP가 C<sub>10</sub>-ATAP보다 연소 속도 감소 효과가 더 큰 원인을 규명해 보기 위하여 HTPB 프리폴리머와 AP에 이들 ATAP를 첨가하였을 때 열분해 시험을 하여 DSC 결과를 Fig. 5에, TGA 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 추진제 시료는 세 종류로 H00(HTPB=20 wt%, AP=80 wt%), H10(HTPB=18 wt%, AP=80 wt%, C<sub>10</sub>-ATAP=2 wt%), 그리고 H18(HTPB=18 wt%, AP=80 wt%, C<sub>18</sub>-ATAP=2 wt%)이다. Fig. 5의 DSC 결과에서 ATAP의 첨가로 인하여 추진제의 분해 열량이 작아진 것은 ATAP가 추진제의 열분해시에 냉각 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 H10보다 H18의 분해 열량이 더 적은

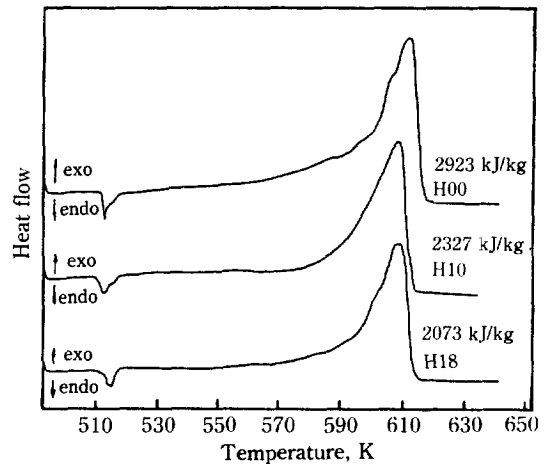


Fig. 5. DSC results of various propellants.

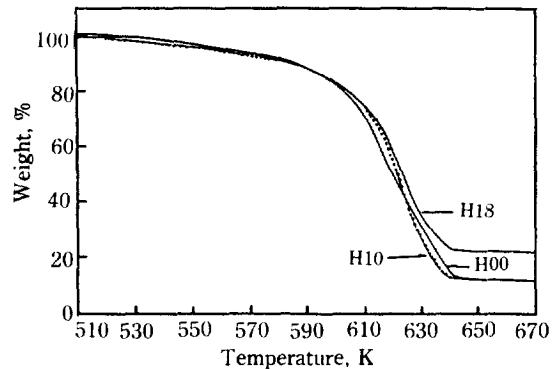


Fig. 6. TGA results of various propellants.

것은 ATAP 자체의 열분해 특성에서 고찰한 바와 같이 C<sub>18</sub>-ATAP의 분해 열량이 C<sub>10</sub>-ATAP의 분해 열량보다 더 작기 때문이다. 또한 열분해시 발열 곡선이 시작되는 온도는 ATAP를 사용하지 않은 H00 추진제가 약 540 K로 가장 낮았으며 H10과 H18 추진제의 열분해 발열 곡선이 시작되는 온도는 560 K 부근이었다. Fig. 5에 515 K 부근에서 나타난 흡열 곡선은 AP가 용해되는 것을 나타낸 것이다[17].

Fig. 6에서, H00과 H10은 열분해가 거의 끝난 645 K에서 10 wt%의 잔류량이 남았고, H18은 20 wt% 정도의 잔류량이 남았으며 열분해 속도는 세 종류 모두 비슷하였다. 만약 ATAP의 분해로부터 발생된 암모니아나 과염소산이 AP의 분해를 억제하여 HTPB/AP 추진제의 연소 속도를 느리게 하였다면, 동일한 질량의 ATAP를 사용할 때 분자량이 적은 C<sub>10</sub>-ATAP가 C<sub>18</sub>-ATAP보다 더 많은 암모니아와 과염소산을 생성시키

므로 추진제의 연소 속도를 더 느리게 하였을 것이다. 또한 Fig. 6의 열분해 질량 감소 곡선도 H10이 H18보다 더 고온에서 나타나거나 더 완전한 열분해 속도를 나타내었을 것이다. 그러나 분자량이 더 큰 ATAP를 첨가한 H18 추진제의 분해 열량이 H10 경우 보다 뚜렷이 더 적으면서 연소속도도 매우 더 낮은 것으로 판단할 때, ATAP의 첨가가 추진제의 연소에 미치는 영향은 분해시의 발열량을 감소시키는 효과가 있음을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

n-Alkyl trimethyl ammonium perchlorate(ATAP)를 HTPB/IPDI/AP 추진제에 첨가하면 이들의 분해시에 생성되는  $\text{NH}_3$ 나  $\text{HClO}_4$ 가 AP의 분해를 억제하기 보다는 열분해시의 발열량을 감소시켜 추진제의 연소 속도가 낮아졌다. 따라서 n-alkyl group의 사슬이 긴 ATAP를 첨가한 추진제가 분자량이 작은 ATAP를 첨가한 경우보다 열분해 발열량이 상대적으로 더 적어서 추진제의 연소 속도를 더 낮게 하였다.

## NOMENCLATURE

- M : thermal decomposition rate [kg/s]  
 H : energy needed to increase the temperature of propellant burning surface from ambient temperature to burning temperature [J/kg]  
 Q : energy content of flame [J/kg]  
 r : burning rate of propellant [m/s]  
 S : burning surface of propellant [ $\text{m}^2$ ]  
 $\beta_{PF}$  : fraction of AP that react within the primary flame  
 $\xi$  : nondimensional flame standoff distance [m]  
 $\rho$  : density of propellant [ $\text{kg/m}^3$ ]

## Subscripts

- AP : AP or AP flame  
 B : binder

- DF : diffusion flame  
 PF : primary flame

## REFERENCES

1. Yim, Y.J.: Ph.D. Thesis, Yonsei Univ., Seoul, Dec. (1982).
2. Kuo, K.K. and Summerfield, M.: "Fundamentals of Solid Propellant Combustion", Pub. by AIAA, (1984).
3. Yim, Y.J. et al.: "Study of the High Performance Propellant", Agency for Defense Development, PROD-421-86159C, Jan. (1986).
4. Yim, Y.J. and Hwang, K.S.: "HTPB/AP/RDX Propellant", Agency for Defense Development, MSRD-421-89191, Jun. (1989).
5. Yim, Y.J.: "Burning Characteristics of HTPB/RDX/AP Propellants", 1st Symposium on Energetic Materials, ADD (1989).
6. Glaskova, A.P.: *AIAA J.*, **13**, 438 (1975).
7. Jain, S.R., Patil, K.C. and Pai Verneker, V.R.: *AIAA J.*, **15**, 1807 (1977).
8. Yim, Y.J., Rho, M.K. and Lee, S.M.: *HWAHAK KONGHAK*, **22**, 83 (1984).
9. Gurdig Singh: *J. of Scient. and Indust. Research*, **37**, 79 (1978).
10. Yim, Y.J. and Rho, M.K.: "Comparison of Two Burn Rate Catalysts,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in Composite Propellant", 18th Int'l Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 73-1, (1988).
11. Santacesaria, E. and Morini, A.: *Comb. and Flame*, **31**, 17 (1978).
12. Rastogi, R.P., Kishore, K. and Gurdip Singh: *Thermochimica Acta*, **12**, 89 (1975).
13. Norman Maycock, J.: *Thermochimica Acta*, **1**, 389 (1970).
14. Prasad, M.R.R. and Krishnamurthy, V.N.: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **9**, 157 (1984).
15. Beck, W.H.: *Comb. and Flame*, **70**, 171 (1987).
16. Rodante, F.: *Thermochimica Acta*, **101**, 373 (1986).
17. Kishore, K.: *AIAA J.*, **17**, 1216 (1979).