

HTPB/AP/Zr 추진제의 연소 특성

민병선* · 현형수* · 임유진**

Combustion Characteristics of HTPB/AP/Zr Propellant

Byoung-Sun Min* · Hyung-Soo Hyun* · Yoo-Jin Yim**

ABSTRACT

In HTPB/AP propellants, zirconium(Zr) addition to formulation was shown to be less specific impulse than aluminum(Al) by the theoretical calculation because of the lower flame temperature and higher molecular weight of Zr oxide. It was found that the burning rate was faster with the finer size of Zr and the more content of $2\mu\text{m}$ Zr the faster burning rate is in HTPB/AP/Zr propellants caused by the more conduction energy transfer from Zr flame to the burning surface. Also the burning rate of HTPB/AP/Zr propellant could be reduced by addition of 150nm Al, depending on AP size distribution in formulation with Butacene and $1\mu\text{m}$ AP.

초 록

HTPB/AP의 성능을 이론적 계산에 의해 분석한 결과, Zr 함유 추진제는 Al 추진제보다 비추력이 낮은 데 이는 화염온도가 낮고, Zr 산화물의 분자량이 크기 때문이었다. HTPB/AP/Zr 추진제에서 Zr의 입도가 작을수록 연소속도가 증가하며, 입도가 작은 $2\mu\text{m}$ Zr은 함량이 증가할수록 금속화염으로부터 연소표면으로 전달되는 열량이 증가하여 연소 속도가 빨라지는 것으로 나타났다. 150nm 크기의 Al을 HTPB/AP/Zr 추진제에 적용하면 연소 속도가 증가하지만, 연소속도 증진 효과가 매우 좋은 Butacene 및 $1\mu\text{m}$ AP가 함께 함유된 추진제에서는 AP의 입도 분포의 영향에 의해 nano Al으로 인하여 연소속도가 감소할 수도 있다는 것을 알게 되었다.

Key Words: Zr propellant(Zr 추진제), Nano aluminum(나노 알루미늄)

1. 서 론

혼합형 고체 추진제의 성능을 향상시키기 위해서는 추진제의 성능에 직접적으로 영향을 주는 추진제의 비추력과 밀도를 높여야 한다. 일반적으로 추진제에 금속연료의 도입으로 추진제의 성능을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 CEA(Chemical Equilibrium with Application) 프로그램을[3] 이용하여 Zr을 함유하고 있는 HTPB/AP 추진제의 이론적 성능을 분석하였으며 HTPB/AP/Zr의 연소특성을 Zr과 Al의 연소, Zr의 입자크기 및 함량의 변화, 그리고 연소속도 증진제의 첨가에 의한 연소속도 영향을 고찰하였다.

* 한국추진공학회 정회원

**한국추진공학회 중신회원

국방과학연구소 추진기관부 추진제팀
연락처, E-mail: cmskmj@add.re.kr

2. HTPB/AP/Zr 추진제의 이론적 성능 고찰

Zr을 함유한 HTPB/AP 추진제의 이론적 성능은 CEA 프로그램에 의하여 계산하였는데, HTPB/AP/Zr 추진제의 비추력과 (밀도×비추력)를 fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 Al을 함유한 추진제(고체함량, 88%)의 비추력은 Al 함량이 증가함에 따라 비추력이 증가하면서 밀도·비추력이 증가하였으나 Zr을 함유한 추진제의 경우에는 Zr 함량이 증가함에 따라 비추력이 Al 함유 추진제와는 달리 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 Zr의 높은 밀도로 인하여 밀도·비추력 값이 증가함을 알 수가 있다. Zr을 함유한 추진제의 비추력이 감소하는 이유는 추진제의 낮은 연소관 온도와 Zr의 높은 분자량과 높은 밀도로 인한 결과이기 때문이다.

Fig. 2에서 보여 지는 바와 같이 Al을 함유한 추진제의 연소 시 Al의 함량이 증가함에 따라 화염 온도증가율이 연소된 물질(주된 고체성분 Al_2O_3 , 101.96g/mol)의 분자량 증가율보다 높기 때문에 비추력이 증가하는 것이다. 그러나 Zr을 함유한 추진제의 경우에는 연소 온도의 증가율은 Al을 포함한 추진제에 비하여 훨씬 낮으며, 연소 후 생성물중 주성분은 ZrO_2 로 분자량이 123g/mol로 크므로 분자량 증가의 영향이 화염 온도의 영향보다 높기 때문에 Zr 함량이 증가함에 따라 비추력이 감소한다고 볼 수가 있다.

최근에는 일반적인 마이크론 크기의 Al과는 전혀 다른 연소특성을 나타내고 있는 나노 크기의 Al에 관한 연구가 많은 관심을 불러일으키고 있는데[5-7], Zr, 20%와 Al, 10%를 혼용해서 제조된 추진제의 성능을 분석하여 다음 fig. 3에 나타내었는데, 산화제인 AP의 함량을 증가시키는 것보다 밀도가 높은 Zr의 함량을 증가시켜 비추력밀도를 향상시키는 것이 보다 효과적이라는 것을 알 수가 있다.

3. 실험

Zr 추진제는 HTPB 바인더에 산화제로서 AP 입도가 $200\mu m$ 인 b형과 $6\mu m$ 인 F형을 사용하였으며 연소속도 증진 효과를 고찰하기 위해

입도가 $1\mu m$ 인 UFAP도 적용하였다. Zr의 입도가 추진제의 연소특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 크기가 각각 $35\mu m$, $15\mu m$, 그리고 $2\mu m$ Zr을 이용하였고, $25\mu m$, $5\mu m$ 의 입도를 지닌 일반적인 Al을 Zr과 병행하여 추진제의 금속연료로 사용하였으며, 150nm 크기의 nano Al도 추진제에 적용하였다. 바인더의 프리폴리머로서 HTPB 및 연소촉매 기능도 갖춘 Butacene를 적용하였다.

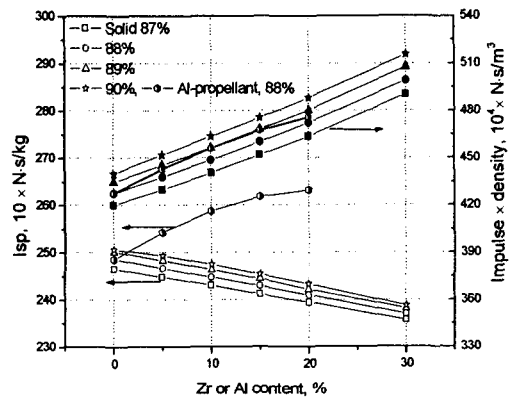


Fig. 1 Calculation of performance for Zr or Al containing HTPB/AP propellant.

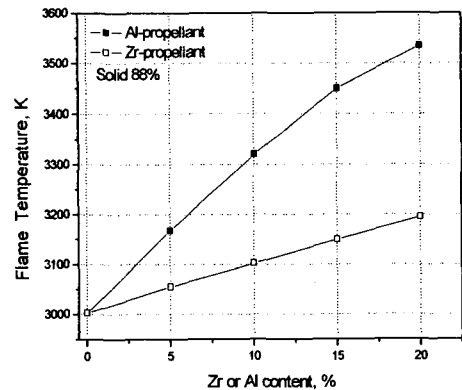


Fig. 2 Calculation of chamber temperature for Zr or Al containing HTPB/AP propellant.

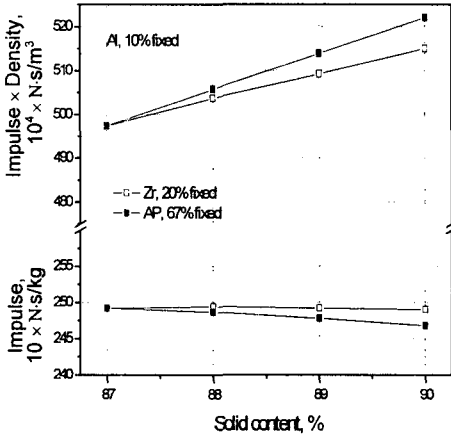


Fig. 3 Calculation of performance for Zr and Al containing HTPB/AP propellant.

4. 결 과

4.1 연소속도에 미치는 금속 입자크기의 영향

Zr을 함유하고 있는 HTPB/AP 추진제의 연소특성을 연구하기 위해 fig. 4에 나타낸 바와 같이 Al 추진제의 연소속도와 비교하면서 Zr의 입자크기와 함량의 변화에 따라 나타나는 Zr 추진제의 연소속도를 알아보았다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 5 μ m Al 추진제는 Al 함량이 증가함에 따라 연소속도는 감소하고 압력지수는 약간 증가하는 경향을 보이고 있지만, 2 μ m Zr을 함유한 추진제의 연소속도는 Zr 함량이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다. 금속연료가 첨가된 추진제에서 연소속도는 금속연료의 heat sink 역할로 인하여 연소속도가 느려지는 것이 일반적인 현상인데, 오히려 연소 속도가 증가하는 경우는 특정 입도보다 작으면 heat sink 역할로 소실되는 에너지보다 금속물질의 연소로 발생하는 에너지가 추진제 표면으로 전달되는 양이 많은 경우이다[8]. 이 결과로 볼 때 Zr의 경우, 입도가 35 μ m ~ 2 μ m 중간에 연소속도에 미치는 영향이 없는 것으로 나타나는 입도가 존재한다고 간접적으로 알 수 있다. 그러나 입자가

큰 35 μ m Zr이 함유된 추진제의 연소특성은 2 μ m Zr의 연소특성과는 달리 5 μ m Al 추진제의 연소특성과 매우 유사한 경향을 나타냈다. 3 μ m 이하의 Al을 적용하면 연소속도가 증가하는데 특히 1 μ m 이하의 Al에 의해서 나타나는 연소속도 증가는 상당히 높은 것으로 알려져 있다[6].

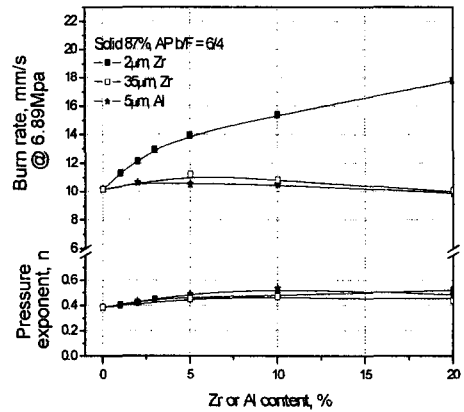


Fig. 4 Effect of Zr and Al content on combustion properties of HTPB/AP propellants

2, 15, 및 35 μ m의 입도를 지닌 Zr을 20% 적용한 추진제의 연소 속도를 압력에 따라 fig. 5에 도시하였다. 7~21MPa의 압력범위에서 추진제의 연소속도는 Zr의 입도가 작을수록 증가하는 경향을 나타내고 있는데, fig. 5에서 볼 수 있듯이, 15 μ m Zr의 적용 시에는 35 μ m Zr이 적용된 추진제의 연소속도에 비해 연소속도가 약 16% 증가하였으며 2 μ m Zr이 적용된 추진제의 연소속도는 80% 이상 증가하였다.

혼합형 고체 추진제의 연소에서 일반화된 화염 구조를 fig. 6에 도시하였다. 추진제의 화염은 연소표면에서 가장 가까운 거리에 일차불꽃(primary flame)이 존재하며, 이것은 바인더의 분해성분과 산화제인 AP의 분해로 생성된 산화성 물질이 연소반응에 의해 형성된 화염이다. 그 다음으로 떨어진 거리에 AP가 분해되어 형성되는 AP 불꽃이 존재하고, 일차불꽃과 AP불

꽃에서 완전히 반응이 이루어 지지 못한 성분들은 다음 영역에서 확산불꽃을 형성한다. 추진제 성분에 금속물질이 있을 경우에는 금속성분이 연소되는 화염의 영역이 존재하게 되는데, 이것은 금속물질의 밀도, 용점 등과 같은 특성이외에 추진제에서의 함량, 입자크기 등에 의해 화염을 형성하는 지점이 달라진다. 일반적으로 금속의 함량이 적고 입자의 크기가 작을수록 연소표면에서 금속불꽃까지의 거리가 짧아진다.

Fig. 5의 결과와 같이 Zr의 입도가 작을수록 연소속도가 빨라지는 이유는 추진제 연소표면에서 금속불꽃까지의 거리가 짧아지기 때문에 열전도량이 증가하였기 때문이다.

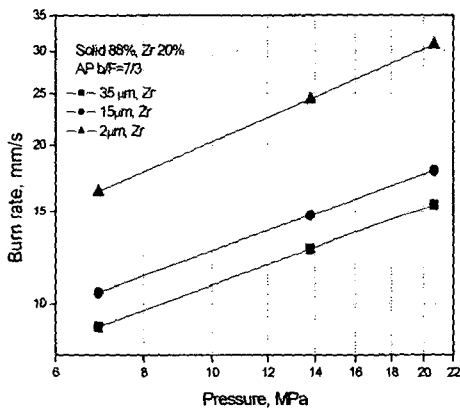


Fig. 5 The effect of Zr size on the burning rate of propellant as a function of pressure

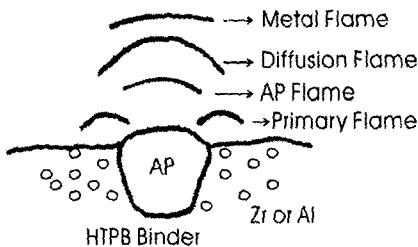


Fig. 6 Flame structure of composite propellant

4.2 Nano Al의 영향

연소속도 증진제인 Butacene과 1μm AP를 함유한 HTPB/AP/Zr 추진제의 조성에서 AP의 일부를 nano Al로 대체 적용한 추진제의 연소속도를 Al 함량 변화에 따라 fig. 7에 도시하였다. Nano Al의 함량이 증가함에 따라 연소속도가 감소하는 효과를 보여주고 있다. 마이크론 크기의 Al이 함유된 추진제는 Al 함량이 증가함에 따라 용융된 Al의 합체현상으로 그 크기가 증가하고, 이로 인해서 금속불꽃과 연소표면과의 거리가 길어져서 연소속도가 느려진다[8].

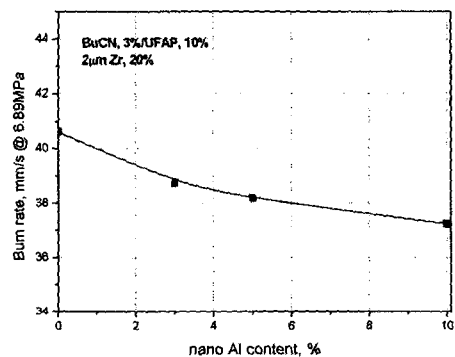


Fig. 7 The effect of nano Al content on burn rate of propellants containing Butacene and UFAP(solid 88%, AP b/F=7/3)

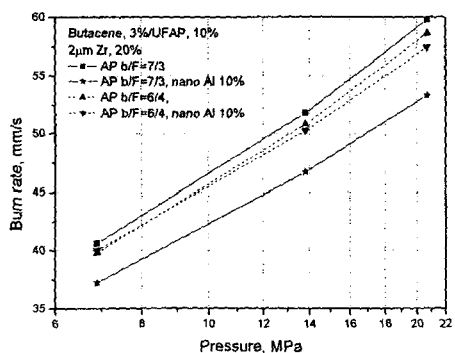


Fig. 8 The effect of AP blend ratio on burn rate of propellants containing Butacene, UFAP and nano Al(solid 88%)

그러나 fig. 8에 나타난 바와 같이 AP의 혼합 비율(b/F)에 따라서 연소속도에 대한 nano Al의 효과가 다르게 나타났다. 즉, AP b/F = 7/3인 조성의 추진제는 nano Al의 첨가에 의해 연소속도가 느려졌지만, AP b/F = 6/4로 6 μ m인 AP가 더 함유된 조성의 추진제는 nano Al의 첨가로 인한 연소속도의 변화가 거의 나타나지 않았다. 그 이유는 입도가 작은 AP가 많을수록 추진제 연소 표면에서 Al의 용융체가 합체되는 비율이 적어지므로, 합체된 Al의 크기가 상대적으로 작게 된다. 따라서 금속불꽃의 거리에 영향을 미치게 되어 추진제 조성의 AP입도 분포에 따라 금속연료가 추진제의 연소 속도에 미치는 영향이 다르게 나타남을 알게 되었다.

5. 결 론

HTPB/AP/Zr의 성능을 이론적 계산에 의해 분석한 결과, Zr 추진제는 Al 추진제보다 화염온도가 낮고, Zr 산화물의 분자량이 크기 때문이었다. Zr도 Al과 같이 입도가 작을수록 연소속도가 증가하며, 입도가 작은 2 μ m Zr은 함량이 증가할수록 금속화염으로부터 연소표면으로 전달되는 열량이 증가하여 연소 속도가 빨라지는 것으로 나타났다. Nano 크기의 Al을 HTPB/AP 추진제에 적용하면 연소 속도가 증가하지만, 연소속도 증진 효과가 매우 좋은 Butacene 및 1 μ m AP가 적용된 추진제에서는 AP의 입도 분포의 영향에 의해 nano Al으로 인하여 연소속도가 감소할 수도 있다는 것을 알게 되었다.

참 고 문 헌

1. I.M. Procinsky and W.R. Smith, "Nozzleless Boosters for Integral Rocket Ramjet", AIAA-80-1277, AIAA/SAE/ASME 16th Joint Propulsion Conference, July 1980.
2. T.D. Myers, "Integral Boost, Heat Protection, Port Covers and Transition,

- Ramjet and Ramrocket Propulsion Systems for Missile," AGART Lecture Series no., p4.1, 1984.
3. B. J. McBride and S. Gordon, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, II Users Manual and Program Description", NASA RP-1311, 1996.
4. J.P. Coughlin, "Impulse Efficiency Correlations for Aluminum and Zirconium Propellants", AIAA-81-1381, 17th Joint Propulsion Conference, 1981.
5. A. Dokhan, E.W. Price, J.M. Seitzman, and R.K. Sigman, "Combustion Mechanism Bimodal and Ultra-Fine Aluminum in AP Solid Propellants," AIAA-2002-4173, 38th Joint Propulsion Conference, 2002.
6. A. Dokhan, E.W. Price, J.M. Seitzman, and R.K. Sigman, "The Ignition of Aluminum in Ammonium Perchlorate Solid Propellant Flames", AIAA-2003-4810, 39th Joint Propulsion Conference, 2003.
7. M. M. Mench, K. K. Kuo, C. L. Yeh, and Y. C. Lu, "Comparison of Thermal Behavior of Regular and Ultra-Fine Aluminum Powders (Alex) Made from Plasma Explosion Process", Combustion Science and Technology, Vol. 13, No. 5, pp. 269-292, 1998.
8. 임유진, "혼합형 고체 추진제의 연소 속도에 관한 연구", 연세대학교, 박사학위 논문, 1982.
9. T.T. Nguyen, "The Effects of Ferrocenic and Carborane Derivative Burn Rate Catalysts in AP Composite Propellant Combustion", DSTO-TR-0121, 1995.