AP계 추진제에서 황색산화철의 연소촉매 효과

임유진* · 김준형* · 유지창*

Effect of FeOOH on Burn Rate for AP Propellant

Yoojin Yim* · Junhyung Kim* · Jichang Yoo*

ABSTRACT

The thermal decomposition rate of ammonium perchlorate with 3% of yellow iron oxide, FeOOH was found to be much faster than with red iron oxide, Fe_2O_3. By applying yellow and red iron oxide as a burning rate modifier to HTPB/AP propellant, burning rate of the HTPB/AP propellant with yellow iron oxide was shown to be 10 ~ 25% faster than with red iron oxide. There was no special difference in viscosity and hardness buildup of yellow and red oxide added HTPB/AP formulations.

초 록

황색 산화철인 FeOOH가 3% 첨가된 AP의 열분해 속도가 적색 산화철인 Fe_2O_3 경우보다 매우 빠른 것으로 확인되었다. 연소속도 개선제로 HTPB/AP계 추진제에 황색 산화철을 적용한 결과, 적색 산화철의 경우보다 연소 속도가 10 ~ 25% 더 빠르게 나타났다. 황색 및 적색 산화철을 사용한 HTPB/AP 추진제 조성물에서 점도 상승이나 경도 상승에서 특이한 차이점은 없었다.

Key Words: AP Propellant(AP추진제), Yellow Ferric Oxide(황색 산화철), Burning Rate Modifiers (연소속도 개선제)

1. 서 론

Ammonium perchlorate(AP)가 주요 산화제로 사용되는 추진제에서의 연소속도는 AP 입자의 크기에 영향을 받으며 크기가 감소할수록, 즉 표면적이 증가할수록 연소속도가 증가되는 특성을 보인다. 다양한 추진기관의 성능에 만족하기 위한 연소 속도를 얻기 위하여 연소 속도를 증진시키는 연소 속도 개선제를 첨가하게 된다. AP가 주산화제로 사용되는 추진제에서 가장 많이 사용되고 있는 연소속도 개선제는 산화철이다[1~3]. 산화철의 종류도 여러 가지가 있으나 AP계 추진제에 사용되고 있는 것은 Fe_2O_3이다. Fe_2O_3로 이루어진 물질은 주로 적색을 나타내는데, Fe_2O_3에 H_2O가 결합된 hydrated iron oxide(FeOOH)는 황색을 나타낸다[4].

황색 산화철은 적색 산화철보다 연소속도 증진

* 국방과학연구소 1-6-4
연락저자, E-mail: eugeneyim@hanmail.net

효과가 더 우수한 것으로 알려져 있으며[5~7], 고체 추진제 조성에 실제 사용된 사례도 Farinaccio 등이 발표한 적이 있다[8]. 본 연구에서는 다양한 입도의 AP와 산화철을 혼합한 물질의 열분석 시험으로 상대적인 분해 속도를 분석해 보았으며, 다양한 산화제 입도로 구성된 저연계 HTPB/AP 추진제와 다량의 알루미늄 분말이 적용된 추진제에 적색 및 황색 산화철의 연소 속도 증진 효과를 비교 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 AP의 열분해

입자 크기가 다른 3종의 AP 및 3%의 산화철이 혼합된 AP의 열분해 속도를 상대적으로 비교하기 위하여 열분석기로 분석하였다. 시험에 사용된 시료의 양은 0.5 ~ 0.6mg으로 개방된 시편 홀더에 분당 70ml의 유속으로 질소기체를 주입하면서 분당 2.5℃ 승온 속도로 시험하였다.

2.2 추진제 제조 및 연소속도 측정

HTPB/AP계 고체 추진제에서 황색 및 적색 산화철의 연소 속도 증진 효과를 고찰하기 위하여 산화철을 0 ~ 1.5% 범위에서 첨가하여 추진제 제조를 하였다. 경화된 고체 추진제는 직경이 6mm이고 길이가 110mm인 시료를 만들어서 외부에는 측면 연소를 방지하기 위하여 난연제를 도포한 후 건조시킨다. 준비된 시료를 strand burner에 시료를 설치 장치에 넣고, 기체 질소로 원하는 압력으로 조절한 후에 연소시험에 의해 기록된 시간과 압력으로 연소속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AP의 열분해 특성

황색 및 적색 산화철을 3% 혼합한 AP의 열분해 속도를 고찰하였다. AP는 입도의 크기가 서로 다른 3종을 사용하였다. 즉, 평균 입경이 1.5μm인 AP1, 6μm인 AP6, 그리고 200μm인 AP200이었다. 실험에 사용한 산화철을 주사식 전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진을 그림 1과 2에 도시하였다. 그림 1은 적색 산화철의 사진으로서 입자 모양은 구형이고, 평균입경은 약 0.5μm이었다. 그리고 황색 산화철의 사진인 그림 2에서 알 수 있듯이 입자의 모양은 침상형이며, 평균입경은 0.6μm이었다.

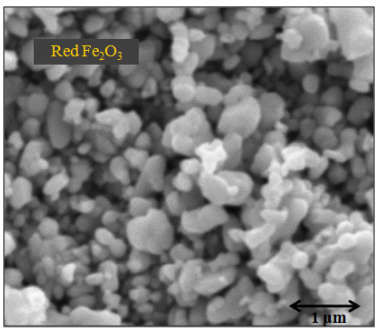

Fig. 1 SEM Photograph of Red Iron Oxide

Fig. 2 SEM Photograph of Yellow Iron Oxide

2종류의 산화철을 3% 혼합한 3종 AP의 열분해 실험에 의해 얻어진 곡선을 그림 3~5에 도시하였다. AP1, AP6 및 AP200의 경우 모두 황색 산화철의 열분해 속도가 산화철이 없는 순수 AP 및 적색 산화철을 혼합한 경우보다 더 낮은 온도에서 분해되는 것을 알 수 있다. 실제 추진제 연소에서는 온도 상승 속도가 1000℃/min 수준 내외로 매우 빠르기 때문에 열분석 장비로 시험된 낮은 승온 속도의 결과로 추진제에서의 촉매효과를 그대로 반영될 수는 없으나, 추진제의 연소 촉매에 대한 상대적인 비교를 하기 위하여 많이 이용되는 방법으로 열분석 실험 결과가 이용되고 있다.

AP의 열분해에서 황색 산화철이 적색 산화철보다 더

효과적인 촉매 역할을 하는 것은 황색 산화철이 지니고 있는 물분자에 기인한다고 볼 수 있다. 즉, 황색 산화철은 239~259℃에서 H_2O가 빠져 나가면서 매우 많은 기공이 형성된다고 Zhang 등이 발표한 바 있다[9]. 이렇게 되면 황색 산화철은 Fe_2O_3로 적색 산화철이 되며, 원래보다 훨씬 큰 비표면적을 지닌 물질로 변하기 때문에 연소 촉매 효과가 더 크진 것으로 판단된다.

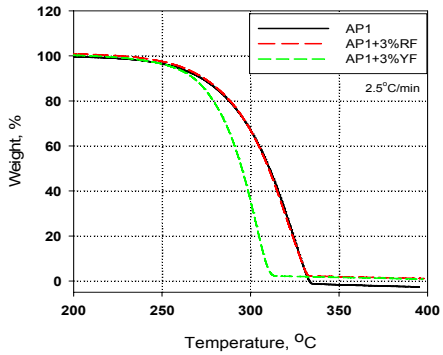

Fig. 3 TGA Curve of AP1 with and without Iron Oxide

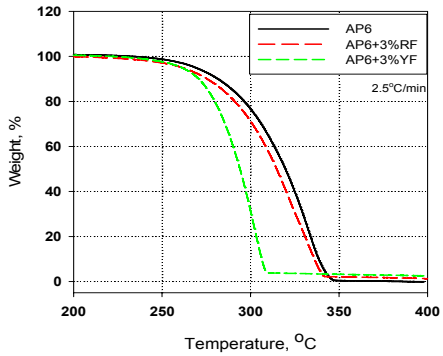

Fig. 4 TGA Curve of AP6 with and without Iron Oxide

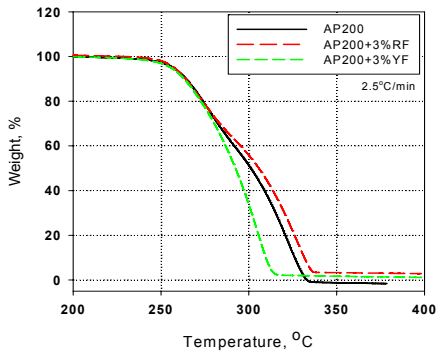

Fig. 5 TGA Curve of AP200 with and without Iron Oxide

3.2 산화철 첨가에 의한 추진제 연소속도

HTPB 바인더에 AP200과 AP1을 산화제로 사용한 추진제에서 2 종류의 산화철을 각각 1% 첨가한 경우, 연소속도를 그림 6에 도시하였다. 산화철의 함량 만큼 AP200의 함량이 감소한 조성이다. 산화철을 사용하지 않은 추진제는 7MPa에서 연소속도가 15.5mm/s 였는데, 적색 산화철(그림 6에서 RF) 1% 적용된 것은 17.5mm/s, 그리고 황색 산화철(그림 6에서 YF)의 경우는 21.9mm/s이었다. 적색 산화철 추진제보다 황색 산화철을 첨가한 것이 약 25% 더 빠른 연소속도를 나타내었다.

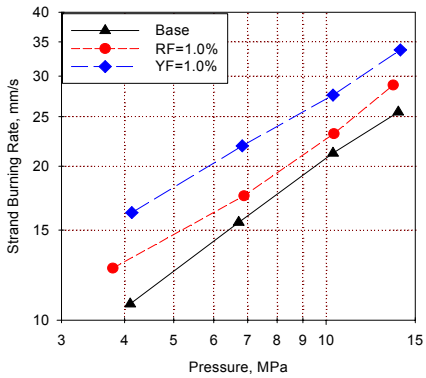

Fig. 6 Burn Rate vs. Pressure for HTPB/AP200/AP1

그림 7은 그림 6의 경우와 유사한 HTPB/AP계 저연계 추진제의 경우에 대한 연소속도를 도시한 것이다. 여기서는 그림 6의 추진제 조성 중 AP1 대신에 AP6을 사용한 경우이다. 연소촉매가 첨가되지 않은 기본 조성의 추진제 연소속도는 7MPa에서 10.6mm/s 이었다. 그런데 적색 산화철을 0.3% 첨가된 경우는 15.3mm/s, 황색 산화철이 0.3% 첨가된 경우는 16.8mm/s로서 적색 산화철 추진제보다 10% 더 빠른 연소속도를 나타내었다.

알루미늄 분말이 19.5% 적용된 HTPB/AP 추진제에 적색 및 황색 산화철을 1.5% 각각 적용한 추진제의 연소속도 실험 결과를 그림 8에 도시하였다. 적색 산화철이 첨가된 추진제의 연소속도는 7MPa에서 14.8mm/s인 반면에 황색 산화철이 첨가된 추진제는 16.4mm/s이었다. 이 경우에서도 황색 산화철이 적색 산화철의 경우보다 10% 정도 더 빠른 것으로 확인할 수 있었다.

추진제의 점도와 점도 상승 경향, 경도 상승 및 경

화가 완료된 후 가속 노화에서 경도 변화는 황색 또는 적색 산화철을 각각 적용한 추진제에서 차이점이 없이 유사함을 보였다.

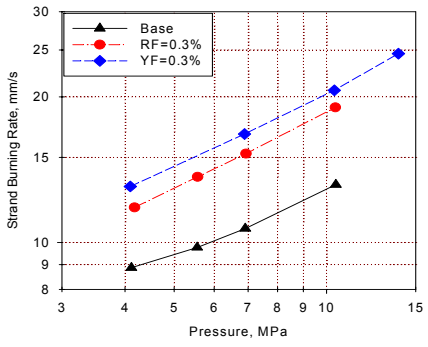

Fig. 7 Burn Rate vs. Pressure for HTPB/AP200/AP6

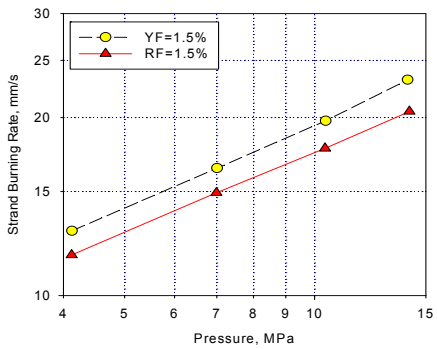

Fig. 8 Burn Rate vs. Pressure for Aluminized HTPB/AP

4. 결 론

AP 분말에 황색 산화철인 FeOOH를 첨가한 물질의 열분해 속도가 적색 산화철을 첨가한 것보다 훨씬 빠르게 진행되는 것을 확인하였으며, HTPB/AP계 추진제에서 연소속도 개선제로 황색 산화철을 적용한 결과, 적색 산화철의 경우보다 연소 속도가 10 ~ 25% 더 빠르게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 임유진(1987)," 혼합형 고체 추진제에서 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3의 연소 촉매 효과", *화학공학*, 25(5), pp. 442-446(1987)
2. 김준형 등,"고체 추진제 연소속도 증진기술", 한국추진공학회 춘계학술대회(2008)
3. 임유진, 유지창, 박영철, 민병선, "Butacene 추진제의 제조공정 개선", TEDC-421-060406, 국방과학연구소(2006)
4. www.elementiespigment.com.
5. US Patent 4424085 ,"Composite Solid Propellant Containing FeOOH as Burning Rate Modifier"(1984)
6. US Patent 4854981, "Iron Oxide Catalyst and Method for Making Same"(1989)
7. US Patent 4881994, "Iron Oxide Catalyst Propellant and Method for Making Same"(1989)
8. Farinaccio, R. and Lessard, P,"Experimental Investigation of High Burn Rate Propellant for Use in Nozzleless Boosters", AIAA Paper 2000-3320(2000)
9. Zhang, Y., Xu, G., Ou, P., and Han, G.T., "Preparation and Catalytic Property of Single Crystal Multiporous alpha-Fe2O3 Nanorods", *J. Inorg. Mater.*, 23(3), pp.459-463 (2008)