

고체 추진제의 연소속도 증진 방안 연구

이선영*† · 홍명표* · 이형진**

Study on the enhancement of burning rate of solid propellants

Sunyoung Lee*† · Myungpyo Hong* · Hyoungjin Lee**

ABSTRACT

In this study, we carried out the study on the combustion characteristics of HTPB/AP propellants with Al and Zr as fuel metal in order to develop the solid propellant with high burning rate. The major combustion characteristics of propellant were investigated as measuring of the burning rate and pressure exponent, and the HTPB/AP solid propellants were prepared with introducing Butacene as burning rate catalyst for the enhancement of burning rate. The propellant with Al and Zr was demonstrated the improvement of propellant performance and combustion characteristic.

초 록

본 연구에서는, 고연소속도 고체 추진제 개발을 위하여 금속연료인 Al 과 Zr이 도입된 HTPB/AP 계 추진제의 연소특성에 대한 연구를 수행하였다. 고체 추진제의 연소특성은 연소속도와 압력지수로서 평가하였으며 연소속도 증진을 위한 연소촉매제로서 Butacene을 적용하여 추진제를 제조하였다. Al과 Zr이 도입된 추진제가 성능 및 연소 특성이 향상되었음을 보였다.

Key Words: Solid Propellant(고체 추진제), Burning Rate(고 연소속도), Pressure Exponent(압력 지수), Ctotalyst(촉매), Ferrocene Derivative(페로센 유도체)

1. 서 론

고체 추진제의 개발에 있어 성능(비추력과 밀도), 기계적 특성, 민감 특성, 노화 특성 그리고 연소 특성 등이 고려되어야 할 사항들로서 고

연소속도 추진제를 요구로 하는 추진 기관 개발을 위해 연소 특성을 향상시키는 노력들이 현재 활발하게 진행되고 있다. 고연소속도 고체 추진제를 개발하기 위하여 연소속도를 변화시키는 여러 가지 요소들이 있으며 추진제 조성의 주요 구성 원료인 산화제, 바인더, 금속연료 그리고 연소촉매제로 나뉘어서 연소속도를 제어할 수 있다.

* LIG 넥스원

** 인하대학교 항공우주공학과

† 교신저자, E-mail: sunyoung.lee@lignex1.com

본 연구에서는 연소속도를 제어할 수 있는 구성 요소들 중에서 연소촉매제인 Butacene, 금속연료인 Zr 그리고 산화제 AP의 입도비율을 적용하여 추진제의 연소 특성을 비교 및 평가하였다.

2. 실험

2.1 추진제 제조

본 연구를 위한 추진제 제조에 있어 기본적인 조성은 산화제로서 200 μm 과 9 μm 의 이성분 모드의 AP를 무게비로 64% 적용하였으며 고체함량은 87-88% 사이에서 조절하였다. 금속연료는 Al과 Zr을 적용하였으며 함량은 CEA 프로그램을 이용한 추진제 성능계산 결과 등과 선행 연구 결과를 참고하여 23~32%사이에서 조절하였다[1].

바인더는 HTPB 프리폴리머와 함께 연소촉매제인 Butacene (OH index 0.325 meq/g, Iron 8 ± 0.5 wt%)을 3-5%까지 적용하고 경화제로 IPDI를 적용하였다. 그리고 가소제, 결합제, 노화방지제 그리고 경화촉매 등의 첨가제를 3.34%가량 첨가하여 경화 당량비 0.90인 추진제를 제조하였다. 각 원료들은 정해진 순서에 의해 50-60 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도가 조절되는 혼합기 (Vertical planetary mixer, 4 L)에서 진공 하에 혼합되었으며, 제조된 미경화 추진제는 온도가 일정하게 유지되는 오븐에서 50 $^{\circ}\text{C}$, 7일 동안 경화하여 제조하였다.

2.2 추진제의 점도 및 연소속도 측정

추진제 혼합이 끝난 후 각 시료의 점도 측정을 실시하였으며 점도 측정에 사용된 점도계는 Brookfield (Model : RVT Type) Viscometer로 Spindle number 03, RPM 2.5의 조건으로 50 $^{\circ}\text{C}$ 항온 수조안에서 온도를 충분히 안정화시키기 위하여 경화제 투입 후 2시간부터 1시간 간격으로 총 3시간 동안의 점도 변화를 확인하였다.

추진제의 연소속도는 Strand Burner 장비를 이용하였으며 경화된 추진제로 특정 길이의 쉘

런형 형상을 가진 Strand Burner용 시험시편을 제작하여 600-2500 psi범위에서 실험 압력조건까지 가압한 후 점화시켜 질소분위기 하에서 연소속도 및 압력지수를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 AP 입도 비율에 따른 추진제의 연소 특성

연소속도 증진을 위한 추진제 조성에서 영향을 주는 요인들은 원료인 바인더, 산화제 그리고 금속연료의 함량이 있으며 특히 산화제와 금속연료의 입자 사이즈, 모양 및 분포도 등이 영향을 미친다. 산화제인 AP 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하여 연소속도가 빨라지는 특성을 보이지만 미세 분말의 고체함량이 많아질수록 점도도 함께 높아지게 된다. 또한 HTPB/AP계 추진제에 AP의 열분해 반응을 촉진하는 Fe계열의 연소촉매제를 적용하게 되면 연소속도 개선 효과는 커지게 된다[2,3]. 이러한 특성들을 고려하여 HTPB/AP계 추진제 개발에 연소촉매제로 Ferrocene 화합물이 많이 연구되고 있으며[4-6] 그중에서도 Butacene을 적용하는 연구가 진행되고 있다[1,7]. Butacene은 HTPB 예비 중합체에 Silicone - ferrocenyl 그룹이 도입된 구조를 가지고 있으며 이들 구조로 인하여 비휘발성 및 비이동성 특성을 가지는 장점이 있어 본 연구에 연소촉매제로 적용하였다.

고연소속도 추진제를 위하여 23%의 Al 28 μm 과, 3%의 Butacene을 동일하게 적용하고 AP 200 μm 와 9 μm 의 입도 비율을 변화시키면서 제조한 추진제 3종의 연소 특성들을 Fig. 1에 나타내었다. 추진제 내 입도 9 μm AP의 비율이 커질수록 연소속도와 압력지수가 함께 증가하는 것을 확인하였다. AP 200 μm :9 μm 의 혼합 비율이 4:6을 가진 추진제가 26 mm/s로 가장 높은 연소속도를 나타냈지만 압력지수도 0.423로 증가하였다. 또한 AP 200 μm :9 μm 의 비율이 4:6을 가진 추진제의 점도 (경화제 투입 후 2시간일 때 측정)는 12.6 kP로 5.5:4.5의 비율을 가진 추진제의 점도 5.9 kP보다 두 배 가량 높은 값의 점도 특

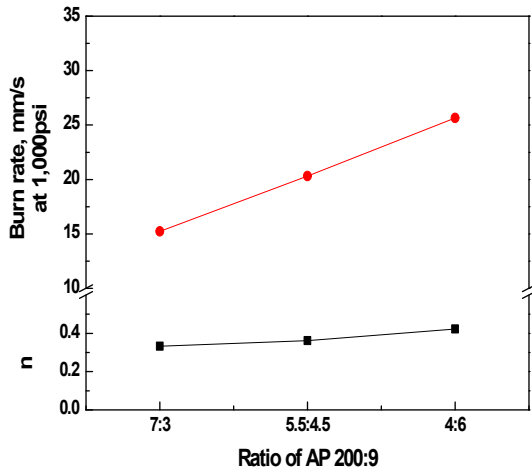


Fig. 1 The effect of AP size on the burning rate of propellants containing 3% Butacene with 23% Al 28 μm .

성을 보였다. 그리고 AP 200:9의 사이즈 비율이 7:3인 추진제는 3.8 kP로 가장 안정한 점도 특성을 보였지만 연소속도는 가장 낮았다.

3.2 Al 입자 크기에 따른 추진제 연소 특성

금속의 입자 크기에 따른 연소속도를 확인하기 위하여 Al 28 μm 과 10 μm 의 연소 특성을 비교하여 Table 1.에 정리하였다. 금속함량은 추진제의 이론적 성능(밀도비추력)을 CEA 프로그램으로 계산하여 결정하였으며 Al의 함량이 높아질수록 비추력은 증가하며 Threshold value가 약 23%로 그 이상이 되면 밀도비추력은 낮아졌다. Table 1.에서 입자 크기가 작은 10 μm 의 도입에도 불구하고 연소속도 개선에 크게 영향을 주지 않았지만 압력지수(n)는 28 μm 과 10 μm 일 때 0.409와 0.287의 값으로 감소된 것을 확인하였다. 고체 추진제의 연소속도는 초기온도나 압력이 높아지면 증가하기 때문에 연소실의 압력변화에 따른 연소속도 특성이 추진 기관의 추력에 직접적으로 영향을 미친다. 그래서 일반적인 추진 기관의 경우 압력변화에 따른 연소속도 변화가 작을수록 추진 기관 설계에 유리하게 된다[8-10].

Table 1. The combustion properties on Al size of propellants containing AP size ratio of 5.5:4.5 and 4% Butacene.

Al size	Combustion properties (at 1000 psi)		
	rb (mm/s)	n	Viscosity (kP)
28 μm	22.7	0.409	5.8
10 μm	23.0	0.287	10.1

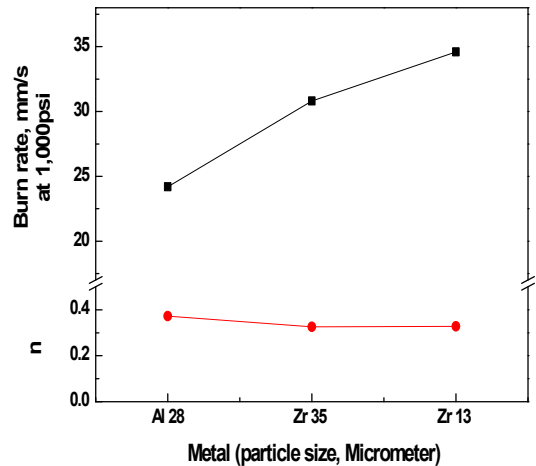


Fig. 2 Burning rate results on metal particles of 23% contents.

3.3 금속연료 종류에 따른 추진제의 연소특성

금속연료 종류에 따른 연소특성을 알아보기 위하여 Al과 Zr의 연소특성 및 Zr 크기에 대한 연소특성을 비교하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 금속함량을 23%로 적용하여 28 μm 크기를 가지는 Al과 35 μm 와 13 μm 크기를 가지는 Zr을 사용하여 추진제를 제조하였다. 28 μm Al을 함유하는 추진제는 24 mm/s의 연소속도와 0.3721의 압력지수를 보였으며, 35 μm Zr을 함유하는 추진제는 31 mm/s의 연소속도와 0.3263의 압력지수를 나타내었다. 비록 동일 크기를 가진 금속은 아니지만 28 μm Al과 35 μm Zr 추진제

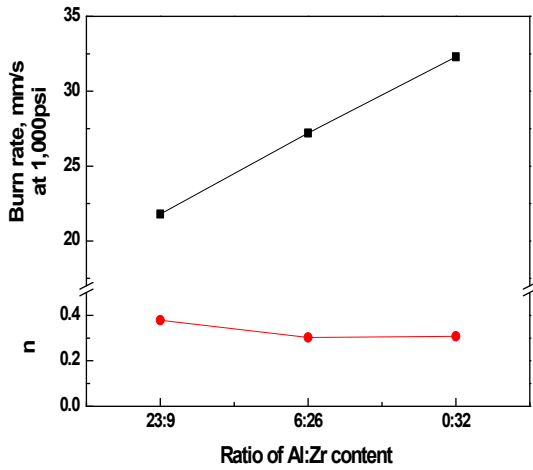


Fig. 3 Burning rate results on ratio for contents of 28 Al:35 μm Zr particles.

들의 연소속도를 비교하였을 때 Zr을 함유하는 추진제의 연소속도의 개선 효과가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 13 μm Zr을 함유하는 추진제의 연소속도는 35 mm/s와 0.3282의 압력지수를 나타냄으로서 Zr금속의 입자 사이즈가 작을수록 연소속도는 증가하였다.

3.2 금속연료 함량비에 따른 추진제의 연소특성 및 성능

일반적으로 Al은 연소하면서 산화되어 Al_2O_3 (101.96 g/mol)가 형성되지만 Al의 함량이 증가할수록 추진제의 연소 시 화염온도의 증가율이 Al_2O_3 의 증가율보다 높아 비추력이 증가하는 것으로 알려져 있다. Al과 비교하여 Zr은 밀도가 높아 밀도비추력은 증가하지만 Al보다 낮은 화염온도 증가율을 가지고 연소 시 생성되는 ZrO_2 (123 g/mol)의 증가영향이 화염온도보다 높아 Zr이 증가할수록 비추력은 낮아지는 결과를 보인다고 알려져 있다[11]. 또한 Zr을 사용한 추진제의 성능을 CEA 프로그램으로 계산한 결과 Threshold Value가 약 40% 이상에서 나타나지만 추진제의 기계적인 물성특성도 고려해야 하므로 금속연료의 함량을 높이는데 제한이 따른다.

Al과 Zr의 각 함량비에 따른 연소특성을 알아

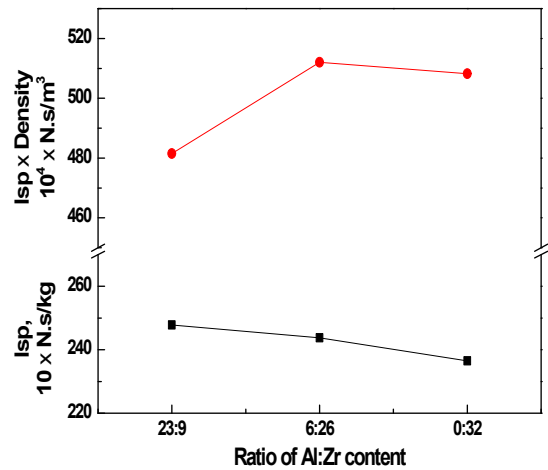


Fig. 4 Calculation results of performance on ratio for contents of 28 μm Al:35 μm Zr particles.

보기 위하여 28 μm Al:35 μm Zr의 함량비가 23:9, 6:26, 0:32로 제조된 추진제들의 연소특성을 비교 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. Zr의 함량이 높을수록 연소속도는 증가하고 압력지수는 낮은 값을 보였으며 35 μm Zr의 함량이 32%일 때 32 mm/s로 가장 높은 연소속도와 0.3077의 압력지수를 나타냈다.

추진제의 성능 예측을 위하여 CEA 프로그램으로 Al과 Zr의 3가지 함량비에 따른 밀도비추력을 계산하였다. 밀도비추력은 Fig. 4에 나타냈으며 Al:Zr의 함량비가 6:26일 때 가장 높은 밀도비추력을 나타냄으로서 비추력 증가에 기여하는 Al 금속이 같이 적용되어야 추진제의 성능이 높아질 수 있음을 확인하였다. 또한 Al의 도입 함량이 Zr의 함량보다 낮음에도 불구하고 가장 높은 밀도비추력을 나타냄으로서 비추력보다 밀도가 밀도비추력에 대한 기여도가 더 큰 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 HTPB/AP계 혼합형 추진제의 연소속도 및 압력지수 제어를 위한 연구로서 추진제의 이론적 성능(밀도비추력)을 CEA 프로그램으

로 계산하여 금속함량을 도입하였다. 먼저 산화제에 대한 조절로 연소속도 및 점도 개선을 위해 AP 입자 사이즈비율에 따른 점도 및 연소 특성을 확인하였으며 연소촉매제로 Butacene을 적용하였다. HTPB/AP계 추진제에 23% Al 28 μm , 3% Butacene을 동일하게 적용하였을 때 AP 9 μm 의 함량이 커질수록 연소속도가 증가하였지만 압력지수도 함께 증가하는 경향을 보였다. 또한 고 연소속도 추진제 개발을 위하여 금속연료로 Al과 Zr을 도입하여 추진제의 연소특성을 비교 분석하였으며 금속연료의 각 함량비에 따른 추진제의 이론적 성능도 CEA 프로그램으로 계산하였을 때 Al:Zr의 함량비가 6:26일 때 가장 우수한 성능을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Min, B.S. and Hyun, H.S., "Study on Combustion Characteristics of HTPB/AP Propellants Containing Zirconium," J. PROPULSION, Vol. 28, No. 1, Technical Note, pp. 211-213, 2012.
2. Kim C.K., Yoo J.C., Hwang G.S., Yim Y.J., "Properties of HTPB/AP/Butacene Propellants," Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, Vol. 9, No. 2, pp. 40-45, 2005.
3. Yim Y.J., "The Tendency in Solid Propellant Technology for Missiles," Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, Vol. 9, No. 4, pp. 40-45, 2005.
4. Hong M.P., Lee B.J., Hwang K.S., Kim C.K., Park Y.C., "Synthesis of Acylaziridinyl Ferrocene and Its Application for Composite Propellant," Polymer, Vol. 21, No. 2, pp. 302-308, 1997.
5. Hwang K.S., Yim Y.J., Kim C.K., "The Effect of Fe Compounds for Burning Catalyst on HTPB/AP Propellant," The Korean Society For Aeronautical And Space Sciences, Vol. 25, No. 4, pp. 39-48, 1997.
6. Gore G.M., Tipre K.R., Bhatewara R.G., Prasad U.S., Gupta M., Mane S.R., "Evaluation of Ferrocene Derivatives as Burn Rate Modifiers in AP/HTPB Based Composite Propellants," Def. Sci. J., Vol. 49, No. 2, pp. 151-158, 1999.
7. Ghosh, K., Behera, S., Kumar A., Padale B. G., Deshpande, D. G., Kumar, A., Gupta, M., "Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene[®] Based, Composite Propellants," Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 11, No. 3, pp. 323-333, 2014.
8. Sutton, G. P., Biblarz, O., Rocket propulsion elements, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., 2009.
9. Klager, K., Zimmerman, G.A., "Steady Burning Rate and Affecting Factors : Experimental Results," Chap. 3 in "Nonsteady Burning and Combustion, Stability of Solid Propellants", edited by Luca, L. D., etc. Vol. 143, Progress in Astronautics and Aeronautics, U.S.A., 1992.
10. Kubota, N., "Temperature Sensitivity of Solid Propellants and Affecting Factors : Experimental Results", Chap. 4 in "Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants", edited by Luca, L. D., etc. Vol. 143, Progress in Astronautics and Aeronautics, U.S.A., 1992.
11. Min B.S., Hyun H.S., Yim Y.J., "Combustion Characteristics of HTPB/AP/Zr Propellant" Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, Vol. 9, No. 2, pp.61-65, 2005.