

다단연소 사이클 엔진 적용을 위한 내산화 코팅에 관한 연구

김영준* · 변응선** · 이병호* · 한영민*** · 노용오* · 배병현* · 현성윤* · 조황래* · 방정석*

Study on Anti-oxidization Coating for Staged Combustion Cycle Rocket Engine

Young-June Kim* · Eung-Sun Byon** · Byong-ho Rhee* · Yeoung-Min Han*** · Yong-Oh Noh* · Byung-Hyun Bae* · Seong-Yoon Hyun* · Hwang-Rae Cho* · Jeong-Suk Bang*

ABSTRACT

The propellants are burned in the pre-burner of the staged combustion cycle engine, and the resulting hot gas drives the turbine, and the turbine operates the turbo pump. The burned gas passing through the turbo pump is supplied to the combustor at high temperature and high pressure, where the gas is supplied in an excess of fuel or an excess of oxidant depending on the amount of fuel or oxidant. When the cycle works at oxidizer-rich staged combustion, its metal pipe can ignite or explode by the impact of even small particles. In this study, we develop the powder combinations for anti-oxidation coating through the analysis of other coating materials and establish the coating process.

초 록

다단연소사이클 엔진의 추진제는 예연소기에서 일부 연소되고, 연소된 고온의 가스는 터빈을 구동하고 터빈은 터보펌프를 작동시킨다. 터보펌프의 터빈을 통과한 연소가스는 고온 고압의 상태로 연소기로 공급되는데, 이때 연료 또는 산화제의 양에 따라 연소가스는 연료 과잉 또는 산화제 과잉 상태로 공급된다. 산화제 과잉상태의 환경에서 금속 배관은 작은 입자의 충격에 의해서도 발화 또는 폭발될 수 있다. 이를 방지하기 위해 로켓 선진 국가에서는 산화제가 이동하는 공간에 내산화 코팅을 한다. 본 연구에서는 해외 내산화 코팅 물질 분석을 통해 국산 조합분말을 개발하였고, 코팅공정을 수립하였다. 개발된 조합분말을 이용하여 코팅 후 내산화 시험을 수행하였으며, 그 결과 질량변화량이 $-0.16\% \sim +0.01\%$ 임을 확인하였다. 본 연구결과로부터 개발된 유약은 실물형 연소기의 내산화 코팅에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 연소시험을 통한 개발기술의 검증을 진행할 계획이다.

Key Words: Staged Combustion Cycle Engine, (다단연소 사이클 엔진), Liquid Rocket Engine(액체 로켓엔진), Anti-oxidization coating(내산화 코팅)

1. 서 론

고성능 다단연소 사이클 엔진의 예연소기에서 연소된 고온가스는 터빈을 구동하고, 터빈은 터보펌프를 작동시킨다. 터보펌프를 통과한 고온가스는 다시 연소기로 공급되는 구조이다[1]. 이때 연료 또는 산화제의 양에 따라 연소가스는 연료 과잉 또는 산화제 과잉 상태로 공급된다. 산화제 과잉상태의 환경에서 금속 배관은 작은 입자의 충격에 의해서도 발화 또는 폭발 할 수 있다. 이러한 잠재적 위험성으로부터 고성능 엔진을 보호하고 안정적인 추력을 발생시키기 위해서는 고온, 고압 산화 환경 하에서 발화 안정성을 가지는 보호 코팅이 필요하다.

범랑이란 금속 표면에 유리질을 고온에서 용해하여 융착한 것으로, 금속과 유리의 특성을 동시에 가지고 있어 내산성, 내식성이 우수하고 외관이 미려하여 건축 내외장재 뿐만 아니라 가스레인지, 전기오븐, 세탁기 등 가전제품과 싱크대, 욕조 등에도 널리 사용되고 있다[2]. 일반적으로 범랑코팅은 427℃ 이상에서 유리질 코팅이 융착된 것으로서 유리 성질이 지배적이다. 소성온도(유동화 시작) 아래 200℃까지는 불활성 특성을 띤다.

이러한 특성을 감안하면 다단연소 사이클 엔진에 적용하기 위해서는 소성온도 900℃ 이상 623℃의 열충격을 견뎌야 한다. 국내 상용 범랑 재료는 550℃~800℃에서 소성하는 것이 대부분이다. 이는 다단연소 사이클 엔진에 적용할 수 없다. 해외의 경우, 다단연소 사이클 엔진인 러시아 RD-170, RD-8 등에 범랑 내산화 코팅을 개발하여 적용 중이며 Fig. 1은 내산화 코팅을 적용한 부품의 사진이다[3].

국내에서는 연소기 적용을 대상으로 한 범랑 코팅 연구는 시도된 바 없다. 국내의 업체에서

다양한 종류의 범랑 유약을 생산하고 있으나 그 대상이 가전제품, 건축내외장재 및 주방용품 등이어서, 이를 직접 로켓 엔진용 내산화 코팅에 적용하는 것은 한계가 있다.

이에 본 연구에서는 해외 내산화 코팅 물질 분석을 통해 국산 조합분말을 개발하였고 코팅 특성을 고찰하였다.



Fig. 1 Components applied with anti-oxidation coating EV-300-60M [3]

2. 내산화 분말 개발

2.1 해외 내산화 분말 분석

해외에서 내산화 코팅에 적용하고 있는 러시아 및 미국 내산화 코팅 분말을 입수하여 분말의 특성을 분석하고 내산화 조합분말을 개발하였다. 해외에서 사용하는 내산화 코팅분말로서, 러시아 VIAM에서 제작한 EV-300-60M 분말이 있으며 600~900℃에서 모재의 부식을 방지하는 용도이다[3]. 또한 미국 Wessex Inc사에서 제작한 Emisshield 분말이 있고 NASA에서 개발되어 X-33, X-34 발사체에 적용되었으며 현재는 spin-off 되어 분말과 액체가 혼합된 Gel 상태로 판매되고 있다[4]. 본 연구에서는 이 분말들을 분석하였다. 분말 성분은 Inductively Coupled Plasma (ICP)와 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)으로 분석하였고 미세조직은 Scanning Electron Microscope (SEM)으로 관찰하였다.

* (주)비즈로테크

** 한국기계연구원 부설 재료 연구소

*** 한국항공우주연구원

† 교신저자, E-mail: yjkim@vitzrotech.com

Table 1은 성분분석 결과이며 Fig. 2는 미세조직을 관찰한 결과이다.

위 두 물질은 다량의 Si를 함유하고 있는 Frit Enamel이며 EV-300-60M은 약 10 μ m의 조대한 입자가 대부분을 차지하고 일부 미세한 분말이 관찰 형태를 이루고 있는 것으로 보아 Frit(유리질 분말)상태인 것으로 판단된다. Emisshield는 관찰상의 1-5 μ m 크기의 입자가 주류를 이루고 있는 분말과 액체가 혼합되어 Slip(분말과 물의 혼합물) 제조 없이 바로 사용 가능한 상태로 보인다.

Table 1 Chemical composition of powder (EV-300-60M, Emisshield)

성분	ICP		EDS	
	EV-300-60M	EV-300-60M	EV-300-60M	Emisshield
C	-	7.29	23.32	
O	-	61.76	55.57	
Mg	0.2	-	-	
Al	3.68	3.51	0.17	
K	0.1	-	-	
Ca	2.11	1.11	-	
Ti	1.42	-	-	
Cr	8.84	0.62	-	
Mn	0.84	0.31	-	
Fe	0.09	-	-	
Co	1.27	0.39	-	
Sr	0.19	-	-	
Zr	0.3	-	-	
Mo	0.55	-	-	
Si	16.6	18.44	20.16	
Cl	0.002	-	0.13	
B	-	6.57	-	
Na	-	-	0.65	

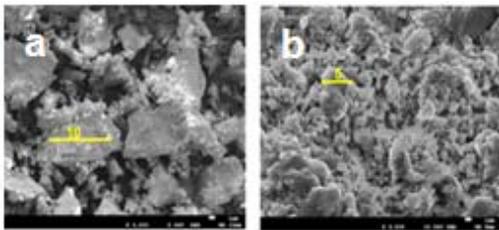
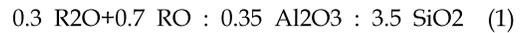


Fig. 2 SEM images of powders: (a) EV-300-60M (b) Emisshield

2.2 분말 조합 개발

EV-300-60M 및 Emisshield 분말의 성분과 소

성온도를 바탕으로 분말 조합 모델링과 코팅 품질분석을 통해 분말 조합 개발을 하였다. 분말 조합 모델링은 Unity Molecular Formula 모델링을 이용해 frit을 설계하였다[5]. Fig.3은 Al₂O₃와 SiO₂의 비율에 따른 유약의 표면상태를 나타낸 것으로 파란 점선안의 조성은 glossy(광택이 나는)한 유약을 형성한다. 본 연구에서는 Fig.3의 빨간점을 목표조성으로 아래와 같은 수식과 같이, 염기성 산화물 R₂O(Na₂O)와 RO(CaCO₃, ZnO) 비율을 0.3:0.7, Al₂O₃와 SiO₂의 비율을 1:10으로 한 것을 기본 조성으로 분말 개발을 하였다.



알루미나 함량, 산화물 함량에 따라 여러 분말 조합을 구성하고, 코팅 품질(표면상태, 균일성)을 비교평가 하여 기본모델(AM-1으로 임의 명칭)을 선정하였고, AM-1의 성분을 미세 조정하여 개선 분말 조합을 개발하였다. 코팅의 경도를 증가시키기 위해 알루미나 함량을 증가시킨 분말 조합을 AM-2로 명칭 하였으며, 각각의 코팅특성을 분석하였다. Table 2는 AM-1, AM-2의 분말조합의 성분비이다.

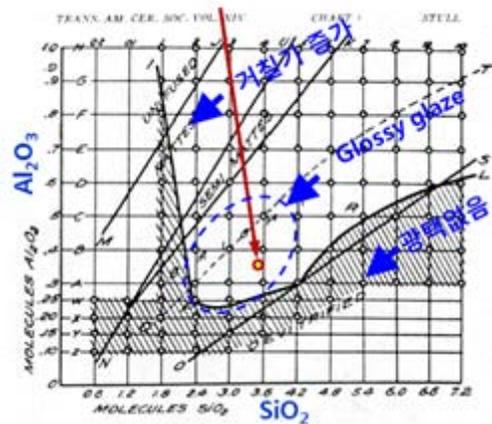


Fig. 3 Modeling of Unity Molecular Formula

Table 2 Chemical composition of developed powder (AM-1, AM-2)

	화학성분	AM-1	AM-2
장석	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	35.0	42.1
석회석	CaCO ₃	16.0	19.2
카오린	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , H ₂ O	9.2	8.1
규석	SiO ₂	28.5	17.0
아연화	ZnO	11.3	13.7
	합계	100.0	100.0

3. 실험 방법

3.1 내산화 코팅 공정

본 연구에서 내산화 코팅은 크게 Slip 제조, 교반, 유약 도포, 건조, 소성 공정으로 수행하였다. Table 3은 내산화 코팅 공정이다. Slip 제조하기 위해 알루미늄 자(Jar)에 알루미늄 불, 분말, 물을 넣고 교반기를 사용하여 100rpm으로 72시간 교반 하였다. Fig. 4는 Slip을 제조하는 모습이며 Fig. 5는 Slip을 교반하는 모습이다. 코팅을 위한 금속 시편은 초음파 세정 및 Blasting 전처리를 하고 교반된 Slip을 금속표면에 도포하였다. 이후 120분 이상 대기 건조를 수행하였고 120℃에서 60분 오븐건조를 수행하였다. 마지막으로 유약이 건조된 시편을 가지고 소성을 하였다. Fig. 6은 유약도포 및 소성한 모습이다.

Table 3 Anti-oxidation coating process

순서	공정명	공정조건
1	조합분말 제조	조합분말 250g 단위로 제작
2	교반	알루미늄 자(jar) 용량: 500ml 불: 500g, 조합분말:250g, 물: 100g, 교반속도: 100rpm
3	유약 도포	금속시편에 유약도포
4	대기 건조	120분
5	오븐 건조	120℃ 60분
6	소성	Emisshield 800℃ EV-300-60M 1250℃ 개발분말 (AM-1,AM-2) 1170℃



Fig. 4 Process of slip preparation



Fig. 5 Stirring of slip

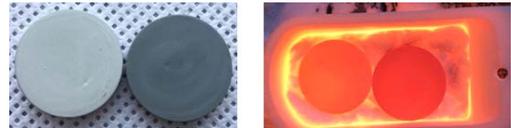


Fig. 6 Slip apply to specimen, firing

소성 후 육안관찰을 통해 glossy 한 표면상태와 코팅박리 유무를 확인하였다. 그리고 열에 대한 코팅 특성을 확인하기 위해 고온 조건에서 열충격시험을 수행하였다. 금속 시편을 온도 1200℃인 로에 장입을 하고 10분 유지 후 금속 시편을 로 밖으로 취출 하였다.

3.2 내산화 시험 장치 및 시험 방법

다단연소 사이클 엔진에서 터빈 출구부는 압력 120bar 온도 600K의 환경이다. 이 환경을 모사한 내산화 시험장치를 제작하였으며 산소 압력 120bar의 환경은 모사하기 힘든 환경이므로 산소 압력 1bar 분위기와 온도 700K의 고온에서 내산화 시험을 수행할 수 있는 시험장치를 제작 하였다. Fig. 7은 내산화 시험 장치 모습이다. 장치는 온도를 올리는 히터와 산소 분위기를 적용할 수 있는 챔버, 산소압을 제어 할 수 있는 레귤레이터로 구성되어 있다. 본 연구에서는 소재

UNS S31603 , 외경 $\Phi 50\text{mm}$, 두께 2.5mm, 5mm, 10mm 3종류의 시편에 EV-300-60M과 개발유약 AM-1, AM-2의 내산화 코팅한 시편을 온도 700K 산소 압력 1bar의 환경에서 30분 노출 후 질량 변화량을 측정하였다. 질량 변화량은 아래 식과 같다. 본 연구의 질량 변화량의 목표 범위는 $-0.3\% \sim +0.5\%$ 이다.

$$\text{질량 변화량}(\%) = \frac{(\text{시험 후 질량}) - (\text{초기 질량})}{(\text{시험 후 질량})} \times 100 \quad (2)$$



Fig. 7 Anti-oxidation test equipment

3.3 실물형 금속 배관 코팅

시편 단위 내산화 코팅 공정과 동일한 방법으로 UNS S31603 재질의 65A SCH 80S 규격의 직선관과 곡선관에 개발 분말 AM-2를 코팅하고 육안관찰을 통해 표면상태와 코팅층 박리유무를 확인하였다.

4. 실험 결과

4.1 내산화 코팅 특성

개발 분말 AM-1, AM-2와 EV-300-60M, Emisshield 분말을 금속시편에 코팅하여 코팅특성을 확인하였다. Fig. 8은 코팅 후 모습이며 각각의 유약에 대해 소성온도는 Emisshield 800°C, EV-300-60M 1250°C, 개발 분말 AM-1과 AM-2는 1170°C이다. 육안 관찰 결과 개발 분말 AM-1, AM-2와 EV-300-60M 코팅시편 표면상태가 glossy하였고 Emisshield는 소성 후 박리되었다.

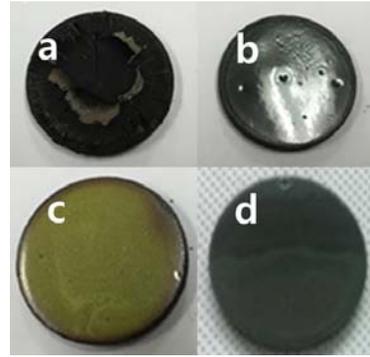


Fig. 8 Coated Specimen : (a) Emisshield (b) EV-300-60M (c) AM-1 (d) AM-2

Fig. 9는 EV-300-60M과 개발 분말 AM-1의 열충격 시험 후 결과이다. 그 결과 EV-300-60M의 시편에서는 표면에 부분 전체 박리가 일어났으며, AM-1은 잔류응력에 의한 표면 미세 박리가 발생하였다. 이 결과를 통해 개발 분말의 열충격 특성이 EV-300-60M 보다 우수하다고 판단되며 이후 표면 분석 및 내산화 시험을 통해 내산화 코팅 특성을 확인하였다.



Fig. 9 Coated Specimen after thermal shock (a) EV-300-60M (b) AM-1

EV-300-60M과 개발 분말 AM-1, AM-2 표면분석을 하였으며 광학 현미경으로 관찰하였다. EV-300-60M과 AM-1의 표면에서는 일부 결정이 있으나 전반적으로 glossy 한 표면이었으며, AM-2의 표면에서는 결정이 거의 없는 glossy 한 상태이었다. 내산화 코팅 시험 결과 개발 분말 AM-2가 실물형 연소기 적용하는데 적합하다고 판단된다.

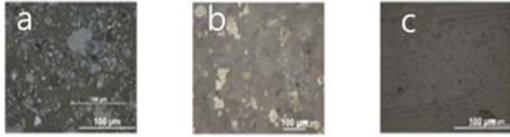


Fig. 9 Surface of coated Specimen : (a) EV-300-60M (b) AM-1 (c) AM-2

4.2 내산화 시험

Fig. 10은 내산화 시험 후 코팅시편 모습이며 Fig. 11과 Table 3은 내산화 시험 전 후 질량 변화량이다. 전반적으로 질량변화량이 거의 없으며 EV-300-60M, AM-2의 질량 감소는 양면 코팅을 하기 위한 시편 홈에서 코팅의 미세박리의 영향을 때문이고 AM-1의 질량증가는 AM-1 코팅 시편의 edge에 코팅 박리가 있고 코팅박리 부분에 산화가 된 것으로 판단된다. EV-300-60M과 개발 분말 AM-1, AM-2 모두 목표 질량 변화량을 만족하였으며 연소기 적용이 가능할 것으로 판단된다.

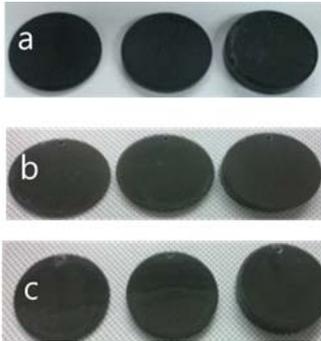


Fig. 10 Coated specimen after anti-oxidation test (a) EV-300-60M (b) AM-1 (c) AM-2

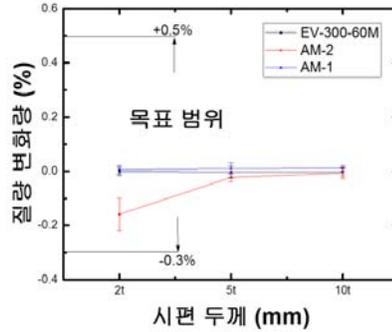


Fig. 11 Result of anti-oxidation test

Table 3 Result of anti-oxidation test 단위 %

	2.5t	5t	10t
EV-300-60M	-0.0015	-0.0035	-0.0029
AM-1	0.0058	0.0098	0.0105
AM-2	-0.1589	-0.0225	-0.0066

4.3 실물형 금속 배관 코팅

Fig. 12는 내산화 코팅된 직선관과 곡선관 모습이며 직선과 곡선관 모두 박리없이 코팅이 잘 되었다. 이 결과로부터 개발 분말 AM-2를 이용한 내산화 코팅은 실물형 연소기에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 연소시험을 통해 개발 기술의 검증을 진행할 계획이다.



Fig. 12 Coated specimen (straight pipe, elbow)

5. 결 론

본 연구에서는 다단연소 사이클 엔진에서 산화제 과잉상태의 환경 금속배관의 발화 또는 폭발을 방지하는 내산화 코팅에 대해 연구하였다.

해외 내산화 코팅 물질 분석을 통해 국산 조

합분말을 개발하였고 코팅공정을 수립하였다. 그리고 개발된 국산 조합분말과 해외 분말을 코팅하여 코팅 특성을 확인하였다. 그 결과 미국 Emisshield 분말은 소성 후 박리가 되었으며 러시아 EV-300-60M 분말과 국산 개발 분말(AM-1, AM-2)의 표면상태는 Glossy 하였다.

러시아 EV-300-60M 분말과 개발 분말(AM-1)의 열충격 시험을 수행하였다. 시험결과 EV-300-60M의 시편에서는 표면에 부분 전체 박리가 일어났으며, AM-1은 잔류응력에 의한 표면 미세 박리가 일어났다.

산소 압력 1bar, 온도 700K 조건의 내산화 시험을 통해 러시아 EV-300-60M 분말과 개발 분말(AM-1, AM-2) 내산화 특성 분석 결과 -0.16%~+0.01%의 질량변화량을 보였으며 이는 질량변화량 -0.3%~+0.5%의 목표 범위를 만족하였다.

본 연구결과로부터 개발 분말을 이용한 내산화 코팅은 실물형 연소기에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 연소시험을 통한 개발기술의 검증을 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부와 한국연구재단의 우주핵심기술개발사업 과제(2014M1A3A3A03670 01)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Lee, J.H. and Moon, I.S. "Startup Analysis Staged Combustion Cycle Engine Powerpack" CERAMIST, Vol. 19, No. 2, pp. 54-58, 2016.
2. Pee, J.H. and Hu, S.H. "Porcelain Enamel Industry and Technology Status" *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 3, pp. 1-8, 2016.
3. http://viam.ru/heat_resistant_coatings
4. <http://www.emisshield.com/>
5. No, H.G., Kim, S.M., Kim, U.S. and Cho, W.S. "Glaze development with Application of Unity Molecular Formula" *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 53, No. 5, pp. 535-540, 2016.