

표면 증발을 고려한 고체추진제의 연소율 해석

이 창진*

Analysis of the Burning Rate of Solid Propellant Accounting for the Evaporation on the Surface

Changjin Lee*

ABSTRACT

The burning rate of solid propellant is one of the key parameter associated with the dynamic characteristics of combustion and the combustion performances. In the AP propellants, the evaporation on the reacting surface as well as the decomposition of the propellant is of great importance in determining the overall burning rate. In this study, a theoretical analysis was conducted to obtain the expression for burning rate in the steady state combustion with the energy and species equations in the condensed phase when the radiative heat flux partially contributes to the total heat transfer to the propellant surface.

초 록

고체 추진제의 연소율(burning rate)은 연소의 동적 거동과 추진제의 성능을 판단할 수 있는 중요한 변수이다. 특히 AP계의 고체추진제 표면에서는 별열반응인 분해반응(decomposition) 이외에도 기체로 증발되는 증발반응(evaporation or sublimation)이 존재하므로 이를 고려한 연소 반응율의 해석은 매우 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 분해반응과 증발반응이 존재하며 외부로부터 고체추진제 표면으로 입사하는 복사열전달이 있는 경우, 웅축영역에서 에너지 방정식과 화학 종 보존식을 사용하여 정상상태의 연소반응율에 관한 이론 해석을 수행하였다.

NOMENCLATURE

- A pre-exponential factor in equation(12), (13)
- c specific heat of condensed phase
- E activation energy
- f_r the fraction of q absorbed below the surface reaction zone

- k_a volumetric absorption coefficient
- m mass burning rate, $\rho_c r_b$
- n pressure index
- p pressure
- Q heat release
- Q' radiant heat flux absorbed in the condensed phase

*건국대학교 항공우주공학과(Kunkuk University Dept. of Aerospace Engineering)

R_u	universal gas constant
r_b	burning rate
T	temperature
x	coordinate normal to solid surface
Y	mass fraction

Greek Symbols

α	mass fraction at the burning surface
β	$\left(\frac{\partial T_s}{\partial \alpha}\right)_{T_0}$
δ	$\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{T_0}$
ϵ	$1 - Q_e \alpha / (Q_d (1 - \alpha))$
γ	$\left(\frac{\partial p}{\partial T_s}\right)_\alpha$
η	$\left(\frac{\partial r_b}{\partial T_s}\right)_\alpha$
θ	dimensionless activation energy
ξ	$\left(\frac{\partial r_b}{\partial \alpha}\right)_{T_0}$, or stretched coordinate($x\theta$)
ω	reaction rate

Subscripts and Superscripts

($)_d$	thermal decomposition
($)_e$	evaporation
($\bar{}$)	dimensionless variable

1. 서 론

고체 추진제의 연소율(burning rate)은 연소율의 변화를 예측, 측정함으로써 연소의 동적 거동을 이해할 수 있을 뿐 아니라 추진제의 성능을 판단할 수 있는 중요한 수단을 제공하기 때문에 많은 연구가 진행되었다. 고체추진제의 연소는 단순하게 3가지 영역에 걸쳐서 발생하는 것으로 가정 할 수 있다.

첫째로 화학적 반응이 존재하지 않고 열전달만 발생하고 있는 응축 무반응영역(chemically inert condensed region), 둘째는 응축영역의 표면으로 대부분의 화학반응(분해반응, 기화반응)이 진행되는 표면반응영역(surface reaction region), 그리고 마지막으로 연소반응이 주로 발생하는 기체영역으로 나눌 수 있다[1]. 특히 응축 무반응영역과 표면반응 영역을 포함하고 있는 응축영역에는 매우 복잡하고 다양한 반응이 존재하므로 수학적인 모델에 의한 해석이 매우 어려운 일로 알려져 있다. 1942년 처음으로 Zeldovich는 응축영역의 연소율에 관한 이론적 해석을 제시하였으며 Ibiricu 등^[1]은 복사 열전달이 존재하는 고체추진제의 연소율 변화에 관한 이론적 해석을 시도하였다. 그러나 어느 것도 추진제의 표면의 압력변화에 의존하는 증발반응을 고려하지 못하였다. 일반적으로 증발은 주변의 압력과 평형을 이루게 될 때까지 진행되므로 증발을 고려하지 않은 연소율 모델은 압력변화에 대한 연소율 반응이 고려되지 못하였기 때문에 불안정한 모델이었다.

고체추진제 연소불안정성을 해석하는 데에는 일반적으로 QSHOD 가정을 많이 사용한다^[5~7]. 기체영역의 연소가 준 정상적으로 진행된다고 가정하면, 고체추진제의 연소 불안정 여부는 응축영역 연소율의 반응으로 판단할 수 있다. 이창진^[6~7] 등은 QSHOD 가정을 적용하여 고체추진제 연소 불안정에 관한 새로운 용답함수를 제시하였다^[6~7]. 그러나 연소용답함수의 정확한 예측을 위하여 민감계수(sensitivity parameters)의 값을 반드시 알아야 하지만, 이들에 대한 수치는 주로 실험에 의한 값에 의존하였으며 이론적인 예측치는 극히 특수한 경우를 제외하고는 알려져 있지 않은 상태이다.

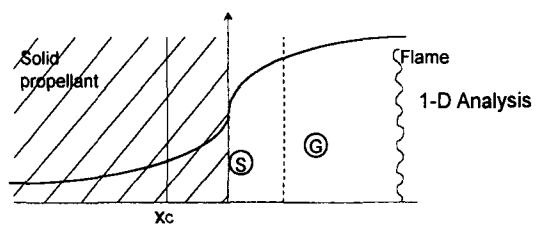


그림 1. 고체 추진제의 연소 영역

따라서 본 논문에서는 추진제로 전달되는 복사열의 효과를 고려하여 고체추진제의 연소율에 관한 이론적 해석을 시도하였고, 고체 표면에서 발생하는 분해현상 외에도 증발반응을 고려하여 압력변화에 대한 연소율의 의존도를 살펴보았다. 그림 1은 고체 추진제의 연소영역을 나타낸 그림이다.

2. 응축영역 지배방정식

고체추진제 표면에서는 발열반응인 분해반응(decomposition) 이외에도 기체로 증발되는 증발반응(evaporation or sublimation)이 존재한다. 증발반응으로 인하여 연소율은 외부 압력의 변화에 대하여 반응하게 되며, 실험적으로 연소율(burning rate)은 다음과 같은 관계를 보여주고 있다.

$$r_b = ap^n$$

여기서 a 는 실험상수이며, p 는 연소실의 압력, 그리고 n 은 압력지수(pressure index)이다. 위의 관계식에 의하면 압력지수 n 은 다음과 같다.

$$n = \frac{\partial \ell n(r_b)}{\partial \ell n(p)}$$

본 연구에서는 압력지수 n 을 비롯한 다른 민감계수(sensitivity parameter)를 해석적으로 구할 수 있는 연소율에 대한 해석을 하려한다. 분해반응과 증발반응을 고려하고 외부로부터 고체추진제 표면으로 입사하는 복사열전달이 존재하는 경우, 응축영역에서 에너지 방정식과 화학 종 보존식은 아래와 같다. 여기서 복사열전달은 [5~7]과 같은 형태를 갖는다.

$x < 0$: 응축영역

$$\begin{aligned} mc \frac{dT}{dx} &= \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_d \omega_d - Q_e \omega_e + Q' \\ m \frac{dY_e}{dx} &= \omega_e \quad m \frac{dY_d}{dx} = -\omega_d \end{aligned} \quad (1)$$

여기서

$$\omega_d = \rho A_d e^{-\frac{E_d}{R_a T}}, \quad \omega_e = \rho A_e e^{-\frac{E_e}{R_a T}}$$

이며

$$\omega_e = \omega_d \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \text{ 이다.}$$

경계조건은

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty \quad T &= T_o, \quad Y_d = 1, \\ x = 0 \quad T &= T_s, \quad Y_d = \alpha \quad (0 < \alpha < 1) \end{aligned} \quad (2)$$

m 은 질량 연소율(mass burning rate)이며 추진제 표면에서 표면 증발이 존재하는 경우에 고체 표면의 질량 분율은 0이 아닌 값을 갖게된다. 즉, 열분해에 의하여 추진제의 대부분이 화학반응을 하고 그 이외의 일부분은 증발반응에 의하여 기화된다고 가정할 수 있다. 따라서 질량분율 α 가 0이면 증발이 일어나지 않는 경우이며 $\alpha = 1$ 은 분해반응은 전혀 발생하지 않으며 오직 증발에 의하여 고체연료의 상(phase) 변화가 진행되는 경우이다. 후자의 경우는 매우 극단적이며 비현실적이나 추진제의 표면에서 발생하는 증발을 고려하면 α 는 0이 아닌 임의의 상수 값을 갖게 된다. 지배방정식을 아래와 같은 관계식을 사용하여 지배방정식(1)을 무차원화 하자.

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{x}{\lambda mc}, \quad \bar{T} = \frac{C}{Q_d} T, \quad \theta = \frac{E_d C}{R_a Q_d}, \\ \varepsilon &= 1 - \frac{Q_e}{Q_d} \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad Q' = f_r q k_d e^{kx} \\ D &= \frac{\lambda \rho A_d}{m^2 c} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 f_r 은 응축영역에 흡수되는 복사열 분율을 의미한다. 즉, 고체 추진제로 입사되는 복사열량에서 $(1-f_r) \cdot q$ 은 표면에서 흡수되고 $f_r \cdot q$ 은 응축영역으로 침투되어 흡수된다고 가정한다. 이 가정은 복사열 전달이 추진제 연소특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 설정된 단순한 가정이다. Zebrowski 등^[5]은 투사되는 복사열량 중에서 표면을 지나 응축영역에 흡수되는 복사열량의 비율을 다음과 같이 정의하였다.

즉, $f_r = \exp(-x_R/x_r)$ 이며 x_R 은 응축 반응영역 길이이며 x_r 은 복사열의 흡수길이를 의미한다. 따라서 복사열에 의한 효과가 없거나 또는 매우 작다면 복사열의 침투거리가 작아져 $x_r \rightarrow 0$ 이 되므로 $f_r \rightarrow 0$ 이 되어 응축영역으로 침투되는 복사열 효과는 무시된다. 그러나 복사효과가 무시할 수 없을 정도의 크기이면 f_r 은 어떤 크기를 갖게되고 이 값은 입사되는 복사열량 중에서 응축 영역으로 흡수되는 열량의 비율을 나타낸다.

무차원 변수 (ξ) 를 편의상 생략하면 지배방정식은

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= \frac{d^2T}{dx^2} + \varepsilon De^{-\frac{\theta}{T}} + \frac{D}{\rho A Q_d} Q \\ \frac{dY_d}{dx} &= -De^{-\frac{\theta}{T}} \end{aligned} \quad (4)$$

위의 식(4)의 외곽 해(outer solution)를 구하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned} x < 0 \quad T &= T_o + (T_s - T_o)e^x - \frac{f_r q}{mQ_d} \left| \begin{array}{l} \frac{k_a \lambda}{mc} x - e^x \\ \frac{k_a \lambda}{mc} - 1 \end{array} \right| \\ Y_d &= 1 \end{aligned} \quad (5)$$

이다.

3. 점근법 해석

표면 반응영역을 해석하기 위하여 아래와 같은 활성화 에너지 점근법 (activation energy asymptotics)을 적용하자. 표면 반응영역의 온도 T 와 공간좌표 x 를 다음과 같이 나타내자. 이것은 표면 반응 영역의 공간을 신장(stretch)하며 온도를 점근적으로 나타내고 있다.

$$\begin{aligned} T &= T_s - \frac{T_s^2}{\theta} \phi \\ \xi &= x\theta \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 θ 는 무차원 활성화 에너지이다. 지배 방정

식에서 화학반응이 유지되어야 하므로 각각의 항에 대하여 $D \propto k_a / \rho A$ $T_s^2 \theta = O(\frac{1}{\theta})$, $D = O(\theta)$ 로 가정하면 반응영역의 에너지 방정식과 질량 분율에 관한 방정식은 다음과 같이 변형된다.

$$\begin{aligned} \frac{d^2\phi}{d\xi^2} &= -\frac{\varepsilon}{T_s^2} \tilde{D} e^{-\phi} \\ \frac{dY_d}{d\xi} &= -\tilde{D} e^{-\phi} \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 $\tilde{D} = \frac{\lambda \rho A}{m^2 c \theta} e^{-\frac{\theta}{T_s}}$ 이다. 그런데 Y_d 에 관한 방정식(7.b)을 적분하면 다음과 같은 관계를 얻게되며

$$\int_{-\infty}^0 \tilde{D} e^{-\phi} d\xi = 1 - \alpha$$

또한 에너지 방정식(7.a)을 적분하여 정리하면

$$\left. \frac{d\phi}{d\xi} \right|_{-\infty}^0 = -\frac{\varepsilon}{T_s^2} (1 - \alpha) \quad (8)$$

를 얻게 된다. 여기서 위 관계식과 정상상태 해(4)의 적합조건(matching condition)을 적용하면, 즉

$$\lim_{\xi \rightarrow -\infty} \frac{d\phi}{d\xi} = -\frac{1}{T_s^2} (T_s - T_o - \frac{f_r q}{mQ_d})$$

이 된다. 따라서 식(8)로부터

$$\left. \frac{d\phi}{d\xi} \right|_0 = -\frac{1}{T_s^2} \left[\varepsilon(1 - \alpha) - (T_s - T_o - \frac{f_r q}{mQ_d}) \right] \quad (9)$$

이다.

또한 에너지방정식에 관한 energy 적분을 이용하고 반응영역 방정식(7)의 원쪽지역 해는 외곽 해와 일치해야 하므로 이 조건을 이용하면

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\phi}{d\xi} \right)^2 &= -\frac{2\varepsilon}{T_s^2} \tilde{D} e^{-\phi} \\ &\quad + \frac{1}{T_s^2} (T_s - T_o - \frac{f_r q}{mQ_d})^2 \end{aligned} \quad (10)$$

을 얻게 된다.

$\frac{d\phi}{d\xi}$ 에 관한 위의 두 식(9, 10)을 정리하여 $\xi \rightarrow 0$ (or $\phi \rightarrow 0$)의 극한을 취하면 결과(11)을 구할 수 있으며, 이 결과는 층류화염의 고유치(eigenvalue)인 질량유속과 동일한 방법을 적용한 결과이다. 즉,

$$\left(-\frac{1}{T_s^2} [\varepsilon(1-\alpha) - (T_s - T_o - \frac{f_r q}{m Q_d})] \right)^2 = -\frac{2\varepsilon}{T_s^2} \tilde{D} + \left[-\frac{1}{T_s^2} (T_s - T_o - \frac{f_r q}{m Q_d}) \right]^2 \quad (11)$$

이다.

4. 해석

위의 결과를 $\varepsilon = 1$ 과 $\alpha = 0$ 에 대하여 적용하여 보자. 이 경우는 표면 반응영역에서 분해반응(decomposition)만 존재하여, 기화반응(evaporation)은 존재하지 않는 것으로 가정하는 경우이다. Ibirucu 등^[1]은 분해반응만을 고려하고 고체 추진제 표면으로 복사 열전달이 존재할 때 연소율에 대한 해석을 수행하였다. 이때의 관계식은

$$\frac{\overline{T}_s^2 \rho A \lambda}{m^2 c \theta} e^{-\frac{\theta}{T_s}} = \overline{T}_s - \overline{T}_o - \frac{f_r q}{m Q_d} - \frac{1}{2}$$

이며, 여기에서 다시 $(\bar{\ })$ 는 무차원 변수들을 의미한다. 따라서 차원을 갖는 변수들로 환원하여 위 식을 정리하면

$$m^2 = \frac{R_u T_s^2 \lambda \rho A \exp(-E_d/R_u T_s)}{E_d [c(T_s - T_o) - \frac{Q_d}{2} - \frac{f_r q}{m}]} \quad (12)$$

이 되며 이 관계식은 [1]의 결과와 동일하며 복사열 전달과 분해반응이 없는 경우에는 ($q=0$, $Q_d=0$) Zeldovich 결과와 동일한 식으로 변한다. 그러나, 표면 반응영역에 기화반응이 존재하여 $\varepsilon < 1$, $\alpha \neq 0$ 이면 차원을 갖는 변수들로 나타낸 연소율(burning rate)은 아래와 같다.

$$m^2 = \frac{R_u T_s^2 \lambda \rho A \exp(-E_d/R_u T_s)}{E_d (1-\alpha) [c(T_s - T_o) - \frac{\varepsilon}{2} (1-\alpha) Q_d - \frac{f_r q}{m}]} \quad (13)$$

위의 식(13)은 추진제의 분해반응과 기화반응이 동시에 존재할 때 고체 추진제의 이론 연소율을 나타낸 식이다. 따라서 연소실의 압력 변화는 기화반응의 포화압력에 영향을 미치게 되어 고체 표면에서 분해반응 정도에 변화를 초래한다.(즉, Y_e 가 압력에 대한 변수이다.) 그러나 위의 관계식을 이용하여 고체 추진제 연소 특성을 나타내는 민감 변수들을 구하기 위하여 추진제의 온도분포와 압력과 온도와의 관계식이 필요하다.

5. 압력지수 n 의 이론적 형태

추진제 표면의 단열 온도조건을 가정하면 추진제 표면의 온도는 식(1)을 적분하여 식(14)로 표현된다. 물론 이 관계식은 표면의 단열조건을 이용하였으므로 비현실적인 가정이나, 기체영역의 화염이 추진제 표면으로부터 멀리 떨어져 있거나 점화초기 등과 같은 경우에는 타당성을 갖는다. 복사열전달을 무시($q=0$)하고 중간온도 T_m 을 아래와 같이 정의하여 사용하면

$$T_m = T_o + \frac{Q_d}{c} \quad (14)$$

$$T_s = T_m - \frac{\alpha}{c} (Q_d + Q_e) \quad (14)$$

$$r_s^2 = \frac{2 R_u T_s^2 \lambda A \exp(-E_d/R_u T_s)}{\rho E_d (1-\alpha) [Q_d - \alpha (Q_d + Q_e)]}$$

이 된다.

추진제 표면 압력을 $p = B/\alpha \exp[-E_e/2R_u T_s]$ 로 하면 압력지수 n 은 연소율에 관한 이론적 관계식들(식 14)을 사용하여 얻을 수 있다. 식 (14)와 압력식을 살펴보면 표면 온도 T_s , 연소율 m , 그리고 압력 p 는 다음과 같은 함수관계를 갖는다.

$$T_s = T_s(T_o, \alpha), \quad r = r(T_o, p), \quad p = p(T_s, \alpha) \quad (15)$$

따라서 위 식의 완전미분 관계로부터 연소율의 완전미분 관계식을 얻을 수 있다. 즉,

$$dr_b = \left(\frac{\partial r_b}{\partial T_o} \right)_p dT_o + \left(\frac{\partial r_b}{\partial p} \right)_{T_o} dp$$

혹은

$$dr_b = \left(\frac{\eta\beta + \xi}{\delta + \beta\gamma} \right) dp + \left(\frac{\eta\delta - \gamma\xi}{\delta + \beta\gamma} \right) dT_o$$

이다. 여기서 각 변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \left(\frac{\partial T_s}{\partial \alpha} \right)_{T_o} = - \frac{Q_d + Q_e}{c}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T_s} \right)_\alpha = \frac{E_e}{2R_u T_s^2} p$$

$$\delta = \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_{T_o} = - \frac{p}{\alpha}$$

$$\eta = \left(\frac{\partial r_b}{\partial T_s} \right)_p = \frac{r_b}{2} \left(\frac{2}{T_s} + \frac{E_d}{R_u T_s^2} \right)$$

$$\xi = \left(\frac{\partial r_b}{\partial \alpha} \right)_{T_o} = \frac{r_b}{2} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{Q_d + Q_e}{Q_d - (Q_d + Q_e)\alpha} \right]$$

압력지수 n 의 정의를 사용하여 이론적 형태를 구하면

$$n = \frac{p}{r_b} \left(\frac{\partial r_b}{\partial p} \right)_{T_o}$$

혹은

$$\begin{aligned} \text{분모} &= - \frac{p}{\alpha} \left[1 + \frac{E_e}{2R_u T_s^2} (T_m - T_s) \right] \\ \text{분자} &= - \frac{r_b}{\alpha} \left[\left(\frac{1}{T_s} + \frac{E_d}{2R_u T_s^2} \right) (T_m - T_s) \right] \\ &\quad + \frac{r_b}{\alpha} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\alpha}{Q_d + Q_e} \right) - \alpha \right] \end{aligned} \quad (16)$$

여기서 $Q_e/Q_d \ll 1$ 이고 $\alpha \ll 1$ 이며 $1/T_s \ll 1$ 을 가정하면

식 (16)은 매우 간단한 형태로 변형되며 아래와 같다.

$$n = \frac{\frac{E_d}{2R_u T_s^2} (T_m - T_s)}{1 + \frac{E_e}{2R_u T_s^2} (T_m - T_s)} \quad (17)$$

6. 결 론

추진체 표면에서 발생하는 증발을 고려한 고체 추진체의 연소반응율에 관한 이론적 해석을 시도하였다. Ibiricu 등^[1]의 결과와 잘 일치하고 있으며 증발과 복사열전달이 존재하는 경우에는 새로운 연소율을 제시할 수 있었다. 또한 복사열전달을 고려하지 않으면 추진체의 기체영역에서의 단열조건을 사용하여 추진체의 특성을 나타내는 압력지수에 관한 이론적 관계식 (16)을 얻었다. 앞으로의 연구는 실제 추진체에 관한 물성치를 사용하여 실험 측정치와 비교하여 이론의 경향성을 분석할 예정이다.

참 고 문 헌

- Ibiricu, M. M., and Williams, F. A., Influence of externally Applied Thermal radiation of the Burning Rates of Homogeneous Solid Propellant, *Comb. and Flame*, 24, 185~198, 1975
- Strunin, V. A. and Manelis, G. B., Analysis of Elementary Models for the Steady-State Combustion of Solid Propellants, *Journal of Propulsion and Power*, 666~676, 1995
- Manelis, G. B. and Strunin, V. A., The mechanism of Ammonium Perchlorate Burning, *Comb. and Flame*, 17, 69~77, 1971
- Williams, F. A., Quasi-Steady Gas-Phase Flame Theory in Unsteady Burning of a Homogeneous Solid Propellant, *AIAA Journal* 11 No. 9, 1328~1330, 1973
- Zebrowski, M. A., and Brewster, M. Q., Theory of Unsteady Combustion of Solids :

- Investigation of Quasi-steady Assumption,
Journal of Propulsion and Power, Vol.12,
No.13, 564~573, 1996
6. 이창진, 김성인, 변영환, 고체추진제 비-정상 연
소의 선형 안정성 해석, *추진공학회지*, 2권 1호,
59~66, 1998
7. Lee, Changjin, and Kim S. I.,
Reexamination of the Response Function of
Solid Propellant with Radiant Heat Flux,
AIAA Paper, 99~0590, 1999