

금속연료인 과립화붕소의 입도에 따른 연료과농 고체 추진제 특성 연구

원중웅^{a,*} · 최성한^a · 이원복^a · 김준형^b · 황갑성^b · 박복선^c

A Study of Fuel-rich Solid Propellant Characteristic for Boron-bead Particle Size

Jongung Won^{a,*} · Sunghan Choi^a · Wonbok Lee^a · Junhyung Kim^b ·
Gabsung Hwang^b · Bocksun Park^c

^aDevelopment team of Daejeon Plant, Hanwha Coporation, Korea

^bAdvanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Korea

^cDefense Technology Support Division, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: wjw75@hanwha.co.kr

ABSTRACT

A study of gas generator Fuel-Rich propellant for air-breathing propulsion system was performed in this paper. General solid propellant comprises a mean of 60% or more oxidizing agents. but, to develop the fuel-rich solid propellant increased the content of the metal fuel and reduced the content of the oxidizing agents by approximately 30%. Very high amount of heat per volume of fuel into the metal having the Boron was used. Amorphous Boron Powder was applied to propellant as beads type and it allowed to design more amount of metal fuel in the fuel-rich propellant. And the Combustion characteristics and properties of fuel-rich solid propellant according to the Boron-bead sizes were confirmed.

초 록

공기흡입형 추진기관의 가스발생기에 사용하기 위한 연료과농(Fuel-rich) 고체 추진제의 특성에 대한 연구를 수행하였다. 일반적인 고체 추진제는 평균 60%이상의 산화제를 포함하는 데, 연료과농 고체 추진제를 개발하기 위해 산화제 함량을 30%내외로 낮추고 매우 높은 부피당 열량을 가지는 비정질 붕소를 입자화(Bead)하여 금속연료 함량을 증가시켜 고체 추진제의 제조 공정성 및 연소속도 특성을 확인하였다. 과립화붕소의 입도가 작을수록 추진제 제조 공정에서 초기 점도가 높아지고, 입도가 클수록 연소속도 및 압력지수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Key Words: Solid Propellant(고체추진제), Fuel-rich(연료과농), Boron(붕소), Boron-bead(과립화붕소)

Received 5 June 2014 / Revised 3 September 2014 / Accepted 8 September 2014

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2014년도 춘계학술대회(2014. 5. 29-30, 서울대학교) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

금속연료 중에서 붕소(Boron)는 이론적으로 매

우 높은 질량 및 부피당 열량을 가져, 고체연료 램젯(Solid Fuel Ramjet)과 같은 공기흡입형 추진기관이나 고체로켓에서 가장 각광 받고 있는 고에너지 원료 중 한가지이다. 하지만 붕소의 우수한 열역학적 특성에도 불구하고 낮은 점화성과 상대적으로 작은 입도로 추진제 적용에 어려움이 따른다[1-4]. 또한, 공기흡입형 추진기관인 덕티드 로켓용 가스발생기의 추진제 기동중 1차 연소실의 압력변화에 따른 빠른 추진제 응답성을 갖기 위해 높은 압력지수가 요구된다. 이를 위해 붕소를 고분자 형태로 입자화 하는 연구가 수행되었다[5]. 금속연료인 붕소가 연소할 때 산화막이 형성되어 연소특성이 떨어지기 때문에 불소화금속(Metal Fluoride)을 첨가해 줌으로서 붕소의 산화막을 제거하여 연소특성을 향상시킬 수 있다[6]. 따라서 본 연구에서는 공기흡입형 추진기관인 덕티드 로켓용 1차 연소실인 가스발생기에 적용을 위하여 금속연료로 붕소를 사용하여 입자화(Bead) 형태로 제조하였으며, 제조한 과립화붕소(Boron-bead)를 연료과농 추진제에 적용하여 추진제의 제조 공정성 및 연소특성을 연구하였다. 또한, 과립화붕소의 입도를 분류하여 과립화붕소 입도크기에 따른 추진제 제조 공정성 및 연소특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 과립화붕소 제조

일반적인 추진제에서는 산화제를 평균 60% 이상 사용하는 데, 연료과농한 추진제 조성을 만들기 위해서는 산화제를 30% 내외 포함하는 조성으로 설계하여 실험하였고, Fig. 1과 같이 비정질(Amorphous)한 금속연료인 붕소를 입자화하여 추진제내에 과량 투입하도록 조성을 설계하였다.

금속연료를 입자화 하기위해 소량의 바인더로 PMMA(Poly Methyl Meth Acrylate)를 5~15%, 산화제로 AP(Ammonium Perchlorate)를 35~45%, 금속연료인 붕소를 40~50% 사용하였고, 첨가제를 0~5% 혼합하여 Hanwha 과립화붕소

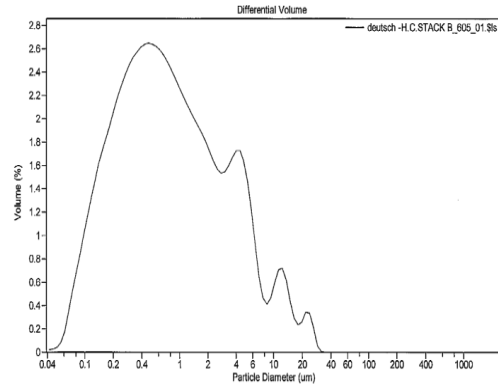


Fig. 1 Amorphous boron powder particle size distribution.

Table 1. HBB(Hanwha Boron-bead) formulation.

Ingredient	Weight %
PMMA	5~15
AP	35~45
Boron	40~50
Additives	0~5

(HBB)를 제조하였다.

과립화붕소 제조 방법은 용매로 사용하는 MC(Methyl Chloride)의 끓는점을 고려하여 혼합기 온도를 35℃로 준비된 Vertical Planetary Mixer를 이용하여, 일정량의 바인더를 MC에 완전히 용해시킨다. 그 후 AP를 첨가하여 30분간 충분히 혼합하고, 붕소를 첨가하여 다시 30분간 혼합한다. 마지막으로 기타 첨가제를 넣은 다음 10분간 진공 상태에서 혼합하여 잔류 MC를 휘발시킨다. 이상의 원료 혼합물을 1차적으로 1,700 µm 격자 크기의 체를 이용하여 1,700 µm 이하의 과립화붕소를 채취하여 추진제에 적용하였다. 과립화붕소 입도크기에 따른 추진제 특성을 확인하기 위해 1,700 µm, 1,000 µm, 600 µm 격자 크기의 체를 이용하여 세구간 0~600 µm, 600~1,000 µm, 1,000~1,700 µm로 과립화붕소의

Table 2. Propellant formulation.

Ingredient	Weight %
HTPB Polymer	10.2
DOA	5.5
AP	6.8
Al	8.0
HBB	60.0
Additives	9.5

입도크기를 조절하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 HBB(Hanwha Boron-bead)의 조성이다.

2.2 추진제의 조성 및 제조

추진제 원료의 기본 구성은 Table 2에 나타낸 바와 같이 산화제로 AP(Ammonium Perchlorate)를 6.8%로 사용하였고, 가소제로 DOA(Di(2-ethylhexyl)adipate)를 5.5%, 금속연료로 Al(Aluminium)을 8.0% 사용하였다. 추진제 바인더 역할은 HTPB(Hydroxyl Terminated Poly Butadiene) 폴리머와 아이소시아네이트 반응기(-NCO)를 가진 경화제를 사용하였고, 그 함량은 10.2%이었다. 제조된 HBB를 60.0% 사용하였고, 기타 첨가제로 경화촉매, 연소촉매 등을 9.5% 사용하였다. 정해진 혼합공정에 따라 혼합기로 제조된 점성을 가진 미경화 추진제는 원하는 형태의 시료 상자에 주조하여 60℃ 항온기에서 7일간 경화시켜 연료과농 고체 추진제를 제조하였다.

2.3 추진제 점도 측정

일반적인 고체추진제와 달리 연료과농 추진제는 산화제 함량이 적고, 금속연료인 과립화붕소의 함량이 많기 때문에 추진제 혼합후 시료 및 로켓 제조 공정성을 확인하기 위해 혼합된 추진제의 점도를 측정하였다. Table 2의 조성으로 혼합된 추진제를 시료컵에 담아 시료컵 외부에 온도를 50℃로 유지하여 브룩필드 다이얼 점도측정기로 2.5 rpm으로 측정된 값을 기록하고, 점도 kP값으로 계산하였다. 추진제 제조 공정성 및

추진제 Pot life를 확인하기 위하여 추진제 혼합시 경화제 투입후 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr에서 최대 5 hr까지 측정하여 추진제 특성을 확인하였다.

2.4 연소속도 측정

일반적인 추진제와 달리 연료과농 추진제는 산화제 함량이 30% 내외이고 금속연료의 함량이 높기 때문에 추진제의 연소특성이 중요하다. 또한, 공기흡입형 추진기관인 덕티드 로켓용 가스 발생기의 추진제 기동중 1차 연소실의 압력변화에 따른 빠른 추진제 응답성을 갖기 위해 높은 압력지수가 요구되기 때문에 연소속도 및 압력지수를 측정하여 연료과농 추진제의 연소특성을 확인하였다. 혼합된 추진제를 60℃에서 7일간 경화시켜 제조한 연료과농 고체 추진제를 직경이 6 mm이고 길이가 110 mm인 시료를 만들어서 외부에는 측면 연소를 방지하기 위하여 시료의 외부에 난연제를 도포한 후 건조시킨다. 준비된 시료를 연소속도 측정장비(Strand Burner)의 시험 위치에 넣고, 기체 질소로 원하는 압력으로 조절한 후에 연소시켜 기록된 연소시간과 압력으로 연소속도를 측정하였다. 이때 연소실의 조건은 20℃에서 200, 500, 800, 1200, 1500 psia의 5가지 조건에서 연소속도 측정시험을 하였다.

3. 연구 결과 고찰

3.1 Boron-bead 입도 분포 및 분류

금속연료인 붕소를 이용하여 제조된 HBB는 입자크기가 0~1,700 μm로 입도분포가 넓기 때문에 일반적으로 입도분포 장비로는 전 범위에 대한 입도 분포를 측정할 수가 없다.

따라서, 본 연구에서는 미분체법을 이용하여 0~1,700 μm 전 범위에 대한 입도분포를 확인하여 Fig. 2에 나타내었다.

과립화붕소 입도 크기에 대한 무게비로 입도 분포를 분석한 것으로 제조된 HBB는 큰 입자가 상대적으로 많은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3, 4는 제조한 HBB 입자에 대한 SEM 사진이다. 50배율, 3,000배율 확대한 그림이며, 최

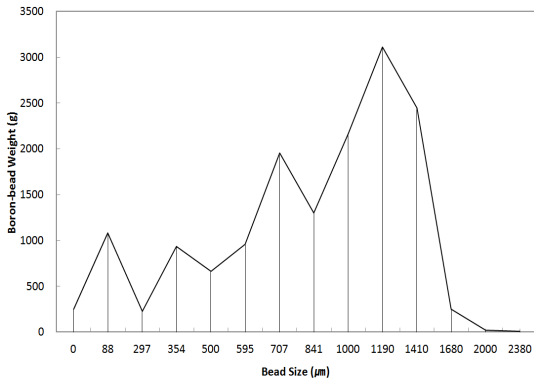


Fig. 2 Boron-bead particle size distribution.

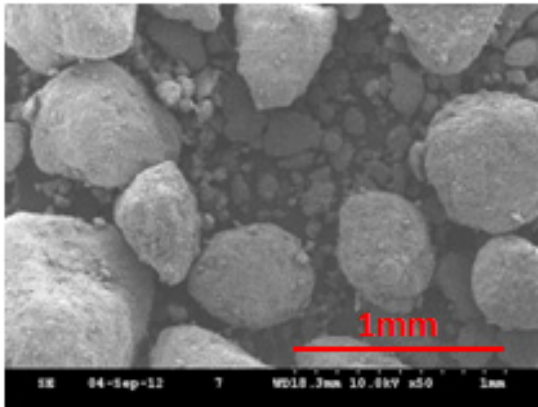


Fig. 3 HBB SEM (x50).

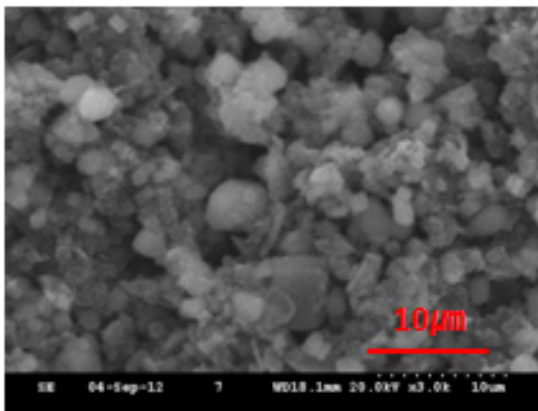


Fig. 4 HBB SEM (x3,000).

대직경 약 1.0 mm을 갖는 구형상의 과립화붕소를 확인할 수 있다. 3,000배율 확대한 그림을 통

해서는 Bead 표면에 다양한 입자가 묻쳐져 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 제조된 입도분포를 갖는 HBB를 연료과농 고체 추진제에 적용하여 추진제 특성을 확인하였으며, HBB의 입도 구간을 세구간 0~600 μm, 600~1,000 μm, 1,000~1,700 μm으로 세분하여 추진제 적용함으로서 입자크기에 따른 연료과농 고체 추진제 특성을 분석하였다.

3.2 Boron-bead 입도별 추진제 점도 특성

HBB를 이용하여 연료과농 추진제를 혼합하였다. HBB를 추진제에 첨가할 경우 HBB의 입도크기에 따라 추진제의 입도분포가 변하기 때문에 추진제의 제조 특성 및 공정성에도 변화가 발생한다. 추진제 제조에서 가장 중요한 특성인 추진제 점도 특성을 고찰해 보았다.

Table 1의 기본 조성으로 구성된 HBB를 Table 2에서와 같이 추진제 조성내에 60% 함량을 첨가하여 추진제를 혼합하였다. 추진제 혼합에 적용된 HBB 입도크기별 추진제 점도특성으로 시간변화에 따른 점도변화 측정값을 Table 3에 나타내었고, Fig. 5에 도시하였다.

제조된 HBB의 전 범위(0~1,700 μm)를 사용한 HBB 1의 경우 Fig. 2에서와 같이 입경분포가 넓어 Fig. 3에서 보는 바와 같이 큰 입자와 작은 입자들간에 불균일하게 혼합되어 충전율이 낮아져 추진제 점도가 낮아진 것으로 판단된다. HBB 1의 추진제 초기점도가 8.0 kP로 일반적인 고체 추진제 점도와 유사한 경향을 보이고 있으며 시간에 따른 점도 Build-up도 3시간까지 16.4 kP로 일반적인 고체추진제에서 요구하는 20.0 kP이하로 추진제 제조 공정성에 문제가 없다고 판단된다. 반면에, HBB 2, HBB 3, HBB 4에서 보는 바와 같이 HBB의 입도 크기가 작아질수록 추진제 충전율이 높아져 혼합된 추진제의 초기점도가 증가하는 경향을 보이고 있다. HBB 2의 경우 3시간에 점도가 24.0 kP를 나타내고, HBB 3은 초기점도가 22.0 kP이고 2시간만에 30.4 kP를 나타내었다.

HBB 4의 경우 초기 점도가 이미 30.0 kP를 넘어서 추진제 혼합시 많은 부하(Load)가 걸렸

Table 3. Viscosity of fuel-rich propellant on boron-bead size.

Propellant No.	Bead Size (μm)	Viscosity (kP)			
		1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
HBB 1	0~1,700	8.0	12.4	16.4	23.0
HBB 2	1,000~1,700	12.4	16.0	24.0	-
HBB 3	600~1,000	22.0	30.4	34.8	-
HBB 4	0~600	30.0	-	-	-

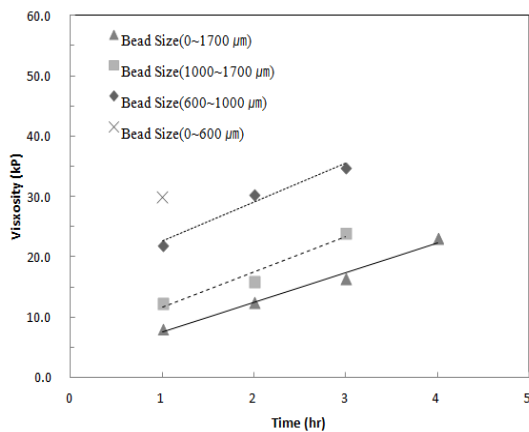


Fig. 5 Effect of viscosity vs time on bead size.

고, 추진제 시편 제작시 점도가 높아 어려움이 있었다. 이는 추진제 내에 산화제, 금속연료 및 HBB와의 충전율(Packing ratio)에 따라 점도 특성이 변화되는 것으로 판단되며, 작은 입자를 많이 사용할수록 추진제의 충전율이 높아져서 추진제 점도가 높아지는 것으로 판단된다. 이는 향후 덕티드 로켓용 가스발생기 제작시 과립화봉소를 작은 입자를 사용할 경우 제작상 제약조건으로 작용할 것으로 판단할 수 있다.

그러나, 본 연구결과 제조된 HBB를 입도별 구분없이 전 범위를 사용하더라도 추진제 제작 공정상 문제가 없는 것으로 확인되었다.

3.3 Boron-bead 입도별 추진제 연소 특성

입도별로 제조된 HBB를 이용하여 연료과농 추진제를 혼합하였다. HBB를 추진제에 첨가할 경우 HBB의 입도크기에 따른 추진제의 연소특성 변화가 일어나는 지 연구해 보았다. 연료과농

추진제에서 가장 중요한 특성으로 여기고 있는 추진제 연소속도(Burning rate) 및 압력지수(Pressure exponent, 압력변화에 따른 연소속도 변화)를 고찰해 보았다.

Table 1의 기본 조성으로 구성된 HBB를 Table 2에서와 같이 추진제 조성내에 60% 함량을 첨가하여 추진제를 혼합하였다. 추진제 혼합에 적용된 HBB 입도크기별 추진제 연소속도 및 압력지수를 Strand Burner를 이용하여 압력 구간별로 측정하여 평균압력 450 psia에서의 연소속도 및 압력지수를 Table 4에 나타내었고, Fig. 6과 Fig. 7에 도시하였다.

제조된 HBB 전 범위(0~1,700 μm)를 사용한 HBB 1 추진제의 경우 연소속도가 8.69 mm/s(@450 psia)이었고, 압력지수가 0.5978 이었다. 이는 연료과농 가스발생기 추진제의 요구조건인 높은 연소속도 및 압력지수 요구조건을 만족하는 결과 값이다.

HBB 입도크기를 1,000~1,700 μm , 600~1,000 μm , 0~600 μm 로 크게 세구간으로 분류하여 추진제에 적용하였을 경우 입도크기에 따른 추진제 연소특성을 확인하기 위해 HBB 2, 3, 4를 제조하여 추진제에 적용하였으며, 전범위(0~1,700 μm)의 입도크기를 적용한 HBB 1과 비교하였다.

연소속도의 경우 Fig. 6에서 보는 바와 같이 HBB 1을 적용한 추진제의 경우 연소속도는 8.69 mm/s(@450 psia)를 나타내었고, HBB 2는 9.92 mm/s(@450 psia), HBB 3는 8.93 mm/s(@450 psia), HBB 4의 경우는 8.65 mm/s(@450 psia)이었다. 본 연구에서 HBB의 입도가 클수록 연소속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 4. Burning rate and pressure exponent of fuel-rich propellant on boron-bead particle size.

Propellant No.	Boron-bead size (μm)	Burning rate (mm/s @450 psi, 20°C)	Pressure Exponent (N)
HBB 1	0 ~ 1,700	8.69	0.5978
HBB 2	1,000 ~ 1,700	9.92	0.7249
HBB 3	600 ~ 1,000	8.93	0.5802
HBB 4	0 ~ 600	8.65	0.3148

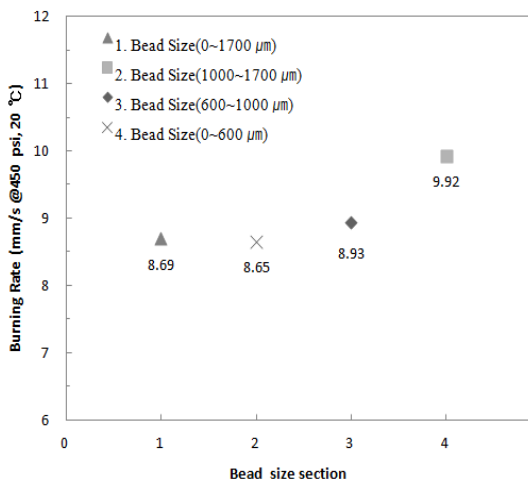


Fig. 6 Effect of burning rate of fuel-rich propellant on bead size.

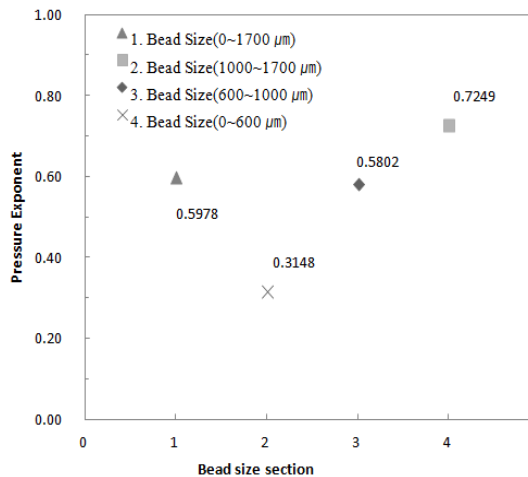


Fig. 7 Effect of pressure exponent of fuel-rich propellant on bead size.

또한, HBB 2, HBB 3 의 경우 HBB 1보다 연소속도가 높은 경향을 보이고 있다. 이는 입도가 큰 과립화붕소를 추진제에 적용할 경우 연소속도를 증가시킬 수 있음을 의미한다. 압력지수의 경우 Fig. 7에서 보는 바와 같이 HBB 1을 적용한 추진제의 경우 압력지수는 0.5978을 나타내었고, HBB 2는 0.7249, HBB 3은 0.5802, HBB 4의 경우는 0.3148이었다. 본 연구에서 HBB의 입도가 클수록 압력지수가 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 과립화붕소 제조 과정에서 제조된 HBB 입도가 클수록 추진제 혼합시 과립화붕소 자체 형상을 유지하여 추진제가 제조되고, 제조된 추진제가 연소될 때 과립화붕소가 연소되면서 과립화붕소내에 있던 산화제가 추진제내에 충분히 공급되어 연소되면서 연소속도 및 압력지수가 높은 것으로 판단된다.

HBB의 입도가 가장 작은 HBB 4의 경우 압력지수가 0.3148로 낮은 압력지수를 나타내고 있다. 일반적인 고체 추진제에서는 낮은 압력지수를 요구하는 반면에 연료과농 추진제에서는 압력지수가 0.5이상을 요구하기 때문에 HBB 4 경우처럼 낮은 입도는 연료과농 추진제 체계에는 맞지 않는 것으로 판단된다. 또한, HBB 2의 경우는 압력지수가 0.7249로 높은 압력지수를 나타내고 있다. 이는 공기흡입형 추진기관인 덕티드 로켓용 가스발생기의 연료과농 추진제에서 기동 중 1차 연소실의 압력 변화에 따른 추진제의 빠른 응답성을 갖기 위해 요구되는 높은 압력지수 조건에는 맞지만 오히려 너무 높은 연소압력지수는 1차 연소실의 제거기술에 어려움이 있을 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구결과를 바탕으로 과립화붕소의 입도를 제어함으로써 향후 공기흡입형 추진기관용 1차 연소실인 가스발생기의 체계 요구조건에 맞는 연료과농 추진제 연소속도 및 압력지수(압력변화에 따른 연소속도 변화)를 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

공기흡입형 추진기관용 가스발생기에 적용 가능한 연료과농 추진제를 개발하기 위해 매우 높은 질량 및 부피당 열량을 갖는 금속연료인 붕소를 Bead 형태로 제조하여 추진제에 적용하였으며, 과립화붕소의 입도크기에 따른 추진제 제조 공정성 및 연소특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 과립화붕소 입도가 작을수록 추진제 제조 공정에서 초기 점도가 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 추진제 제조 공정 가능 시간을 확인할 수 있었다. 추진제 연소특성에서 과립화붕소의 입도가 클수록 연소속도 및 압력지수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 공기흡입형 추진기관용 가스발생기의 체계 요구조건에 부합하는 연료과농 추진제를 개발하기 위해 본 연구결과를 바탕으로 과립화붕소 입도를 제어함으로써 가능성을 확인할 수 있었다. 또한, 본 연구에서 제조된 과립화붕소를 입도 조절없이 전 범위를 사용하더라도 덕티드 로켓용 가스발생기를 위한 연료과농 추진제로서 제조 공정성, 연소속도 및 압력지수가 만족함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 '덕티드 로켓용 추진제 연구' 과제 의 일환으로 방위사업청과 국방과학연구소의 지

원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Gany, A., "Combustion of Boron-Containing Fuels in Solid Fuel Ramjets," *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, Vol. 2, Issue 1-6, pp. 91-112, 1993.
2. King, M., "Boron Ignition and Combustion in Air-augmented Rocket Afterburners," *Combustion Science and Technology*, Vol. 5, Issue 1, pp. 115-164, 1972.
3. Rostnband, V. and Gany, A., "Methods of Activation of Boron Particles Ignition and Combustion," *18th International Society of Air Breathing Engines Conference*, Beijing, CH., Sep. 2007.
4. Vigot, C. and Cochet, A., "Combustion Behavior of Boron Based Solid Propellants in a Ducted Rocket," *2nd International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion*, Lampoldshausen, GER., Mar. 1991.
5. Pang, W. and Fan, X., "Application of Amorphous Boron Granulated With Hydroxyl-terminated Polybutadiene in Fuel-Rich Solid Propellant," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 36, Issue 4, pp. 360-366, 2011.
6. Strecker, R. and Harrer, A., "Composite Solid Propellant with a Metal/Inorganic Fluoride Admixture or a Stable Burning Rate," US Patent No. 5143566, Sep., 1992.