

하이브리드 로켓용 파라핀/알루미늄 연료의 알루미늄 입자크기에 따른 열적·유변학적 특성 연구

한승주^a · 김진곤^b · 문희장^{b,*} · 김준형^c · 고승원^c

Thermal and Rheological Characteristics of Paraffin Based Fuel on Aluminum Particle Size for Hybrid Rocket Application

Seongjoo Han^a · Jinkon Kim^b · Heejang Moon^{b,*} · Junhyung Kim^c · Seungwon Ko^c

^a Graduate School of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University, Korea

^b School of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University, Korea

^c Agency for Defense Development, Korea

* Corresponding author. E-mail: hjmoon@kau.ac.kr

ABSTRACT

In this study, the thermal and rheological characteristics of a 10 wt.% addition of aluminum particles and the effect of the particle size were investigated to qualitatively analyze the paraffin fuel entrainment regression rate. The results revealed that the addition of aluminum particles and their relative particle size affected the rheological characteristics, rather than the thermal characteristics. Moreover, it was found that the variation of thermal properties had a minor effect on the entrainment regression rate, in comparison to the variation in rheological properties.

초 록

본 연구에서는 유입후퇴율 거동에 대한 정성적인 예측을 위하여 나노 및 마이크로 알루미늄 입자가 10 wt.% 첨가된 파라핀/알루미늄 연료에 대해 열적특성 및 유변학적 특성에 관한 분석을 수행하였다. 측정결과, 알루미늄 입자 혼합연료에 대하여 열적특성 대비 유변학적 특성에 입자첨가 여부 및 입자크기의 영향이 존재함을 확인하였다. 또한, 열적특성에 나타난 변화에 비해 유변학적 특성에 나타난 변화가 유입후퇴율에 큰 영향을 미치고 민감함을 확인하였다.

Key Words: Hybrid Rocket(하이브리드 로켓), Paraffin Wax(파라핀 왁스), Aluminum Particle(알루미늄 입자), Thermal Characteristics(열적특성), Rheological Characteristics(유변학적 특성)

- \dot{r} : regression rate (mm/s)
 \dot{r}_{total} : total regression rate (mm/s)
 \dot{r}_{vap} : vaporization regression rate (mm/s)
 \dot{r}_{ent} : entrainment regression rate (mm/s)
 \dot{m}_{ent} : fuel entrainment mass flow rate (kg/s)
 P_{dyn} : dynamic pressure in fuel port (Pa)
 h : liquid layer thickness (mm)
 μ : viscosity of liquid layer (Pa·s)
 σ : surface tension of liquid layer (milliN/m)
 δ_l : thermal length of the liquid (mm)
 h_m : total heats of melting (KJ/kg)
 h_v : total effective heats of gasification (KJ/kg)
 C_l : specific heat of liquid (KJ/kg·s)
 \dot{Q}_r : radiative heat transfer at surface (KJ/m²·s)
 \dot{Q}_c : convective heat transfer at surface (KJ/m²·s)
 T_v : vaporization temperature (K)
 T_m : melting temperature (K)

1. 서 론

하이브리드 로켓은 고체 및 액체로켓에 비해 안전성 및 경제성의 측면에서 장점을 갖는다. 그러나 낮은 후퇴율(\dot{r})로 인한 성능저하로 근본적인 해결책으로서 새로운 연료, 즉, 높은 추력 성능을 갖는 연료 개발에 대한 연구가 집중되고 있다. 미국의 경우 폴리아미드(polyamide) 및 파라핀(paraffin) 계열 등을 이용하고[1,2], 유럽에서는 메탈 하이드라이드(metallic hydrides)를 기반으로 하는 HTPB를 사용하여 추력 성능을 개선하기 위한 연구를 수행해 왔으나[3,4], 최근에는 파라핀 연료를 이용한 연구가 집중적으로 수행되고 있다[5,6,7]. 따라서 전 세계적으로 파라핀 연료가 집중 조명되고 있으며 이를 기반으로 한 높은 성능을 갖는 연료에 대한 기초 연구가 수행되고 있다. 파라핀 연료에 주로 첨가되는 금속 입자로는 LiAlH₄ 및 알루미늄이 있으며 최근에는 LiAlH₄의 독성으로 인해 소수의 연구만이 진

행되고 있다[8]. 또한 대부분의 연구에서는 알루미늄 입자의 함유량 및 입자크기만 언급되어 있을 뿐 첨가되는 알루미늄의 입자크기 및 첨가량에 따른 물성변화에 관한 문헌들은 많이 공개되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 입자크기에 따른 파라핀 연료의 기초 물성 변화를 측정하며, 이를 바탕으로 유입후퇴율 변화에 대한 정성적인 예측을 수행하였다.

2. 배경이론

하이브리드 로켓의 연소는 고체연료 표면에서 발달된 난류경계층 내에 위치한 화염으로부터 열전달을 통해 연료가 기화되며 일어난다. 따라서 일반적으로 하이브리드 로켓에서 사용되는 폴리머계 연료(HTPB, PolyPropylene, PolyEthylene)의 경우 연료의 물질전달 수(mass transfer number)는 연료 표면의 기화후퇴율에 의존하게 된다.

반면, 파라핀 연료는 낮은 용융점을 갖는 관계로 기화후퇴율에 추가로 Fig. 1과 같이 연료 입자의 유입이 발생된다. 이는 연소 중 고체연료 표면에 액막(liquid layer)이 형성되고 고속의 산화제 주 유동으로 인해 액적(droplet)이 화염으로 유입(entrainment)되며 파라핀 연료와 같은 용융성 연료의 총 후퇴율은 Eq. 1과 같이 기화후퇴율과 유입후퇴율의 합으로 표현된다[9].

$$\dot{r}_{total} = \dot{r}_{vap} + \dot{r}_{ent} \quad (1)$$

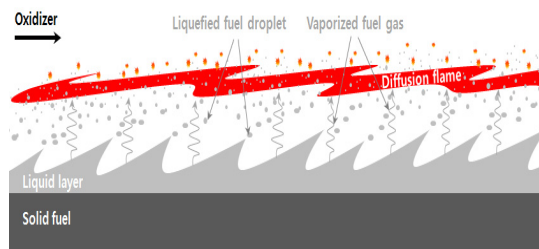


Fig. 1 Hybrid combustion mechanism of paraffin fuel[10].

Table 1. Empirical exponents for entrainment terms[11].

Exponents in Eq. 2	α	β	γ	π
Values	1.5	2	1	1

Karabeyoglu et al.[9]에 따르면 파라핀 연료의 액막에서 발생하는 액적유입은 Eq. 2와 같이 모델링되며 유입액적량은 연소실내의 동압 및 액막두께에 비례하고 점도와 표면장력에 반비례하는 관계에 있다. Table 1은 Gater와 L'Ecuyer[11]가 제안한 유입액적 관계식에서의 지수항들을 나타낸다.

$$m_{ent} \propto \frac{P_{dyn}^{\alpha} h^{\beta}}{\mu_l^{\gamma} \sigma^{\pi}} \quad (2)$$

Karabeyoglu et al.[9]에 따르면 액막두께(h)는 액체층에서 복사열의 흡수가 큰 경우와 흡수하는 열량이 매우 작은 경우로 구분되며 각각 Eq. 3과 Eq. 4로 표현된다. 본 연구에서 사용되는 파라핀/알루미늄 혼합연료는 불투명한 액막층에서 대부분의 복사열을 흡수하는 경우인 Eq. 3에 해당한다.

$$h = \delta \ln(1 + C_l(T_v - T_m)/h_m) \quad (3)$$

$$h = \delta \ln \left[1 + \frac{C_l(T_v - T_m)}{h_m - h_v(\dot{Q}_r/(\dot{Q}_r + \dot{Q}_c))} \right] \quad (4)$$

파라핀/알루미늄 혼합연료는 입자의 첨가 유무 및 금속입자의 크기에 따라 연료의 용융열(h_m)이 변화할 가능성이 존재하며 이로 인해 형성되는 액막두께에 영향을 줄 수 있을 것으로 사료된다. 또한 첨가되는 금속입자의 크기에 따라 용융된 파라핀의 점도가 변화하여 유입후퇴율에 직접적으로 영향을 미칠 것으로 예상된다. 이에 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 시험을 통한 열분해특성 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 통한 용융특성을 파악하였고, 유변학적 특성 분석을 통해 점도의 변화를 파악하였다.

Table 2. TGA analysis condition.

Heating Range	25-900°C Ramp
Heating Rate	10°C/min
Environment	N ₂

Table 3. DSC analysis condition.

Heating Range	25-200°C	1st Heating
	25-200°C	2nd Heating
Heating Rate		10°C/min
Environment	N ₂	

3. 실험장치 및 실험조건

3.1 파라핀/알루미늄 혼합연료

파라핀 연료는 Sasol사의 0907연료를 사용하였으며 첨가되는 알루미늄은 평균입도 $8\mu m$ 의 구형 마이크로 입자와 평균입도 $100nm$ 의 구형 나노 입자를 사용하였다.

3.2 파라핀/알루미늄 혼합연료의 열분해특성

본 연구에서는 입자크기에 따른 파라핀/알루미늄 혼합연료의 열분해특성을 파악하기 위하여 TGA 시험을 수행하였다. Table 2의 조건 하에서 TA Instrument사의 TGA Q500을 이용하여 측정을 수행하였다.

3.3 파라핀/알루미늄 혼합연료의 용융특성

DSC실험에서는 파라핀/알루미늄 연료의 용융 온도, 엔탈피 변화량을 측정하였으며 자세한 실험 조건은 Table 3과 같다.

3.4 파라핀/알루미늄 혼합연료의 유변학적특성

제작된 파라핀/알루미늄 시편에 대한 유변학적 특성파악을 위한 점도 측정은 TA Instrument사의 회전형(cone & plate type) 레오미터인 DHR-1을 이용하여 110°C의 온도 조건에서 수행되었으며 자세한 측정 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Rheological properties analysis condition.

Measuring Temperature	110°C
Min. Torque	10 nN · m
Max. Torque	150 nN · m
Measuring Geometry	25 mm plate
Measuring Gap	1.0 mm
Shear Rate	0.1~1300/s

Table 5. TGA analysis results.

Specimen	95% T (°C)	90% T (°C)	Weight loss(%) @ 900°C
Paraffin	279.4	308.90	99.19
Nano 10 wt.%	268.45	297.23	86.79
Micro 10 wt.%	283.47	316.64	89.78

4. 실험 결과

4.1 파라핀/알루미늄 혼합연료의 열분해특성

Fig. 2는 온도에 따른 열분해 곡선을 나타내며 Fig. 3은 DTG(Derivative Thermo-Gravimetry) 선도로써 온도에 따른 열분해 속도를 의미한다. 또한 Table 5는 TGA 분석 결과를 요약한 표로서 시료별로 열분해 시작 후 전체 질량의 95%, 90%가 남아있을 때의 온도와 반응이 완료 될 때까지 열분해 된 질량분율을 나타내고 있다. 연료의 5%와 10%가 분해 완료 되었을 때의 온도를 측정된 결과, 순수파라핀은 각각 279.4°C와 308.9°C, 나노입자를 첨가한 경우 각각 268.45°C와 297.23°C이며 마이크로 입자를 첨가한 경우는 283.47°C와 316.64°C로 나노 입자를 첨가한 경우의 분해온도가 가장 낮은 것을 확인하였다. 이는 나노입자의 영향으로 열분해 속도가 증가하는 것으로 사료되며 마이크로 입자의 경우에는 순수파라핀에 비해 열분해 속도가 감소되는 것으로 파악되었다. NASA의 CEA 코드[12]로 계산한 결과 30 bar가 유지되는 연소실 내의 파라핀/기체산소의 화염온도는 약 2927°C 이다. 따라서 연소실 내 형성되는 화염의 온도를 고려한다면, 입자의 첨가와 입자의 크기에 따른 열분해가 가장 활발한 온도의 변화 ΔT 는 Fig. 3을 통해 약 10°C 내외로 매우 미미한 수준이며, 연소실 내의 열분해 속도에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 또한 나노 알루미늄의 경우 반응 종료 후 잔여 질량이 점차 증가하여 13.24%까지 상승하는 것을 확인하였다. 이는 나노 알루미늄 입자

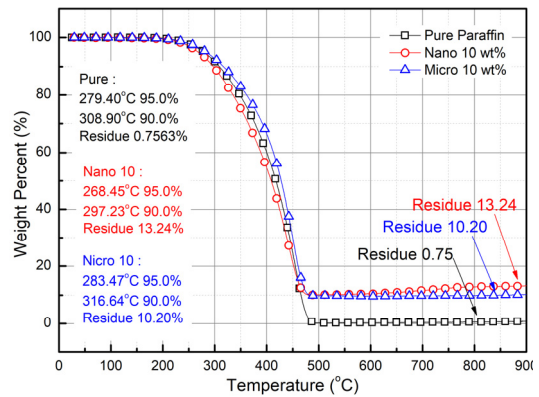


Fig. 2 TGA curve on aluminum particle size.

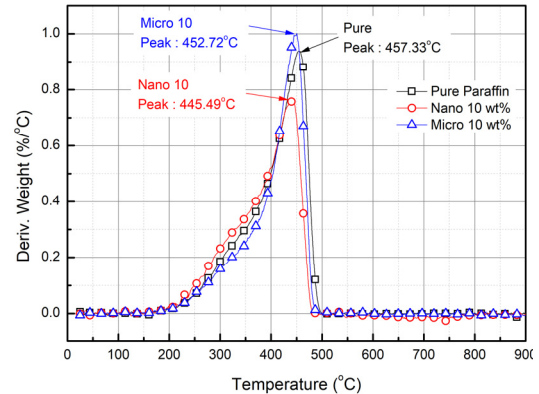


Fig. 3 DTG curve on aluminum particle size.

가 TGA 측정 시 내부 분위기인 질소(N_2)와 반응하여 질화알루미늄(AlN)을 형성하여 질량이 증가했기 때문이다.

4.2 파라핀/알루미늄 혼합연료의 용융특성

DSC를 이용하여 상변화에 필요한 에너지 변

화 및 제작된 시료의 용융곡선을 파악하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 순수파라핀과 나노 및 마이크로 알루미늄 입자 시료의 DSC 선도로 각각 1차와 2차 가열시 온도에 따른 열유속의 변화를 비교한 결과이다. 측정결과는 Table 6에 정리하여 나타내었으며, 입자첨가 여부 및 크기에 따른 용융 온도의 큰 변화는 없는 것으로 파악되었다. 순수파라핀의 경우 용융 시 총 흡열량은 230 J/g이며 나노와 마이크로 알루미늄 입자 첨가 시 각각 197 J/g, 218 J/g로 순수파라핀에 비해 15%, 5% 감소하였다. 이로 인해 알루미늄 입자 첨가 시 파라핀의 상변화에 흡수되는 엔탈피의 변화량이 감소함을 확인하였으며 나노 입자를 첨가한 경우가 마이크로 입자를 첨가한 경우 대비 감소량이 큰 것을 파악하였다.

CEA[12] 계산결과에 따르면 30 bar가 유지되는 연소실 내의 연소엔탈피는 약 36000 KJ/kg으로서 화염으로부터 전달되는 엔탈피를 고려하면 약 10 J/g 내외의 변화를 보이고 있는 관계로 입자크기의 영향은 미미한 것으로 사료된다. 따라서 입자의 첨가 및 입자 크기에 따라 발생하는 용융특성에는 큰 차이가 없을 것으로 사료된다.

4.3 파라핀/알루미늄 혼합연료의 유변학적 특성

Fig. 6은 파라핀/알루미늄 혼합연료의 입자크기에 따른 유변학적 특성을 나타낸다. 순수 파라핀의 점도는 9.26 mPa·s로 시편들 중 가장 낮은 점도를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 참고문헌 [13-15]을 통해 실험데이터가 검증됨을 확인하였

Table 6. DSC analysis results.

Specimen	Measuring Condition	T_m (°C)	Delta H(J/g)
Paraffin	1 st heating	60.2	230
	2 nd heating	57.4	224
Nano 10 wt.%	1 st heating	57.8	197
	2 nd heating	57.4	174
Micro 10 wt.%	1 st heating	57.8	218
	2 nd heating	57.5	209

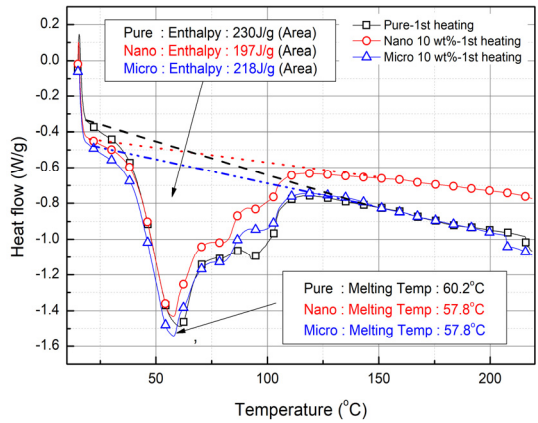


Fig. 4 1st heating DSC curve on aluminum particle size.

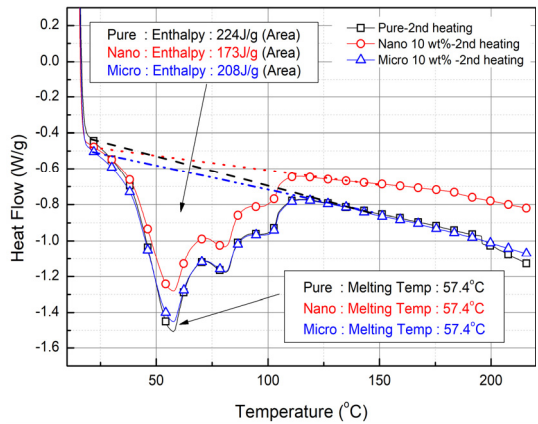


Fig. 5 2nd heating DSC curve on aluminum particle size.

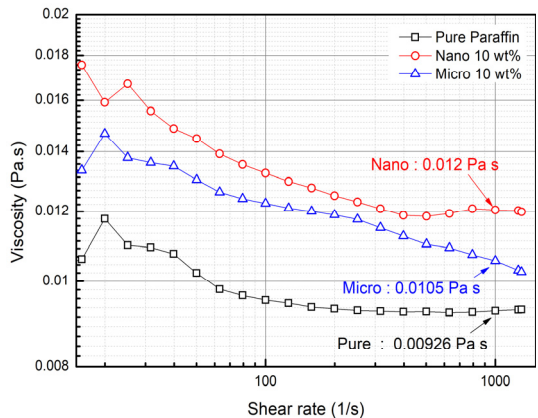


Fig. 6 Rheological properties on aluminum particle size.

Table 7. Rheological properties analysis results. (at T = 110°C)

Specimen	Viscosity (Pa · s)	Shear rate (1/s)	Relative viscosity
Paraffin	9.26×10^{-3}	1000.06	1
Nano 10 wt. %	1.20×10^{-2}	1000.05	1.29
Micro 10 wt. %	1.05×10^{-2}	999.94	1.12

다.

동일한 함유량의 나노와 마이크로 입자에 대해 순수파라핀 대비 점도가 각각 약 1.29배와 1.12배 상승함을 확인하였다. 이는 파라핀/알루미늄 혼합연료의 유입후퇴율에 직접적으로 영향을 미치는 인자로서 유입액적량이 순수파라핀에 비해 약 23% 와 15%정도 감소될 것으로 예상된다.

5. 결 론

본 연구에서는 나노 및 마이크로 알루미늄 입자가 첨가된 파라핀/알루미늄 연료에 대하여 열분해특성, 용융특성 및 유변학적 특성에 관한 분석을 수행하였다. 측정결과, 동일한 10 wt. % 알루미늄 입자 함유량의 혼합연료에 대하여 열분해특성, 용융특성 및 유변학적 특성에 입자크기의 영향이 존재함을 확인하였다. 그러나, 열분해특성 및 용융특성에 나타난 변화는 순수파라핀의 화염으로부터 형성되는 온도 및 엔탈피에 비해 매우 적은 폭의 변화량을 나타내어 연료의 액막두께 변화는 크지 않아 유입후퇴율 거동에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 반면 점도의 경우, 유입후퇴율에 직접적인 반비례 관계가 있으므로 유입후퇴율에는 영향이 있을 것으로 예상되나 나노 입자가 마이크로 입자에 비해 연소가 용이함을 고려해 보았을 때, 연료의 전체 후퇴율 거동 예측은 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

후 기

본 논문은 국방과학연구소의 지원 (과제 번호: UD150033GD)을 받아 수행된 연구로서 지원에 감사드립니다.

References

1. Karabeyoglu, A., Stevens, J., Geyzel, D., Cantwell, B. and Micheletti, D., "High Performance Hybrid Upper Stage Motor", *47th AIAA/ASME/SAE/ ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, San Diego, C.A., U.S.A., AIAA-2011-6025, Aug. 2011.
2. Cantwell, B., Karabeyoglu, A. and Altman, D., "Recent Advances in Hybrid Propulsion," *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, Vol. 9, No. 4, pp. 305-326, 2010.
3. "FP-7-ORPHEE Project- Operational Research Project on Hybrid Engine in Europe", retrieved 8 Jan. 2018 from <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/1000/attachments/1/translations/en/renditions/native>.
4. Deluca, L.T., Galfetti, L., Maggi, F., Colombo, G., Merotto, L., Boiocchi, M., Paravan, C., Reina, A., Tadini, P. and Fanton, L., "Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: performance, mechanical properties, and pollution", *Acta Astronautica*, Vol. 92, No. 2, pp. 150-162, 2013.
5. Carmicino, C., Scaramuzzino, F. and Russo, S.A., "Trade-off between paraffin-based and aluminium-loaded HTPB fuels to improve performance of hybrid rocket fed with N₂O", *Aerospace Science and Technology*, Vol. 37, pp. 81-92, 2014.
6. Boiocchi, M., Paravan, C., Dossi, S., Maggi, F., Colombo, G. and Galfetti, L.,

- "Paraffin-based Fuels and Energetic Additives for Hybrid Rocket Propulsion," *AIAA Propulsion and Energy Forum, 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Orlando, F.L., U.S.A., AIAA 2015-4042, Jul. 2015.*
7. Galfetti, L., Merotto, L., Boiocchi, M., Maggi, F. and De Luca, L.T., "Ballistic and Rheological Characterization of Paraffin-Based Fuels for Hybrid Rocket Propulsion", *Joint Propulsion Conferences, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, San Diego, C.A., U.S.A., AIAA 2011-5680, Aug. 2011.*
 8. Larson, B.D., Boyer, E., Wachs, T., Kuo, K.K., DeSain, J.D., Curtiss, T.J. And Brady, B.B., "Characterization of the Performance of Paraffin/LiAlH₄ solid fuels in a Hybrid Rocket System," *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, San Diego, C.A., U.S.A., AIAA 2011-6025, Aug. 2011.*
 9. Karabeyoglu, M.A., Altman, D. and Cantwell, B.J., "Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 1, General Theory," *Journal of Propulsion and Power, Vol. 18, No. 3, pp. 610-620, 2002.*
 10. Kim, S.J., Moon, H.J. and Kim, J.K., "Thermal Characterizations of The Paraffin Wax/Low Density Polyethylene Blends as a Solid Fuel," *Thermochimica Acta, Vol. 613, 10, pp. 9-16, 2015.*
 11. Gater, R.A. and L'Ecuyer, M.R.L., "A Fundamental Investigation of the Phenomena that Characterize Liquid Film Cooling," *International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 13, No. 12, pp. 1925-1939, 1970.*
 12. Gordon, S. and McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and applications", NASA Reference Publication 1311, 1994.
 13. Kobald, M., Toson, E., Ciezki, H., Schlechtriem, S., Beatta, Coppola, S.M. and De Luca, L.T., "Rheological, Optical and Ballistic Investigations of Paraffin-Based Fuels for Hybrid Rocket Propulsion Using a 2D Slab-Burner," *Progress in Propulsion Physics, Vol. 8, pp.263-282, 2016.*
 14. Boiocchi, M., Milova, P., Galfetti, L., Landro, D. and Golovko, A.K, "A wide characterization of paraffin-based fuels mixed with styrene-based thermoplastic polymers for hybrid propulsion", *Progress in Propulsion Physics, Vol. 8, pp. 241-262, 2016.*
 15. Daniel, B.L, "Formulation and Characterization of Paraffin-Based Solid Fuels Containing Novel Additives for Use in Hybrid Rocket Motors," Master's Dissertation, Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania University, Philadelphia, P.A., U.S.A., 2012.