Research Paper

DOI: http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2017.21.3.034

금속입자 첨가에 따른 모사젤 추진제의 표면장력 변화

김계환 · 김시진 · 한승주 · 김진곤 · 문희장^{b,*}

Surface Tension Change of Simulant Gel Propellant according to the Metal Particle Addition

Kyehwan Kim^a · Sijin Kim^a · Seungjoo Han^a · Jinkon Kim^b · Heejang Moon^{b,*}

^aGraduate School of Aerospace and Mechanical Engineering Korea Aerospace University, Korea ^bSchool of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University, Korea ^{*}Corresponding author. E-mail: hjmoon@kau.ac.kr

ABSTRACT

In this study, the surface tension of simulant gel propellants was measured by Du Nouy ring method. The variation of the surface tension was investigated with respect to the amount of the gelling agent, and metal particle addition. Distilled water was used as the base fluid for the preparation of the simulant gel propellant where Carbopol 941 was used as a gelling agent and SUS304 spherical metal particles (mean diameter : 100 nm) as simulant energetic particles. As a result of measurements, surface tension increased with increasing gelling agent concentration while, in the presence of metal particle, different behavior of surface tension has been observed.

초 록

본 연구에서는 모사젤 추진제의 표면장력을 적환법(Du Nouy Ring Method)을 이용하여 측정하고 젤화제 및 금속입자 첨가량에 따른 표면장력 변화를 분석하였다. 금속입자 첨가에 따른 영향을 파악하 기 위해 증류수를 기반유체로 그리고 젤화제는 Carbopol 941을 사용하였으며, 금속입자로는 평균입도 100 nm의 구형 스테인리스 304 입자를 사용하였다. 측정결과, 표면장력은 젤화제의 첨가량 증가에 따 라 증가하였으나, 모사젤 추진제 내에 금속입자 첨가에 따른 표면장력은 다른 경향을 나타내었다.

Key Words: Simulant Gel Propellant(모사젤 추진제), Nano Metal Particle(금속나노입자), Surface Tension(표면장력), Weber Number(웨버수)

Received 27 December 2016 / Revised 24 March 2017 / Accepted 30 March 2017 Copyright ⓒ The Korean Society of Propulsion Engineers pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548 [이 논문은 한국추진공학회 2016년도 추계학술대회(2016. 12. 21-23, 강원랜드 컨벤션호텔) 발표논문을 심사하여 수정 보완한 것임.]

Nomenclature

 $W\!e_a$: aerodynamic Weber number

Oh : Ohnesorge number

- $\boldsymbol{u}_{gas}~$: coflowing gas velocity
- ρ_{liq} : liquid density
- ho_{gas} : gas density
- D_{liq} : liquid jet diameter
- σ_{liq} : liquid surface tension
- μ_{liq} : liquid viscosity
- *F* : measured force
- r_i : ring inner diameter

 r_o : ring outer diameter

1. 서 론

젤(gel) 형태의 추진제는 액체 추진제를 기반 으로 하여 젤화제(gellant)를 첨가 및 교반하여 얻을 수 있는 추진제의 한 종류이다. 젤 상태 (gel-phase)의 가장 큰 특징은 젤화 단계에서 유 체내부에 형성되는 젤화제로 이루어진 콜로이드 네트워크 구조(colloidal network structure)이다. 젤화제로 구성된 콜로이드 네트워크 구조는 외 부 자극에 의해 쉽게 파괴되며 시간이 지난 뒤 네트워크 구조를 다시 구성하는 특징이 있다. 이 로 인해 젤 형태의 추진제는 기반유체인 액체 추진제 대비 점도가 증가하고 유변학적 성질이 나타나는 등 비뉴턴 유체의 거동특성으로 변화 하게 된다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 기반유체인 증류수 와 젤화 과정 및 금속입자 첨가여부에 따른 모



Fig. 1 Viscosity comparision following gellant and metal particle addition (left : distilled water, middle : CBP0.4, right : CBP0.4M10).

사젤 추진제의 점도 변화를 개략적으로 나타내 기 위해 촬영한 사진이다. 동일한 경사도에서 물 은 흘러내리는 반면 모사젤 추진제는 점도가 중 가하여 흘러내림이 덜한 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 점도의 증가는 추진제로의 활용적인 측면에서는 장점과 단점으로 동시에 작용한다.

대표적인 장점으로 액체 추진제 대비 고 점도 인 젤 추진제는 누수로 인한 폭발사고의 위험을 방지할 수 있으며 입자의 첨가 및 분산이 용이 하다는 점이 있다. 그러나 점도의 증가로 인해 연료 공급단계에서 높은 공급압력이 요구되며 젤화 과정에서 발생하는 전단박화 비뉴턴 거동 특성으로 인하여 공급유량의 변화에 따라 공급 되는 추진제의 점도가 다르게 된다. 이와 같은 비뉴턴 거동특성은 미립화 성능의 예측을 어렵 게 하며, 젤화제 및 첨가물 함량변화에 따라 변 화하는 미립화와 관련된 물성치 또한 문제가 된 다. 이와 같은 문제점을 극복하고 젤 추진제를 활용하기 위해 전단박화 비뉴턴 유체를 이용한 충돌형 분사기 및 동축형 분사기에서의 분무 및 미립화 특성에 관한 연구가 국내외에서 진행되 고 있다[1-5].

이와 같은 국내외의 비뉴턴 유체의 분무 및 미립화 특성에 관한 연구는 뉴턴유체의 분열 이 론을 바탕으로 설명하는 것이 일반적이다. 뉴턴 유체의 분열이론에서 액주 혹은 액적의 미립화 및 분열 발달 과정의 구분을 위해 다음과 같은 무차원수인 웨버수와 오네소지수가 사용된다[2].

$$We_a = \frac{(u_{lig} - u_{gas})^2 \rho_{gas} D_{liq}}{\sigma_{lig}} \tag{1}$$

$$Oh = \frac{\mu_{liq}}{\sqrt{\rho_{lig}\sigma_{lig}D_{liq}}} \tag{2}$$

Eq. 1과 Eq. 2는 물을 이용한 분무실험에서 분 무환경을 나타내기 위해 정의되는 웨버수와 오 네소지수이며 공통적으로 표면장력을 포함하고 있다. 국내에서 수행된 젤 추진제의 분무실험과 관련된 연구내용에서도 동일한 무차원수를 사용 하였으며 웨버수와 오네소지수의 계산을 위해 기반유체인 물의 표면장력 값을 사용하거나 광 학적으로 사진을 촬영한 후 후처리 하여 표면장 력 값을 사용하였다[3,5].

선행연구에서 물의 표면장력을 모사젤 추진제 의 표면장력으로 사용한 이유는, 젤화제의 함유 량이 크지 않아 기반유체에 비해 표면장력의 차 이가 크지 않다고 가정하였고, 젤화 과정을 통해 높아진 점도와 항복응력과 같은 유변학적 물성 치를 고려한 측정방법의 부재와 실험결과에 대 한 불확도가 크기 때문이다[5].

본 연구에서는 무차원수 계산에 필요한 실질 적인 표면장력의 값을 고전적 측정방식인 적환 법(Du Nouy Ring Method)을 이용하여 젤화제 함량 및 금속입자의 첨가량 증가에 따라 측정하 였다. 적환법은 유체인 기반물질이 젤화 과정을 통해 항복응력과 같은 고체의 특성을 갖는 반고 체 물질로 변화하며 생성된 특성을 모두 고려할 수는 없으나, 동일한 측정 조건에서 시료의 표면 장력을 측정하여 정성적인 데이터를 제시함으로 써 젤 추진제 미립화 연구에 필요한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 모시젤 추진제의 제작

본 연구에 사용된 모사젤 추진제의 시료별 함 량을 Table 1에 나타내었다.

시료는 총 5가지로 젤화제 함량 및 금속입자 의 함량에 따라 다섯 종류를 Homogenizer L5M 을 이용하여 제작하였다. CBP0.2, CBP0.4 그리고

	NaOH (wt%)	Gellant (wt%)	Sus 304 (wt%)
CBP0.2	0.1	0.2	-
CBP0.4	0.1	0.4	-
CBP0.5	0.1	0.5	-
CBP0.4M5	0.1	0.4	5
CBP0.4M10	0.1	0.4	10

Table 1. Contents of simulant gel.

CBP0.5의 젤은 상온의 증류수에 NaOH 10 wt% 수용액을 1 wt% 첨가 한 뒤 젤화제(Carbopol 941)를 첨가하여 제작하였으며 완전히 교반된 CBP0.4 모사젤 추진제에 금속입자를 첨가하여 CBP0.4M5와 CBP0.4M10의 모사젤 추진제를 제 작하였다.

Table 2는 제작된 모사젤 추진제의 균질성 파 악을 위해 수행한 CBP0.4M10 모사젤에 대한 질 량 측정 데이터를 나타내고 있다. 제작된 모사젤 추진제의 균질성은 제작 용기의 상, 중, 하단의 중앙과 벽면 쪽에서 동일 부피의 시료를 채취하 여 측정된 질량을 평균값과의 비교를 통해 확인 하였다.

3. 측정장치 및 방법

시료의 표면장력을 직접적으로 측정하는 방법 은 크게 네 종류로 분류되며 시료액에 모세관을 세우고 모세관 안의 상승하는 높이를 측정하는 모세관 상승법, 원형 관에 시료를 적하시켜 측정 하는 적하법, 작은 환을 시료액에 접촉시켜 잡아 당겨 힘을 측정하는 적환법 그리고 시료를 적수 계를 이용하여 적하시키고 표준액을 적하시켜 비교하는 적수 비교법이 있다[6].

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 측정방법인 적환

Table 2. Measured mass and density data for CBP0.4M10 simulant gel.

Measure point	mass (g/cm^3)	density (kg/m^3)
Top of center	1.25	1250
Top of wall	1.24	1240
Middle of center	1.23	1230
Middle of wall	1.25	1250
Bottom of center	1.28	1280
Bottom of wall	1.25	1250
Averaged data	1.25	1250



Fig. 2 Schematic of Du Nouy ring method.



Fig. 3 Surface tension measurement.

법에 대한 개요를 나타낸 것이다. 적환법은 일반 적으로 다양한 매질에 대하여 젖음성이 우수한 백금재질의 링을 사용하며 시료의 표면 혹은 경 계면에 링을 적신 뒤 수직으로 들어 올려 반력 을 측정하는 방식이다. 측정되는 반력은 표면장 력에 대하여 다음의 Eq. 3과 같은 관계를 가진 다.

$$F = 2\pi (r_i + r_o) \bullet \sigma_{liq} \tag{3}$$

표면장력의 측정은 연진 코퍼레이션社에 의뢰 하여 실험을 수행하였으며 링은 백금 재질이 아 닌 직경 2 cm의 은 링을 사용하여 상온조건인 20℃에서 측정을 수행하였다. 실험과정은 연진 코퍼레이션 사의 TXATM Texture analyzer를 이 용하여 측정을 수행하였다. Fig. 3은 본 연구에 서 수행한 표면장력 측정 실험을 촬영한 것으로 링을 시료에 적신 뒤(Fig 3, 중앙) 장비의 수직 이송 모드를 사용하여 일정한 속도로 상승시켜 발생하는 힘을 측정하였다.

측정 실험은 각 3회씩 반복 실험을 수행하여 측정값의 신뢰도를 확보하고자 하였으며 표면장 력의 계산은 측정된 힘의 값과 링의 반지름을



Fig. 4 Surface tension measurement of distilled water for validation.

Eq. 3의 표면장력 계산공식에 적용하여 계산 하 였다.

Fig. 4는 표면장력 분석기기의 적합성을 판단 하기 위하여 수행한 증류수의 표면장력 측정실 험 결과를 나타낸 것이다. 총 3회의 측정실험에 대한 최대값의 평균값으로 물의 표면장력 값은 72.9 dyne/cm 로 표면장력[7] 72.8 dyne/cm 와 는 근소한 오차를 나타내었다. 일반적으로 사용 되는 백금재질이 아닌 은으로 된 링을 사용하였 기 때문에 적용되어야 할 보정계수의 값이 결정 되지 않았으나 측정 결과 값이 1%의 오차 범위 내에 존재하여 해당 장비를 이용한 표면장력의 측정이 유효한 것으로 판단하였다.

4. 측정결과 및 분석

4.1 젤화제 함량 증가에 따른 표면장력 변화

Fig. 5는 모사젤 추진제의 젤화제 첨가량 증가 에 따른 표면장력 변화에 대한 측정실험 결과이 다. 측정실험은 각 3회씩 반복측정을 수행하여 얻은 평균 데이터를 사용하였다.

Table 3은 각각 증류수와 질량분율 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt% Carbopol 모사젤 추진제의 표 면장력을 나타낸 것이다. 젤화제가 0.2 wt% 첨 가된 모사젤 추진제의 경우 증류수 대비 약 38% 증가한 표면장력이 측정되었다. 젤화제의 첨가량

Test Case	Surface Tension (dyne/cm)
Distilled Water	74.9
CBP0.2	103.62
CBP0.4	113.92
CBP0.5	114.85

Table 3. Surface tension data of Carbopol 941 gel w. r. t. gellant contents.



Fig. 5 Variation of surface tension w. r. t. gellant contents w. r. t.

이 증가함에 따라 표면장력의 증가가 선형적으 로 측정되지는 않았으며 증류수 대비 0.4 wt%의 경우 약 52% 0.5 wt%의 경우 약 53%정도의 증 가로 나타났다.

4.2 금속입자 첨가에 따른 표면장력 변화

Fig. 6은 0.4 wt% Carbopol 모사젤 추진제의 금속입자 함량변화에 따른 표면장력을 측정한 실험결과이다. Table 4는 0.4 wt% Carbopol 모 사젤을 기반으로 하여 금속 입자 함량을 0 wt%, 5 wt% 그리고 10 wt%로 조절하여 제작한 금속 입자가 첨가된 모사젤 추진제의 표면장력 측정 실험 결과를 나타낸 것이다. 금속입자 첨가 여부 및 함량 증가에 따른 표면장력 변화는 감소하는 경향으로 나타났으며 5 wt%와 10 wt%의 금속 입자가 첨가된 경우 금속입자가 첨가되지 않은

Table 4. Surface tension data of 0.4 wt% Carbopol941 gel w. r. t. metal particle contents.

Test Case	Surface Tension (dyne/cm)
CBP0.4	113.92
CBP0.4M5	109.31
CBP0.4M10	105.41



Fig. 6 Variation of surface tension w. r. t. metal particle contents.

기반 모사젤 추진제 대비 각각 4%와 7.4%의 표 면장력 감소가 측정되었다.

4.3 측정시험 결과분석

Fig. 7은 Baek 등[8]에 의해 수행된 연구내용 으로 cryo-FESEM 촬영을 통해 Carbopol 젤화제 와 금속입자가 분산된 경우 유체 내부의 네트워 크구조를 촬영한 것이다. 본 연구에 사용된 젤화 제인 Carbopol 계열 젤화제는 아크릴산의 합성 고분자 중합체로 분자식은 $(C_3H_4O_2)_n$ 로 표기 되 며 Fig. 8과 같은 분자구조를 나타낸다.

Oppong 등[9]에 의해 수행된 미세유변학 연구 에 의하면 Carbopol 계열의 젤 구조는 높은 밀 도로 연결된 중앙의 폴리머 체인구조와 다른 자 유끝단과 강하게 상호작용하는 자유끝단으로 이 루어져 있다[9]. 이때 중앙의 폴리머 체인구조와



Fig. 7 Cryo-FESEM images of (a) pure Carbopol gel (0.3 wt%), particle contents (b) 0.63%, (c) 1.86%, (d) 3.06%[8].



Fig. 8 Molecular structure of the Carbopol 941 gellant.

자유끝단들은 유체 내부에서 분산되고 젤화가 이루어짐에 따라 Fig. 7의 (a)와 같은 3차원형태 의 콜로이드 네트워크 구조를 형성하게 된다. 따 라서 본 연구에서 젤화제 함량 증가에 대한 표 면장력 증가의 원인은 젤화제로 형성된 유체 내 부의 3차원 네트워크 구조 간 상호작용인 것으 로 판단하였다.

금속입자의 분산이 이루어질 경우 Carbopol 젤은 Fig. 7의 (b)~(d)와 같이 젤화제로 구성된 콜로이드 네트워크 구조에 금속입자가 달라붙는 형태로 이루어지게 된다[9]. 금속 입자의 함량 증가에 따른 표면장력의 감소는 상대적으로 비 중이 매우 높은 금속 입자가 젤화제로 구성된 네트워크 구조에 달라붙는 형태로 분산이 이루 어져 구조 자체의 결합력과 자유단사이의 상호 작용을 약화시켜 나타난 결과로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 적환법을 이용하여 Carbopol 모사젤 추진제에 대하여 젤화제 함량 및 금속입 자 함량 변화에 따른 표면장력의 변화를 측정하 였다. 측정 결과 젤화제 함량 증가에 따라서는 표면장력이 증가하는 경향을, 입자 첨가량 증가 에 따라서는 표면장력이 감소하는 경향으로 나 타났다. 젤화제 함량 증가에 따른 표면장력 증가 의 경우 젤화제로 구성된 3차원 네트워크 구조 의 강한 상호작용이 원인으로 사료된다. 또한 금 속입자 함량 증가에 따른 표면장력의 감소는 금 속입자의 분산이 젤화제에 달라붙는 형태로 이 루어져 네트워크구조의 상호작용을 약화시키기 때문으로 판단하였다.

비뉴턴 유체 표면장력 측정값의 신뢰도 확보 를 위해서는 점도 및 항복응력의 유무가 표면장 력 측정결과에 미치는 영향에 대한 연구가 필요 하다. 또한 다양한 측정방법을 통해 표면장력의 정량적인 데이터를 획득한 뒤 측정값의 비교 및 비뉴턴 유체의 표면장력 측정에 적합한 방법에 관한 연구가 추가적으로 필요하다. 추후 젤을 추 진제로 이용 시 분무특성을 규명하기 위해서는 작동 온도가 고려된 젤의 표면장력에 관한 연구 또한 고려해야 될 것이다.

후 기

본 논문은 미래창조과학부의 지원 (2015R1D1A1A09060189)을 받아 수행된 연구로 서 지원에 감사드립니다.

References

- Natan, B. and Rahimi, S., "The Status of Gel Propellants in Year 2000," *Combustion* of *Energetic Materials*, Vol. 5, Issue. 1-6, pp. 172-194, 2002.
- 2. Farago, Z. and Chigier, N., "Morphological

liquid jets in coaxial air stream," J. Atomization and Sprays, Vol. 2, Issue 2, pp. 137-153, 1992.

- 3. Baek, G.H., "Rheological Properties and Atomization Characteristics of Carbopol Gel Containing Nano-size Particles," Korea University a Doctor's Thesis, 2011.
- 4. Ciezki, H.K., Negri, M., Hürttlen, J., Weiser, V., Naumann K.W. and Ramsel, J., "Overview of the German Gel Propulsion Technology Program," 50th AIAA/ASME/ SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Claveland, O.H., AIAA 2014-3794, Jul. 2014.
- 5. Han, S.J., "Disintegration and Atomization Behavior of Gel Propellant using Shear Coaxial Injector," Korea Aerospace University a Master's Thesis, 2015.

- 6. Lee, J.H., Kwon, Y.J. and Choi, S.Y., "Apparatus and method for measuring surface tension," patent application WO2013100244 A1, 2013.
- 7. Pallas, N.R. and Harrison, Y., "An Automated Drop Shape Apparatus and the surface Tension of Pure Water," Colloids and Surfaces, Vol. 43, Issue 2, pp. 169-194, 1990.
- 8. Baek, G.H. and Kim, C.Y., "Rheological properties of Carbopol containing nanoparitcles," J. Rheol., Vol. 55, Issue 2, pp. 313-330, 2011.
- 9. Oppong, F.K., Rubatat, L., Frisken, B.J., J.R., Bailey, A.E. and de Bruyn, "Microrheology and structure of а yield-stress polymer gel," Physical Review, Vol. 73, Issue 4, 2006.

40