



Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2018.22.3.065>

황색산화철을 포함하는 혼합형 추진제의 특성에 관한 연구

박성준^a · 원종웅^a · 박정호^a · 박의용^a · 최성환^{a,*}

Solid Propellants for Propulsion System Including a Yellow Iron Oxide

Sungjun Park^a · Jongung Won^a · Jungho Park^a · Euiyong Park^a · Sunghan Choi^{a,*}

^aMissile system integration/propulsion center, Hanwha Corporation, Korea

*Corresponding author. E-mail: csh0415@hanwha.com

ABSTRACT

There is no significant difference in the initial viscosity of a propellant applied with yellow iron oxide and red iron oxide. In addition, the thermal decomposition rate of the material with added yellow iron oxide is faster than that with the addition of red iron oxide. Specifically, it was confirmed that the pressure exponent was 18% lower at high temperature and high pressure with yellow iron oxide than with red iron oxide. The initial viscosity was lowest at 71% of the large particle to small particle ratio.

초 록

황색 산화철과 적색 산화철을 적용한 추진제의 초기점도는 각각 5.4, 5.6 kps로 특이한 차이점이 없었다. 또한 황색 산화철을 첨가한 물질의 열분해 속도가 적색 산화철을 첨가한 것 보다 빠르게 진행되며, 특히 고온 고압에서의 압력지수가 18% 낮은 것을 확인하였다. 황색 산화철을 적용한 추진제의 산화제 비율 변화에 따른 점도를 비교하면 큰 입자/작은 입자 비율 71%일 때 초기점도가 가장 낮았다.

Key Words: AP Propellant(AP 추진제), Yellow Ferric Oxide(황색 산화철), Burning Rate Modifiers(연소속도 개선제), Pressure exponent(압력 지수), Solid Packing Fraction(고체 충전율)

1. 서 론

일반적인 고체 로켓 모터 연소 속도는 압력과 온도에 대한 함수로 나타낼 수 있다. 그러나 추진제 그레이인 포트에서 연소가스의 유동속도가 특정 속도 이상이 되면 추진제 연소 속도에 영향을 미치게 되며 이러한 현상을 침식연소(Erosive burning)라고 한다[1]. 이 현상은 추진제 그레이인의 길이 대 직경비가 큰 추진기관에서

Received 3 June 2017 / Revised 21 September 2017 / Accepted 25 September 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2017년도 춘계학술대회(2017. 5. 31-6. 2, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

주로 일어나며 침식연소에 의해 압력 거동이 달라지기 때문에 내탄도 성능은 물론 구조적 안정성에도 큰 영향을 끼친다. 심할 경우 연소관 파열 등 로켓 성능에 치명적인 결함을 야기한다. 이러한 침식연소는 추진기관 작동 초기에 주로 발생되며 압력이 높을수록, 추진제 초기 온도가 높을수록 더욱 많이 발생하게 된다. 특히 압력과 압력지수 값이 비례하기 때문에 고온, 고압에서 압력지수 값이 낮은 추진제를 필요로 한다[2,13].

또한 혼합형 고체 추진제 제조 시 중요하게 생각해야 할 요소는 추진제의 pot life(추진제 혼합이 끝난 후에 주조가 가능한 유동성을 유지하는 시간)이다. 점도 상승은 추진제 그레인 내부의 기공이나 균열 등과 같은 결함의 원인이 된다[3]. 따라서 과산화 암모늄염(이하 AP라 칭함) 입자의 크기 조절, AP 비율 조절, 연소촉매 종류 변화 그리고 연소 촉매 함량 조절을 통해 추진제의 혼합 점도를 낮추는 노력이 필요하다.

본 연구에서는 적색 산화철과 황색 산화철을 포함한 각각의 고체 추진제를 제조하였다. Strand burner 및 실제 시험 모터 연소시험을 통해 고온, 고압에서의 연소 특성을 비교하였으며, 추진제의 초기점도, 연소속도와 인장강도를 비교 고찰하였다. 또한, AP의 혼합비율 조절을 통해 가장 점도가 낮은(충전율이 가장 높은) 혼합비율을 확인하였다.

2. 실험

2.1 추진제 제조 및 연소속도 측정

추진제 원료의 기본 구성은 고체 입자인 산화제로 평균 입경이 199.0 μm (Coarse AP, 이하 APC라 칭함)와 5.6 μm (Fine AP, 이하 APF라 칭함)인 두 종류의 AP를 70.5wt% 사용하였다. APC와 APF의 비율 변화에 따른 추진제의 점도를 측정하기 위해, APC의 함량은 총 AP의 70.5wt% 범위에서 추진제 조성을 조절하여 시험하였다. 또한 황색 및 적색 산화철의 연소 속도 증진 효과를 비교하기 위해 각각 산화철을 0.3wt% 첨가하여 연소속도를 비교하였다. 금속

원료는 평균 입경이 18.7 μm 인 알루미늄을 18wt% 넣어 추진제를 제조하였다. 그 외 HTPB 프리폴리머에 가소제로 DOA(dioctyl adipate)를 2.5%, 경화제로 IPDI(isophorone diisocyanate)를 사용하였으며, 고체입자와 바인더의 결합력을 증진시키는 결합제로는 HX-879인 Tepan(Tetra-ethylenepentanmine acrylnitrile)를 0.15% 사용하였다. 경화 당량비는 0.80으로 제조하였다.

경화된 고체 추진제의 연소속도는 Strand burner에 의해 측정하였다. 고체 추진제는 직경이 6mm이고 길이가 110 mm인 시료를 만들어서 외부에는 측면 연소를 방지하기 위하여 난연제를 도포한다. 질소 기체가 충전된 Strand burner로 6.8에서 20.7 Mpa의 압력과 상온 15°C와 고온 60°C의 온도에서 연소시간을 측정하여 연소속도와 압력지수를 계산하였다. 연소속도와 압력지수는 Vieille's Law에 의한 Saint Robert 수학적식을 따라 계산하였다.

2.2 시험 모터 지상연소 시험

시험 모터를 이용하여 지상연소시험을 진행하였으며 상온 15°C와 고온 60°C의 온도에서 연소시간과 연소압력의 데이터를 얻었다. 이를 통해 연소촉매 종류에 따른 초기 압력을 비교하였다. 침식연소의 현상을 확인해보기 위해 길이 대 직경비가 큰 추진기관(L/D: 9.5)을 이용하였다.

2.3 추진제 점도 측정

추진제의 pot life를 예측하기 위해 Helipath stand에 Brookfield RVT 회전식 점도계를 장착하여 T-spindle을 이용하여 혼합이 완료된 고체 추진제의 점도를 60°C 온도에서 측정하였다.

2.4 산화철의 휘발성 및 열분해

원료의 휘발성은 ADP-STD-1019 규격으로 시료를 오븐 혹은 노(muffle furnace)에서 일정한 무게가 될 때까지 가열하여 휘발 물질의 증발로 인한 무게 감소로부터 수분 및 휘발성 물질을 정량 분석하였다.

산화철의 열분해 분석은 TGA 장비를 이용하여 시험온도는 0°C에서 950°C까지 질소 분위기

하에서 분당 5°C로 승온시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황색산화철과 적색산화철의 점도 상승 경향 비교

황색과 적색 산화철을 적용한 추진제의 시간에 따른 점도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 적색 산화철을 적용한 추진제의 초기 점도는 평균 5.6 kps이며, 황색 산화철을 적용한 추진제의 초기 점도는 5.4 kps 이다. 또한 경화제 주입 후 5시간 지난 후의 점도는 적색 산화철을 적용한 추진제의 초기 점도는 평균 7.2 kps이며, 황색 산화철을 적용한 추진제의 초기 점도는 7.0 kps 이다. 두 산화철을 적용한 추진제는 점도 상승 경향의 차이점 없이 유사함을 보였다.

황색 산화철과 적색 산화철의 입자 형태 차이 [4]로 인해 초기점도가 차이가 있을 것으로 예상하였지만 본 연구의 결과는 황색 산화철과 적색 산화철의 입자 형태로 인한 초기점도 및 점도 상승 경향에는 차이가 없었다.

3.2 Strand Burner 연소특성 분석

산화제인 AP의 함량은 70.5wt%, 산화제의 혼합비는 APC/APF=74/26으로 일정하게 하고 촉매의 함량을 0.3wt%으로 고정하여 연소속도를 측정하였다.

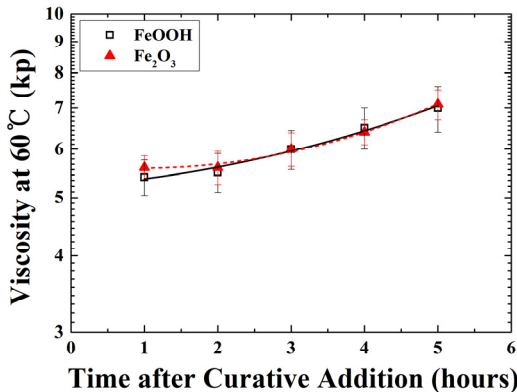


Fig. 1 Effect of burning rate catalyst on viscosity build-up.

황색 산화철을 첨가한 추진제와 적색 산화철을 첨가한 추진제의 연소속도를 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 황색 산화철을 첨가한 추진제의 연소속도가 13.8 Mpa(60°C)에서 약 3.4% 더 빠른 연소속도를 나타내었다. 대부분의 압력에서 황색 산화철을 적용한 추진제의 연소속도가 빨랐지만 약 20 Mpa(60°C)에서는 두 산화철을 적용한 추진제의 연소속도가 비슷해지는 경향을 나타내었다. 이는 Table 3과 같이 고압으로 갈수록 황색 산화철을 적용한 추진제의 압력지수(n)값이 적색 산화철을 적용한 추진제의 비례 낮기 때문이다.

AP의 열분해에서 황색 산화철이 적색 산화철보다 더 효과적인 촉매 역할을 하는 것은 황색 산화철이 지니고 있는 물 분자에 기인한다고 볼 수 있다.

Table 2에서 보면 황색 산화철의 휘발 물질이 105°C에서는 0.57wt%로 휘발된 양이 거의 없지만, 700°C에서는 11.47wt%가 휘발되었다.

휘발 되는 성분과 정확한 휘발 온도를 확인하기 위해 TGA를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 측정 결과 200~350°C 부근에서 급격히 중량이 줄어드는 것을 알 수 있으며 약 13% 중량이 감소하였다.

황색 산화철은 239~259°C에서 물 분자(H₂O)가 빠져 나가면서 매우 많은 기공이 형성된다고 Zhang 등이 발표한 바 있다[6]. 물 분자가 빠져

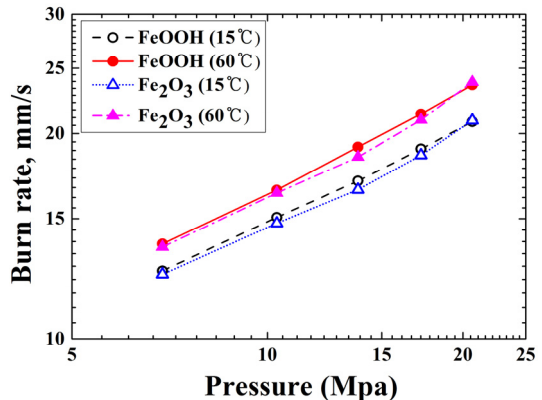


Fig. 2 Burn Rate vs. Pressure for AP propellant.

Table 1. Burning rate of Strand burner test.

Cat.	Temp.	6.9Mpa, 1000psi	13.8Mpa, 2000psi	20.7Mpa, 3000psi
FeOOH	15 °C	12.58	17.04	20.81
	60 °C	13.78	19.10	23.60
Fe ₂ O ₃	15 °C	12.43	16.55	20.90
	60 °C	13.63	18.47	23.84

Table 2. Volatiles analysis of Yellow Ferric Oxide.

Material	Contents	Ave.
FeOOH (Ferric oxide hydrate)	Iron, wt%	85.71
	Volatiles, 105 °C wt%	0.57
	Volatiles, 700 °C wt%	11.47

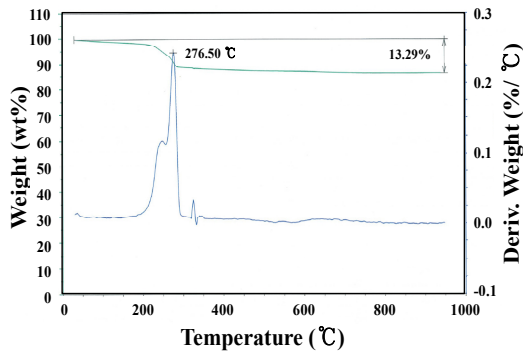


Fig. 3 TGA Curve of FeOOH.

나가면서 황색 산화철은 적색 산화철이 된다. 물 분자의 공백으로 인해 원래보다 훨씬 큰 비표면

Table 3. Effect of content of burning rate catalyst on pressure exponent.

Cat.	Temp.	6.9-10.3 Mpa	10.3-13.8 Mpa	13.8-17.2 Mpa	17.2-20.7 Mpa
FeOOH	15 °C	0.4394	0.4320	0.4742	0.5124
	60 °C	0.4506	0.4873	0.5504	0.5522
Fe ₂ O ₃	15 °C	0.4045	0.4102	0.5187	0.6230
	60 °C	0.4426	0.4108	0.5688	0.7097

적을 지닌 물질로 변하기 때문에 연소 촉매 효과가 더 크다고 판단한다.

본 연구에서 황색 산화철을 첨가한 추진제와 적색 산화철을 첨가한 추진제의 압력별 압력지수를 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다. 고압으로 갈수록 황색 산화철을 첨가한 추진제의 압력지수가 낮게 측정되었다. 특히 황색 산화철을 첨가한 추진제의 고온·고압 19Mpa(60°C)에서 압력지수 값이 적색 산화철을 첨가한 추진제 보다 약 22% 감소하였다. 상온·고압 19Mpa(15°C)에서도 압력지수 값이 적색 산화철을 첨가한 추진제 보다 약 18% 감소하였다. 황색 산화철을 포함한 추진제의 고온·고압에서의 압력지수 값(n)이 낮기 때문이며, 이러한 고온·고압에서의 낮은 압력지수 값으로 인해 추진기관 작동 초기에 주로 발생하는 침식연소 현상이 줄어들 것으로 판단한다[2].

3.3 시험모타 연소특성 분석

시험모타 연소특성 분석을 통해 황색 산화철을 포함한 추진제의 고온·고압에서의 연소특성을 Fig. 4와 Table 4에 비교하였다.

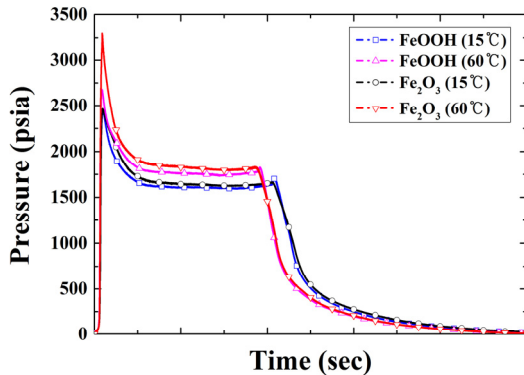


Fig. 4 Pressure-time curve of standard motor.

Table 4. Result of ground-firing Test.

Cat.	Temp.	Initial pressure (psia)
Fe ₂ O ₃	15 °C	2,446
Fe ₂ O ₃	60 °C	3,297
FeOOH	15 °C	2,461
FeOOH	60 °C	2,676

상온에서 초기압력은 황색 산화철을 첨가한 추진제와 적색 산화철을 첨가한 추진제는 압력 차이가 없으나 고온(60°C)에서의 초기압력이 황색 산화철을 포함한 추진제가 약 19% 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 황색 산화철을 포함한 추진제의 고온·고압에서의 압력지수 값(n)이 낮기 때문이다.

3.4 산화제 비율 변화에 따른 초기 점도 비교

산화제 비율 변화에 따라 추진제의 점도가 달라진다. 따라서 추진제의 점도는 고체 입자인 AP의 충전율과 관련이 있으며, AP 충전율이 높은 조건에서 점도가 낮을수록 제조공정 및 성능에서 유리하다[7,8,9].

또한 충전율뿐만 아니라 추진제 그레인 내부에 기공이나 균열과 같은 결함을 최대한 줄이고 유리한 공정성을 위해 추진제의 점도가 낮아야 한다[10].

본 연구에서는 Fig. 5에 산화제 함량 변화에

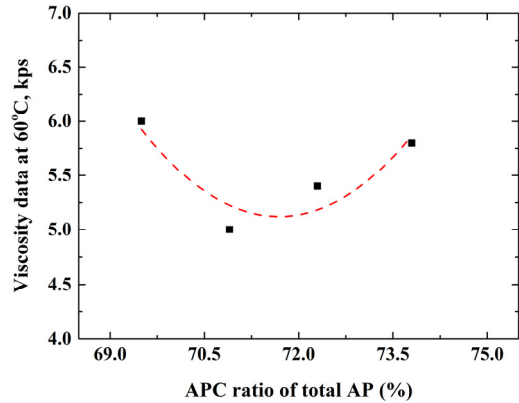


Fig. 5 Viscosity at the end of mix for the AP propellant.

따른 추진제의 초기 점도를 나타내었다. 황색 산화철을 0.3wt%로 고정하고 산화제 APC의 함량은 총 AP의 비율을 69~74% 범위로 변경하여 초기 점도를 측정하였다. APC의 비율이 약 71%인 추진제의 점도가 5.0 kilopoise로 가장 낮게 측정되었다. 실험 결과로부터 유추할 때, APC의 비율이 71%인 조성에서 고체 충전율이 가장 높은 것으로 판단된다. APC의 비율이 약 70%인 조성에서 추진제의 점도가 낮아 고체 충전율이 높다는 것을 Yim 등이 발표한 바 있다[9].

3.5 황색 산화철 함량 비에 따른 초기 점도 비교

일반적으로 우레탄 반응에서 일반적으로 촉매 함량이 증가할수록 반응시간(Gel-time)이 빨라지며[11,12]. 추진제의 점도는 이러한 반응시간과 밀접한 관련이 있다. 점도가 무한 상승 할 때의 지점이 바로 겔 타임이다[13]. 따라서 일반적으로 추진제의 촉매 함량이 증가 할수록 겔 타임이 빨라져 추진제의 점성이 증가하며 마침내 유동성을 상실하고 경화된다.

본 연구에서는 Fig. 6에 연소 촉매인 황색 산화철을 0.2~0.6wt%로 변화시켰을 때 초기 점도를 나타내었다. 촉매의 양이 증가함에 따라 추진제의 초기 점도가 증가하며, 0.2wt%에서 5.6 kilopoise로 가장 낮게 측정되었다. 0.6wt%에서는 9.4kilopoise로 가장 높게 측정되었다. 연소 촉매가 적을수록 점도가 낮아져 공정성에는 유

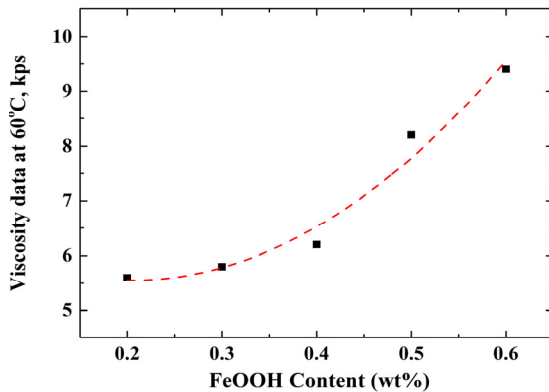


Fig. 6 Viscosity at the end of mix for FeOOH.

리하지만 적절한 연소속도를 갖도록 연소 촉매 함량을 결정할 필요가 있다.

4. 결 론

두 종류의 연소 촉매를 혼합형 고체 추진제에 적용하여 연구 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 황색 산화철과 적색 산화철을 적용한 추진제의 초기점도 및 점도 상승 경향은 비슷하다. 또한 황색 산화철을 첨가한 물질의 열분해 속도가 적색 산화철을 첨가한 것 보다 빠르게 진행되며, 특히 고온 고압에서의 압력지수가 낮은 것을 확인하였다. 이로 인하여 실제 시험 모터 연소특성 분석 결과 황색 산화철을 포함한 추진제에서 초기압력 값이 낮아 추진기관 작동 초기에 주로 발생하는 침식연소 현상이 줄어들 것으로 판단한다. 최종적으로 황색 산화철을 적용한 추진제의 산화제 비율 변화에 따른 점도를 비교하여 하면 APC 비율 71%일 때 공정성 측면에서 가장 우수한 조성으로 판단된다.

References

1. Srinivasan K., Narayanan S., and Sharma O. P., "Numerical studies on erosive burning in cylindrical solid propellant grain," *Springer-Verlag, Heat Mass Transfer*, Vol. 44, No.5, pp. 579-585, 2008.
2. Mingyung Cho, Junyoung Heo and Hong-Gye Sung, "Unsteady Internal Ballistic Analysis for Solid Rocket motors with Erosive Burning", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 13, No. 2, pp. 17-21, 2009.
3. Horine C. L. and Madison E. W., "Solid Propellant Processing Factors in Rocket Motor Design," NASA SP-8075, 1971.
4. Yoojin Yim, Junhyung Kim and Jichang Yoo, "Effect of FeOOH on Burn Rate for AP Propellant," *34th KSPE Spring Conference, Jeju, Korea*, pp. 390-393, 2010.
5. Elena V. T., Jules L. R. and Dileep S., "Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids," *Journal of applied physics*, Vol. 106, No.1, 2009.
6. Zhang Y., Xu G., Ou P. and Han G. T., "Preparation and Catalytic Property of Single Crystal Multiporous alpha-Fe₂O₃ Nanorods," *J. Inorg. Mater.*, Vol. 23, No. 3, pp. 459-463, 2008.
7. Sutton G. P. and Biblarz O., *Rocket Propulsion Elements*, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., U.S.A., Ch.13, 2010.
8. Maraden A. M. and Mostafa H. E., "Experimental and Numerical Investigation for the Combustion of Bimodal Pre-packed AP based Composite Propellant," *44th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany*, Vol. 26, June, 2013.
9. Yoo Jin Yim, Eun Ji Park, Tae Ha Kwon and Seong Han Choi, "Effect of AP Particle Size on the Physical Properties of HTPB/AP Propellant," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 1, pp. 14-19, 2016.

10. Horine C. L. and Madison E. W., "Solid Propellant Processing Factors in Rocket Motor Design," NASA SP-8075, 1971.
11. Se Yeon Eom, Hyeong Il Lee, and Kee Yoon Lee, "Study on Reaction Behavior of Rigid Polyurethane Foam with Various Types and Contents of Gelling Catalysts," *Polymer*, Vol. 39, No. 4, pp. 529-536, 2015.
12. Yoo-jin Yim, "Burning rate catalytic effects of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in composite propellants," *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 25, No. 5, pp. 442-446, 1987.
13. Teyssandier F and Love B. J., "Cure Advancement of Urethane Networks Using a Sigmoidal Chemorheological Model," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 50, No. 3, pp. 499-503, 2010.