

연소촉매 FeOOH를 포함하는 고체추진제 특성 연구: FeOOH의 소성온도 영향

전수아^a · 박성준^a · 김운재^a · 박정호^{a,*}

A study on the Properties of Solid Propellant Containing FeOOH Combustion Catalyst: Effect of FeOOH Calcination Temperature

Su-A Jeon^a · Sung-Jun Park^a · Woon-Jae Kim^a · Jung-ho Park^{a,*}

^aPropulsion Center, Hanwha Daejeon Plant, Korea

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

ABSTRACT

This study is about the changes in mechanical and combustion properties after the production of the combustion catalysts FeOOH and Fe₂O₃ having the same manufacturing method and application to the solid propellant. In order to make the FeOOH and Fe₂O₃ having the same manufacturing method, FeOOH was calcined at 200, 300, 400, 500°C for 2 h, and the XRD results were confirmed. In addition, after applying the prepared catalyst to a solid propellant, it exhibited change in mechanical and combustion properties. As result of XRD, FeOOH was confirmed to change the crystal phase from Geothite to Hematite between 200 and 300°C. The stress of the propellant hardly changed as the calcination temperature of the combustion catalyst incresded, but the elongation increased when catalyst was calcined. the maximum value at 300°C. The burning rate confirmed that FeOOH without calcination was about 3~5% faster than other catalysts.

초 록

본 연구는 동일한 제조법을 가지는 연소촉매 FeOOH와 Fe₂O₃를 제조하여 고체추진제에 적용 후 기계적 물성 및 연소 특성의 변화에 관한 내용이다. 동일한 제조방법을 가지는 FeOOH와 Fe₂O₃를 만들기 위하여 FeOOH를 200, 300, 400, 500°C에서 2시간 동안 소성시킨 후 XRD 결과를 확인하였다. 또한, 제조된 촉매를 고체추진제에 적용 후 기계적 물성 및 연소 특성의 변화를 나타내었다. XRD 결과상으로 FeOOH는 200~300°C 사이에서 Geothite에서 Hematite로 결정상이 변화하는 것을 확인하였다. 추진제의 응력은 연소촉매의 소성온도가 높아짐에 따라 변화가 거의 없지만 연신율은 소성을 진행한 촉매를 적용 시 증가하였다. 연소속도는 소성을 하지 않은 FeOOH가 다른 촉매에 비해 약 3~5% 빠르다는 것을 확인하였다.

Received 23 June 2020 / Revised 7 October 2020 / Accepted 12 October 2020

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

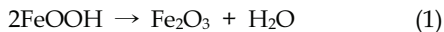
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

Key Words: Propellant(추진제), Combustion Catalysts(연소촉매), Yellow Ferric Oxide(황색산화철), Red Ferric Oxide(적색산화철)

1. 서 론

FeOOH와 Fe₂O₃ 촉매는 고체추진제에서 연소 속도를 증가시키기 위해 흔히 사용되고 있다. FeOOH를 고체추진제에 적용 후 연소속도 측정 결과 Fe₂O₃에 비해 더 빠르게 나타난다고 보고되고 있다. 이는 FeOOH에서 Fe₂O₃로 상변화가 일어나면서 비표면적이 큰 물질로 변화하여 연소 촉매 효과가 더 커진 것이라고 알려져 있다 [1]. 그러나 촉매는 제조방법에 따라서 입자의 크기 및 비표면적이 변화하며 물리적 특성에도 영향을 미친다[2]. 기존 연구에서는 FeOOH의 비표면적 변화로 인한 연소 촉매 효과에 대한 것이며 Fe₂O₃와는 촉매 제조법이 다르기에 고체추진제에 적용 시 연소촉매 효과를 정확히 비교하는 것에 한계가 있다. 이에 FeOOH의 상변화에 따른 연소속도 증진 효과에서 알아보기 위하여 같은 제조법으로 만든 촉매를 고체추진제에 적용할 필요성이 있다.

일반적으로 FeOOH는 낮은 소성온도에서 결정상이 형성된다. 이를 300℃에서 2시간 동안 소성 과정을 거치게 되면 dehydration 반응에 의해 Fe₂O₃로 상변화가 일어난다[3,4].



이를 활용하여 본 연구에서는 FeOOH를 온도 별로 소성시킨 후 얻은 Fe₂O₃를 고체추진제에 적용 후 기계적 물성 및 연소속도를 확인하는 것을 목표로 한다.

2. 실 험

2.1 촉매 제조

본 연구에서는 촉매 제조 시, Venator Materials

의 FeOOH를 사용하였다. FeOOH를 2℃/min의 승온 속도로 200, 300, 400, 500℃에서 2시간 소성시켜 α-FeOOH와 α-Fe₂O₃를 제조하였다.

2.2 X-선 회절 분석 (X-ray Diffraction, XRD)

결정상을 살펴보기 위해 Bruker AXS사의 장치를 이용해 X-선 회절분석을 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 40 mA, 40 kV이고 0.4 degree/min의 주사 속도로 2θ= 10-80°의 범위에서 측정하였다. 결정상은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)회절 파일을 참조하여 결정상을 확인하였다. 각 결정상의 입자크기는 Scherrer 식을 이용하여 측정하였다.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta}$$

D_{hkl}은 결정크기, λ는 입사 X-선의 파장, β_{hkl}는 반치 폭, 그리고 θ는 최대 피크에서의 회절각을 의미한다.

2.3 추진제 제작

추진제 제작 시, 바인더로 삼양화학공업(주)의 HTPB(hydroxyl terminated polybutadiene)를 사용하였으며, 경화제로 Bayer Material Science LCC 사의 IPDI(isophorone diisocyanate), 가소제로 LG화학의 DOA(dioctyl adipate), 결합제로 (주)거원기술의 HX-879인 Tepan (Tetra-ethylenepentamine acrylnitrile)를 적용하였으며, 금속연료는 (주)창성의 Aluminium와 산화제로는 (주)한화의 AP를 사용하였다. AP는 두 종류로서 평균 입경은 큰 입자(이하 APC라 칭함)가 200 μm, 작은 입자(이하 APF라 칭함)는 6 μm이었다. 연소촉매로는 α-FeOOH(0℃), α-FeOOH(200℃), α-Fe₂O₃(300℃), α-Fe₂O₃(400℃), α-Fe₂O₃(500℃)를 사용하였다. 당량비는 0.935로

Table 1. Composition of Propellant.

Funtion	Composition	Contents (wt%)
Polymer binder	HTPB	9
Hardner	IPDI	
Bonding agent	HX-752	
Plasticizer	DOA	
Burning rate	α -FeOOH or α -Fe ₂ O ₃	3
Cure catalyst	TPB/MA/MgO	
Solid fuel	Al	18
Oxidizer	AP-200 μ m	70
	AP-6 μ m	

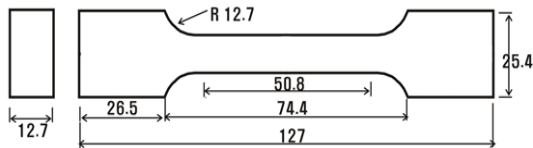


Fig. 1 JANNAF specimen for tensile test (unit:mm).

제조하였으며 경화는 2일 진행하였다. Table 1에 해당 추진제 조성을 표기하였다.

2.4 추진제 점도 측정

슬러리 상태의 추진제의 점도는 규격서 ADP-STD-1035 브룩필드 점도계에 의한 액체의 점도 측정방법에 따라 수행하였다. 추진제의 pot life를 예측하기 위해 Helipath stand에 Brookfield Synchro-Lectric Co., Model RV 회전식 점도계를 사용하였다. 또한 T-spindle을 이용하여 혼합이 완료된 고체 추진제의 점도를 50℃ 온도에서 측정하였다.

2.5 추진제 기계적 특성 측정

경화가 완료된 추진제의 기계적 특성은 규격서 ASTM D 412 경화 추진제의 응력, 변형 및 탄성을 시험 방법에 따라 수행하였다. 다음의 Fig. 1과 같은 형태의 시편(JANNAF Specimen)으로 제조하여 UTM(Universal Tensile Machine)로 신율-응력 곡선을 해석하여 강도, 신율, 탄성

Table 2. Crystal size of FeOOH.

Sample	Crystal Size (nm)	
	2 θ =21.2	2 θ =33.1
α -FeOOH	43.6	-
α -FeOOH (Cal.200℃)	42.1	-
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.300℃)	-	11.7
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.400℃)	-	17.0
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.500℃)	-	19.1

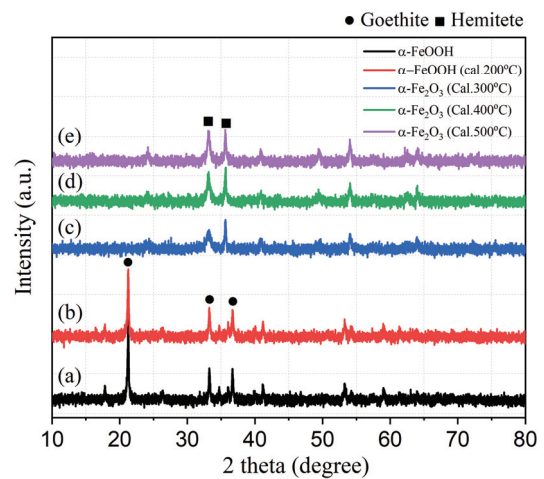


Fig. 2 XRD patterns of (a) α -FeOOH, (b) α -FeOOH (Cal.200℃), (c) α -Fe₂O₃ (Cal.300℃), (d) α -Fe₂O₃ (Cal.400℃), (e) α -Fe₂O₃ (Cal.500℃).

률을 구하였다. 인장 속도는 50 mm/min 이었고, 20℃, 35%RH에서 시험하였다.

2.6 추진제 연소속도 측정

추진제 연소속도는 MIL-STD-286C 실험 방법을 참조하여 수행하였다. 경화된 고체 추진제의 연소속도는 Strand burner로 측정하였다. 고체 추진제 시편은 직경이 6 mm이고 길이가 130 mm인 시료를 만들어서 외부에는 측면 연소를 방지하기 위하여 난연제를 도포하여 제작하였다. 질소 기체가 충전된 Strand burner로 일정 압력과 온도에서 연소시간을 측정하여 연소속도와 압력지수를 계산하였다. 연소속도와 압력지수는 Vieille's Law에 의한 Saint Robert 수학적식을 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절 분석 (X-ray Diffraction, XRD) 결과
제조된 촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소성온도가 200~300°C 사이에서 결정

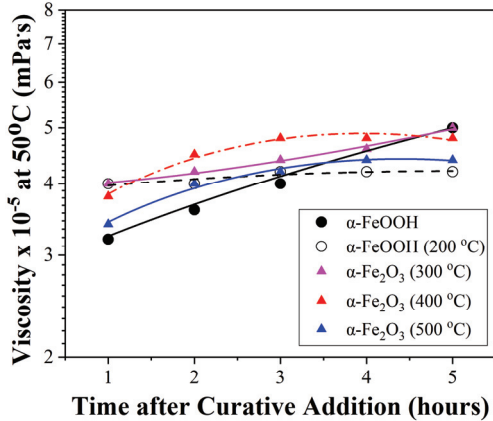


Fig. 3 Viscosity at the end of mix.

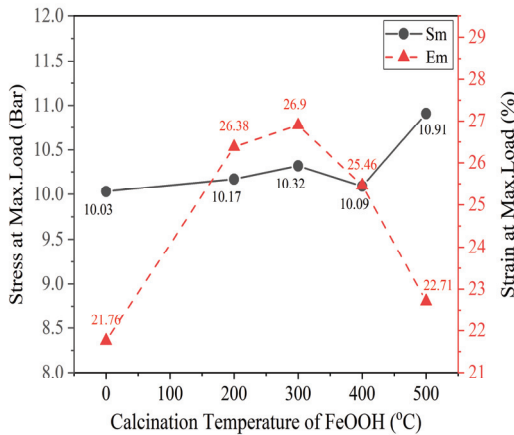


Fig. 4 Mechanical Properties of Propellant

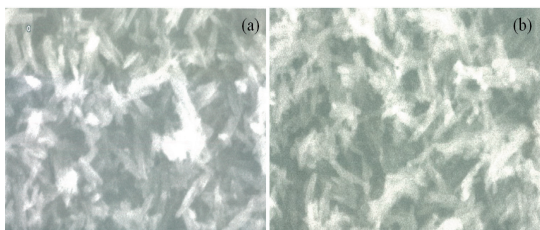


Fig. 5 Sem image of (a) α -FeOOH (b) α -Fe₂O₃

상이 Geothite에서 Hematite로 상변화가 일어남을 확인하였다. 또한, 입자 크기는 α -FeOOH와 α -FeOOH (Cal.200°C)는 각각 43.6 nm와 42.1 nm로 서로 비슷한 크기를 가진 것으로 확인하였다. α -Fe₂O₃는 소성온도가 300°C에서 500°C로 높아짐에 따라 입자 크기는 11.7 nm, 17.0 nm 그리고 19.1 nm로 커지는 경향을 나타내었다.

3.2 점도 결과

소성이 완료된 α -FeOOH와 α -Fe₂O₃를 고체추진제에 적용한 뒤 초기 점도 결과를 Fig 3에 나타내었다. α -FeOOH는 초기 점도가 3.2 kps이며, α -FeOOH (Cal.200°C)는 4.0 kps, α -Fe₂O₃ (Cal.300°C)는 4.0 kps, α -Fe₂O₃ (Cal.400°C)는 3.8 kps, α -Fe₂O₃ (Cal.500°C)는 3.4 kps를 나타내었다. 소성을 하지 않은 α -FeOOH가 가장 낮은 점도를 나타내었으나, 소성을 진행한 경우에도 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 황색산화철과 적색산화철의 점도 상승 경향을 비교한 결과 초기점도 차이가 없는 연구 결과가 있다[5]. 이에 연소촉매의 경우는 추진제의 점도에 영향을 끼치지 않는 것을 확인하였다.

3.3 기계적 특성 결과

경화가 완료된 추진제의 기계적 특성을 Fig 4에 나타내었다. 소성 온도와 관계없이 응력 값은 비슷한 수준을 나타내고 있다. 그러나 연신율은 소성을 진행한 촉매가 높은 경향을 나타내고 있다. Fig 5의 SEM 결과에서 보듯이, α -FeOOH와 α -Fe₂O₃는 소성 진행 여부와 관계없이 rod형을 나타내고 있다. 바인더와 입자사이의 표면적은 rod형일 때, 하중이 증가함에 따라 고체 입자에 더 많은 하중이 전달되어 복합재료의 강성(stiffness)가 증가한다고 알려져 있다[6]. 이에 응력 값은 변화가 없는 것으로 판단된다. 그러나 연신율은 소성과정에서 영향을 받는 것을 확인하였다. α -FeOOH를 소성하여 α -Fe₂O₃로 상변화가 진행 시 평균 지름이 증가하지만, 고온으로 갈수록 rod가 끊어지는 현상이 나타나기도 한다 [7]. 이에 500°C 이상에서는 연신율이 감소하는 것으로 판단된다.

Table 3. Burning rate of Strand burner test.

Sample	6.9 MPa, 1000 psi	13.8 MPa, 2000 psi	20.7 MPa, 3000 psi
α -FeOOH	12.69	17.37	21.46
α -FeOOH (Cal.200°C)	12.24	16.48	20.29
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.300°C)	12.14	16.50	20.74
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.400°C)	12.09	16.56	20.51
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.500°C)	12.07	16.71	20.99

Table 4. Effect of content of burning rate catalyst on pressure exponent.

Sample	6.9~10.3 MPa	10.3~13.8 MPa	13.8~17.2 MPa	17.2~20.7 MPa
α -FeOOH	0.41811	0.50148	0.47449	0.61489
α -FeOOH (Cal.200°C)	0.40760	0.47447	0.45205	0.57379
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.300°C)	0.45310	0.41301	0.53698	0.61111
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.400°C)	0.42930	0.48179	0.47721	0.57813
α -Fe ₂ O ₃ (Cal.500°C)	0.43022	0.50004	0.48768	0.56326

3.4 연소 특성 결과

경화가 완료된 추진제의 연소속도 결과를 Table 3에 나타내었다. 소성을 하지 않은 α -FeOOH의 연소속도는 소성을 진행한 촉매보다 약 3~5% 빠른 것을 확인하였다. 또한, 소성을 진행한 촉매의 경우 200°C 이상에서 연소 속도의 변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 α -FeOOH를 추진제에 적용 시 추진제 연소속도를 높이는 효과가 있으나, 200~300°C 사이에서 연소촉매의 상변화가 연소속도와 관계가 없음을 나타낸다. 또한, 연소속도는 입자 사이즈 뿐만 아니라 비표면적에도 영향을 받는다[8]. FeOOH는 Fe₂O₃보다 비표면적이 크다고 보고되고 있다[9]. 추후 소성 온도 별 연소촉매의 비표면적과 연소속도의 상관 관계를 확인할 필요가 있다.

측정한 연소속도 결과를 바탕으로 압력지수를 계산하여 Table 4에 나타내었다. 저압력(~10.3 MPa)의 환경에서 α -FeOOH를 적용한 추진제의 압력지수가 낮음을 확인할 수 있다. 이는 저압력의 환경에서 추진제 연소속도가 더욱 안정적인 의미를 의미한다. 또한, 고압력(10.3~20.7 MPa)의 환경에서는 제시된 모든 종류의 추진제의 연소속도 지수가 높음을 확인할 수 있다. 따라서 α -FeOOH를 적용한 추진제를 고압력 조건에서 사

용할 경우 추가적인 연구가 필요할 것으로 예측된다.

4. 결 론

1. α -FeOOH의 소성온도가 200~300°C 사이에서 결정상이 Geothite에서 Hematite로 상변화가 일어남을 확인하였다.
2. 소성을 하지 않은 α -FeOOH는 초기 점도가 2.2 kps로 소성을 한 촉매와 비교 시 가장 낮으나, 초기점도는 큰 차이를 나타내지 않는다.
3. 추진제의 응력은 소성 온도와 관계없이 비슷한 수준을 나타내고 있다. 그러나 연신율은 소성하지 않은 α -FeOOH보다 소성을 진행한 촉매가 높아지는 것을 확인하였다.
4. 추진제의 연소속도는 소성을 하지 않은 α -FeOOH가 소성을 진행한 촉매에 비해 약 3~5%로 빠른 것을 확인하였다. 또한, 소성 온도가 증가할수록 연소 속도의 차이가 없음을 확인하였다. 이는 추진제의 연소속도는 연소 촉매의 상변화 및 입자 사이즈에 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

5. 저압력(~10.3 MPa)의 환경에서 α -FeOOH를 적용한 추진제의 압력지수가 낮음을 확인할 수 있다. 이는 저압력의 환경에서 α -FeOOH를 적용한 추진제 연소속도가 더욱 안정적임을 의미한다.

References

1. Yim, Y., Kim, J. and Yoo, J., "Effect of FeOOH on Burn Rate for AP Propellant," *34th KSPE Spring Conference, Jeju, Korea*, pp. 390-393, 2010.
2. Kim, H.J., Kim, M.J., Lee, S.J., Ryu, I.S., Yi, K.B. and Jeon, S.G., "Effect of the Preparation Method on the Activity of CeO₂-promoted Co₃O₄ Catalysts for N₂O Decomposition," *The Korean Society of Clean Technology*, Vol. 24, No. 3, pp. 198-205, 2018.
3. Liang, J., Luo, L., Yang, C., Fang, J. and Li, L., "Synthesis of spindle-shaped α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanocrystals," *Crystal Research and Technology*, Vol. 46, No. 5, pp. 493-496, 2011.
4. Khoiroh, L.M., Mardiana, D., Sabarudin, A. and Ismuyanto, B., "Synthesis of Hematite Pigments (α -Fe₂O₃) by Thermal Transformations of FeOOH," *Journal of the Pure and Applied Chemistry Research*, Vol. 2, No. 1, pp. 27-34, 2013.
5. Park, S., Won, J., Park, J., Park, E. and Choi, S., "Solid Propellants for Propulsion System Including a Yellow Iron Oxide," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 3, pp. 65-71, 2018.
6. Park, S., Kim, K., Park, J., Rho T. and Choi, S., "Composite Solid Propellants for Propulsion System Including a Yellow Iron Oxide (2)," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 24, No. 3, pp. 12-17, 2020.
7. Chaudhari, S., Bhattacharjya, D. and Yu, J.S., "1-Dimensional porous α -Fe₂O₃ nanorods as high performance electrode material for supercapacitors," *Journal of the the Royal Society of Chemistry*, Vol. 5, pp. 25120-25128, 2013.
8. Jang, M.W., Kim, T., Han, H., Yun, J. and Son, H., "A Study on the Property of NEPE System Propellant with Respect to the Size of RDX," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 3, pp. 40-45, 2018.
9. Pan, F., Zhang, W., Ye, Y., Huang, Y., Xu, Y., Yuan, Y., Wu, F. and Li, J., "Adsorption Synthesis of Iron Oxide-Supported Gold Catalyst under Self-Generated Alkaline Conditions for Efficient Elimination of Carbon Monoxide," *Catalysts*, Vol. 8, No. 357, pp. 1-11, 2018.