

Research Paper

DOI: <http://doi.org/10.6108/KSPE.2023.27.4.001>

니트로메탄계 젤 추진제의 제조 및 특성

김준형^{a,*} · 박영철^b · 하헌중^a · 박재범^a

Preparation and Characterization of Nitromethane-Based Gel Propellant

Junhyung Kim^{a,*} · Youngchul Park^b · Heunjong Ha^a · Jaebeom Park^a^aMissile Research Institute, Agency for Defense Development, Korea^bMaritime Technology Research Institute, Agency for Defense Development, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: jhkimxtal@add.re.kr

ABSTRACT

A study on the preparation and characterization of a nitromethane-based gel propellant using modified urea compounds as gelling agent was conducted. The physical and rheological properties such as phase transition temperature, viscosity and gelation characteristics of the propellant were analyzed. We also investigated how the properties of the gel propellant and the manufacturing process influenced the entrapment of air bubbles during gelation period. The research aimed to enhance the de-aeration properties of the gel, which are essential factors in the filling process of the gel storage tank. As a result, a novel propellant formulation, Propellant 3, was developed that greatly improved the precipitation properties of the gelling agent and facilitated the removal of air bubbles from the gel propellant.

초 록

변성우레아계 젤화제를 사용한 니트로메탄계 젤 추진제의 제조 및 특성에 대한 연구를 수행하였다. 제조된 추진제의 상전이 온도, 점도 그리고 젤화특성과 같은 물리적, 유변적 특성들이 분석되었다. 또한 젤 저장탱크에 젤을 충전하는데 있어서 중요한 요소인 젤의 탈포 특성을 향상시키기 위하여 젤 추진제의 특성과 제조공정이 젤화기간 동안의 기포 포집 특성에 영향을 주는지를 평가하였다. 결과로서, 젤화제의 석출 현상이 크게 개선되고 추진제 내의 기포가 쉽게 제거될 수 있는 추진제 조성인 Propellant 3가 개발되었다.

Key Words: Nitromethane(니트로메탄), Gel Propellant(젤추진제), Gelator(젤화제), De-aeration(탈포)

Received 20 March 2023 / Revised 10 August 2023 / Accepted 15 August 2023

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

액상 추진제 원료에 젤화제를 첨가하여 제조하는 젤 추진제는 전단력에 의하여 액상화된 후 추력 제어를 요하는 로켓이나 램젯 시스템에서 액체 기관과 유사한 작업 특성을 가지고 운용될 수 있으며, 운용 현장에서의 보관과 저장 그리고 이송 등이 용이하다는 장점을 가지고 있어 많은 주목을 받아왔다[1-5].

젤 추진제에 첨가되는 젤화제들은 용매 내에 분산되어 네트워크를 형성함으로써 추진제의 주요 조성인 액체 성분 등을 겔로 변화된 구조체 내에 포접하게 된다. 즉 유기 매체 내에서 저분자량의 젤화제들(low molecular weight organic gelators, LMOG)이 van der Waals 인력이나 수소결합 등의 상호작용에 의해 섬유적인 구조를 형성하는 젤화과정(gelation)을 통하여 최종적으로 용매를 내부적으로 포함하는 3차원적인 젤 네트워크를 이룬다. Fig. 1은 이러한 LMOG에 의한 젤의 형성과정을 도시화한 그림이다[6].

젤의 네트워크 구조가 전단력이 가해짐에 따라 붕괴되면서 젤의 점도가 낮아지는 비뉴턴적 전단담화(non-Newtonian shear-thinning) 특성과 가역적인 젤 추진제에서 전단력이 없는 안정적 상태가 되면 시간이 진행됨에 따라 다시 젤이 형성되는 요변 특성(thixotropy)은 추진기관의 엔진 설계에서 효과적인 분사 특성과 유량 제어 그리고 젤 추진제의 안정적 운용에서 중요한 인자들로 작용하게 되므로 젤화제의 선택은 젤 추진제의 제조 및 특성 제어에서 매우 중요한 사항으로 볼 수 있다[7].

본 연구에서는 단일추진제(mono-propellants)로의 적용성이 지속적으로 검토되고 있는 니트로메탄(nitromethane, NM)[8-10]을 기본 액체연료로 사용하는 NM계 젤 추진제를 개발함에 있어서 젤 추진제 물성에 대한 추진제 조성 특성의 영향을 평가하였다. 극성에서의 차이점을 갖는 이중의 우레아계 젤화제의 적용 특성을 분석하기 위하여 제조된 젤 추진제의 점도와 동특성 그리고 상변이 특성과 같은 젤 추진제 특성에 대하여 분석하였으며, 젤 추진제를 젤 추진제 탱

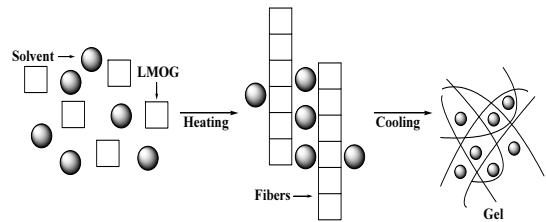


Fig. 1 Gelation process via LMOG(low molecular weight organic gelators).

크에 충전시 발생할 수 있는 내부 기포의 탈포(de-aeration) 특성에 대한 젤 추진제 물성특성의 영향 등을 평가하였다. 젤 추진제 내부에 잔존하는 기포들은 연소기에 추진제 공급을 위한 가압 환경하에서 단열압축(adiabatic compression)으로 인한 열점(hot spots)으로 작용하며, 이러한 현상은 추진제 운용에 있어 안전상의 위협으로 작용한다[11,12]. Dattelbaum 등[13]은 NM에 silica beads를 포함한 불균일계(heterogenous system) 연구를 통하여 폭발에 대한 열점의 개시 효과를 보였다. 그러므로 본 연구에서는 추진제의 조성을 설계함에 있어서 입자에 의한 영향을 받지 않도록 비결정성 우레아계 젤화제를 사용하였으며 연소성능을 올릴 수 있는 금속성 물질이나 기타 고에너지 고체 충전제(예로 RDX 등)를 함유하지 않은 NM과 젤화제 그리고 소량의 용매 및 액상 연소 촉매만을 사용하면서 1000 psia에서 230초급의 이론적 비추력을 갖도록 젤 추진제 조성을 구성하였다.

2. 실 험

2.1 젤 추진제 제조

젤 추진제 제조를 위하여 사용된 NM은 ACROS사의 NM(순도 99%)이었으며, 젤화제는 BYK사의 변성 우레아계 젤화제인 Gellant A와 Gellant B를 사용하였다. Gellant A와 Gellant B는 각각 극성도가 중간 등급 용매와 높은 등급의 극성을 갖는 용매에 적합한 젤화제로, 각 특성의 용매에 대하여 젤이 요변성을 갖게 하며 특히 Gellant A는 낮은 전단 속도 영역에서는

Table 1. Tested gel propellant compositions.

Component	wt. Ratio(%)		
	Propellant 1	Propellant 2	Propellant 3
NM	91.5	91.5	91.5
Burning Catalyst	1.0	1.0	1.0
DMSO	0.0	3.0	3.0
Gellant A	0.0	1.5	0.2
Gellant B	7.5	3.0	4.3

상대적으로 높은 점도를 가지게 하는 젤화제이다. 젤 추진제의 특성 변화를 위하여 첨가되는 용매는 해당 젤화제들의 용매로 쓰인 dimethyl sulfoxide(DMSO, 삼진순약공업, 순도 99.8%) 시약을 사용하였으며, ferrocene 계열의 액상 연소 촉매가 사용되었다.

젤 추진제의 특성 실험을 위한 소량의 혼합은 물질의 대기 농도를 낮추기 위한 국소 배기장치가 있는 후드에서 소형 교반기를 사용하여 실시되었으며, 충전특성 시험 등에 필요한 kg 규모의 혼합은 1.1급수 화약류 방폭 제조시설에서 자켓형 반응기를 사용하여 수행되었다. 혼합된 액상의 젤 추진제를 젤 추진제 탱크에 충전하기 위하여 젤 추진제 탱크 상부에 원추형 용기를 장착하였고, 약 300 ml/min의 유량으로 원추형 용기까지 젤 추진제를 충전하여 젤화특성을 분석하였다. 충전된 젤 추진제는 약 19 °C의 온도 챔버에서 젤화과정을 거쳐 최종적으로 제조되었다.

본 연구에서 시험된 젤 추진제 3종의 조성을 Table 1에 나타내었다. 젤 추진제 Propellant 1은 단일 종류의 젤화제 Gellant B가 사용된 조성이며, Propellant 2와 Propellant 3은 각각 젤 추진제의 비추력특성이 Propellant 1과 230초급으로 동일하지만 용매 DMSO의 사용으로 젤화제의 석출현상을 완화하고 이중 젤화제의 사용으로 젤 추진제의 점도값을 감소시킬 목적으로 설계된 조성들이다.

2.2 젤 추진제 특성분석

젤 추진제의 열적 상변화 특성은 TA Instruments사의 시차주사열량계(DSC, 모델 Q20)를 사용하여

10 °C/min의 속도로 분석하였으며, 젤화된 젤 추진제의 전단 속도 및 온도에 따른 동적점성특성은 TA Instruments사의 Rheometer (모델 ARES-G2)를 사용하여 분석하였다. 40mm직경의 plate geometry를 사용하였고 1mm의 gap 조건 하에서 2E-4에서 1.0E2의 전단 속도 범위에서 점도를 측정하였다. 젤 특성이 풀린 상태의 점도 특성은 Mettler Toledo사의 BrookField 점도계 (모델: DV2T RV)를 사용하여 20 °C에서 측정하였다. 또한 승온시에 젤 추진제가 무르게 되어 용융특성을 나타내는 온도는 FBM(falling ball method)[14] 시험법을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화 특성

Fig. 2는 젤 추진제 Propellant 1을 냉각과 가열 조건하에서 분석한 DSC 결과를 나타내는 것이다. 냉각과정에서는 약 -75 °C에서 젤 추진제 내의 액상 연료의 결정화로 인한 발열 특성이 발생하고 있으며, 이를 다시 승온하면 약 -30 °C 근처에서 NM의 녹는점[10]을 나타내는 흡열 특성을 보여주고 있다. 그러므로 NM계 젤 추진제는 온도 저하로 인한 냉각시 NM의 용융온도보다 낮은 온도에서 결정화 현상이 발생하는 과냉각현상이 일어남을 나타내고 있다. 또한, 젤 추진제의 온도가 상승함에 따라 젤 추진제 내에서

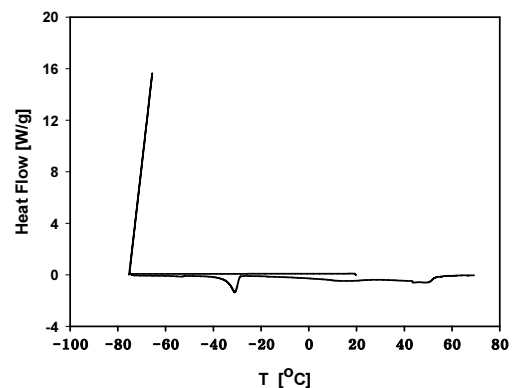


Fig. 2 DSC diagram of propellant 1.

는 약 30 °C에서 60 °C의 범위를 거쳐 젤 네트워크의 풀림 현상에 의한 흡열 특성이 나타나고 있으며 최종적으로는 젤이 액상화되어 젤 구조체 내에 포집된 NM의 방출이 이루어지는 젤 특성을 보여주고 있다. 이러한 상변화 특성이 발생하는 온도는 젤 추진제의 저장 및 운용에 필요한 온도 범위를 설정하는 데 있어서 중요한 정보이다.

3.2 점도 특성

젤 추진제의 점도 특성에 대한 온도와 전단속도 (shear rate)의 영향을 분석하기 위하여 Rheometer로 측정한 Propellant 2의 점도 특성을 Fig. 3에 도시하였다. BYK사의 변성우레아계 젤화제가 사용된 본 연구의 젤 추진제는 silicon dioxide가 NM의 젤화제로 사용된 경우[8,9,15]와 비교하여 상대적으로 낮은 약 1000 Pa·s 정도의 초기 점도 특성값을 상온에서 가지며, 전단 속도 0.01 1/s 이하에서는 항복 응력(yield stress) 특성을 그리고 전단 속도가 증가함에 따라 전단 담화 (shear-thinning) 특성을 가짐을 보이고 있다. 또한 젤의 온도가 시험 범위 내에서 낮아질수록, 전단 속도가 낮은 영역에서는 고점도 상태가 되어 젤의 특성이 보다 강하게 유지됨을 나타내고 있다. 그러므로 NM과 우레아계 젤화제를 사용하여 제조된 젤 추진제는 silicon dioxide가 젤화제로 사용된 젤 추진제보다 낮은 점도와 전단담화 특성을 가짐으로써 추진기관에 연료를 공급하는 단계에서 원활한 분사 특성을 가지도록 할 수 있음을 나타내고 있다.

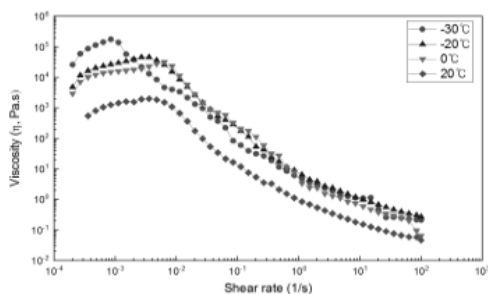


Fig. 3 Viscosity of propellant 2 as a function of shear rate.

BrookField에 의한 점도 특성은 20 °C조건 하에서 Propellant 2는 약 45 cP의 점성을, 그리고 Propellant 3은 약 19 cP 값을 가지는 것으로 측정되었다. 이는 Propellant 2가 Propellant 3보다 Gellant A의 함량이 높은 관계로 점도값이 더 높은 것으로 볼 수 있다. 또한 FBM 방법으로 측정된 젤의 용융 특성값도 Propellant 2는 약 53 °C 정도를 가진 반면 Propellant 3은 약 35 °C 정도값을 주어 Propellant 2가 상대적으로 높은 열적 안정도를 보였다. Gellant A와 DMSO를 포함하고 있지 않은 Propellant 1은 용융온도와 BrookField 점도값이 각각 약 40 °C와 52 cP이었고, 이는 용매인 DMSO가 포함되어 있지 않고 젤화제의 함량이 높아 BrookField 점도값이 고점도의 특성을 나타내지만 Gellant A가 포함되지 않아 용융온도가 Propellant 2보다 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

3.3 젤화 특성

젤 추진제 조성에서 젤화제 함량의 감소와 용매 DMSO의 증가는 젤화제의 석출 속도와 젤화 속도를 늦추는 효과를 나타내게 된다. 젤화제 함량이 7.5%인 Propellant 1과 젤화제와 DMSO 함량이 각각 4.5%와 3%인 Propellant 2와 Propellant 3의 젤화 특성을 Fig. 4에 나타내었다(젤화제의 석출 현상을 관찰하기 위하여 연소 촉매는 첨가하지 않음). Propellant 1은 제조 후 1주일이 지난 시점에서 구정형으로 젤화제가 석출되는 현상을 보였으나, 젤화제의 함량을 낮추고 DMSO

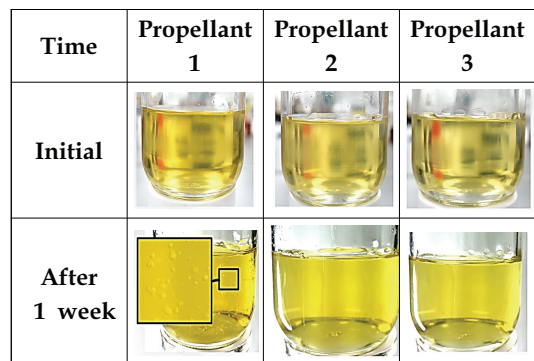


Fig. 4 Gelation properties of the NM gel propellants.

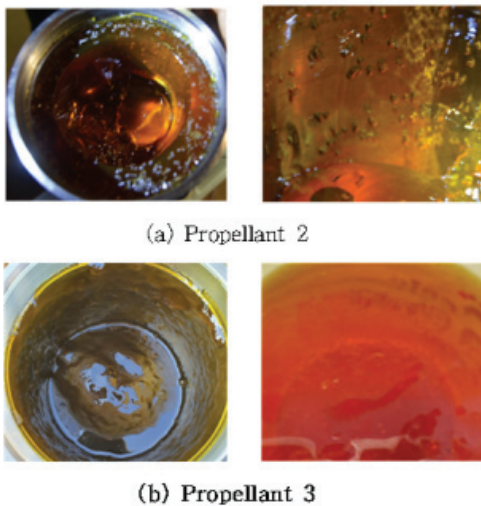
를 추가한 Propellant 2와 Propellant 3은 젤화제가 석출되지 않는 특성을 보이고 있다. 이는 Wang 등[16]의 연구에서 제시된 것처럼, 젤화제에 대하여 과포화 현상이 발생하는 고농도의 젤화제가 함유된 조성에서는 젤화제의 석출 현상이 발생 되는 것으로 해석할 수 있다.

3.4 충전 특성

젤화가 진행되면서 나타나는 점성의 증가는 단열압축에 의한 폭발 위험성을 야기할 수 있는 젤 추진제 내의 기포들에 대한 탈포특성에 부정적 영향을 주는 주요 인자이다. 젤 추진제 내의 기포가 젤 추진제에서보다 원활하게 제거되기

위해서는, 젤 추진제가 젤화되면서 나타내는 점도 상승이 빠르지 않아 기포가 수직으로 세워진 젤 추진제 탱크의 상층부로 쉽게 이동하여 탱크 외부로 배출이 될 수 있어야 한다. 그러므로 '3.2 점도특성'에 나타난 바와 같이 점도가 낮은 Propellant 3가 Propellant 1과 Propellant 2보다 탈포 특성에서 장점을 가지는 조성임을 알 수가 있다. Fig. 5는 젤 추진제 탱크에 Propellant 2와 Propellant 3을 각각 충전한 후 젤화 과정을 거친 젤 추진제를 나타내는 것으로서, 점도가 높은 Propellant 2는 젤 추진제 표면뿐만이 아니라 내부에도 기포가 포집 되면서 젤화가 진행된 것을 보이고 있다.

젤 추진제 탱크의 상단부로 이동한 기포를 제거함에 있어서 탱크 마개부의 조형은 탈포 특성에 영향을 미치게 된다. Fig. 6은 입출부의 형태가 평탄형인 주사기에 젤 추진제 Propellant 3을



(a) Propellant 2

(b) Propellant 3

Fig. 5 De-aerating property of the gel propellant.



Fig. 6 Air bubbles in a flat top syringe.

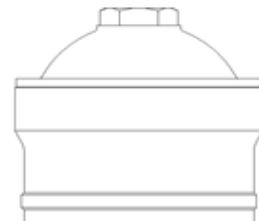


Fig. 7 Cylindrical gel propellant storage tank with a dome.



Fig. 8 CR image of propellant 3 - filled tank.

채운 후에 기포의 이동을 관찰한 것으로서, 주사기 내부에 존재하는 기포는 그림과 같이 상층부로 이동한 후에도 상부가 평탄한 경우에는 입출부로 쉽게 이동하지 못하고 기포가 머무르게 되는 현상을 보여주고 있다. 그러므로 상부로 이동한 기포가 효과적으로 제거되기 위해서는, 입출부 방향으로 경사가 형성된 돔 형상의 마개를 이용하여 내부 기포의 이동이 원활하게 해줄 필요가 있다. Fig. 7은 돔형 형상으로 설계된 젤 추진제 탱크의 형상을 나타내고 있다.

Fig. 8은 돔형 형상의 마개를 장착한 젤 추진제 탱크에 Propellant 3를 충전하여 젤화한 후 방사선투과검사를 실시한 CR(computed radiography) 영상으로, 젤 추진제 탱크내 내부 기포가 완전히 제거된 상태로 젤 추진제가 제조되고 젤화되었음을 보이고 있다.

4. 결 론

극성도가 상이한 이중의 변성우레아계 젤화제를 적용한 230초급의 이론적 비추력을 갖는 NM계 젤 추진제 조성을 설계하여 젤 추진제의 점도가 낮으면서도 젤화제의 석출현상이 개선된 NM계 젤 추진제를 성공적으로 제조할 수 있었다. 젤 추진제의 동적 점도에 대한 분석 결과 변성우레아계 젤화제를 사용한 NM계 젤 추진제는 전단속도가 증가함에 따라 전단 담화 특성을 가졌으며, 특히 낮은 전단 속도에서는 silicon dioxide가 젤화제로 사용된 젤 추진제[15]보다 낮은 초기 점도와 항복응력 특성을 가짐을 보였다. 또한 젤 추진제의 충전 과정에서 발생할 수 있는 젤 추진제 내의 기포들에 대한 탈포 특성은 젤 추진제의 점도가 낮은 상태에서 젤 추진제 탱크의 상부 형상을 기포가 원활히 이동할 수 있는 돔형으로 제작함으로써 효과적으로 개선되었다. 이러한 NM계 젤 추진제의 조성설계 및 물성 특성 분석 그리고 탈포 특성의 개선을 위한 본 연구 결과들은 다른 액체연료를 적용한 젤 추진제 개발 및 관련 연구들에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2023년 정부의 재원으로 수행된 연구 결과임.

References

1. Ciezki, H.K., Kirchberger, C., Stiefel, A., Kroger, P., Pinto, P.C., Ramsel, J., Naumann, K.W., Hürtten, J., Schaller, U., Imiolek, A. and Wieser, V., "Overview on the German Gel Propulsion Technology Activities : Status 2017 and Outlook," 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), Mailand, Italian, pp. 1-14, Jul. 2017.
2. Rahimi, S., Hasan, D. and Peretz, A., "Development of Laboratory-Scale Gel-Propulsion Technology," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 20, No. 1, pp. 93-100, 2004.
3. Kirchberger, C.U., Kroger, P., Negri, M. and Ciezki, H.K., "Overview on the Gelled Propellants Activities of DLR Lampoldshausen," 52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, UT. U.S.A., AIAA-2016-4665, July 2016.
4. Hodge, K., Crofoot, T. and Nelson, S., "Gelled Propellants for Tactical Missile Applications," 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Los Angeles, CA., U.S.A., AIAA 99-2976, June 1999.
5. Xue, K., Cao, J., Pan, L. Zhang X. and Zou, J.J., "Review on design, preparation and performance characterization of gelled fuels for advanced propulsion," *Font. Chem. Sci. Eng.*, Vol. 16, No. 6, pp. 819-837, 2022.
6. "Low Molecular Weight Bis-Urea Organogelators," retrieved 1 May 2018 from https://chemsity.illinois.edu/system/files/inline-files/s02_

- Deaton.pdf.
7. Jyoti, B.V.S. and Baek, S.W., "Formulation and Comparative Study of Rheological Properties of Loaded and Unloaded Ethanol-Base Gel Propellants," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 33, No. 2, pp. 125-139, 2015.
 8. Teipel, U. and Foerter-Barth, U., "Mechanical Properties of Gel Propellants with Nanoparticles," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 22, No. 2, pp. 69-82, 2004.
 9. Teipel, U. and Forter-Barth, U., "Rheological Behavior of Nitromethane Gelled with Nanoparticles," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 21, No. 1, pp. 40-43, 2005.
 10. Boyer, E. and Kuo, K.K., "Characteristics of Nitromethane for Propulsion Applications," 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, U.S.A., AIAA 2006-361, January 2006.
 11. Bownden, F.P., Mulcahy M.F.R., Vines R.G. and Yoffe A., "The Detonation of Liquid Explosives by Gentle Impact. The effect of Minute Gas Spaces," *The Royal Society*, Vol. 188, No. 1014, pp. 291-311, 1947.
 12. Yoffe A., "Initiation of Explosives by Adiabatic Compression of Their Own Vapour," *Nature*, Vol. 161, No. 4088, p. 349, 1948.
 13. Dattelbaum, D.M., Sheffield, S.A., Stahl, D.B. and Dattelbaum, A.M., "Influence of Hot Spot Features on the Shock Initiation of Heterogeneous Nitromethane," *AIP Conference Proceedings 1195*, Nashville, TN., U.S.A., 263-266, December 2009.
 14. Iijima, M., Takahashi, M., Hatakeyama, T. and Hatakeyama, H., "Detailed Investigation of Gel-sol Transition Temperature of k-Carrageenan Studied by DSC, TMA and FBM," *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 114, No. 2, pp. 895-901, 2013.
 15. Jang, J.W., Kim, S.J., Han, S.J., Kim, J.H. and Moon, H.J., "Rheological Characteristics of Nitromethane Gel Fuel with Nano/Micro Size of SiO₂ Gellant," 48th KSPE Spring Conference, Busan, Korea, pp. 456-461, May 2017.
 16. Wang, R.Y., Liu, X.Y. and Li, J.L., "Engineering Molecular Self-Assembled Fibrillar Networks by Ultrasound," *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 7, pp. 3286-3291, 2009.