

Research Paper

DOI: <http://doi.org/10.6108/KSPE.2023.27.4.025>

유리섬유와 세라믹섬유가 혼합된 실리콘계 탄성체의 삭마 특성 연구

이범철^{a,*} · 이동훈^a · 이용준^a · 고승원^b · 현진호^b

A Study on Ablation Characteristics of Silicone-Based Elastomers Mixed with Glass and Ceramic Fibers

Beomcheol Lee^{a,*} · Donghoon Lee^a · Youngjun Lee^a · Seungwon Ko^b · Jinho Hyon^b

^aISCHEM(Inc), Korea

^bMissile Research Center, Department 1, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: bclee1965@hanmail.net

ABSTRACT

In this study, the characteristics of glass and ceramic fiber were investigated based on silicone rubber matrix which exhibits excellent heat resistance. The ablation performance of these materials was compared with that of EPDM (Ethylene-Propylene Diene Monomer) composite materials currently used in solid rocket motors, through high temperature ablation testing. A composition that included 2 phr and 12 phr of glass fibers and ceramic fibers, respectively, underwent evaluation, and the results showed that the addition of ceramic fibers improved the material's ablation performance compared to EPDM composite materials currently in use.

초 록

본 연구에서는 내열성이 우수한 실리콘 고무를 기반으로 하여 유리섬유와 세라믹섬유의 첨가량에 따른 특성을 연구하였다. 삭마시험을 통해 현재 고체로켓 추진기관에서 사용되고 있는 EPDM (Ethylene-Propylene Diene Monomer) 복합소재와의 삭마성능을 비교하였으며, 섬유로 인하여 탄화층의 강도가 상승하고 삭마성능이 개선되는 것을 확인하였다. 유리섬유 2 phr, 12 phr과 세라믹섬유 2 phr, 12 phr이 첨가된 조성에 대하여 평가하였고 이를 통해 세라믹섬유를 사용하였을 때 현재 사용되고 있는 EPDM 복합소재보다 더 우수한 삭마성능을 갖는 것을 확인하였다.

Key Words: Insulator(내열재), Silicone Rubber(실리콘 고무), Ablation Rate(삭마속도), Char Layer(탄화층), Glass Fiber(유리섬유), Ceramic Fiber(세라믹섬유)

Received 31 May 2023 / Revised 22 July 2023 / Accepted 28 July 2023

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

[이 논문은 한국추진공학회 2023년도 춘계학술대회(2023.5.24.~26, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

고체로켓 추진기관에 사용되는 내열재는 3,000~

3,500 °C의 극한의 고온 환경으로부터 모터 케이스의 손상을 방지하기 위해 낮은 삭마속도를 갖는 우수한 삭마 재료가 사용되어야 한다. 특히 탄성 내열재는 높은 인장강도와 고체 추진제 충전하는 과정에서 발생하는 기계적 스트레스를 흡수하기 위한 탄성을 가져야 하며 이 외에도 모터케이스와 고체 추진제와의 접착성, 낮은 열전도도 등 다양한 조건을 만족할 수 있어야 한다. 이러한 소재로 실리카, 케블라, 카본 블랙 등 다양한 첨가제가 함유된 다양한 복합재료들이 개발되고 있는데 EPDM 고무에 케블라섬유가 함유된 복합재료는 단가가 저렴하고 유연성이 우수하며, 낮은 밀도 및 가공성 등의 장점으로 고체로켓 추진기관에 주로 사용되고 있다.[1-4]

반면 실리콘 고무는 우수한 내열성과 내한성으로 일반 유기고무에 비하여 온도 범위가 넓고 우수한 삭마특성, 높은 분해 에너지 등의 특성 [5-6]을 가지고 있지만 EPDM 고무보다 밀도가 높고 고체 추진제 또는 피착재와 접착성이 좋지 못한 점 등의 문제로 적용이 제한되고 있다.

현재 고체로켓 추진기관에 사용되는 EPDM 고무와 같은 복합소재는 고온의 화염에 노출되

어 연소될 때 표면에 탄화층(Char Layer)을 형성하는데 탄화층이 파괴될 경우 후면에 존재하는 열분해층(Pyrolysis Layer)과 원형층(Virgin Layer)이 화염에 상대적으로 빨리 노출되기 때문에 삭마 성능이 감소할 수 있다.[7] 이를 보완하기 위한 방법으로 케블라, 카본섬유와 같은 첨가제를 사용하여 삭마성능을 부분적으로 향상시키고 있지만 일정 수준 이상 개선은 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 EPDM 복합소재의 삭마 성능 한계를 개선하고자 실리콘 고무를 기반으로 하여 유리섬유와 세라믹섬유의 함량에 따른 물리적 특성을 확인하고, 고온 환경의 삭마 시험을 통해 섬유가 탄화층의 형성과 삭마 성능에 미치는 영향에 대해 확인하였다.

2. 삭마시험 구성

2.1 개요

로켓이 연소될 때 발생하는 고온/고압 조건의 환경을 유사하게 재현하기 위하여 산소 아세틸렌 삭마시험에 대한 평가 기준인 ASTM E285-08 표준 규격[8]에 따라 삭마시험 설비를 제작하였다. Fig. 1은 ASTM E285-08에 명시된 가스시스

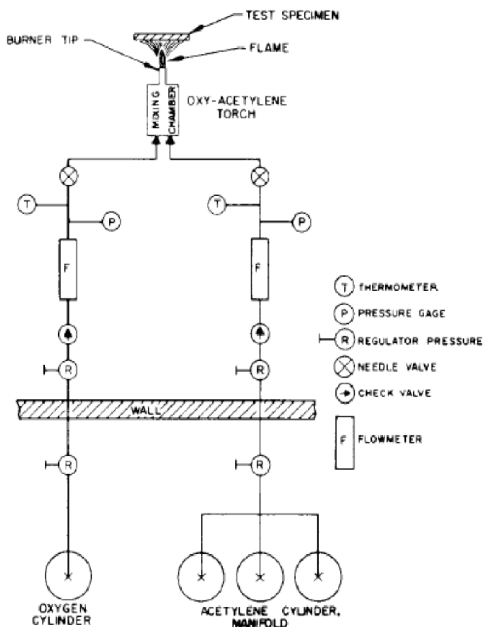


Fig. 1 Schematic diagram of gas system.

Table 1. Required specifications for gas system.

Distribution		Unit	ASTM E285-08
Nozzle and Gas	Nozzle	-	Victor model 315 & Nozzle type 4 no.7
	Oxygen purity	%	99.5
	Acetylene purity	%	98
	Oxygen flow rate	LPM	58
	Acetylene flow rate	LPM	48
Psalter	Size	mm	101.6 x 101.6
	Thickness	mm	6.35 ± 0.41

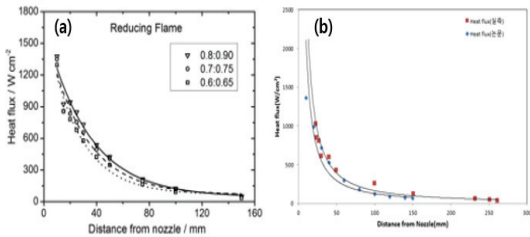


Fig. 2 Comparison of heat flux values for distance : (a) reference, (b) actual measured values.

템 개략도를 나타낸 것이며, Table 1은 가스시스템에 대한 요구 규격을 표로 나타낸 것이다.

2.2 성능 검증

ASTM E285-08 표준 규격에서 요구하는 주요 항목 중 하나인 Heat flux 값은 $835 \pm 40 \text{ W/cm}^2$ 이며, 시편과 노즐과의 거리는 $19.0 \pm 0.3 \text{ mm}$ 이었다. 삭마시험 성능을 확인하기 위해 Heat flux 센서(Vatell사, TG 1000-54)를 장착하여 각 거리에 대한 Heat flux 값을 검증하였다. ASTM E285-08에서 명시된 거리를 기준으로 Heat flux 값을 측정된 결과 약 $1,200 \text{ W/cm}^2$ 이 측정되었으며, 835 W/cm^2 값을 만족하는 시편과 노즐과의 거리는 23 mm 로 확인되었다. Fig. 2는 문헌상에 기재된 중성 화염의 각 거리별 Heat flux 그래프와 실제 측정된 값을 비교하여 나타낸 것이다.

3. 실험

3.1 실험 재료

실리콘 고무는 SL3000A (KCC Silicone Co., Korea)에서 구입하였고 경화제는 Tin 계열 촉매가 포함된 SL3000B (KCC Silicone Co., Korea)를 사용하였다. 내열체의 삭마 성능 개선을 위하여 사용된 유리섬유는 Glass Mild Fiber (Monex, India) 제품이며, 세라믹섬유는 Super Wool (Morgan Thermal Ceramics, England) 제품을 사용하였다. 유리섬유(Glass Fiber: GF)는 길이 6 mm, SiO₂ 함량 60% 이상인 섬유를 사용

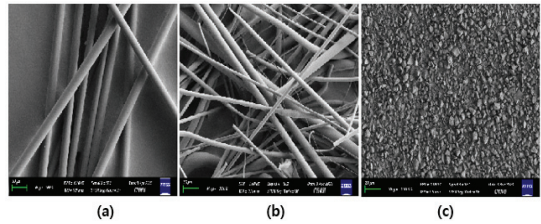


Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) images of ceramic fiber, glass fiber and silica powder (magnification, x500) : (a) ceramic fiber (b) glass fiber, (c) silica powder.

하였고 세라믹섬유(Ceramic Fiber: CF)는 1~3mm, SiO₂ 함량 48% 이상인 제품을 사용하였다. 실리카계 첨가제로는 OCI Ferro사의 SiO₂ 함량 30% 이상이 포함된 제품을 사용하였다. 실리콘 내열체의 비교군으로 평가한 EPDM 복합소재는 EPDM 고무 100 phr 기준으로 실리카 함량이 20 phr 이상, 케블라 섬유가 6 phr 이상이 포함되어 있는 제품을 사용하였다. 섬유와 실리카계 첨가제에 대한 형상은 Fig. 3에 나타내었다.

3.2 배합

내열체를 배합하기 위하여 BTB 솔루션사의 50L Planetary Mixer를 사용하였다. 먼저 SL3000A 실리콘에 실리카계 첨가제를 투입하여 상온에서 10분 동안 8 RPM (공전 4 RPM)의 교반속도로 혼합하였다. 이후 SL3000B에 유리섬유와 세라믹섬유를 2phr과 12phr을 혼합하였는데 이는 유리섬유와 세라믹 섬유의 혼합량에 따른 특성을 평가하기 위하여 사전에 유리섬유와 세라믹섬유를 혼합한 결과 15phr이상에서는 혼합의 어려움을 확인할 수 있어 최소 혼합량 2phr과 최대 혼합량 12phr을 특성비교에 이용하였다. 각각의 섬유를 함량별로 투입한 후에 추가로 10분간 교반하여 내열체 배합을 완료하였다. Table 2는 각 배합에 대한 조성을 나타낸 것이다.

3.3 시편 제작

금형에 배합된 내열체를 투입하고 80 °C에서 60분 동안 100 bar 압력 하에 경화하였으며, 물리적 특성 측정용 시편과 삭마시험용 시편을 제

Table 2. Formulation of the silicone rubber composites.

Ingredients	SR-0	SR1-2	SR1-12	SR3-2	SR3-12
SL3000A	50				
SL3000B	50				
6 mm GF	0	2	12	0	0
CF	0	0	0	2	12
Silica Powder	67				

Unit : phr (part per hundred rubber)

작하였다. 물리적 특성 측정용 시편의 크기는 150 mm x 150 mm이며, 두께 2 mm로 제작하였으며, 삭마시험용 시편은 100mm x 100mm이며, 두께는 6 mm로 제작하였다.

3.4 특성 평가

3.4.1 물리적 특성 평가

시편의 물리적 특성 평가는 KS M 6518 규격 [10]을 기준으로 측정하였다. 시험편은 아령형 3호형으로 시험편의 형상에 맞는 틀칼로 따내었다. 인장강도와 신장율은 Tensometer 500 (Myungji Tech, Korea) 범용 시험기에서 측정하였다. 크로스헤드 속도 500 mm/분 조건으로 실시하였으며, 각 조성에 대하여 최소 3개의 시험편을 평가하였다. Shore A 경도는 스프링식 A형을 사용하여 측정하였으며 샘플의 두께는 12 mm이었다.

3.4.2 삭마시험

삭마시험은 경화된 삭마시편을 삭마시험 거치대에 장착 후 노즐과 시편이 수직이 되게 한 후 시편 거치대를 이동하여 거리를 23 mm로 조정하였다. 이후 산소 아세틸렌 혼합 토치 핸들의 밸브를 열어 화염을 점화하고 화염이 시편의 후

면을 관통할 때까지의 시간을 측정하여 기록한 후 Eq. 1에 따라 삭마속도(Ablation rate)를 계산하였다. d 는 삭마시험 전 시편의 두께이고 t 는 화염이 시편을 관통하여 나오는 시간을 나타낸 것이다.

삭마속도(Ablation rate, R_a)는 다음과 같다.

$$R_a = d/t \quad (1)$$

3.4.3 열중량 분석(TGA)

TGA 분석은 TA-Q-500 (TA-INSTRUMENT, Germany)를 사용하여 실온에서 1,000 °C까지 20 °C/min의 가열속도로 공기 환경에서 열중량 분석을 실시하였다.

3.4.4 주사 전자 현미경(SEM)

내열재 배합에 사용된 재료와 실리콘 복합재의 삭마시험 이후 탄화층과 열분해층의 분말을 채취하여 주사 전자 현미경 SIGMA500 (Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 분석을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 물리적 특성

Table 3은 유리섬유와 세라믹섬유를 각각 0, 2, 12phr을 혼합한 실리콘 내열재의 인장강도와 신장율, 경도를 나타낸 것이다.

Table 3에서 보이는 바와 같이 섬유가 첨가되지 않은 SR-0 배합에 비해 유리섬유가 2 phr과 12 phr 첨가되었을 때 인장강도는 크게 변화되지 않았으나 신장율이 12 phr에서 크게 감소하였고 경도는 점차적으로 증가하는 것을 확인할

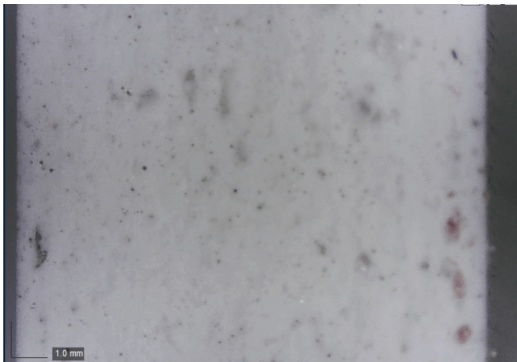
Table 3. Mechanical properties of silicone rubber composites.

Test Items	EPDM	SR-0	SR1-2	SR1-12	SR3-2	SR3-12
Tensile Strength (kg/cm ²)	40	29.0	29.5	30.2	20.4	24.8
Elongation (%)	450	120	110	20	85	50
Hardness (Shore A)	73	37.5	53.0	69.5	44.0	67.0

수 있었다. 세라믹섬유의 경우 2 phr과 12 phr 첨가되었을 때 인장강도는 감소하였다가 다시 증가하였으나, 신장율은 감소하고 경도는 증가하는 경향을 확인하였다. 물리적 특성을 평가 후



(a)



(b)

Fig. 4 Photographs of specimen section for silicone rubber composites (magnification, x200) : (a) SR1-12, (b) SR3-12.

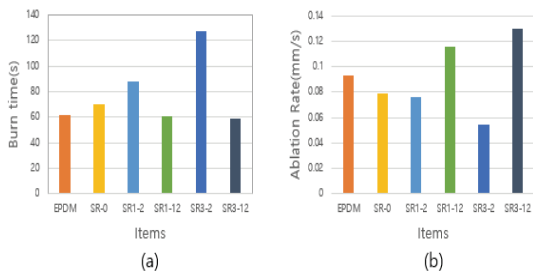


Fig. 5 Graph of burn time and ablation rate for EPDM and silicone formulations : (a) burn time, (b) ablation rate.

남은 시편은 Digital Microscope (Dinocapture, USA)을 사용하여 200 배율로 단면을 측정하였다. Fig. 4는 유리섬유와 실리카섬유가 12 phr 첨가된 시편의 단면을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 12phr의 분산이 좋지 않음을 확인할 수 있는데 이러한 이유로 섬유혼합량이 증가함에 따라 신장을 감소가 나타난 것으로 보인다.

4.2 삭마성능

Fig. 5는 유리섬유와 세라믹섬유를 각각 0, 2, 12 phr을 혼합한 실리콘 내열재와 EPDM 복합소재의 삭마성능을 비교한 것이다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 섬유를 첨가하지 않은 SR-0 배합은 EPDM 복합소재와 유사한 삭마 성능을 보였다. 유리섬유 2 phr 첨가한 SR1-2 배합의 삭마속도는 0.076 mm/s로 삭마속도가 0.093 mm/s인 EPDM 복합소재에 비하여 삭마성능이 소폭 개선된 것을 확인하였지만, SR-0 배합의 삭마속도 0.079 mm/s에 비해 삭마 특성이 크게 개선되지 않은 것으로 판단된다. 반면 세라믹 섬유를 2 phr 첨가한 SR3-2 배합은 삭마성능이 0.054 mm/s이었으며 12 phr 첨가한 SR3-12배합의 삭마속도는 0.130 mm/s 이었다. 유리섬유와 세라믹섬유 함량이 증가할수록 파괴되는 탄화층의 파편과 섬유가 강력한 연결력을 생성하여 삭마 성능 개선을 기대하였으나 Fig. 4에서 확인된

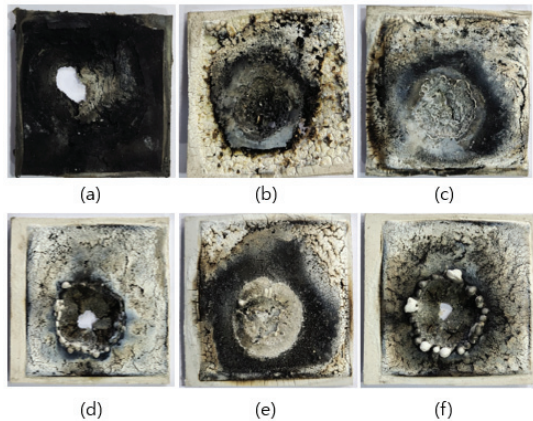
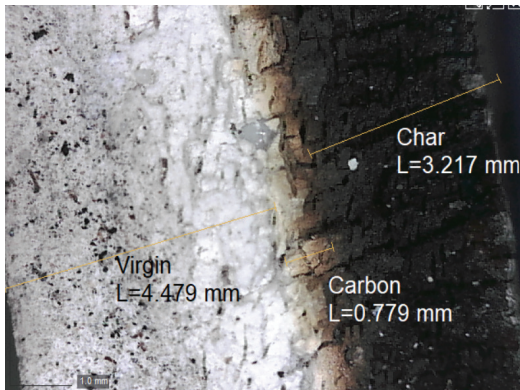


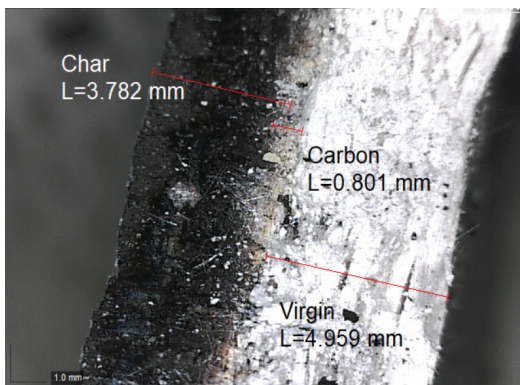
Fig. 6 Photographs of specimen after ablation rate test : (a) EPDM, (b) SR-0, (c) SR1-2, (d) SR1-12, (e) SR3-2, (f) SR3-12.

바와 같이 섬유유 분산 불량도 삭마성능 저하에 영향을 미쳤을 것으로 보인다. Fig. 6은 EPDM 복합소재와 실리콘 내열재의 삭마시험 후 시편 형상을 나타낸 것이다. EPDM 복합소재의 경우 화염이 닿는 면으로부터 후면으로 갈수록 고무가 점점 깎여나가는 형상이 확인되었으며 탄화층 외력에 의해 쉽게 파괴되었다. 섬유유가 첨가되지 않은 SR-0 조성의 경우에는 탄화층이 형성되지만 표면이 잘게 갈라지고 외력으로 탄화층이 쉽게 파괴되어 떨어져 나갔다.

반면 유리섬유와 세라믹섬유가 12 phr 첨가된 각 시편 표면에는 단단한 탄화층을 형성하는 것 외에도 화염이 관통된 시편의 가장자리에 동그란 형태의 단단한 물질이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

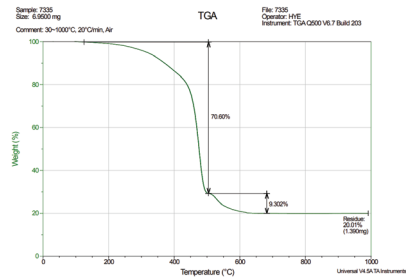
Fig. 7 Photographs of ablated silicone rubber composites (magnification, x50) : (a) SR1-12, (b) SR3-12.

4.3 삭마시험 시편 분석

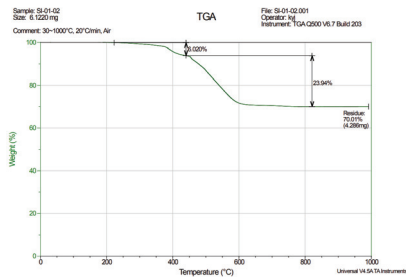
삭마시험이 완료된 시편의 단면을 절단하여 탄화층, 열분해층, 원형층을 분석하였다. Fig. 7은 유리섬유와 세라믹섬유 12 phr 첨가 배합에 대한 삭마시험 시편의 단면을 50배율로 관찰한 것으로 세라믹섬유가 첨가된 탄화층 및 열분해층의 두께가 유리섬유보다 더욱 두꺼운 것을 확인할 수 있었다.

또한, 세라믹섬유를 사용한 SR3-12 배합에서는 탄화층 단면에 섬유유가 관찰되지 않는 반면 SR1-12 배합에서는 탄화층에 유리섬유가 불규칙적으로 잔존해 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 강도가 강한 유리섬유는 내열재 배합 과정에서 실리콘 매트릭스에서의 낮은 분산도로 인해 균일한 분산 특성을 갖는 세라믹섬유에 비해 탄화시 낮은 연결력을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 유리섬유는 세라믹섬유 1~3mm에 비해 6mm의 장섬유로 동일한 배합 조건에서는 실리콘 매트릭스와의 혼합이 어려워 세라믹 섬유에 분산도가 떨어졌으며 이로 인해 탄화시 낮은 연결력을 보이는 것으로 판단된다.

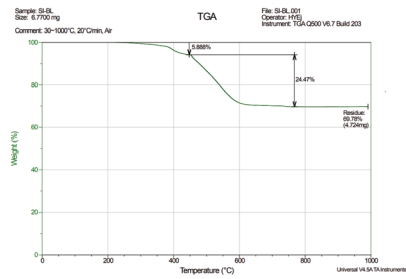
EPDM 복합소재와 실리콘 내열재의 열적 특성을 확인하기 위해 TGA를 분석하였으며 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 EPDM 복합소재는 100 °C 이후부터 열분해되기 시작하여 500 °C 까지 약 70% 급격한 중량 손실이 발생하였으며 650. °C까지는 약 9%정도 중량 손실이 발생하였고 1000까지 잔류무게는 약 20%였다. 섬유유 혼합계는 약 70%였다. 유리섬유가 혼합된 SR1-2 는 약 200 °C 이후부터 열분해가 발생하였으며 450까지 약 6%, 650까지 약 24% 중량 손실이 발생하였고 1000까지의 잔류무게는 약 70%였다. 세라믹 섬유가 혼합된 SR3-2 는 약 200 °C 이후부터 열분해가 발생하였으며 450까지 약 6%, 650까지 약 23% 중량 손실이 발생하였고 1000까지의 잔류무게는 약 71%였다. 따라서 실란올(Si-O) 무기결합으로 이루어진 실리콘 고무의 초기 열안정성이 유기물로 이루어진 EPDM고무에 비해 우수한 것을 확인할 수 있었으며 650 이후 잔류함량에서도 약 50%이상 잔류하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 유리 섬유



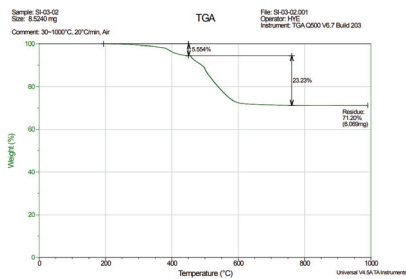
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8 Thermogravimetric analysis (TGA) curve of EPDM and silicone rubber composites measured in air atmosphere under a temperature ramping protocol between 100 and 1,000 °C at a rate of 20 °C/min : (a) EPDM, (b) SR-0, (c) SR1-2, (d) SR3-2.

와 세라믹 섬유 혼합에 따른 실리콘 고무의 열 분해 특성은 큰 차이를 보이고 있지 않았다.

5. 결 론

본 연구에서는 6 mm 유리섬유와 1~3 mm 세라믹섬유의 함량에 따른 실리콘 내열재의 물리적 특성과 삭마 특성에 대해 확인하였다. 유리섬유를 12 phr 첨가한 SR1-12 배합의 삭마속도는 0.116 mm/s로 부분적으로 유리섬유가 응집되어 있었다. 2 phr 첨가한 SR1-2 배합의 삭마속도는 0.076 mm/s로 삭마속도가 0.093 mm/s인 EPDM 복합소재에 비하여 삭마성능이 소폭 개선된 것을 확인하였지만, 섬유가 첨가되지 않은 SR-0 배합의 삭마속도 0.079 mm/s와 비교하였을 때 유리섬유로 인한 삭마 특성이 크게 개선되지 않았다. 반면 세라믹섬유를 2 phr 첨가한 SR3-2 배합은 삭마성능이 0.054 mm/s이었으며 12 phr 첨가한 SR3-12 배합의 삭마속도는 0.130 mm/s 이었다. 유리섬유나 세라믹섬유의 함량이 12phr일 때 삭마성능은 오히려 감소하는 경향이었고, 세라믹 섬유를 2 phr 첨가한 SR3-2 배합이 유리섬유가 첨가된 배합 혹은 현재 EPDM 복합소재에 비하여 우수한 삭마성능을 갖는 것을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2020년 정부(방위사업청)의 재원으로 국방과학연구소의 지원을 받아 수행된 연구임(UG210143SD).

References

1. NASA, "Solid Propellant Motor Internal Insulation," SP-8093, 1976.
2. Ahmed, A.F. and Hoa, S.V., "Thermal insulation by heat resistant polymers for

- solid rocket motor insulation," *Journal of composite materials*, Vol. 46, No. 13, pp. 1549-1559, 2012.
3. George, K. and Panda, B.P., "Mohanty, S. and Nayak, S.K. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 29, No. 1, pp. 8-21, 2018.
 4. Kim, J.Y., Jung, S.Y. and Lee, W.B., "Ablation characteristics of EPDM-based Rubber with Silica and Kevlar," *47th KSPE Fall Conference*, Gangwon-do, Korea, pp. 997-999, Dec. 2016.
 5. Ronald, S., "Castable Silicon based heat insulation for Jet engines," *Polymer Testing*, Vol. 21, pp. 61-64, 2002.
 6. Cherney, E.A., "RTV silicone-a high tech solution for a dirty insulator problem," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, No. 11, Vol. 6, pp. 8-14, 1995.
 7. Sapozhnikov, I., Leitner, A., Natan, B. and Mograbi, E. "Investigation of the Ablative Properties of an EPDM\Kevlar Insulator in a Solid Rocket Motor," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 1, No. 47, 2022.
 8. International ASTM, "Standard Test Method for Oxyacetylene Ablation Testing of Thermal Insulation Materials," ASTM-E-285-08, 2008.
 9. Paul, A., Binner, J.G.P., Vaidhyanathan, B., Heaton, A.C.J. and Brown, P.M., "Heat flux mapping of oxyacetylene flames and their use to characterise Cf-HfB2 composites," *Advances in Applied Ceramics*, No. 115, Vol. 3, pp. 158-165, 2016.
 10. K S Association, "Physical Test Methods for Vulcanized Rubber," KS-M-6518, 2016.