

## 혼합형 추진제에서 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 연소 촉매 효과

임 유 진

대전기계창

(1987년 1월 5일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

### Burning Rate Catalytic Effects of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3$ in Composite Propellants

Yoo-Jin Yim

*Daejeon Machine Depot*

(Received 5 January 1987; accepted 23 June 1987)

#### 요 약

과산화염화암모늄(AP)을 산화제로 사용한 HTPB 추진제에서 연소 속도를 증가시키기 위하여 일반적으로 금속산화물을 촉매로 사용하고 있다. 그 중 촉매효과가 뛰어나다고 알려진 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )과 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )에 대한 실험결과를 이론적으로 고찰함으로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

일차 불꽃반응의 활성화에너지를 낮추는 효과는 산화크롬의 경우가 더 우수하므로 입자가 작은 AP를 사용하는 추진제에서는 산화철경우보다 더 높은 연소 속도를 얻을 수 있었다. 그리고 불꽃거리에 미치는 압력의 영향은 일차 불꽃거리보다 AP 불꽃거리에서 더 크기 때문에 연소 속도에 대한 압력지수는 산화철을 사용한 추진제의 경우가 더 높았다.

알루미늄을 사용한 추진제에서는 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 알루미늄의 열수체 역할이 커지면서 기타 불꽃에너지의 양이 상대적으로 감소하므로, 연소 촉매 종류에 따른 연소 속도 차이가 적어지며 압력지수도 낮아진다.

**Abstract**—In AP/HTPB composite propellants, metallic oxides are generally used for increasing burning rate. Ferric oxide and chromic oxide were known as good burning rate catalysts. Considering the experimental and theoretical approach about these catalysts, the following results were obtained.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  was more effective than  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for decreasing the activation energy of primary flame reaction, then burning rate of propellant with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was higher than with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for the finer AP propellant. Because the effect of pressure on primary flame distance is less than AP flame distance, the pressure exponent on burning rate of propellant with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was higher than with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

In aluminized propellants, the burning rate discrepancy of two catalysts and pressure exponent were decreased with increasing aluminium content. The reasons were that the effect of heat sink of aluminium was increased and the amount of other flame energies was relatively decreased.

## 1. 서 론

혼합형 고체 추진제는 고체 산화제인 과산화염화암모늄(AP)과 연료인 고분자질 바인더로 구성되는데[7, 8], 바인더로서는 추진제의 기계적 성질과 노화 성질이 좋은 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)을 주로 사용하고 있다.

추진제의 특성중에서 매우 중요하게 여기는 연소 속도는 산화제인 AP의 입자크기 및 그 분포와 함량에 의해 결정된다. 그러나, 추진제 성능 문제와 제조 공정상의 어려움으로 인하여 연소 속도 범위가 한정되어 있다. 연소 속도의 범위를 넓히기 위하여 추진제에서 사용 가능한 연소 촉매의 연구가 많이 이루어져 왔었다[3~6]. 추진제의 연소 반응은 여러 종류의 불꽃반응으로 이루어져 있으며[10], 연소 촉매가 각 불꽃반응에 미치는 효과는 서로 상이한 것으로 알려져 있다[1].

본 연구에서는 현재 우수한 연소 촉매로 알려진 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )과 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )[3]을 사용한 고체 추진제의 연소 촉매 효과를 이론과 실험에 의하여 비교 고찰하였다. 또한 금속연료로서 알루미늄(Al)을 사용한 추진제에서 이들 연소 촉매의 영향도 비교 고찰하였다.

## 2. 이론적 고찰

고체 추진제의 자발적인 연소는 연소 불꽃으로부터 생성된 에너지가 주로 열전도에 의하여 추진제 표면에 전달되어 일어난다. 이에 대한 에너지 수지식[9, 10]을 간략히 서술하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} m_p H_p = & \beta_{PF} (m_B + m_{AP}) Q_{PF} \exp(-\xi_{PF}) \\ & + (1 - \beta_{PF}) m_{AP} Q_{AP} \exp(-\xi_{AP}) \\ & + (1 - \beta_{PF}) (m_B + m_{AP}) Q_{DF} \exp(-\xi_{DF}) \\ & + m_{Al} Q_{Al} \exp(-\xi_{Al}) \end{aligned} \quad (1)$$

식(1)에서  $m$ 은 질량유속,  $Q$ 는 불꽃에너지,  $\xi$ 는 무차원 불꽃거리를 나타내며 첨부호  $p$ 는 추진제,  $B$ 는 바인더,  $AP$ 는 산화제,  $PF$ 는 일차불꽃,  $DF$ 는 확산불꽃,  $Al$ 은 Al불꽃 및 Al을 나타낸다. 또한  $H_p$ 는 추진제를 연소시 표면 온도까지 올리는 데 필요한 질량당 에너지량이고,  $\beta_{PF}$ 는 산화제가 분해된 총량에서 일차 불꽃반응에 참여한 분율을 나타낸다.

무차원 불꽃거리  $\xi$ 는 불꽃거리( $X$ )에 질량 속도와 비열을 곱한 값을 열전도도로 나눈 것으로[10],  $X$ 에 의한 영향이 지대한 것이며, 각 불꽃에 대한 불꽃거리라는

다음 식으로 나타난다.

$$X_{PF} = X_{PFR} + A_{fh} X_D \quad (2)$$

$$X_{AP} = X_{APR} \quad (3)$$

$$X_{DF} = A_{fh} X_D + X_{APR} \quad (4)$$

여기서  $X_D$ 는 기체 확산에 필요한 거리이고,  $A_{fh}$ 는 확산거리에 대한 효과인자이다.  $X_{PFR}$ 과  $X_{APR}$ 은 일차불꽃과 AP불꽃 반응에 필요한 거리인데, 일차불꽃과 확산불꽃은 산화제와 바인더 분해생성물이 확산되는데 필요한 거리가 더 첨가되어야 하므로 식(2) 및 (4)와 같이 되었다.

추진제 연소에서 연소 촉매의 역할은 불꽃반응에서의 활성화에너지를 낮추는 것으로 알려져 있다[1]. 즉 불꽃반응속도를 빠르게 함으로써 식(2)~(4)에 있는  $X_{APR}$ 과  $X_{PFR}$ 이 작아지고, 식(1)의  $\xi$ 가 작아지므로 연소 반응이 빨라진다. 또한 혼합형 고체 추진제는 압력이 증가함에 따라 연소 속도가 증가하는데, 그 경향은 압력의 지수에 비례한다고 알려져 있다[9].

불꽃반응 거리도 압력이 증가함에 따라 감소하므로 연소 속도가 증가하나 추진제의 연소 기체가 확산하는데 필요한 거리  $X_D$ 는 압력에 거의 영향을 받지 않으므로[10] 식(2)~(4)에서  $X_{AP}$ 가 압력의 영향을 가장 많이 받는다는 것을 알 수 있다.

## 3. 추진제 제조 및 연소 속도 측정[10]

추진제는 HTPB 바인더에 산화제로 평균 입경이  $192\mu\text{m}$ ,  $62\mu\text{m}$  그리고  $2.5\mu\text{m}$ 인 세 종류의 AP를 사용하였다. 연소 촉매로서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MAPICO Red 567, U. S. A)와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Pfizer G-4099)를 0~2.0 wt% 사용하였고 금속연료를 사용한 경우에는 알루미늄(평균입경  $9\mu\text{m}$ )을 0~20 wt% 넣어 추진제를 제조하였다.

제조 경화된 고체 추진제의 연소 속도는 strand burner에 의해 측정하였는데, 시편의 크기는 직경이 6 mm이고 길이는 3.5인치이었다. 연소시 압력은 순도가 99.9% 이상인 질소로 충전하여 조절하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 연소 촉매의 특성

산화제인 AP의 함량은 86 wt%, 산화제의 혼합비는  $190\mu\text{m}/2.5\mu\text{m}=60/40$ 으로 일정하게 하고 촉매의

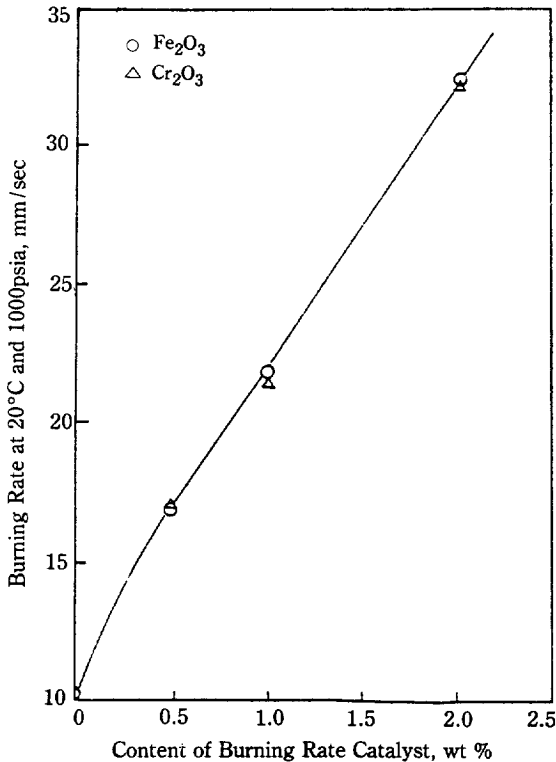


Fig. 1. Burning rate variation with content of burning rate catalyst (AP: Content = 86 wt %,  $190\mu\text{m}/2.5\mu\text{m}=60/40$ ).

함량을 0~2 wt%로 변화시켰을 때, 추진제의 연소 속도를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매의 양이 증가함에 따라 상대적으로 바인더의 양은 감소한다. Fig. 1에서 볼 때  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 촉매 효과가 같게 나타난 것을 알 수 있고, 연소 속도는 촉매를 2 wt% 사용한 경우에 약 3.2배 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 바인더의 조성을 13 wt%로 일정하게 유지하고, 산화제와 촉매의 양이 87 wt%인 추진제로써 역시 촉매량을 0~2.0 wt%까지 증가시켰을 때 얻어진 연소 속도이다. 이 경우는 Fig. 1과는 달리 촉매량이 증가할수록 (AP 함량이 감소할수록)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 보다 더 큰 촉매 효과를 나타내어 연소 속도가 더 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 산화제의 함량이 감소할수록 식 (2)와 (4)의  $X_b$ 가 증가하게 되어 [10] 일차 불꽃과 확산 불꽃의 에너지가 추진제 표면으로 전달되는 양이 감소하였기 때문이다.

산화제량이 감소함에 따라  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 보다 더 좋은 촉매 효과를 나타내었다는 것은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 사용할 경우에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 보다 AP 불꽃반응의 활성화에너지가 더

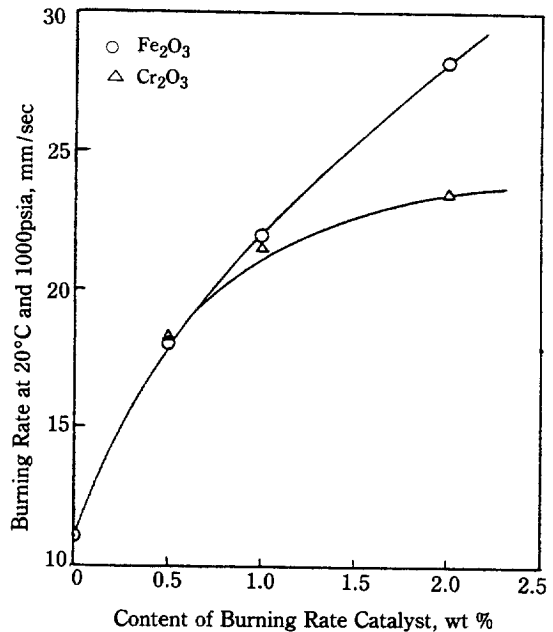


Fig. 2. Burning rate variation with content of burning rate catalyst (Solid: 87 wt %, AP:  $190\mu\text{m}/2.5\mu\text{m}=60/40$ ).

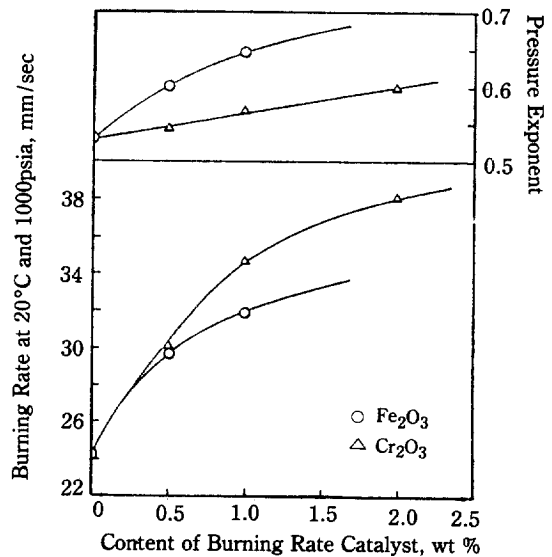


Fig. 3. Effect of content of burning rate catalyst on burning rate and pressure exponent, AP ( $62\mu\text{m}/2.5\mu\text{m}=50/50$ ) = 86 wt %.

적다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 1의 경우와 추진제 조성이 동일하지만 입경이  $192\mu\text{m}$ 인 산화제를  $62\mu\text{m}$ 인 산화제로 대체하여 제조한 추진제의 연소 속도를 나타낸 것이다. 이

경우에는 Fig. 1의 결과와 상이한 바, 촉매의 양이 증가할수록(바인더량이 감소할수록)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 촉매 효과가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 동시에 도시한 압력지수는 연소시에 600, 800, 1000, 그리고 1200 psia의 질소 분위기에서 시험하여 얻어진 연소 속도를 최소 제곱법에 의해 구한 것이다. 압력지수는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 훨씬 낮음을 알 수 있다. 2번 항에서 언급한 바와 같이 압력에 대한 연소 속도의 영향이 적다는 것은 AP 불꽃반응보다 일차 불꽃반응에 더 큰 연소 촉매 효과를 나타낸다는 것을 의미한다.

입자가 큰 AP를  $62\mu\text{m}$ 인 AP로 사용한 추진제에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 더 나은 촉매 효과를 나타낸 것은 이유는 다음과 같다. 산화제의 입자크기가  $50\mu\text{m}$  이하인 경우에는 일차 불꽃에너지가 연소 속도에 미치는 기여도가 전체 에너지의 50%가 넘고, 산화제의 입자크기가  $20\mu\text{m}$  이하인 경우에는 거의 100%이다[2]. 즉 식(1)에서  $\beta_{PF}$ 가 1이 된다는 것이다. 따라서 Fig. 3에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 좋은 연소 촉매 효과를 나타낸 것은 일차 불꽃반응의 활성화에너지가  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 경우  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 더 적다는 것을 의미한다.

#### 4-2. 알루미늄추진제

HTPB 바인더를 13wt%, 연소 촉매는 1wt%, AP와 Al 함량은 86wt%를 사용한 추진제의 연소 속

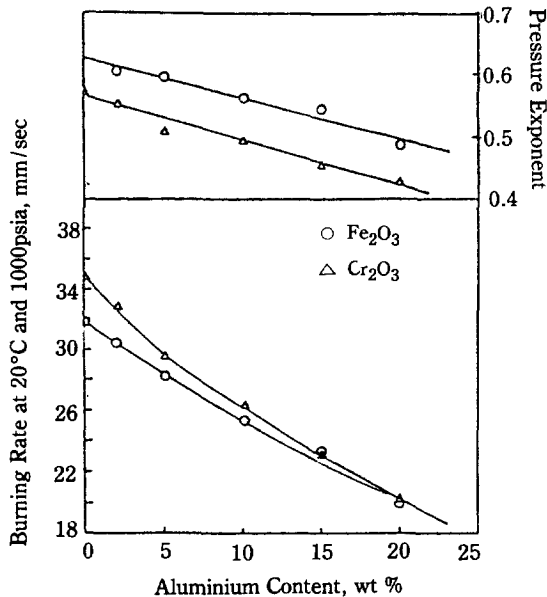


Fig. 4. Effect of aluminium content on burning rate and pressure exponent, burning rate catalyst=1.0wt % and AP+Al=86wt %.

도를 Fig. 4에 도시하였다. Al의 함량이 증가할수록 AP의 함량은 감소하는 것이다. 여기서 산화제는 입경이  $62\mu\text{m}$ 인 AP와  $2.5\mu\text{m}$ 인 AP를 절반씩 사용하였다. Al의 함량이 증가할수록 연소 속도가 낮아지는 것은 Al의 열수체 역할이 점차 커지기 때문이다. 또한 두 연소 촉매의 촉매 효과 차이가 Al 함량이 증가할수록 감소하는 것은 식(1)에서 알 수 있다. 즉, Al 불꽃에너지는 증가하나 기타 불꽃반응의 에너지량이 감소하면서 연소 촉매 효과 차이가 서로 상쇄되어지기 때문에 결과로 나타난 연소 속도 차이가 감소하게 되었다.

Fig. 4에서 압력지수가 Al 함량이 증가함에 따라 낮아지는 것은 압력의 영향을 받고 있는 일차불꽃, AP불꽃 및 확산불꽃 등의 역할이 감소하기 때문이다. Al 함량이 증가하여도 두 촉매간의 압력지수간의 차이는 변화가 없는데, 이것은 두 촉매가 일차 불꽃 및 AP 불꽃에 미치는 촉매 효과가 그대로 지속되기 때문이다.

## 5. 결 론

두 종류의 연소 촉매를 혼합형 고체 추진제에 적용하여 연구 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 일차 불꽃반응의 활성화에너지를 낮추는 효과는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 더 우수하므로 입자가 작은 AP를 사용한 추진제에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 더 높은 연소 속도를 나타낸다. 또한 압력에 따른 추진제 표면으로의 열 전달 효과는 일차 불꽃보다 AP 불꽃거리의 변화에 더 큰 영향을 받기 때문에 연소 속도에 대한 압력지수는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 사용한 추진제가 더 높았다.

Al을 사용한 추진제에서는 Al의 함량이 증가함에 따라 Al의 열수체 역할이 커지면서 기타 불꽃에너지의 양이 상대적으로 감소하므로 연소 촉매 종류에 따른 연소 속도 차이가 감소하며 압력지수도 낮아졌다.

## NOMENCLATURE

- $A_m$  : average flame height factor with respect to the oxidizer
- $m$  : mass flow rate (g/sec)
- $H_p$  : energy that need to increase the temperature of propellant surface from ambient temperature to burning temperature (cal/g)
- $Q$  : energy content of flame (cal/g)
- $X$  : flame standoff distance (cm)
- $\beta_{PF}$  : fraction of AP that enters into the primary flame reaction
- $\xi$  : nondimensional flame standoff distance

## Subscripts

Al : aluminium flame  
 AP : AP flame  
 APR : reaction of AP flame  
 B : binder  
 D : diffusion  
 DF : diffusion flame  
 P : propellant  
 PF : primary flame  
 PFR : reaction of primary flame

## REFERENCES

1. Condon, J.A. and Osborn, J.R.: "The Effect of Oxidizer Particle Size Distribution on the Steady and Nonsteady Combustion of Composite Propellants", AFRPL-TR-78-17(AD AO56892) (1978).
2. Renie, J.P. and Osborn, J.R.: AIAA Paper No. 79-1131 (1979).
3. Rudy, T.P., Anderson, N.S., Valerga, A.J. and Weyland, H.H.: "Better Burn Rate Additives for HTPB/AP Propellants", United Technologies/Chemical Systems Division, Privately Obtained (1983).
4. Kishore, K. and Sunitha, M.R.: *AIAA J.*, **17**, 1118 (1979).
5. Santacesaria, E., Morini, A. and Carrá, S.: *Combustion and Flame*, **31**, 17 (1978).
6. Pittman Jr., C.U.: *AIAA J.*, **7**, 328 (1969).
7. Acheson, R.J. and Jacobs, P.W.M.: *AIAA J.*, **8**, 1483 (1970).
8. Caveny, L.H. and Pittman Jr., C.U.: *AIAA J.*, **6**, 1461 (1968).
9. Yim, Y.J., Rho, M.K. and Lee, S.M.: *J. of KICHe*, **22**, 83 (1984).
10. Yim, Y.J.: Ph. D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea (1982).