

추진제 원료 Fe₂ O₃ 국산화

손원경, 최성한, 김담규
(주)한화 대전공장 기술실

요 약

혼합형 고체추진제에는 연소속도를 증가시키는 촉매로서 철, 구리, 크롬 등 전이금속 화합물¹ 이 사용되고 있다. 현재 당공장에서 양산되는 개량형 추진기관의 추진제에 철화합물인 Fe₂ O₃ 가 사용되는데 그동안 Fe₂ O₃ 를 공급해온 미국 Columbian chemical co.에서 생산을 중단함에 따라 새로운 수급이 필요하게 되었다.

이에 이원료의 안정적인 공급을 위해 국산 Fe₂ O₃ 로 대체 개발하기 위해 국산 원료의 시장조사, 샘플 입수, 그리고 원료분석을 실시하였지만 당공장에서 사용해온 Fe₂ O₃ 의 원료규격중 순도, 산도(PH값), 입도등 중요항목을 만족할만한 국산 원료는 발견하지 못했다. 하지만 국내 제조업체중 제조능력 및 시설을 고려하여 일신종합화학(인천 소재)을 선정하여 다음 제조 공정의 개선을 통하여 당공장 사용 원료를 만족하는 원료를 생산할 수 있었고, 개량형 추진 기관의 추진제에 적용하여 추진제 공정성, 물성, 그리고 가장 중요한 연소특성을 만족하는 국산 Fe₂ O₃ 를 개발에 성공하여 양산에 적용하고 있다.

1. 서론

당공장 개량형 추진기관의 고체 혼합형 추진제의 연소속도 촉매로서 Fe₂ O₃ 가 사용되는데 그동안 당공장에 Fe₂ O₃ 를 공급해온 미국 Columbian사에서 생산을 중단함에 따라 새로운 원료의 수급이 필요하게 되어 안정적인 공급을 위해서 국산 Fe₂ O₃ 로 대체하고자 한다.

당공장에서 사용하는 Fe₂ O₃ 의 원료 규격² 은 고순도(99.4%이상), 중성(PH 6-8), 그리고 미세한 입자 크기(1 μ m이하) 및 가능한 구형의 입자 모양을 요구하고 있기 때문에 당공장 개량형 추진기관에 사용하기 위해서는 이 원료 규격을 만족함을 물론 추진제에 적용한 Use test 하여 추진제 공정성, 물성, 그리고 연소특성을 만족해야 한다.

이에 국산 Fe₂ O₃ 로 대체 개발하기 위해 국산 제조회사의 시장조사, 샘플 입수, 원료 분석, 그리고 Use test를 실시하여 국산 대체 가능성을 판단하고자 한다.

2. 국산 Fe₂ O₃ 시장조사

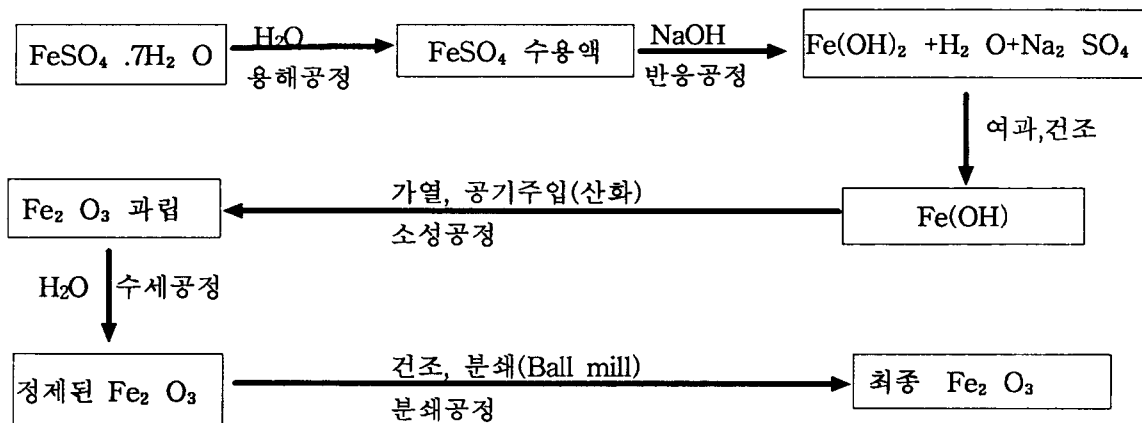
Fe₂ O₃ 는 적갈색 분말로서 비중이 4.9 - 5.2 g/cc 이며 융점이 1565℃로써 상당히 높으며 일광, 열, 수분 및 산,알칼리에 안정한 물질이다. 국내에서 제조되는 Fe₂ O₃ 는 일반적으로 페인트의 안료, 건축자재, 유리, 도자기, 잉크등에 사용되고 있다.

표1은 국내 제조회사의 제조시설, 공정 시작물질등을 나타내고 있는데 국내 제조회사 시장조사에서 중점적으로 고려된 사항은 당공장 사용 Fe₂ O₃ 의 원료 규격을 만족하기 위해서는 제조 시설 및 원료의 품질관리 능력이 우선적으로 중요 조사 대상이었다.

표1. 국내 제조회사 현황

제조회사	소재지	공정 시작물질		제조 시설		
		물질	구입처	소성시설	수세시설	가공시설
일신종합화학	인천	FeSO ₄ .7H ₂ O	XX 티타늄	○	○	○
xx 화학	경기	"	"	○	○	○
xx 화학	충남	과립 Fe ₂ O ₃	XX 제철	X	X	○
xx 산업	충남	"	"	X	X	○
xx 화학	대전	"	"	X	X	○
xx 기업	충북	"	수입(중국)	X	X	○
xx 피크먼트	서울	"	수입(독일)	X	X	○
xxx 화학	대전	-		-	-	-

조사된 국내 제조업체중에서 일신종합화학과 xx화학은 초기물질인 FeSO₄ .7H₂ O에서 다음과 같은 제조공정을 거쳐 Fe₂ O₃ 를 제조하고 있다.



반면 다른 제조업체들은 자체시설로서 Fe₂ O₃ 를 제조하는 것이 아니라 이미 제조된 Fe₂ O₃ 를 공급받아 분쇄 및 재처리하여 판매하고 있어 원료의 순도 및 산도등을 조절하기에는 문제가 있는 것으로 판단된다.

국내 제조업체 조사에서 제조시설 보유 여부를 관심있게 조사한 이유는 앞서도 언급 했듯이 원료의 순도 및 산도를 조절하기에는 반드시 소성시설과 수세시설을 보유하고 있어야 한다. 즉 Fe₂ O₃ 입자가 형성되는 소성공정에서의 온도 조건등이 순도와 입자 모양과 관련이 되었고 산도(PH)를 중성으로 하기 위해서는 수세시설이 필수적이다.

3. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질 분석 및 입도조절

가. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질 분석

국내 제조회사에서 제조하여 판매하고 있는 Fe₂ O₃ 를 입수하여 이화학성질을 분석한 결과 표2와 같다.

표2. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질

항목	규격	미제	일신1차	XX 화학	XX 화학	XX 산업	XX 화학	XX 기업	XX 피크	XXX 화학
순도, %	99.4 ↑	99.50	98.91	99.38	99.69	99.15	95.55	99.56	98.45	-
휘발분 (105℃)	0.2 ↓	0.11	0.10	0.19	0.14	0.08	0.27	0.10	-	-
휘발분 (700℃)	0.4 ↓	0.11	0.15	0.16	0.18	0.18	0.32	0.12	-	-
PH	6 - 8	6.20	6.83	4.14	3.01	2.26	57.44	5.75	6.94	-
밀도 (g/cc)		5.23	5.15	5.09	5.05	-	-	-	-	-

표2.에서 보는바와 같이 국산 샘플을 입수하여 이화학성질을 분석한 결과 당공장 사용 원료 규격을 만족하는 원료를 발견하지 못했다. 하지만 순도 및 PH를 조절할 제조시설을 갖추고 있는 일신중합화학과 경기 소재의 XX 화학과의 제조공정개선을 통해서 원료 규격을 만족할 수 있도록 협의한 후 2차 샘플을 의뢰하였다.

표3은 일신중합화학과 협의한 공정개선 내용이다.

표3. 일신중합화학 2차 샘플 제조공정 개선 내용

구 분		1차	2차	비 고
소성 공정	온도, ℃	700	800	
	시간, Hr	3	4	
수세 공정	첨가물	NaOH 사용	NaOH 사용 안함	
	회 수	2회	5회	3시간/1회
분쇄 시간, Hr		0.5	1.0	

일신중합화학의 2차 샘플의 제조시에는 실제 공정라인(1.5-2.0ton/공정 용량)에서 1차 샘플의 문제점인 순도를 높이기 위해서 입자가 생성되는 소성공정에서 온도를 높이고, 수세공정에서 산성을 중화시키는 NaOH를 사용하지 않는 대신 수세횟수를 많이하고, 그리고 분쇄 시간을 0.5시간에서 1시간으로 늘려 2차 샘플을 제조하였다.

그결과 표4.에서 보는바와 같이 일신의 2차 샘플은 당공장 사용 원료 규격을 만족하는

국내 제조업체 조사에서 제조시설 보유 여부를 관심있게 조사한 이유는 앞서도 언급했듯이 원료의 순도 및 산도를 조절하기에는 반드시 소성시설과 수세시설을 보유하고 있어야 한다. 즉 Fe₂ O₃ 입자가 형성되는 소성공정에서의 온도 조건등이 순도와 입자 모양과 관련이 되었고 산도(PH)를 중성으로 하기 위해서는 수세시설이 필수적이다.

3. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질 분석 및 입도조절

가. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질 분석

국내 제조회사에서 제조하여 판매하고 있는 Fe₂ O₃ 를 입수하여 이화학성질을 분석한 결과 표2와 같다.

표2. 국산 Fe₂ O₃ 이화학성질

항목	규격	미제	일신1차	XX 화학	XX 화학	XX 산업	XX 화학	XX 기업	XX 피크	XXX 화학
순도, %	99.4 ↑	99.50	98.91	99.38	99.69	99.15	95.55	99.56	98.45	-
휘발분 (105℃)	0.2 ↓	0.11	0.10	0.19	0.14	0.08	0.27	0.10	-	-
휘발분 (700℃)	0.4 ↓	0.11	0.15	0.16	0.18	0.18	0.32	0.12	-	-
PH	6 - 8	6.20	6.83	4.14	3.01	2.26	57.44	5.75	6.94	-
밀도 (g/cc)		5.23	5.15	5.09	5.05	-	-	-	-	-

표2.에서 보는바와 같이 국산 샘플을 입수하여 이화학성질을 분석한 결과 당공장 사용 원료 규격을 만족하는 원료를 발견하지 못했다. 하지만 순도 및 PH를 조절할 제조시설을 갖추고 있는 일신종합화학과 경기 소재의 XX 화학과의 제조공정개선을 통해서 원료 규격을 만족할 수 있도록 협의한 후 2차 샘플을 의뢰하였다.

표3은 일신종합화학과의 협의한 공정개선 내용이다.

표3. 일신종합화학 2차 샘플 제조공정 개선 내용

구 분		1차	2차	비 고
소성 공정	온도, ℃	700	800	
	시간, Hr	3	4	
수세 공정	첨가물	NaOH 사용	NaOH 사용 안함	
	회 수	2회	5회	3시간/1회
분쇄 시간, Hr		0.5	1.0	

일신종합화학의 2차 샘플의 제조시에는 실제 공정라인(1.5-2.0ton/공정 용량)에서 1차 샘플의 문제점인 순도를 높이기 위해서 입자가 생성되는 소성공정에서 온도를 높이고, 수세공정에서 산성을 중화시키는 NaOH를 사용하지 않는 대신 수세횟수를 많이하고, 그리고 분쇄시간을 0.5시간에서 1시간으로 늘려 2차 샘플을 제조하였다.

그결과 표4.에서 보는바와 같이 일신의 2차 샘플은 당공장 사용 원료 규격을 만족하는

결과를 얻었다. 하지만 XX 화학의 2차 샘플은 순도 및 산도에서 원료 규격을 만족하지 못한 결과를 얻었다.

표4. 국산 2차 Fe₂ O₃ 이화학성질 결과

항 목	규 격	미 제	일신종합화학	XX 화학
순도, %	99.4↑	99.50	99.78	99.30
휘발분, 105℃	0.20 ↓	0.11	0.07	0.16
휘발분, 700℃	0.40 ↓	0.11	0.11	0.16
PH	6 - 8	6.20	7.03	3.55

나. 일신종합화학 입도 크기 조절

일신의 2차 샘플이 이화학성질에서는 당공장 사용 원료 규격에는 만족할 만한 결과를 얻었으나 전자현미경으로 미세와 비교한 결과 입자 크기가 크게 나타나 입자 크기를 작게 조절할 필요성이 있었다.

왜냐하면 추진제의 연소속도는 입자크기와 관련이 있는데 일반적으로 입자 크기가 작으면 연소표면적이 크기 때문에 추진제의 연소속도는 빠르게 나오는 것으로 알려져 있다.

Fe₂ O₃ 제조회사에서는 입자 크기를 조절할 때 Ball mill에서의 분쇄시간으로 조절하기 때문에 일신의 2차 샘플을 다음과 같이 Ball mill에서의 분쇄시간을 조절하여 3차 및 4차 샘플을 제조하였다.(3,4차 샘플의 기타 제조공정은 2차 샘플과 동일)

지금까지 공정개선하여 4차에 걸친 샘플의 제조공정을 종합하면 표5와 같다.

표5. 일신 Fe₂ O₃ 샘플 제조공정 종합

구 분		1차 샘플	2차 샘플	3차 샘플	4차 샘플
소정공정	온도, ℃	700	800	800	800
	시간, Hr	3	4	4	4
수세공정	첨가물	NaOH	사용 안함	사용 안함	사용 안함
	횟수	2회	5회	5회	5회
Ball mill 분쇄시간, Hr		0.5	1.0	3.0	4.0

이와같이 제조된 1,2,3,4차 샘플을 적용하여 개량형 추진기관의 추진제에 적용한 Use test를 실시하여 추진제에 적용하여 국산 사용 가능성을 판단하고자 한다.

4. 추진제 적용 시험

가. 추진제 조성 규격

원료명	규격, %	비 고
Binder	10.23 - 9.93	Binder + Fe ₂ O ₃ = Constant
Fe ₂ O ₃	0.20 - 0.50	
산화제	85.0 %	
기타	4.57 %1	

나. 추진제 실험 조건

- 1)당량비(Eq.R) = 0.82
- 2)AP-b/D/F = 41/19/25 %로 고정
- 3)Fe₂ O₃ 함량 = 0.2 - 0.5%로 변화하면서 실험

다. 추진제 공정성 측정

추진제 공정성은 일반적으로 추진제 혼화후 추진기관에 추진제를 충전할 수 있는 시간을 말하며 추진제의 종류에 따라서 차이는 있으나 일반적으로 점도가 30KP¹ 까지 도달하는 시간으로 Pot life라 표현하고 있다.

추진제 연소속도를 증가시키는 Fe₂ O₃ 는 추진제 경화반응에용 촉진시키는 작용도 하므로 Fe₂ O₃ 함량에 따른 추진제 Viscosity build up을 측정하였다. 다음 그림1.2는 미제와 국산 일신의 Fe₂ O₃ 의 함량 변화에 따른 Viscosity build up을 나타내고 있는데, 미제와 비교하여 일신의 Fe₂ O₃ 거의 차이가 없는 것으로 나타나고 있다.

그림.1 미세 Fe₂ O₃ 함량 변화에 따른 추진제 Viscosity build up

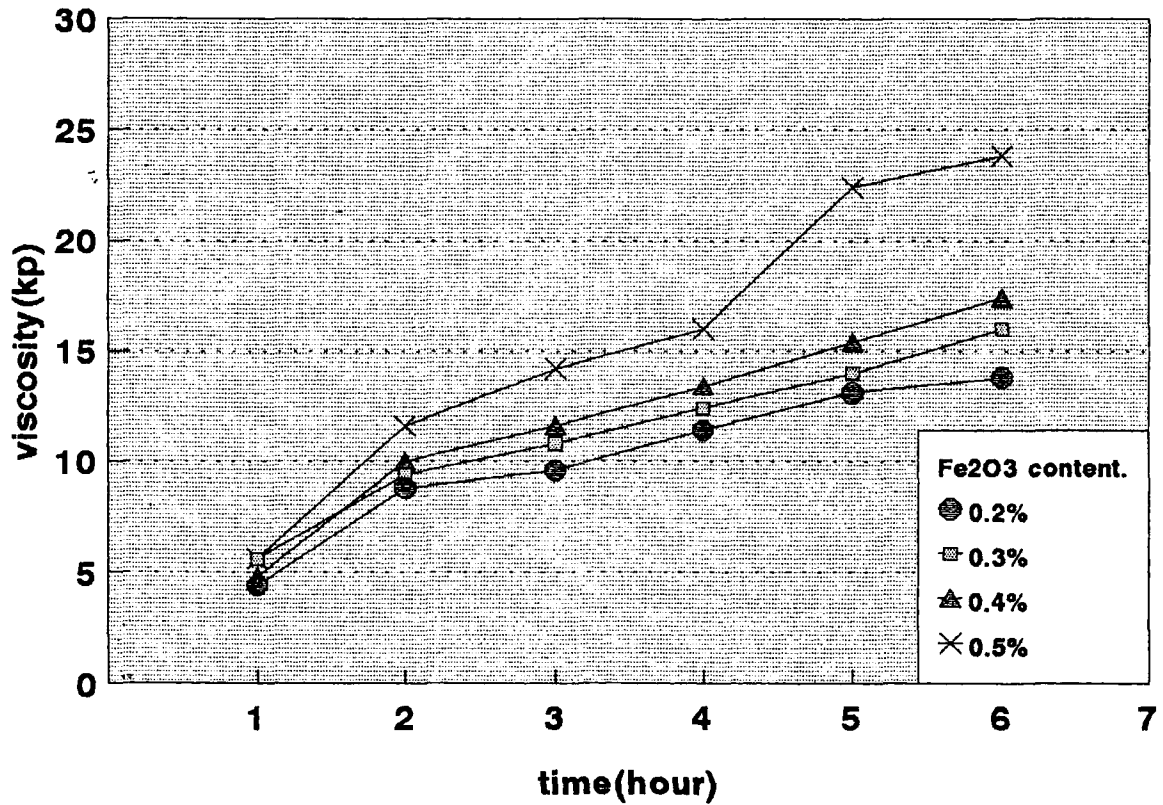
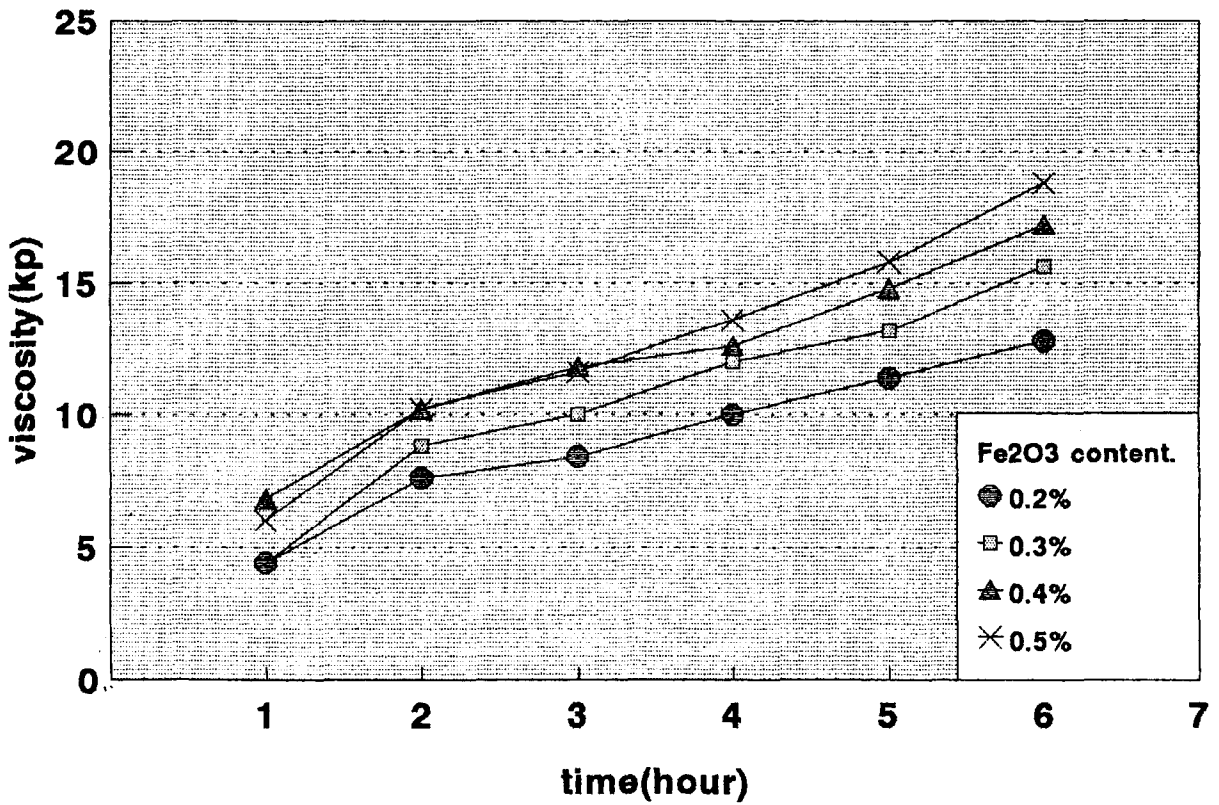


그림.2 일신 Fe₂ O₃ 함량 변화에 따른 추진제 Viscosity build up



라. 추진제 기계적성질 및 밀도

일신 Fe₂ O₃ 를 사용하여 추진제 기계적성질을 시험할 결과 표6에서 나타난 바와 같이 추진제 기계적성질은 모두 만족하고 있다. 단 추진제 밀도에서는 Fe₂ O₃ 함량이 0.2% 일때는 추진제 밀도 규격을 만족하지 못해 비록 원료규격에서는 0.2%를 사용할 수 있도록 되어 있지만 추진제 규격을 만족하지 못해 0.2%를 사용하는데는 문제가 되는 것으로 판단 된다.

표6 추진제 기계적성질 및 밀도 시험 결과

구 분	Fe ₂ O ₃ , %	Eq.R	AP	기계적성질					밀도,g/cc
			b/D/F	Sm, bar	Em, %	Er, %	E, bar	Hs	
규격	0.2 - 0.5	-	-	6-13	-	-	25-80	40 ↑	1.713-1.723
미제	0.2	0.82	41/19/25	10.4	45	51	42	58	1.712
	0.3	"	"	9.75	47	53	36	54	1.714
	0.4	"	"	8.79	48	54	32	50	1.717
	0.5	"	"	9.12	40	44	37	53	1.719
일신1차	0.2	0.82	41/19/25	10.0	50	54	36	54	1.712
	0.3	"	"	9.37	49	54	35	52	1.715
	0.4	"	"	9.49	49	53	34	52	1.717
	0.5	"	"	9.87	50	53	36	53	1.720
일신2차	0.2	0.82	41/19/25	10.3	41	48	47	61	1.711
	0.3	"	"	10.3	42	48	45	60	1.714
	0.4	"	"	9.97	44	51	42	57	1.716
	0.5	"	"	10.6	41	46	44	60	1.719
일신3차	0.2	0.82	41/19/25	12.1	44	48	47	61	1.712
	0.3	"	"	11.5	43	46	46	60	1.714
	0.4	"	"	11.1	44	47	43	59	1.717
	0.5	"	"	11.2	42	47	45	60	1.719
일신4차	0.2	0.82	1/19/25	11.2	51	57	40	56	1.712
	0.3	"	"	10.2	49	52	40	55	1.715
	0.4	"	"	10.9	47	49	40	56	1.718
	0.5	"	"	10.9	47	50	39	55	1.719

마. 추진제 연소속도 시험

Fe₂O₃ 는 추진제의 연속도를 증가시키는 촉매이므로 새로운 Fe₂O₃ 를 사용할때는 연소특성시험이 매우 중요하다. 일반적으로 추진제 연소속도는 Fe₂O₃ 의 입자 크기 및 형상에 영향을 받는데 입자 크기가 작을수록 연소속도는 빠르게 나타나는 것으로 알려져 있다.

때문에 국산 Fe₂O₃ 에 대해서도 가능한한 미세와 비슷한 입자 크기와 형상이 되도록 제조하였다. 앞서서도 언급했지만 원료 규격을 만족시킨 일신의 Fe₂O₃ 를 Ball mill에서 분쇄시간을 변화하여 4차까지 샘플을 제조하여 추진제 적용시험을 실시하였다.

추진제 연소속도 시험 결과(표7) 일신의 4차 샘플은 Fe₂O₃ 함량이 0.2%에서는 미세에 비해 약간 낮게 나왔지만 0.3%이상에서는 거의 미세와 비슷한 결과를 얻어 사용가능성을 확인할 수 있었다

표7. 추진제 연소속도 시험 결과

구 분	Fe ₂ O ₃ ,%	Eq.R	AP	연소특성		비 고
			b/D/F	연소속도(mm/sec)	n,압력지수	
규격	0.2 - 0.5	-	-			
미세	0.2	0.82	41/19/25	18.10	0.4668	
	0.3	"	"	18.40	0.4607	
	0.4	"	"	18.78	0.4699	
	0.5	"	"	19.37	0.4747	
일신1차	0.2	0.82	41/19/25	16.99	0.4523	
	0.3	"	"	17.47	0.4433	
	0.4	"	"	18.13	0.4668	
	0.5	"	"	18.40	0.4608	
일신2차	0.2	0.82	41/19/25	16.94	0.4418	
	0.3	"	"	17.30	0.4331	
	0.4	"	"	17.85	0.4415	
	0.5	"	"	18.51	0.4727	
일신3차	0.2	0.82	41/19/25	17.30	0.4405	
	0.3	"	"	17.89	0.4681	
	0.4	"	"	18.63	0.4508	
	0.5	"	"	19.14	0.4707	
일신4차	0.2	0.82	1/19/25	17.48	-	
	0.3	"	"	18.34	-	
	0.4	"	"	18.75	0.4668	
	0.5	"	"	19.11	-	

그림4. 일신 Fe₂ O₃ 사용한 추진제 연소속도 결과

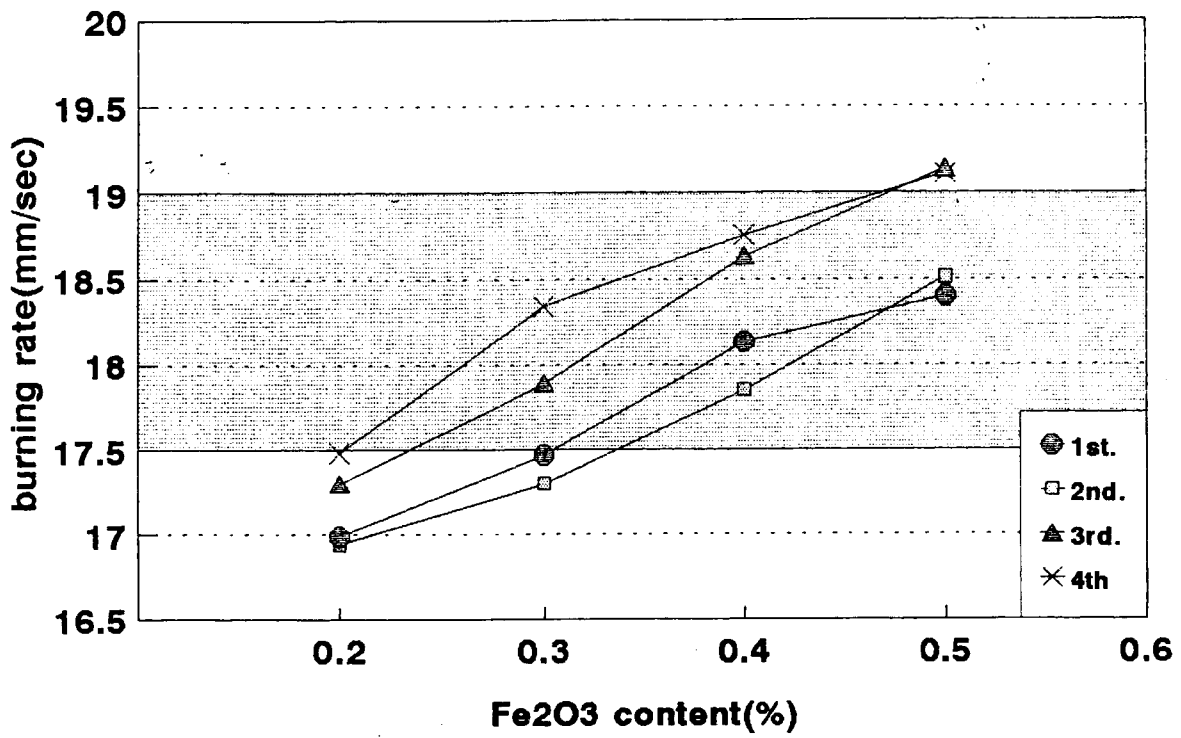
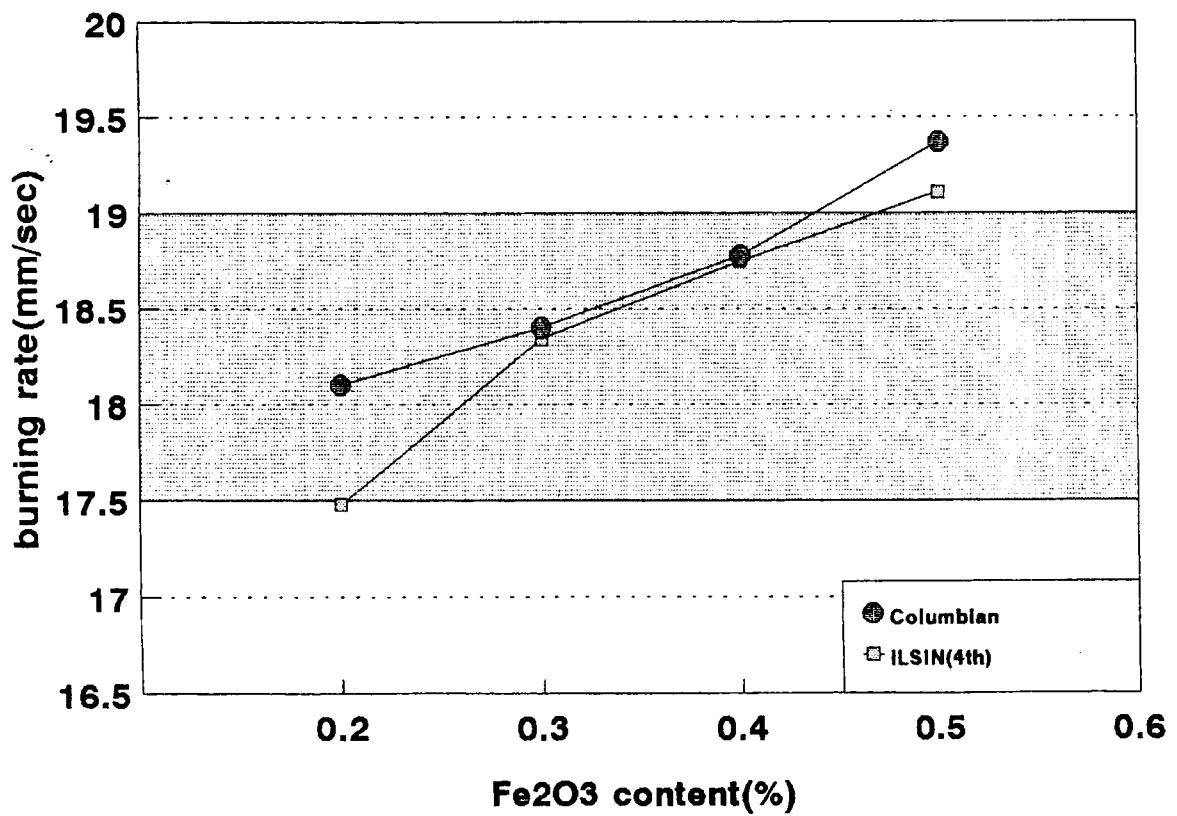


그림5. 미제/일신 Fe₂ O₃ 사용한 추진제 연소속도 결과 비교



바. 추진제 내탄도 성능 결과

지금까지 일신4차 샘플을 추진제 적용한 1G/L Use test 시험에서 추진제 기계적 물성 및 연소특성 시험 결과 미제와 거의 비슷하여 이제는 실제 양산 300G/L에 적용하여 개량형 추진기관을 제작하여 추진제 기계적성질 및 연소속도는 물론 지상연소시험을 실시하여 내탄도시험을 확인하였다.

이 내탄도시험 결과 미제와 동등한 결과를 얻을 수 있었다.

5. 결론

가. 일신 Fe₂ O₃ 의 이화화성질 분석 결과 원료의 국방 규격에 만족함은 물론 기존의 미제와 품질차이도 없었다.

나. 일신 Fe₂ O₃ 를 1G/L, 300G/L에서 추진제를 제조하여 추진제 특성을 시험한 결과 매우 만족한 결과를 얻었다.

다. 일신 Fe₂ O₃ 를 개량형 추진기관에 적용하여 내탄도 특성 시험결과 기존 미제의 제품과 차이가 없는 것으로 판단되어 국산 Fe₂ O₃ 를 사용하기로 결정하였다.

참고 문헌

1. A. E. Oberth, "Principles of solid propellant development" CPIA Publication, 469, 1987
2. 추진제, 라이너 및 인슐레이션 원료 규격(II), MSDC-521-93558, 1993