

Kevlar/EPDM 고무계 내열재의 열반응 연구

김연철*† · 정상기* · 강윤구* · 이승구**

Study of Thermal Decomposition of Kevlar/EPDM

Yunchul KIM · Sangki Jung · Yoongoo Kang · Seunggoo Lee

ABSTRACT

The purpose of this paper is to introduce a method to predict the case thermal insulation charred and erosion thickness as a function of the exposure time to combustion gases and in solid rocket motors. The sizing of the insulator requires a good estimation of the thermal and mechanical loads at the wall. The method is particularly suitable for internal insulation areas subjected to high radiative, convective heat fluxes and Al_2O_3 slag pool. The mathematical approach and lab-scale experiment were intentionally simplified in order to obtain some simple and rapid relationships particularly useful for trade-off studies and thermal insulation preliminary design. The method was utilized to compute the charred and erosion thicknesses of the insulation on the aft chamber domes. A comparison between theoretical and experimental insulator char thicknesses of the motor insulation is reported, indicating the applicability of the predictive method employed.

초 록

고체 추진기관 연소관 내열재의 숯 및 삭마 두께를 예측하기 위한 방법을 제시하였다. 내열재 두께를 계산하기 위해서는 열 및 구조 경계조건을 정확히 알아야 한다. 제안된 방법은 연소관에서 복사, 대류 및 Al_2O_3 조건에서 내열 고무의 열분해 현상을 규명하는데 매우 유용하다. 간단하고 빠르게 고무계 내열재를 초기에 설계하기 위하여 단순화된 수식 과 실험이 사용되었다. 연소관 후방 돔 부위의 숯 및 삭마 두께를 예측하는데 이용이 가능하며 실제 연소 시험을 통하여 적용 가능성을 확인하였다.

Key Words: Rubber insulation(고무 내열재), Solid Rocket Motor(고체로켓모터), Al_2O_3 (알루미나), Slag(슬랙), Char(숯)

1. 서 론

현대 고체 추진기관 연소관 내부 내열재는 전체 무게의 약 10%를 차지하며, 연소가 끝나도 연소관 내열재의 약 50%는 열분해 또는 삭마가 되지 않고 남아있게 된다.

연소관 내부 내열재 역할은 고온, 고압의 연소

* 국방과학연구소 1기술연구본부 6부

** 충남대학교 유기소재-첨유시스템 공학과

† 교신저자, E-mail: etoile3000@gmail.com

가스로부터 연소관 구조체를 보호하는 것이다. 이러한 단열 및 삭마 성능을 높이기 위해서 다음과 같은 특성을 갖는 재료를 선택한다. 열분해 반응시 흡열 효과가 클 것, 저분자의 열분해 가스를 방출하고 비열이 높을 것 등이다. 또는 열분해 중에 기공을 형성하는 단열층을 형성시키기 위하여, 첨가제를 활용하여 탄화물을 부풀려서 단열 성능을 극대화 시키는 방법이 제시되기도 한다.

연소관 구조체를 열적으로 보호하는 내열재는 사용 재료에 따라서 4가지 종류가 있다. 첫째, 유기계 내열 수지와 탄소성 섬유로 이루어진 복합재료. 둘째, 유기계 내열 수지와 유리계 섬유 및 SiO_2 , MgO , ZrO_2 무기계 입자로 이루어진 복합재료. 셋째, PMMA, PE, PS, PTFE 으로 대표되는 열가소성 플라스틱. 마지막으로, 기계적 변형율이 큰 고무계 내열재가 있다. 적용부위의 환경에 따라서 사용되는 내열재료의 특성이 다르기 때문에 재료의 선정은 설계 시점에 충분히 고려되어야 한다.

현대 고체 추진기관용 연소관용 내열재는 고무계가 주로 사용된다. 고무계 내열재는 내열 수지, 내열섬유, 입자 등 여러 가지 첨가물이 함유된 형태로 사용된다. 첨가제는 경화 반응을 선택적으로 조절하거나, 잔류 탄소량을 증가시키고 숯 층의 기계적 특성을 높이기 위하여 사용된다. 첨가제는 고무 대비 수십 %를 차지하며 목적에 따라서 경화제, 경화 촉진제, 경화 개시제, 보강 섬유, 가스제, 보존제 등이 있다. 고무가 고체추진기관의 내열재 및 구조재로 사용되는 대표적인 부위는 Fig. 1[1]과 같다.

본 연구는 추진제 연소가스 뿐만 아니라 생성된 Al_2O_3 입자 및 슬래에 의한 Kevlar/EPDM 고무계 내열재의 열분해에 관한 것이다. 열분해로 인한 숯 층 두께는 변형된 Arrhenius 식을 사용하였으며 열분석 기기 및 용탕 시험을 통하여 반응 인자를 구하였다. 또한 사용된 이론식의 타당성을 검증하기 위하여 시편 내부에 열전대를 장착하여 지상 연소시험 동안 과 끝난 후에 온도를 실시간으로 측정하였다. 2차원 온도 해석은 숯/삭마 반응이 고려된 상용해석 코드 MSC-Marc-ATAS를 사용하여 수행하였다.

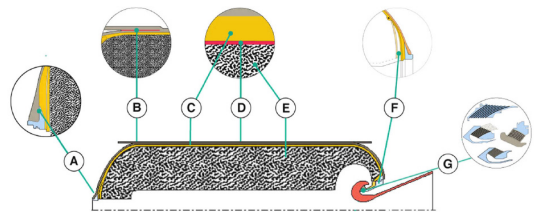


Fig. 1 Typical applications of rubber based materials on Solid Rocket Motor

2. 이론적 배경

고무계 내열재 표면 온도가 증가하면 열-물질 전달에 의하여 표면 및 내부는 다음과 같은 물리-화학적 변화가 일어난다. 열분해 온도는 연소가스(3500K) 보다 낮은 400~900K 부근에서 일어나며 열분해 가스가 생성된다. 열분해 가스는 고온의 숯 층을 지나면서 2차 반응인 cracking 반응을 하여 숯 층에 증착되거나 표면으로 배출된다. 삭마반응은 숯 층이 형성된 후에 일어나기도 하지만 재료의 특성과 경계 조건에 따라서 숯 층이 없이 일어나기도 한다. 탄화된 숯 층은 산화에 의한 화학적 삭마 반응으로 서서히 없어진다. 그러나 연소가스의 빠른 흐름, 추진기관의 가속도 효과, 고체 및 액체 Al_2O_3 덩어리에 의한 기계적 삭마, 열분해 가스에 의한 내부 압력 상승 등은 급격한 삭마를 동반한다[2].

2.1 고무계 내열재의 열반응 기구

고무 내열재의 열분해 반응은 Fig.2 와 같이 다음과 같은 가정으로 설명이 가능하다. 온도 증가, 삭마 및 열분해 가스는 표면에 수직인 방향으로 이동한다. 열응력 및 외부 응력에 기인한 수축, 팽창은 없다. 열분해 가스는 내부에 남지 않고 외부로 모두 배출된다. 열분해는 복사, 대류, 전도에 의하여 일어난다. 숯 층의 삭마는 산화반응에 의해서만 이루어진다. 마지막으로 경계 층 내부에서의 가스 조성은 일정하다.

고무계 내열재의 열분해와 삭마를 예측하기 위해서는 다음과 같은 내열 특성 값을 실험적으로 구해야 한다. 열분해 가스가 최대일어나는

온도, 열분해 후 생성된 숯 율, 온도에 따른 밀도, 비열, 열전도도 등이다.

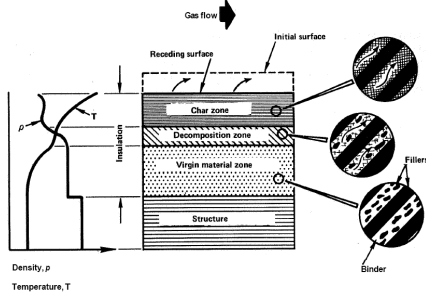


Fig. 2 Model of ablating insulation

고온에서 고무의 열분해 거동(밀도 감소속도식)을 묘사하는 물질전달식은 아래와 같이 표현된다.

$$\rho_b \frac{\partial \varphi_b}{\partial t} = -J \quad (\text{부피분율 감소})$$

$$\varphi_p = (\varphi_b^0 - \varphi_b) \frac{\rho_b}{\rho_p} (1 - \Gamma) \quad (\text{열분해 잔유물})$$

$$\rho_m = \rho_b \varphi_b + \rho_p \varphi_p \quad (\text{시간에 따른 밀도})$$

$$\rho_m^0 = \rho_b \varphi_b^0 \quad (\text{초기 밀도})$$

$$\rho_m^\infty = (1 - \Gamma) \rho_m^0 \quad (\text{열분해 후 최종밀도})$$

2.2 알루미늄(Al_2O_3) 입자의 영향

연소중인 알루미늄 입자가 내열재에 충돌하면 열, 운동, 화학 에너지가 내열재에 전달된다. 알루미늄 입자의 궤적은 입자 크기 분포, 추진제 그레이н 형상, 연소관 내부 형상에 의하여 좌우된다. 입자의 속도는 2~400 m/s, 질량 유속은 10~100 kg/(m² s) 범위에 있다. 그러나, 알루미늄 입자 및 슬래크에 의한 내열재의 국부적인 삭마를 이론적으로 예측하는 것은 불가능하다. 또한 탄소 표면은 Al_2O_3 에 의한 화학반응이 온도 2000~3500K, 압력 4~15MPa 에서 일어난다[3].



알루미나 슬래크와 접촉된 고무는 열전달 계수가 급격히 증가하므로 열분해가 급속히 증가하여 탄화 층이 증가되며 연소 후에도 슬래크 표면의 복사 에너지로 인하여 주변 부위 내열재들도 열분해가 일어난다고 알려져 있다.

3. 실험 및 고찰

3.1 열분해 특성 상수 결정

TGA 실험에 사용된 재료는 Kevlar/EPDM 복합재료이며 열분해 곡선 과 특성 값은 아래와 같다.

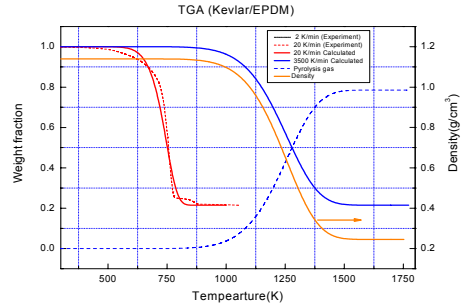


Fig. 3 Weight and density curve

Table 2. Kinetic constants for decomposition

Activation Energy(E/R)(K)	1.2 × 10 ⁴
Frequency factor(1/sec)	8.3 × 10 ⁶
Gasification	0.8

3.2 용탕 시험

용탕 시험(Fig. 4)을 이용하여 슬래크에 의한 고무 내열재의 열분해 깊이를 해석 하였다. 고무 내열재 내부에 장착된 열전대 자료를 기준으로 상용해석 코드를 사용하여 2차원 열전달 해석을 수행하였다. 해석에 필요한 고무 표면온도는 열전대에서 얻어진 1775 K, 대류열전달 계수는 10,000 W/(m²K) 으로 유추하여 사용하였다. 온도 상승속도가 작은 경우 (100K/min 이하), 열분해가 일어나는 구간은 600~800K 이다. 그러나,

주조 공장에서 수행된 용탕조건은 온도 상승속도를 1000 K/min 이상이므로 850~1500K 구간에서 열분해가 일어날 것으로 예측하고 분석하였다.



Fig. 4 Slag pool test

용탕 실험 및 해석 결과는 아래와 같다. 열전대 장착 위치 오차 및 경계 조건의 불확실성을 감안하면 숯 층 깊이는 1~2mm 정도의 오차를 보인다 (Fig. 5).

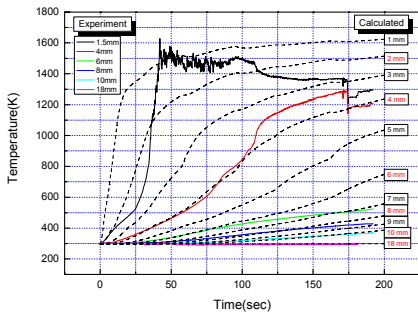


Fig. 5 Temperature curves in slag test

3.3 고체 추진기관 연소시험

알루미나(Al_2O_3) 입자가 쌓여서 형성된 슬랙에 대류열전달 계수를 급격히 높이고 복사열을 방출하기 때문에 기존에 제안된 이론으로 열경계 조건을 정확히 예측하기 불가능 하다. 그래서, 실제 연소 조건인 온도 3,500K, 압력 1,000 psia, 알루미늄 입자 영향을 재현할 수 있는 Slag 모터 연소 시험(Fig. 6)을 수행하였다.

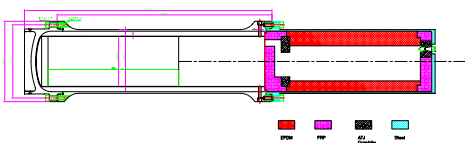
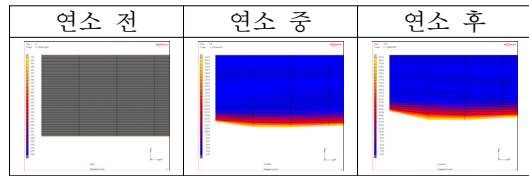


Fig. 6 Slag test motor

연소 시험이 끝난 후 Al_2O_3 슬랙에 함유된 열에너지의 발산효과는 고무 내열재의 숯을 증가시키지만, 용탕시험을 통하여 얻어진 결과로써 충분히 예측되었다. 다만, 가스의 속도로 인한 기계적 삭마위치는 유동해석을 통하여 유추할 수 있었으나 깊이는 예측이 불가능하였다. 해석된 고무 내열재 내부 온도 및 삭마 결과는 아래와 같다.



알루미나 슬랙에 의한 내열 고무의 열분해 현상을 TGA, 용탕, 연소 시험을 통하여 연구 하였다. 실험에서 얻어진 열반응 상수를 근간으로 내열 고무의 열분해 깊이는 최대 2mm 안에서 예측이 가능하였다.

참고 문헌

1. D. Boury, J.Rey, A.Cronier, "Rubber Materials and Solid Propulsion General Overview & Technical Challenges," AIAA 2005-3069
2. S.Boraas, B.Hyland, L.Smart, "Predicted Post Burn Residual Thrust for an Orbital Transfer Motor", AIAA-85-1395
3. A.S. Koroteyev, "Gas Dynamics and Thermophysical Processes in Solid Rocket Propulsions", MOSCOW Mashinostroenie, 2004