

H₂O₂/촉매 반응을 이용한 산화제 과잉 환경에서의 STS 계열 산화 거동

신동해* · 최지선* · 신민규* · 고영성*† · 김선진** · 한영민***

Oxidation Behaviors of STS Series in Oxidizer-Rich Environment Using H₂O₂/Catalytic Reaction

Donghae Shin* · Jiseon Choi* · Minku Shin* · Youngsung Ko*† · Seonjin Kim** · Yeongmin Han***

ABSTRACT

Metal exposed to high temperature/high pressure/oxidizer-rich environment may cause rapid oxidation(ignition and combustion). Therefore, this study was performed for the selection of metal appropriate for high temperature/high pressure/oxidizer-rich environment. In order to make the high temperature, high pressure and oxidizer-rich environment, the test facility utilizing the catalytic reaction of hydrogen peroxide was constructed and the metal oxidation and ignition of the STS series metals were evaluated. The result showed that the change of the selected material (discoloration) and the surface roughness were observed, but the change in the weight and thickness of the specimen was not significant.

초 록

고온/고압/산화제 과잉 환경에 노출되는 금속들은 급격한 산화(발화 및 연소)가 일어날 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 고온/고압/산화제 과잉 환경에 적합한 금속 재질의 선정을 위해 수행되었다. 고온, 고압, 산화제 과잉 분위기를 만들기 위해서 과산화수소의 촉매반응 활용한 시험 설비를 구축하고 STS 계열 금속 재질에 대한 금속 산화 및 발화에 대한 평가를 진행하였다. 그 결과, 선정된 재질의 변형(변색) 및 표면 거칠기에 변화가 관찰되었지만, 시편의 무게 및 두께에 대한 변화는 크지 않음을 확인하였다.

Key Words: Oxidizer-Rich(산화제 과잉), Preburner(예연소기), Corrosion(부식), Oxidation(산화), STS Series Material(STS 계열 재질), Staged Combustion Cycle(다단연소 사이클)

* 충남대학교 항공우주공학과

** 충남도립대학교 소방안전관리과

*** 항공우주연구원 엔진시험평가팀

† 교신저자, E-mail: ysko5@cnu.ac.kr

1. 서 론

현재 한국형 발사체는 가스발생기를 활용한

open 사이클 형태의 엔진이며, 향후 한국형 발사체 액체로켓엔진의 성능을 높이기 위해서는 다단연소 형태의 close 사이클을 적용하는 액체로켓 엔진의 개발이 필요하다. 현재 한국형 발사체는 케로신/액체산소 조합의 추진제를 사용하며 이에 따라 앞으로 개발이 진행될 다단연소 형태의 close 사이클 로켓엔진은 추진제 조합 특성상 산화제가 많은 상태에서 연소가 일어나는 산화제 과잉 예연소기를 사용해야 하는데, 이때 예연소기 및 예연소기 후단에 위치한 배관, 인젝터 및 기타 부품들은 고압/고온상태의 산화제 과잉 환경에 노출이 된다. 이처럼 고온/고압의 산화제 과잉 연소 가스는 일반 금속 재질과 접촉 시 금속 발화 또는 금속 연소가 발생할 가능성이 있다.

이에 국내에서는 산화제 과잉 환경에 적합한 예연소기 개발을 위해 한국항공우주연구원(이하 항우연)과 비즈로테크에서는 내열온도가 높은 범용유약을 만들어 내산화 시험을 통한 코팅제 개발을 시도한 적이 있으나 실제 연소기에 적용하지는 못하였다. 또한, 항우연에서는 산화제 과잉 상태의 축소형 예연소기를 개발하는 연소시험 과정 중 금속발화가 발생하는 사례를 관찰되기도 하였다. 이처럼 국내에서는 항우연을 주축으로 산화제 과잉 예연소기 개발을 수행함으로써 기술개발 및 시험에 대한 경험을 축적하고 있으며, 개발 중 발생한 문제를 해결하기 위해 추가적인 연구를 수행하고 있다[1].

이에 본 연구에서는 고온/고압의 실제 산화제 과잉 예연소기를 이용한 재질 적합성 시험을 하기에 앞서, 안전성 확보 차원에서 산화제 과잉 분위기를 조성하여 금속재질의 내산화성을 평가하는 예비 시험 기법을 수립하고 금속 재질에 대한 산화제 과잉 환경에서의 적합성을 확인하고 예연소기 설계에 적용하고자 한다. 이를 위해 과산화수소의 촉매분해반응을 활용한 시험설비를 구축하고 고온, 고압, 산화제 과잉의 환경을 모사하여 STS 계열 금속 재질에 대한 금속 산화 및 발화에 대한 평가를 진행하였다.

2. 실험 방법 및 분석 기법

2.1 금속 발화 및 연소 발생 요인

산화제 과잉 환경에서 금속 발화 및 연소가 발생하는 요인에는 유체의 온도, 압력, 유속 및 산소의 농도, 시편의 크기가 관련되어 있다. 이와 같은 요인들 중에서도 금속 발화 및 연소가 발생하는 주요 요인은 온도와 압력임을 참고문헌을 통하여 확인하였다[2-4]. 이에 고온, 고압, 산화제 과잉 환경을 모사할 수 있는 과산화수소/촉매를 활용한 시험 설비를 구축하였다.

2.2 과산화수소 촉매분해장치

과산화수소는 촉매와 반응할 경우 고온의 산소가스와 물로 분해되며, 고온가스의 물성치는 Table 1과 같다. 이러한 촉매반응을 이용하여 생성된 약 1150 K의 고온 가스 산소에 금속 시편을 노출해 금속재질에 대한 변화를 관찰하였다. 시험 설비 구성에 대한 개략도는 다음 Fig. 1과 같으며, Fig. 2와 같이 촉매베드, 챔버, 노즐과 시편 삽입 장치로 구성된 테스트 리그를 구성하였다.

먼저 이 시험 설비의 핵심 부품인 촉매베드는 Fig. 3과 같으며, 촉매베드에서 촉매를 고정하는 고정링의 형상은 선행연구에서 분해성능이 우수한 형상을 가지는 고정링을 선택하여 적용하였다[5]. 또한, 챔버에 시편을 쉽게 장착할 수 있도록 챔버 옆면에서 삽입형태로 구성하였으며, 노즐을 통해서 약 20 bar의 압력이 형성될 수 있도록 노즐부를 제작을 하였다.

Table 1 Properties of decomposition gas using CEA

Specific Heat Ratio	1.2557
Gas Constant (J/kg·K)	371.38
Temperature (K)	1151.8
Specific Heat at Constant Pressure (C_p /J/kg·K)	1824

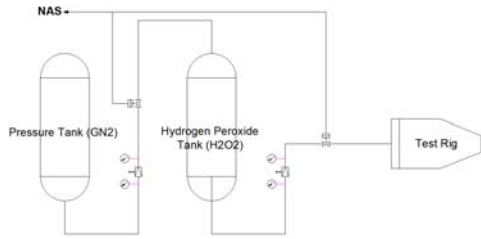


Fig. 1 Test facility schematic

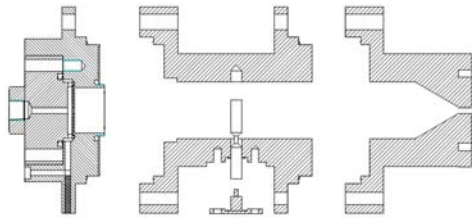


Fig. 2 Test Rig Schematic



Fig. 3 H₂O₂ used catalyst bed

2.3 시편 정보 및 형상

본 연구에서는 산화제 과잉 예연소기 설계 및 제작에 앞서 산화제 과잉 환경에 적합한 금속 재질 선정을 위해 수행되는 예비시험이다. 이에 본 연구에서는 로켓 연소기 제작에 많이 활용되는 STS 계열의 STS 304, STS 316L, XM-19을 선정하였으며 각 금속 재질에 대한 물성치는 다음 Table 2와 같다.

또한, 사전 조사 결과 부식 저항 능력은 XM-19, STS 316L, STS 304 순으로 확인이 되었다. 시편의 기본적인 형태는 원형의 실린더 형태로 노치를 가지는 형태로 제작하였으며, 형상은 Fig. 4와 같다. 노치 부분의 두께는 2 mm의 크기로 제작되었으며, 고정 방식은 시편 한쪽에 M2 나사산을 내어 시편 삽입 장치를 활용하여 챔버에 고정이 가능하도록 하였다.

Table 2 Properties of Selected metal materials

Quality	STS 304	STS 316L	XM-19
Density (g/cm^3)	8.03	7.99	7.88
Melting point ($^{\circ}C$)	1399 ~ 1454	1371 ~ 1399	1380 ~ 1406
Composition ratio (%)	Cr (18 ~ 20) Ni (8 ~ 12)	Cr (16 ~ 18) Ni (10 ~ 14)	Cr (20.5 ~ 23.5) Ni (11.5 ~ 13.5)

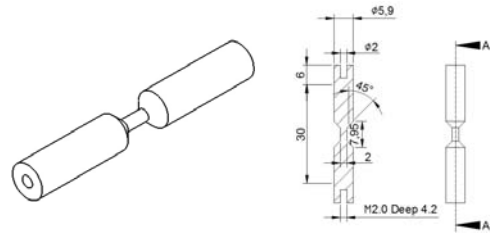


Fig. 4 Material specimen

2.4 분석 기법

앞서 설명한 시험 장치에서 고온/고압의 산화제 과잉 환경에서 시편 시험을 마친 후 재질의 내산화에 대한 분석을 수행하고자 한다. 먼저, 시험 진행 후 바로 산화의 정도를 쉽게 파악하기 위하여 시편의 무게 변화와 두께의 변화를 측정하였으며, 이후 가장 변화가 심한 시편에 대하여 장방출주사전자현미경을 활용한 시편의 산화정도를 확인하였다. 본 연구에 활용된 정밀 저울은 METTER TOLEDO 사의 ME403이며 광학 현미경은 HaaN사의 HI-Scope HS-300U이다. 이들의 자세한 스펙은 Table 3, Table 4와 같으며 장비의 모습은 Fig. 5, Fig. 6과 같다.

Table 3 HaaN's HI-Scope HS-300U Specification

Image Sensor	2.0 Mega 1/3.2"
Magnification	x 100(40 ~ 130 times) x 200(70 ~ 200 times) x 400(21 ~ 420 times) x 1000(600 ~ 1200 times)
Focus Adjustment Method	Slight Shock and Coarse Focus Knob

Table 4 METTLER TOLEDO's ME403 Specifications

Maximum Capacity	420.0 g
Readability	1.0 mg
Repeatability	0.7 mg
Linearity	1.0 mg
Resolution	1.0 mg
Readability (Certified)	1.0 mg



Fig. 5 HS-300U



Fig. 6 ME403

3. 실험 장치 검증 및 시편 시험 결과

3.1 실험 장치 검증

시험 조건으로는 본 연구실에서 이전에 수행된 과산화수소를 활용한 연소 시험의 결과를 바탕으로 선정하였으며 Table 6과 같다. 또한, 시편을 장착하고 본격적인 시험을 수행하기 전 과산화수소와 촉매 반응을 통해 분해된 가스 온도와 형성 압력을 확인을 위한 분해능 검증 시험 수행하였다. 분해능 검증 시험 결과는 Fig. 8과 같으며, 계측된 결과는 과산화수소 공급 유량 약 11.94 g/s, 형성 압력 26.13 bar, 분해가스 온도 약 977 K로 확인이 되었으며 촉매의 최대 분해 가능 시간은 200초로 확인이 되었다.

Table 5 Test target conditions

Pressure (bara)	> 10
Temperature (K)	> 900
Exposure Time (s)	200

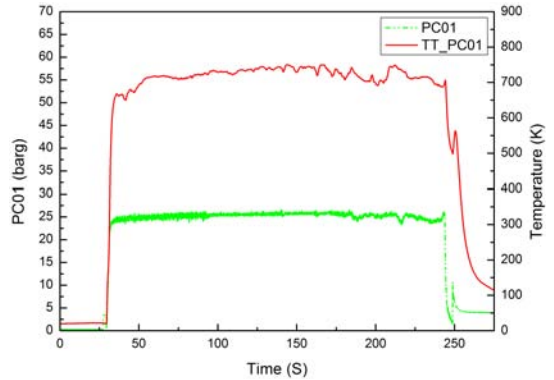


Fig. 7 Hydrogen peroxide / catalytic resolution test

3.2 실험 결과

본 실험을 수행한 결과 Fig. 9와 같이 각 시편 시험 후 시편 표면에 변화(변색)과 표면이 거칠어진 것을 육안으로 확인하였다. 이에 시편의 산화 정도를 파악하기 위하여 시편의 무게 및 두께를 측정하여 시험 전 후를 비교하였으며 Table 7과 같이 정리하였다.



Fig. 8 Comparison of test specimens

Table 6 Test Results

		STS 316L	STS 304	XM-19
Mass (g)	Before	7.809	7.782	7.581
	After	7.809	7.782	7.581
Thickness (mm)	Before	2.096	2.081	2.176
	After	2.123	2.062	2.203

시편의 무게 및 두께를 측정된 결과 두께에는 일부 변화가 나타난 것을 확인할 수 있었으나, 이는 시편의 열 팽창에 의한 변화일 수 있기에 추가적인 확인이 필요하다고 생각되며, 무게에서는 변화가 없음을 확인하였다. 이에 추후 장방출 주사 현미경을 활용한 시편에 대한 자세한 분석을 수행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화제 과잉 예연소기, 부품 및 배관 등에 제작 적합한 금속 재질 선정을 위하여 과산화수소의 촉매분해반응을 활용한 시험설비를 구축하고 고온, 고압, 산화제 과잉의 환경을 모사하여 STS 계열 금속 재질에 대한 금속 산화 및 발화에 대한 평가를 진행하였다.

선정된 재질(XM-19, STS 316L, STS 304)의 압력 약 25 barg, 온도 약 977 K, 산화제 과잉 환경에서 시험 결과 금속 표면의 변형(변색) 및 거칠기에 변화가 있음을 육안으로 확인하였지만, 무게 및 두께에는 큰 변화가 없음을 확인하였다.

본 연구의 결과로 미루어 볼 때 시험이 수행된 환경에서는 선정된 재질 모두가 고온/고압/산화제 과잉 환경에 적합한 것으로 사료되나 시험이 진행된 STS 계열 중 상대적으로 내 부식성이 강한 XM-19 재질을 선정하여 활용하는

것이 좋을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 항공우주연구원의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Moon Insang, Moon Ilyoon, Ha, Seun-Up, "Research on Metal Burning on Preburner Development," KSPE Spring Conference, 2015, pp.50-55
2. Charles E. Bates, James E. Wren, Raymond monroe, and C. D. Pears, "Ignition and combustion of Perrous Metals in High Pressure, High Velocity, Gaseous Oxygen," J. Materials for energy systems, Volume. 1, pp.61-76, June 1979.
3. A. Abbud-Madrid, G. J. Fiechtner, M. C. Branch, and J. W. Daily, "Ignition and Combustion Characteristics of Pure Bulk Metals," 32nd Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, N.W., USA, AIAA 94-0574, Jan 1994.
4. E. L. White and J. J. Ward, "Ignition of Metals in Oxygen," Office of the director of deffense research and engineering, DMIC report 224, Feb 1966.
5. Donghae Shin, Isang Yu, Wanchan Kim, Youngsung Ko, Yeongmin Han, "Evaluation of Material in an Excess Oxygen Atmosphere," KSPE Fall Conference, 2016, pp.391-394