

# 온도와 접촉금속이 Tricyclodecane의 열안정성에 미치는 영향

박선희 · 김중연 · 전병희 · 권정훈 · 강정원 · 한정식\* · 정병훈\* · 남궁혁준\*\* · 김성현†

## Effect of Temperature and Contact Metals on the Thermal Stability of Tricyclodecane

Sun Hee Park · Joong Yeon Kim · Byung-Hee Chun · Cheong Hoon Kwon · Jeong Won Kang · Jeong Sik Han\* · Byung Hun Jeong\* · Hyuck-Joon Namkoug\*\* · Sung Hyun Kim†

### ABSTRACT

In temperature controlled batch reactor, the effect of temperature and contact metals on the thermal stability of Exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane (tricyclodecane, exo-THDCP) were investigated by use of GC/MS. And the characteristic of metal in contact with tricyclodecane were analyzed by SEM-EDX. In fuel temperature variation test, thermal decomposition of exo-THDCP was occurred at 350°C. In case of fuel contact metals, Titanium was less effective to decomposition of exo-THDCP than stainless steel 304, 316.

온도가 조절되는 회분식 반응기에서 온도와 접촉금속이 Exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane (tricyclodecane, 이하 exo-THDCP로 표기함)의 열안정도에 미치는 영향을 GC/MS로 조사하였다. 그리고 Exo-THDCP와 접촉하는 금속의 특성은 SEM-EDX로 분석하였다. 보관 연료온도 증가 실험에서 exo-THDCP의 분해는 350°C에서 시작되는 것으로 밝혀졌다. 연료접촉 금속의 경우, 스테인리스 스틸 보다 티타늄이 exo-THDCP의 분해에 미치는 영향이 작은 것으로 나타났다.

Key Words: Tricyclodecane(트리사이클로데칸), Liquid Fuel(액체연료), Thermal Stability(열안정도), Contact Metal(접촉금속), Titanium(티타늄), Stainless Steel(스테인리스 스틸)

### 1. 서 론

항공기 및 로켓의 비행속도가 초음속으로 증

가함에 따라, 공력가열에 의한 마찰열과 비행체 내부에서의 온도증가가 문제화되고 있다. 이러한 열적부하는 연소기, 노즐, 연료탱크 등에 집중되어 연료의 분해에 의한 soot 침적으로 연료흐름에 영향을 주어 정확한 제어에 영향을 주며 심지어는 연료공급 시스템 오작동까지 일으켜 심각한 문제를 야기할 수 있다[1].

고려대학교 화공생명공학과

\* 국방과학연구소

\*\* (주)현대로템

연락처, E-mail: kimsh@korea.ac.kr

온도제어를 위해 단열재를 사용하는 것은 많은 열적부하를 해결하기에는 부족하며 또한 추진기관의 무게를 증가시키므로 최근에 연료를 냉각제로 활용하는 방법이 가장 효과적인 대책으로 연구되고 있다[2].

연료를 냉각제로 이용하기 위해서는 고온에서도 화학적으로 안정해야 연료와 냉각제 역할을 할 수 있으므로 이를 확인하는 것이 중요하며, 또한 연료와 접촉하는 금속에 따른 연료의 안정성과 금속의 특성변화를 확인하는 것이 필요하다 [3]. 따라서 본 연구에서는 비행체의 연료로 사용 가능한 *exo*-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane (tricyclo-decane, 이하 *exo*-THDCP로 표기함)의 열안정성에 대해 보관온도와 접촉금속이 미치는 영향과 연료 접촉금속의 특성변화를 실험하고자 하였다.

## 2. 실험

온도 및 금속에 의한 *Exo*-THDCP의 열안정성 실험을 위해 회분식반응기를 사용하였다. 내부의 부피가 160 ml인 스테인리스 스틸 316 반응기 재질에 의한 영향을 배제하기 위해 반응기 내부에 석영 재질의 관을 투입한 뒤 *exo*-THDCP 48 ml를 주입하였다. 실험에 사용된 *exo*-THDCP는 (주)풍산 제품으로 순도는 97.878%이다.

모든 실험은 N<sub>2</sub>를 사용하여 45 bar로 가압한 상태에서, 일정온도하에 10 시간 동안 보관하여 진행되었다. 접촉금속이 *exo*-THDCP의 분해에 끼치는 영향은 티타늄, SS304, SS316 금속시편을 투입하여 410°C에서 실험을 수행하였다. 사용된 금속시편의 조성(wt%)은 SEM-EDX를 이용하여 측정하였으며 각각의 조성비는 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Metal and Metal Alloy

조성 시편 \	Ti	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
Ti	100.0	-	-	-	-	-	-
SS316	-	67.7	15.8	11.6	1.8	0.4	2.8
SS304	-	73.5	17.4	9.2	-	-	-

반응물과 생성물의 성분 및 조성은 GC-MS(Agilent 5975C, column : HP5-ms)를 이

용하여 분석하였다. 성분분석시 질량검출기(Mass Detector)에 나타난 해당성분의 스펙트럼 피크가 질량검출기 라이브러리의 주 피크와 두 개 이상 상응하지 않는 것은, 성분 규명이 불분명하여 잔여성분으로 간주하였다. 금속접촉 영향에 사용된 금속시편은 SEM, XRD를 이용하여 특성분석을 시행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

온도의 영향에 대한 실험결과를 나타낸 Fig. 1에서 보이는 바와 같이, *exo*-THDCP는 350°C에서부터 열분해가 시작되어 410°C 실험 후에는 액상 생성물 중 72.1%만 남았다. 410°C에서 분해생성물들의 성분은 대부분이 C<sub>10</sub>인 것으로 밝혀졌다.

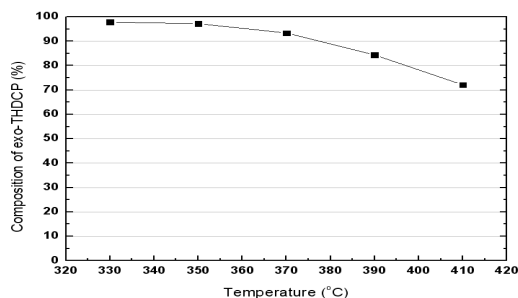


Fig. 1 Composition of Exo-THDCP at Various Temperature after Reaction Time as 10 hr at 45 bar

*Exo*-THDCP의 금속접촉시 금속의 영향은 티타늄이 가장 작고 SS316, SS304 순서로 영향이 커지는 것으로 나타났다(Fig. 2).

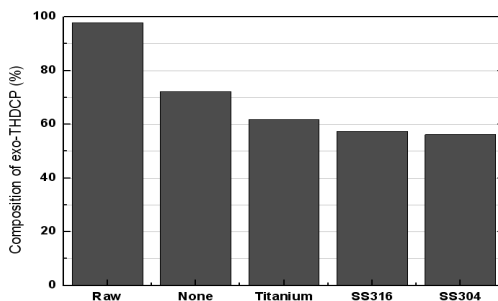


Fig. 2. Composition of Exo-THDCP at 410°C with Various Metals after Reaction Time as 10 hr at 45 bar

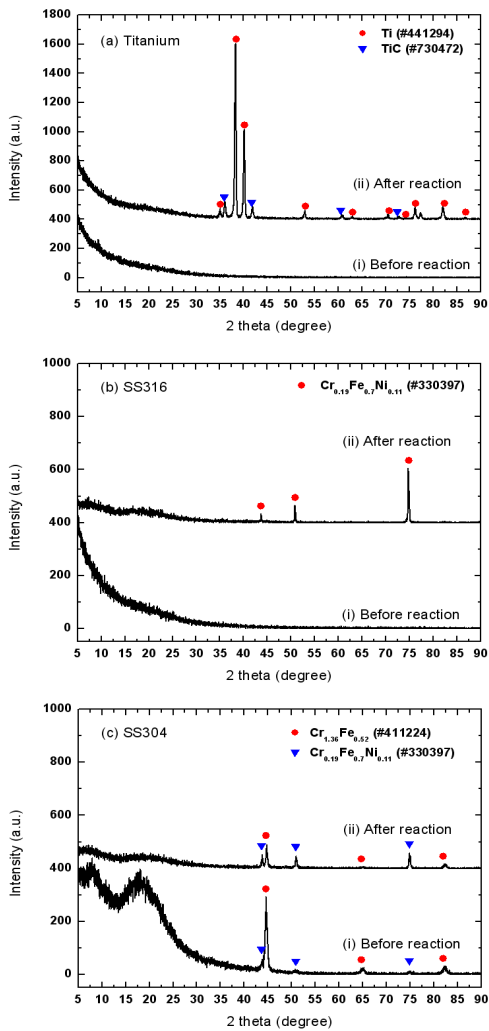


Fig. 3. XRD Results of (a) Titanium (b) SS316 (c) SS304 before and after Reaction (10 hr) at 410°C, 45 bar

사용된 티타늄은 IVA족 전이금속으로 d오비탈 전자궤도가 비어있어 루이스 산성(Lewis Acidity)이 강하다. 이로 인해 흡착세기, 즉 탄소 원자와의 결합력이 강하므로 탄화수소와 반응하여 안정한 티타늄카바이드(TiC)를 형성하고 탄화수소의 탈착을 방해는 특성이 있다.

따라서 티타늄 표면에 티타늄카바이드가 형성된 뒤에는 탄화수소의 흡착력이 감소하게 되어 exo-THDCP 분해가 감소하고 티타늄과 흡착된 탄소와의 강한 상호작용으로 인하여 흡착된 탄

소에 의한 코킹의 성장이 감소되기 때문에 티타늄의 영향이 가장 적은 것이다[4].

반면에 스테인리스 스틸인 SS304와 SS316에는 탄화수소의 분해에 촉매로 사용되는 Fe, Cr, Ni 등이 포함되어 있어 exo-THDCP의 분해를 촉진시킨다.

이는 XRD 실험결과를 나타낸 Fig. 3에서 알 수 있듯이 티타늄 시편의 표면에는 티타늄카바이드가 형성되었지만, 루이스 산성이 티타늄 보다 약한 Fe, Ni, Cr이 포함된 SS304는 결정구조에 변화가 없는 것으로 확인되었고 SS316은 열에 의하여  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 의 구조가 나타났다.

반응전과 반응후 금속표면의 SEM 이미지는 Fig 4에서 확인할 수 있듯이 티타늄의 경우 표면에 티타늄카바이드가 형성되었고, 스테인리스 스틸인 SS316과 SS304의 표면에도 일부 코킹이 형성된 것을 관찰할 수 있다.

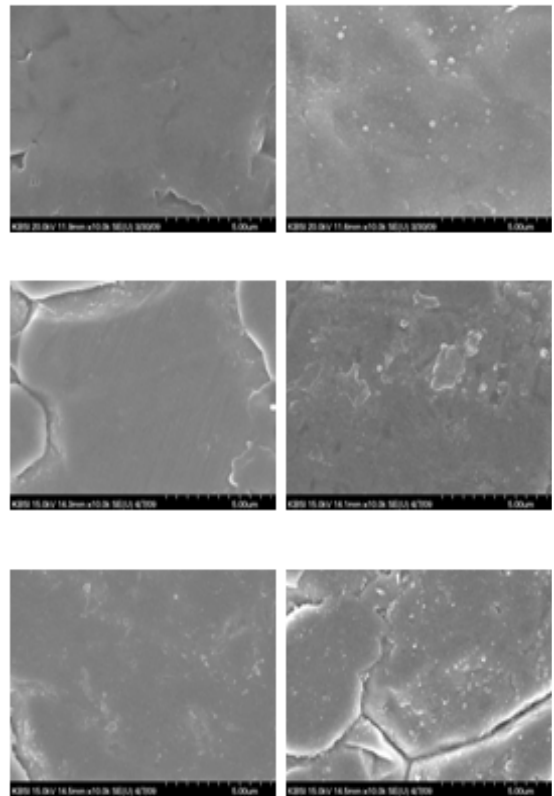


Fig. 4. SEM Images of (a) Titanium (b) SS316 (c) SS304 Before and After Reaction (10 hr) at 410°C, 45 bar

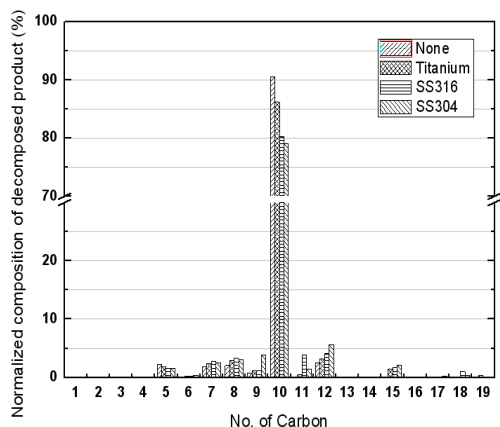


Fig. 5. Normalized Composition of decomposed product of exo-THDCP after Reaction (10 hr) at 410°C, 45 bar

접촉온도가 410°C일 때 exo-THDCP의 열안정성에 미치는 열과 금속의 영향을 알아내기 위해, 분해생성물의 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 분해생성물 중 exo-THDCP와 성분이 불분명한 잔여성분을 제외하고 나머지 성분들의 총합을 100%로 정규화(Normalization)한 뒤 분해생성물의 탄소수에 따른 분포를 확인하였다.

Figure 5에서, 금속이 없는 경우(None) 분해생성물의 90% 이상이 exo-THDCP(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)와 탄소수가 같은 C<sub>10</sub> 이지만, 티타늄, 스테인리스 스틸 SS316, SS304 순서로 C<sub>10</sub> 이외의 분해생성물이 비율이 증가하는 것을 보여준다. SS316과 SS304이 있을 경우 분해생성물 중 C<sub>10</sub>은 각각 80.2%, 79.1%로, 86.2%인 티타늄 보다 5%이상이 C<sub>10</sub> 이외의 물질로 분해되는 결과가 나타났다.

이러한 결과는 앞에서 언급했듯이 스테인리스 스틸 SS316과 SS304에 존재하는 Fe, Cr, Ni의 촉매 역할에 기인한다고 볼 수 있다. 티타늄이 존재할 경우 C<sub>10</sub>이 86.2%로 높은 비율로 나타나는 이유는 티타늄의 강한 루이스 산성이 앞에서 언급한 티타늄카바이드를 형성할 뿐만 아니라 표면에 흡착된 exo-THDCP의 해리에도 저해요인으로 작용하기 때문이라고 추정할 수 있다.

#### 4. 결 론

온도와 접촉금속에 의한 exo-THDCP의 열안정성에 대해 조사하였다. Exo-THDCP의 열분해는 45 bar, 10 hr 조건하에서 온도가 350°C일때 시작하였고 410°C에서 25.7%가 분해되는 것으로 나타났다.

그리고 실제 비행체 등의 연료접촉 재질인 금속이, 연료로 사용되는 exo-THDCP의 열안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 티타늄, 스테인리스 스틸 SS316, SS04 시편을 투입한 결과 티타늄이 TiC 카바이드를 형성하면서 exo-THDCP의 분해에 미치는 영향이 가장 적은 것으로 나타났다.

#### Acknowledgement

본 연구는 국방과학연구소, (주)현대로템과의 기술용역 연구결과 중의 일부입니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. Petley, "Thermal Management for a Mach 5 Cruise Aircraft Using Endothermic Fuel", AIAA 90-3284, 1990.
2. H. Huang, et al., "Endothermic heat-sink of hydrocarbon fuels for scramjet cooling", AIAA 2002-3871, 2002,
3. B. Stiegemeier, et al., "A thermal stability and heat transfer investigation of five hydrocarbon fuels", AIAA 2002-3873, 2002.
4. Tim Edwards, "Cracking and Deposition Behavior of Supercritical Hydrocarbon Aviation Fuels" Combust. Sci. and Tech., Vol. 178, pp.307-334, 2006.