물을 산화제로 하는 나노 알루미늄 분말 연소의 압력 민감도 실험

이상협* • 임지환* • 윤웅섭*

Combustion of Nano-scale Aluminum and Liquid Water for Pressure Sensitivity.

Sanghyup Lee* · Jihwan Lim* · Woongsup Yoon*

초 록

알루미늄은 많은 이점에도 불구하고 표면의 높은 용융점을 가지는 산화 피막 효과로 인해 원활하 게 점화와 연소 반응이 일어나지 못하는 단점이 있다. 그런데 산화피막을 제거하는 방법은 매우 복잡 하며 용이하지 않으므로 본 연구에서는 연소율은 압력에 비례한다는 원리를 이용하여 접근하였다. 연 소 속도의 압력에 따른 민감도를 알기 위해 압력 용기를 설계하였고 아르곤 가스를 이용하여 80nm의 알루미늄 분말과 산화제인 증류수의 혼합물을 3, 5, 10 기압의 압력 조건에 따른 연소속도의 변화를 측 정하고 해외의 연구와 비교 분석하였다.

Key Words: Nano aluminum(나노 알루미늄), Pressure Chamber(압력 용기), Burning rate(연소율), Propellant(추진제), Combustion(연소)

1. 서 론

알루미늄은 지구상에 존재하는 원소질량의 8.2%를 차지하며, 구하기 쉽고 저렴하며 산소와 규소 다음으로 많은 양이 매장 되어 있다. 또한 친환경적이며 고밀도의 에너지를 갖는 금속으로 높은 연소열을 가지고 있으며, 연소 후 발생되는 생성물인 알루미나와 수소 또한 알루미나의 재 생과 수소의 포집 방법으로 에너지를 저비용, 효 율적으로 재생산 할 수 있다[1-3]. 그러나 이러한 환경적, 경제적 이점이 있음에도 불구하고 알루 미늄은 일반적인 연료원으로 사용되지 못하고 있다. 이는 금속 알루미늄의 점화와 연소반응이 알루미늄 표면의 산화 피막과 높은 용융점에 의 한 효과로 인해 원활하게 연소 반응이 일어나지 못하는데 원인이 있다[4]. 이러한 점화 방해 메 커니즘은 해외에서 활발하게 연구하고 있으나 국내에서는 연구 초기 단계이다. 또한 해외의 연 구는 군사용 어뢰의 추진제로 고체형 금속 분말 알루미늄에 대한 연구가 집중되고 있는데[17-18], 이러한 점화 및 연소 기술은 핵심 기술로서 정 보 공개가 제한적인 상황이며, 이러한 연구를 위 해서는 해외의 선진연구의 재현을 통해 기술을 축적해야 하는 상황이다[9-13]. 알려진 바와 같이 알루미늄의 연소는 산화 피막의 점화 방해를 제 거하는 방법으로 이루어진다[4-5]. 그러나 산화피 막의 녹는점은 약 2600K으로 알루미늄 분말에서

^{*} 연세대학교 기계공학과

연락저자, E-mail: lee5186@hotmail.com

산화 피막을 제거하는 방법은 매우 복잡하고 어 렵다. 이러한 문제점에 착안하여 본 연구에서는 산화 피막 제거가 아닌 고압의 환경을 조성하여 점화와 연소를 관찰하였다[4].

나노 알루미늄과 증류수의 혼합물에 대한 연 구는 연구 결과가 많지 않은데 Parr et al.은 H2/O2/Ar 화염과 낮은 비율의 나노 알루미늄을 이용하여 점화 온도와 연소 시간을 측정하였다 [19]. Ivanov et al.은 순수한 금속 알루미늄과 증 류수와의 혼합물에 Polyacrylamide를 첨가하여 압력에 의한 효과를 실험하였다[22-23].

Strand Burner 연구에서 알려진 바와 같이 연 소율은 압력에 매우 민감하다[6]. 이러한 Strand burner의 압력 효과를 이용하여 Risha et al.은 나노 알루미늄의 크기와 산화피막의 두께에 따 른 연소율 차이와 나노 알루미늄과 증류수와의 혼합비를 변경하여 연소율을 측정하는 실험을 하였다[6]. Sabourin et al.은 증류수와 나노 알루 미늄의 혼합물에 H2O2를 첨가하여 H2O2의 농도 에 따른 연소율의 차이와 이론 혼합비 변경에 따른 연소율 측정 실험을 압력 조건을 변화하여 실험하였다[16]. Sippel et al. [7]은 나노알루미늄 과 증류수의 배합물을 급속 냉동하여 이전의 연 구인 Sabourin et al. [16] 과 Risha et al. [6]실험 에서 문제가 되었던 안전성을 실험을 통해 입증 하였고 고체 연료를 모사하여 휴대성과 이동성 을 실험을 통해 증명하였다. 이러한 이론과 기존 연구에 근거하여 본 연구는 증류수를 산화제로 사용하여, 나노 알루미늄 분말의 연소 반응 시 압력 민감도 실험을 수행 하였다.

2.실 험

2.1 실험 장비

그림 Fig. 1은 전체적인 실험장비의 개략도이 다.

Figure 1에서 보이는 바와 같이 가압을 위한 가스로는 알루미늄과 반응하지 않는 아르곤 가 스 환경에서 실험하였고 2개의 솔레노이드 밸브 를 사용하여 가스의 유입과 배출을 조절하였다. 압력용기 상단에는 안전밸브를 설치하여 안전성 을 확보 하였다. 또한 압력의 변화를 확인하기 위해 압력센서를 이용하여 초당 1000개의 압력 값을 수집하였다[8].



Fig. 1. Schematic of the AI testing apparatus

Figure 2는 압력용기의 실제사진이고 Table 1 은 압력용기의 상세 사양이다. 압력 용기의 아래 판에는 2개의 Feed through Connector와 36.5 x 3.0 cm 크기의 2개의 광학창이 있다.



Fig. 2. Pressure Chamber

압력 용기의 설계 압력은 약 40기압까지 견딜 수 있도록 되어 있고 용기 내부에 과도한 압력 을 방지하기 위해 Relief Valve를 사용하였다.

Table 1	Pressure	Chamber

Size	26cm(radius) X 63cm(length)		
Vol	23Liters		
Material	316 Stainless steel		
Option	two-optical viewport(36.5cmX3.0cm) two-Feedthrough connector		
Mixture	Mixture 15mm(radius) X 45mm(length) Quartz Tube		

압력 용기 내부에서 연소 실험시 점화보조제 를 이용하여 점화하는 방법이 있다[6]. 점화보조 제를 점화시키는 방법은 여러 가지가 있으나 나 노 알루미늄 입자와 증류수와의 혼합물을 대상 으로 하는 이번 연구에서는 가장 일반적이고 간 단하며 오랫동안 널리 연구되어진 전기 저항이 강한 니크롬선을 사용한 방법을 적용하였다[7].



Fig. 3. Schematic diagram of windowed chamber

니크롬선을 사용하는 방법은 개념적으로 Fig. 3과 같은 원리에 의해 구현 되었는데 그림에서 보다시피 두 개의 봉을 통해 전력선이 연결되어 있고 압력 용기의 아래쪽 판 후면부에는 Feedthrough connector가 연결되어 있다. 즉 외 부에서 일정한 시간 간격을 가지고 0V에서 12V 까지 순차적으로 전류를 공급하면 Feedthrough connector를 통해 압력 용기 내부의 니크롬선으 로 전력이 공급된다. 즉 공급된 전력은 니크롬선 전기 저항의 열에너지로 전환되고 그 열로 점화 보조제가 점화 된다.

또한 Fig. 4에서 보면 2개의 광학창을 볼 수 있다. 그 중의 하나는 실험 수행시 용기 내부의 관찰을 용이하게 하기 위해 이용되는데, 왼쪽에 Optical Diffuser를 통해 압력 용기의 광학창으로 빛을 투과시킨다. 또한 반대편의 광학창은 데이 터를 기록 하는데 사용된다. 광학창의 재질은 Polycarbonate를 사용하였는데 이 소재는 압력에 대한 저항성은 좋으나 열적인 효과에는 취약하 므로 이러한 단점을 해결하기 위해 가압시에 광 학창 쪽으로 Fig. 4와 같은 공기 커튼을 형성해 서 이러한 단점을 극복하였다.



Curtain

2.2 압력 용기

압력을 이용하는 실험에서 우선 선행하여 실 험해야 하는 부분은 용기의 기밀 실험이다. Fig. 5는 압력용기가 실험 압력에 도달한 후에 약 90 초 정도 기밀 유지가 잘 되고 있는 것을 알 수 있다. 혼합물의 총 연소시간이 약 15초에서 25초 임을 감안한다면 이는 압력에 대한 오차 없는 실험 환경이다.



Fig. 5 Pressure Chamber airtightness

그런데 실험 압력 조건하에서 점화 시에 점화 보조제에 의한 압력의 순간적인 증가로 인하여 실험에 오차가 발생 할 수도 있다. 이러한 요소 를 확인하기 위하여 우선대기압 상태에서는 혼 합물의 점화가 진행이 되지 않음을 확인을 하였 고 압력 용기에서 고압 환경을 조성하였을 때만 점화가 진행됨을 보았다.



Fig. 6 Pressure changes after Ignition

Figure 6은 점화가 시작 되었을 때 압력의 변 화를 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 화 살표가 있는 부분이 점화가 시작된 점이다. 그래 프를 보면 점화 시작점 기준으로 약 4psi 의 압 력오차가 발생하였다. 이는 전체 연소 시간과 전 체 압력 조건과 비교하였을 때 매우 작은 값으 로 본 연구에서는 고려하지 않았다.

2.3 실험 조건 및 방법

본 연구에서 사용하는 알루미늄 입자의 직경 은 나노 크기인데 마이크로 크기의 알루미늄 입 자보다 점화 온도가 낮다고 알려져 있다[19-21]. 실험을 위해 사용한 나노 알루미늄의 상세 사양 은 Table 2와 같다.

Table 2. Nano Aluminum

Manufac.	Nano& Amorphous Inc. USA
APS	80nm
Density	at 20°C 2.699 g/cm ³
Purity	99.9 %
SSA	13m ² /g
Morphology	Spherical
Oxide Layer	~2nm

나노 알루미늄은 그림 Fig. 7과 같이 구형의 모양을 가진다.



Fig. 7 Particle Morphology (TEM) Nano & Amorphous Inc.

나노 알루미늄과 증류수와의 혼합물은 Plastic Seal bag을 이용하여 이론 혼합비로 25도씨 상 온에서 혼합하였다. 혼합물은 안전성과 저장성을 확보하고 고체 연료를 모사 하기위해 혼합 즉시 영하 18도에서 급속 냉각하여 실험을 진행하였 다[7]. Fig. 1의 전체 실험 개략도를 보면 아르곤 가스를 이용하여 압력용기내의 압력 조건을 조 절하였음을 알 수 있는데 우리가 실험한 압력조 건은 3기압, 5기압 그리고 10기압의 3가지 조건 이다. 즉 아르곤 가스는 압력 센서를 지나서 압 력 용기 내부로 들어가고 이러한 조건이 조성된 상태에서 내부 니크롬선에 전력을 공급하여 점 화보조제를 점화한다.

2.4 점화 및 연소율의 정의

본 연구에서 점화의 시작점은 Fig. 6에서와 같 이 압력이 급격하게 증가할 때로 정의한다. 연소 율은 Fig. 7과 같이 배합물 석영관의 점화 후 기 준 시간에 따른 연소면의 위치를 1200 fps 의 고 속카메라를 사용하여 측정하였다.



Fig. 8 Captured Images of combustion[14]

실험 결과 및 고찰

실험 방법에서 언급한 바와 같이 실험은 3,5 그리고 10 기압의 3가지 압력 조건이 사용되었 다. Fig. 9는 연소 시작 이후 기준 시간에 따른 혼합물 연소면의 사진이다. 사진에서와 같이 연 소 속도는 시간에 따른 측정된 위치의 변화를 통해 구할 수 있는데 시간에 선형적으로 비례하 여 나타난다.

Figure 10은 시간에 따른 혼합물 연소면의 위 치 그래프이다. 압력 조건에 따른 연소속도의 차 이를 확인 할 수 있다.

Figure 11은 압력에 따른 연소 속도를 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 압력이 증가할수록 연소 속도는 상승하는 것을 알 수 있다. 연소 속



Fig. 9 Captured Images of combustion



Fig. 10 Vertical trace burning surface with varying Pressure condition



Fig. 11 Effect of pressure on burning rate

도의 각각의 평균값은 0.97mm/s(3기압), 1.37mm/s(5기압), 2.18mm/s(10기압) 이다.

이러한 연소 속도 결과는 Risha et al.[6]과 Sippel et al.[7]의 연구 결과에 비하여 현저하게 느림을 알 수 있었다. Fig. 12는 해외의 연구 결 과이다.



Fig. 12 Pressure dependence of ALICE mixtures compared to the pressure dependence of similar aluminum and liquid water mixtures found by Risha¹⁵ et al. are shown[7]

Figure 12에서 10기압에서 Risha et al.[6]과 Sippel et al.[7]의 연구 결과는 약 14mm/s 의 연소 속도가 나왔다. 이는 본 연구의 2.18mm/s 의 약 6배 정도이다. 본 연구와의 차이는 다양한 측면으로 추정해 볼 수 있는데, 우선적으로 나노 알루미늄 제조사에 따른 분말의 활성 알루미늄 의 함율 차이와 혼합물(ALICE)을 급속으로 냉각 시킬 때의 냉각 온도 차이, 나노 알루미늄과 증 류수와의 혼합물을 생성할 때의 Plastic Seal bag 의 섞임 정도의 차이로 추정된다. 이를 규명하기 위해서는 추가적인 실험이 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 표면 산화 피막의 높 은 용융점에 의한 점화 방해 매커니즘을 극복하 기 위해 산화 피막 제거가 아닌 연소실 압력 조 건을 이용하여 증류수를 산화제로 하는 나노 알 루미늄 분말 연소의 압력 민감도 실험을 수행하 였다. 이를 위해 압력 용기를 제작하여 압력에 따른 연소 속도를 측정하였고 80nm 알루미늄 분말과 증류수를 이용하여 혼합물을 만들어 영 하 18도에서 급속냉각 후 압력 용기를 이용하여 3기압 5기압 그리고 10기압의 압력 환경을 조성 하여 연소 실험을 진행하였다. 이 실험을 요약하 면 나노 크기의 직경을 가진 알루미늄과 증류수 와의 혼합물은 상온 상압에서 반응하지 않는다 는 점과 압력 조건을 주었을 때 는 연소 속도가 각각 0.97mm/s (3기압), 1.37mm/s (5기압), 2.18mm/s (10기압)으로 선형적으로 비례하여 나 타나는 것을 확인하였다. 그러나 해외의 연구 결 과와 약 6배의 차이를 확인하였고 이를 보완하 기 위해서는 추가적인 실험이 필요로 한다. 연소 율에 대한 개념을 정리하였고 압력조건에 따른 연소율에 대해서 정성적 평가를 수행하였다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지 원으로 수행되었으며, 이에 대해 깊이 감사를 드 립니다.(계약번호 UD100011CD)

참 고 문 헌

- 1. M.W. Beckstead, Combustion, Explosion, and Shock Waves 41 (5) (2005) p. 533-546.
- K.P. Brooks and M.W. Beckstead, Journal of Propulsion and Power, 11 (4) (1995), p.769-780.
- W.M. Lee, "Aluminum Powder/Water Reaction Ignited by Electrical Pulsed Power", Report Number AD-A269223, Naval Surface Warfare Center, 1993
- Heesung, Yang. and Jihwan, Lim, "Simplified Modeling of an Aluminum Particle Combustion," *KSAS-JSASS* 2008.

- J. F. Widener, Y. Liang, and M. W. Beckstead, "Aluminum combustion modeling in solid propellant environment," *AIAA Paper AIAA-99-2629*. pp. 1-16, 1999.
- Risha, G. A., Son, S. F., Yetter, R. A., Yang, V. & Tappan, B. C., "Combustion of nano-aluminum and liquid water," *Proceedings of the Combustion Institute* Vol. 31, No. 2007, pp. 2029-2036.
- Risha, G. A., Son, S. F., Yetter, R. A., Travis R. Sippel., "Combustion of Characterization of Nanoscale Aluminum and Ice Propellants," *AIAA paper AIAA-2008-5040*
- 8. Bruce Mihura, *LabView for Data Acquisition*, Prentice Hall, 2001
- P. Bucher, R.A. Yetter, F.L. Dryer, T.P. Parr, and D.M. Hanson-Parr, *Proc. Combust. Inst.* 27 (1998) 2421-2429.
- I.Glassman, Combustion, 3rd Ed, Academic Press, Orlando, Chapter 9 (1996).
- 11. Williams, F.A., Combustion Theory, Adison Wesley Co., Redwood City, CA (1985).
- F.A. Williams, in: F.L. Dryer, R.F. Sawyer (Eds.), "Some Aspects of Metal Particle Combustion", Gordon and Breach, The Netherlands, 1997, p. 267.
- R.A. Yetter, F.L. Dryer, in: H. Ross (Ed), Metal Particle Combustion and Classification, Academic Press, Chapter 6, 2001.
- 14. G.A. Risha, A. Ulas, K.K. Kuo, D.E. Koch, C.P. Ludwig, R. Glick, Combustion

Behavior of TAL-1308 Composite Solid Propellant for Airbag Applications, AIAA Paper No. 99-2632, 1999.

- Risha, G. A. et al., "Combustion and conversion efficiency of nano aluminum -water mixtures," Combustion Science &Technology (accepted) Vol. No. 2008.
- Sabourin, J. L. et al., "Combustion characteristics of nanoaluminum, liquid water, and hydrogen peroxide mixtures," Combustion and Flame 2008.
- T.F. Miller, T.F., J.D. Herr, Green Rocket Propulsion by Reaction of Al and Mg Powders and Water, AIAA 2004-4037, 2004.
- A. Ingenito, C. Bruno, Journal of Propulsion and Power 20 (6) (2004) 1056-1063.
- T. Parr, C. Johnson, D. Hanson-Parr, K. Higa, K. Wilson, Evaluation of Advanced Fuels for Underwater Propulsion, JANNAF Combustion Subcommittee, 2003.
- M.A. Trunov, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Propellants, Explosives, and Pyrotechnics 30 (1) 2005, p. 36-43.
- T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr, R.A. Yetter, Flame Structure Studies of Ultra-Fine Aluminum and Fluorine Containing Propellants, 36th JANNAF Combustion Subcommittee, 1999.
- 22. Ivanov V. G. et al., Combustion, Explosion, and Shock Waves 30 (4) (1994) 569-570.
- 23. Ivanov V. G. et al., Combustion, Explosion, and Shock Waves 36 (2) (2000) 213-219.