

技術論文

장시간 연소 텅스텐/이트리아 노즐목 삽입재의 내열성능 평가

강윤구*, 박종호**

Thermal Performance Evaluations of Tungsten/Yttria as Nozzle Throat Insert Material for Long Duration Firing

Yoon Goo Kang* and Jong Ho Park**

ABSTRACT

Heat-resistance of W/Y₂O₃ as throat insert material was evaluated to develop rocket motor keeping thrust uniformly under condition of high-temperature, high-pressure and long-burn time. Test was conducted with varying burn time, and test results were compared with CIT. Test showed that ablation rate was decreased according as burn time was increased, and that ablation rate of W/Y₂O₃ was about 55 % of CIT. Macro/micro structures of throat insert did not show a peculiar phenomenon by increased burn time. In addition, the vacuum heat treatment is effective for the prevention of crack in throat insert.

초 록

고온고압, 장시간 연소조건하에서 일정한 추력을 유지하는 로켓 추진기관 개발을 위해 W/Y₂O₃ 노즐목 삽입재를 평가하였다. 연소시간 증가에 따른 내열성능 변화를 검토하였으며, 비삭마 소재로 범용되고 있는 CIT의 내열성능과 비교하였다. 연소시간이 증가함에 따라 삭마율은 감소하는 경향을 보였으며, W/Y₂O₃의 삭마율은 CIT의 약 55 %이었다. 노즐목 삽입재의 육안검사와 미세조직검사에서 연소시간의 증가로 인한 특이 현상은 발견되지 않았으며, 진공 열처리는 균열 방지에 효과가 있음을 확인하였다.

Key Words : Throat Insert(노즐목 삽입재), Ablation(삭마), Non-Eroding(비삭마), W/Y₂O₃(텅스텐/이트리아), CIT(구리 함침 텅스텐), WO₃(텅스텐 옥사이드)

1. 서 론

삭마는 소재의 증발(Evaporation)에서부터 입자 충돌(Particle Impact), 적용하중, 열응력과 같은 구조적 파괴(Structural Failure)까지 다양한 현상 혹은 메커니즘에 의해 유발되며, 이로 인한 노즐목 직경 증가는 추력을 감소시키는 주요인이 된다. 특히, 직경이 작은 경우 상대적인 면적 변

화가 심하기 때문에 그 영향은 더욱 분명하게 나타나며, 장시간 연소시에는 노즐목 직경의 과도한 증가로 인하여 노즐목 삽입재의 기능을 상실하기도 한다[1].

일정한 추력을 유지하기 위해서는 노즐목 삽입재의 비삭마(Non-Eroding)에 가까운 내열특성, 즉 고용점 및 내산화성이 요구되지만, 범용되고 있는 그래파이트(Graphites), 탄소/탄소 복합재(Carbon/Carbon Composites) 등은 이러한 요구조건을 충족시키지 못한다.

최근 선진국에서는 로켓 추진기관의 성능 향상을 위한 방법 중 하나로 비삭마 노즐 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 텅스텐(3,695K), 레

† 2009년 11월 18일 접수~2010년 1월 27일 심사완료

* 정회원, 국방과학연구소 1기술본부 6부

** 정회원, 충남대학교 BK21 메카트로닉스사업단

교신저자, E-mail : jhpark@cnu.ac.kr

늄(3,459K), 탄탈륨(3,290K), 몰리브데늄(2,896K), 니오비움(2,750K) 등과 같은 고용점 금속(High-Melting Metals)은 용점이 높기 때문에, 하프늄카바이드(HfC), 탄탈륨카바이드(TaC), 지르코늄카바이드(ZrC) 등과 같은 금속 탄화물(Metal Carbides)은 내산화성이 좋기 때문에 노즐목 삽입제로 관심을 갖고 있는 소재이다. 그러나 고용점 금속은 열충격(Thermal Shock)에 약하고, 금속 탄화물은 소재 및 제작비가 고가라는 단점을 갖고 있기 때문에 사용 목적과 운용 조건에 따라 소재를 혼합 또는 코팅, 첨가제 사용 등의 방법으로 보완하여 사용한다. J. L. Quilici 등은 저비용, 경량화 고정노즐 개발을 목적으로 CIT(Copper Infiltrated Tungsten)를 사용하였으며, 평균압력 2,300 psia, 연소시간 62 초, 노즐목 직경 11.84 mm의 조건에서 시험을 수행하여 삭마율이 0.02 mm/s이었으나, 비축대칭 삭마 및 River Valley Pattern의 삭마가 발생하였다고 보고하였다[2]. G. M. Song 등은 고온 환경 하에서 그들이 개발한 ZrC/W이 CIT보다 열적성능이 우수하였다고 보고하였다[3].

소재 개발과 더불어 효율적인 설계를 위해 각 소재들의 열반응 모델링 및 해석기법 개발도 함께 진행되고 있다. Olcott E. L. 등은 텅스텐 노즐이 연소가스 중의 산화물, 즉 H₂O, CO₂ 등에 의해 화학적 삭마가 일어나고, 열충격에 의해 균열이 발생하였다고 보고하였으며, 텅스텐 입자가 큰 것이 작은 것보다 삭마율이 낮게 나왔다고 보고하였다[4]. Piyush T. 등은 고용점 금속 소재의 화학적 삭마 두께를 예측하기 위한 이론적인 모델을 개발하였으며, 삭마두께는 압력 변화에 대해 선형적으로 비례한다고 보고하였다. 또한 레늄의 내삭마성이 가장 우수하였다고 보고하였다[5]. Justin L. 등은 연소가스 중의 산화물이 텅스텐의 열반응에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였으며, 열반응 예측에 필요한 연소가스 성분들의 카이네틱 계수(Kinetic Constant)를 구할 수 있는 식을 제시하였다[6].

이 밖에도 비삭마 노즐 개발과 관련된 여러 연구 결과들이 발표되고 있다[7~13]. 그러나 기존의 복합재 연구물에 비하면 그 양은 절대적으로 부족한 상태이며, 특히 실험적 연구결과는 더욱 부족한 상태이다.

본 연구에서는 고온고압, 장시간 연소조건에서 일정한 추력을 유지할 수 있는 로켓 추진기관용 목삽입제 선정을 위한 사전 연구[14]에서 적용가능성을 확인한 바 있는 W/Y₂O₃에 대해, 연소시간이 증가함에 따른 내열 성능 및 열반응 특성을

확인하였다. 또한 비삭마 소재로 범용되고 있는 CIT를 동일한 조건에서 시험하여 결과를 비교하였다.

II. 본 론

2.1 소재 특성

텅스텐은 높은 용융 온도와 뛰어난 내삭마 특성 때문에 비삭마 소재로 사용되고 있는 대표적인 소재이다. 그러나 순수 텅스텐(Pure W)으로 사용할 경우 1,273K이상에서 기계적 물성이 급격히 저하되고, 가공이 어려운 단점이 있기 때문에 이를 보완하여 사용한다.

지금까지 알려진 바에 의하면 텅스텐 노즐의 주요 열반응 메커니즘은 표면에서 다음과 같은 비균질 반응(Heterogeneous Reaction)이다.



텅스텐은 산화저항성이 떨어지며 400 °C에서 산화반응을 일으킨다. 최종 생성물인 WO₃는 노란색을 띠며, 용융온도는 1,470 °C이다. 반응에 의해 생성된 비점착(Non-adherent) 고체 화합물은 고속유동에 의한 압력으로 승화(Sublimation)가 억제되며, 삭마표면에서 액상을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 액상층(Liquid Film Layer)은 유동에 의해 떨어져나간다[2,4].

W/Y₂O₃는 입자크기가 1.8 μm인 순수 텅스텐 99 wt%에 0.5 μm의 이트리아(Y₂O₃) 분말 1 wt%를 혼합, 성형, 소결, 압축/풀립의 제조공정을 거쳐 제작하였다. 첨가제로 사용한 Y₂O₃는 소결을 용이하게 하고 텅스텐 간의 결합력을 강화시켜 주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[15]. 지금까지 노즐목 삽입제로 적용된 바는 없으며, 사전 연구[14]에서 열충격으로 인해 균열은 발생하였으나 좋은 내열 특성을 보인 바 있다.

CIT는 입자크기 4.7 μm인 순수 텅스텐 90 wt%에 구리(Cu) 박판 10 wt%를 함침제로 사용하여 제작한 것으로서, 열적으로 안정하고, 제작 및 가공이 용이할 뿐만 아니라 수급이 용이하고 저가이다. 또한 강도가 높고 열충격에 강하며 내삭마성이 좋아 낮은 삭마율을 요구하는 곳에 널리 사용되는 소재이다.

2.2 시험 장치 및 방법

성능평가를 위한 모터의 형상은 Fig. 1과 같다. 추진제는 알루미늄 성분을 포함하고 있지 않으며, CEA(Chemical Equilibrium Application)

Code로 계산된 연소실 온도는 약 3,000 K이다. 연소시간은 수 십초이며, 노즐목 직경은 10 mm 이하이다.

연소가스와 접촉하는 모든 내열부품은 탄소/페놀(Carbon/Phenol) 및 그래파이트(Graphite)를 사용하였으며, 배면에는 구조체의 열적 보호를 위해 실리카/페놀(Silica/Phenol)을 사용하였다. 노즐목 삽입재 전방의 그래파이트는 열충격으로 인한 균열을 방지하기 위해 2 조각으로 하였으며, W/Y₂O₃ 노즐목 삽입재 또한 균열방지를 위해 진공 열처리(Vacuum Treatment)를 하였다.

Fig. 2는 W/Y₂O₃ 및 CIT로 제작한 노즐목 삽입재의 최종 형상이며, 이론밀도는 각각 18.76 g/cc 및 17.03 g/cc 이다. 성능평가는 연소시간

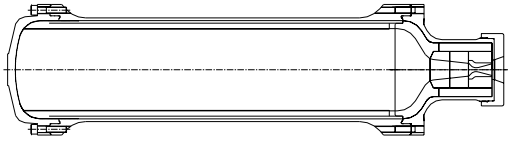


Fig. 1. Cross Section of Test Motor



(a) W/Y₂O₃



(b) CIT

Fig. 2. Throat Inserts Before Firing

을 달리하여 W/Y₂O₃는 4회, CIT는 2회 실시하였으며, 시험 전후 노즐목 직경 및 진원도는 3차 원측정기로 측정하였다.

2.3 시험결과 및 고찰

W/Y₂O₃ 노즐목 삽입재의 내열 성능평가를 위해 잔류 형상 및 노즐목 직경 변화, 추력 거동, 미세 조직 변화 등을 관찰하였다. 또한, 고융점 금속 노즐목 삽입재로 범용되고 있는 CIT를 동일한 조건에서 시험하여 내열성능을 서로 비교하였으며, [14]의 결과와도 비교하였다.

Figure 3은 W/Y₂O₃ 및 CIT 노즐목 삽입재의 내면 형상이다. 두 소재 모두 연소가스에 직접 노출되어 있는 표면은 피막층이 형성되어 있으며, 균열은 발견되지 않는다. 노즐목 형상은 W/Y₂O₃의 경우 진원에 가까운 반면 CIT는 일그러져 있으며, 부분적으로 River Valley Pattern의 삭마 형상이 보인다.

표면 피막층의 성분을 분석한 결과 주성분이 W 및 O, Si 이었다. 이것은 텅스텐과 연소가스 중의 H₂O, CO₂ 등의 산화물(Oxidizing Species)과의 비균질 반응에 의해 생성된 텅스텐 옥사이드



(a) W/Y₂O₃



(b) CIT

Fig. 3. Throat Inserts after Firing

Table 1. Summary of Test Results

	목 직경(mm)		삭마율 (mm/s)	진원도
	시험전	시험후		
CIT	7.58	12.22	0.0490	1.4295
	7.48	12.24	0.0399	1.3545
W/Y ₂ O ₃	7.49	9.90	0.0278	0.6633
	7.48	9.89	0.0226	0.5328
	7.50	10.22	0.0206	0.6181
	7.49	10.65	0.0247	0.5107

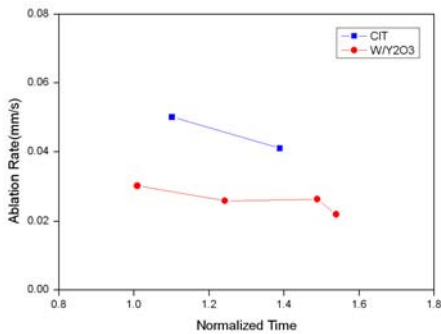


Fig. 4. Ablation Rates of W/Y₂O₃ and CIT

드(WO₃)가 고온고압에서 액상으로 존재하다가 연소가 종료되면서 표면에 고착된 것으로 보인다. 한편 규소(Si) 성분은 연소관과 EPDM 단열재의 접착력 증진을 위해 1 mm 두께로 도포한 라이너(Liner)에 첨가된 성분으로서, 액상의 SiO₂로 연소가스와 함께 분출되다가 노즐목 삽입제 표면의 WO₃ 액상층에 집착이 된 것으로 보인다.

노즐목 잔류 형상은 기존 연구 결과와 유사하였으며, 장시간 연소에도 열반응 패턴이 동일하게 지속되는 것으로 보인다.

한편, 기존 연구[14]와 달리 W/Y₂O₃ 노즐목 삽입제의 균열이 발생하지 않은 것은 진공 열처리가 소재의 제작과정에서 발생하는 재료 내부의 잔류응력 및 수소취성(Hydrogen Embrittlement)을 제거하였기 때문으로 사료된다.

삭마율은 W/Y₂O₃가 0.0206~0.0278 mm/s이었으며, CIT가 0.0490 mm/s 및 0.0399 mm/s이었다. Table 1은 시험결과를 정리한 것으로써, W/Y₂O₃의 삭마율은 CIT의 약 55%이며, 진원도 또한 CIT의 1.4에 비해 W/Y₂O₃이 0.6으로 낮다.

Figure 4는 연소시간에 따른 삭마율 변화를 보여주는 것으로, x 축의 Normalized Time은 첫 번째 시험한 W/Y₂O₃ 노즐목 삽입제의 연소시간과의 비를 의미한다. 연소시간이 증가할수록 삭마율이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 삭마에 의한 노즐목 직경 증가가 연소실 압력을

감소시켜 결국 열하중(Thermal Load)이 감소되기 때문으로 보인다.

Figure 5는 W/Y₂O₃ 및 CIT 노즐목 삽입제를 사용한 모터의 추력 측정 결과를 도식한 것으로써, 연소 중의 추력이 CIT 보다 W/Y₂O₃가 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 연소 초기 재료 표면이 활성화되어 삭마가 일어나기 시작하기까지 걸리는 시간인 삭마지연시간을 확인하기 위하여 Fig. 6에 추력과 압력을 함께 도식하였다. 일반적으로 탄소계 복합재의 경우 삭마지연시간이 1초 이내이지만 CIT 및 W/Y₂O₃

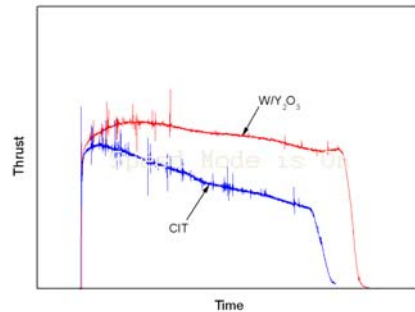
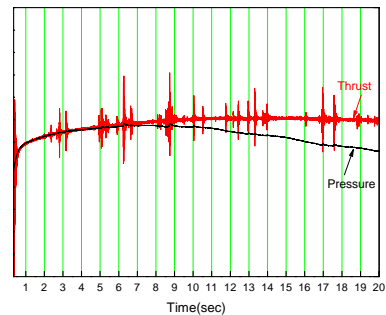
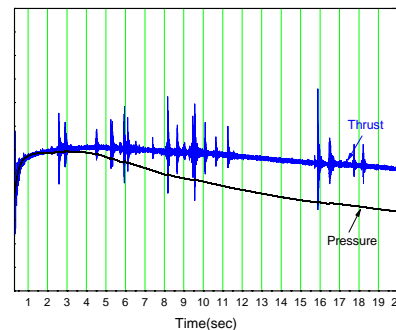


Fig. 5. Thrust of W/Y₂O₃ and CIT

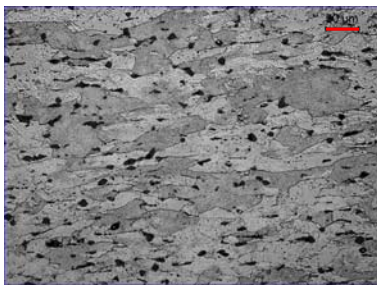


(a) W/Y₂O₃

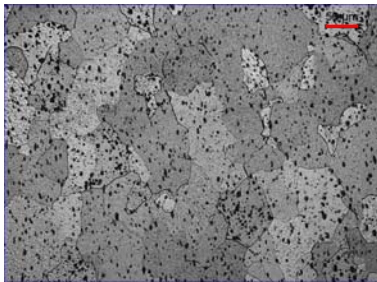


(b) CIT

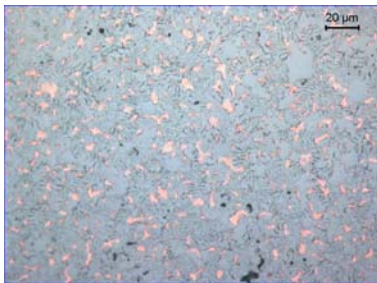
Fig. 6. Initial Behavior of Pressure and Thrust



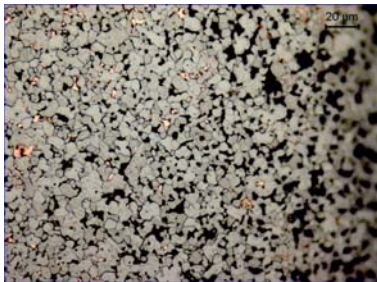
(a) Before Test



(b) After Test



(a) Before Test



(b) After Test

Fig. 7. Microstructures of CIT

는 각각 2초 및 4초 가량으로 복합체에 비해 다소 시간이 긴 것을 확인하였다. 이것은 탄소계 복합체보다 이 소재들의 열확산계수가 높기 때문에 표면으로 들어오는 열을 배면으로 빠르게 전달시키기 때문으로 보인다.

Figure 7은 W/Y₂O₃ 및 CIT 노즐목 삽입체의 시험 전후 노즐목 표면 변화를 관찰하기 위하여 미세조직을 촬영한 것이다.

W/Y₂O₃의 경우 텅스텐 그레이의 평균 크기가 15 μm에서 80 μm로 약 5배 성장하였으며, 이트리아는 미세입자로 텅스텐 사이에서 고르게 분포되어 있다. 이것은 이전 연구결과[14]와 유사한 것으로, 연소시간이 증가하였음에도 텅스텐 그레이의 평균 크기 및 이트리아의 분포 변화가 크지 않으며, 이트리아의 텅스텐 그레이 간의 바인더 역할은 유지됨을 관찰하였다.

텅스텐 그레이의 성장으로 인한 경도의 변화를 확인하기 위하여 미세 비커스 경도 시험기를 이용하여 측정하였으며, 압입하중은 1 kgf로 하였다. 일반적으로 경도 값은 텅스텐 결정립이 작을수록, 내부의 결합밀도가 높을수록 증가한다. 측정결과 시험 전 500 VHN이었던 것이 시험 후 350 VHN으로 감소되었으며, 이 결과는 텅스텐 입자의 조대화를 재확인하는 것이다.

한편 CIT의 텅스텐 사이에 함침 되어 있는 Cu는 연소가스와 직접 접촉하는 표면 근처에서는 대부분 용출이 되었으나 그렇지 않은 배면 근처에서는 텅스텐 사이에 갇혀 빠져나가지 못하고 잔류하고 있음을 확인하였으며, 구리의 용출로 인한 냉각효과(Transpiring Cooling Effect)가 지속되었음을 예상할 수 있다.

III. 결 론

고온고압, 장시간 연소조건하에서 텅스텐/이트리아(W/Y₂O₃) 노즐목 삽입체의 내열성능 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) W/Y₂O₃의 내삭마성은 CIT에 비해 우수하며, 삭마는 원주방향으로 균일하게 일어난다.
- 2) 연소시간 증가 시 삭마로 인한 노즐목의 직경 증가는 연소실의 압력을 감소시켜 삭마율을 감소시킨다.
- 3) W/Y₂O₃는 연소초기에 삭마가 일어나지 않는 구간, 즉 삭마지연시간이 CIT에 비해 길게 나타난다.
- 4) 장시간 연소에도 W/Y₂O₃의 미세조직 변화는 미소하며, 이트리아 입자의 결합력은 유지된다.
- 5) 텅스텐 내부의 잔류응력과 수소취성으로 발생하는 균열은 진공 열처리로 제거된다.

참고문헌

- 1) NASA, "Solid Rocket Motor Nozzles", NASA-SP-8115, 1975.

- 2) J. L. Quilici, "Nozzle Development for the Proposed AGM-130 , Rocket Motor", AIAA-84-1415, Jun., 1984.
- 3) G. M. Song, Y. J. Wang, and Y. Zhou, "Evaluated Temperature Ablation Resistance and Thermophysical Properties of Tungsten Matrix Composites Reinforced with ZrC Particles", Journal of Materials Science, Vol. 36, 2001, pp. 4625~4631.
- 4) Olcott, E. Y. and Batchelor, "Failure Mechanisms in Dense Tungsten Alloy Rocket Nozzles", Journal of Spacecraft, Vol. 1, No. 6, 1964, pp. 635-642
- 5) Piyush Thakre, and Vigor Yang, "Chemical erosion of Refractory-Metal nozzle Inserts in Solid-Propellant Rocket Motors", AIAA-2008-1030, Jan., 2008, pp. 1~16.
- 6) Justin L. Sobourin, and Richard A. Yetter, "High-Temperature Heterogeneous Reaction Kinetics of Tungsten Oxidation by CO₂, CO and O₂", Journal of Propulsion and Power, Vol. 25, No. 2, Mar.-Apr., 2009, pp. 490~498.
- 7) R. Brogan, "Corrosion of Rocket Nozzle Metallic Throats in Oxidizing Propellant Environments, CPIA, JANNAF Propulsion Meeting, 1981, pp. 339~352.
- 8) Steiner Haugen, "Non-Eroding Nozzle Throat Material for Rocket Motors with AP-Based Propellant", AIAA-98-3972, Jul., 1998.
- 9) Ostrander, M. J., "Pintle Motor Challenges for Tactical Missiles", AIAA 2000-3310.
- 10) M. C. L. Paterson, M. Fulcher, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, and S. E. Landwehr, "Advanced Tactical and Boost Nozzle Materials", AIAA-2005-4497, Jul. 2005.
- 11) John Napior Victoria Garmy, "Controllable Solid Propulsion for Launch Vehicle and Spacecraft Application", AIAA-2006-951.
- 12) Nicholas D. L. and Suresh M., "Simulation of Nozzle Erosion Process in a Solid Propellant Rocket Motor", AIAA-2007-776, Jan., 2007, pp. 1~13
- 13) Kara C., "Survey of Ultra-High Temperature Materials for Applications Above 2000K", AIAA-2009-6508, Sep., 2009.
- 14) 강윤구, 박종호, "장시간 연소용 초소형 저삭마 목삽입재 선정을 위한 내열성능 평가", 한국항공우주학회지, 제 37권 12호, 2009, pp.1245~1251.
- 15) Y. Kim, M. H. Hong, S. H. Lee, E. P. Kim, S. Lee and J. W. Noh, "The Effect of Yttrium of Yttrium Oxide on the Sintering Behavior and Hardness of Tungsten", Met. Mat. Int., Vol. 12, No. 3, 2006. pp. 245~248.