C-C 복합재료와 Graphite 노즐목 내열재의 침식조직 특성에 대한 연구

김영인^{1†}• 이수용²

¹한국항공대학교 항공우주 및 기계공학부(한서대학교) ²한국항공대학교 항공우주 및 기계공학부

A Study on Erosion Structure Properties for Thermal Insulation Materials on Carbon-Carbon Composites and Graphite Nozzle Throat

Young In Kim^{1†}, Soo Yong Lee²

¹School of Aerospace & Mechanical Engineering, Korea Aerospace University(Hanseo University),

²School of Aerospace & Mechanical Engineering, Korea Aerospace University

Abstract

The solid rocket motor(SRM) consists of a motor case, igniter, propellants, nozzle, insulation, controller, and driving device. The liquid rocket propulsion systems(LRPSs) cools the nozzle by the fuel and oxidizer but SRM does not cool the nozzle. The nozzle of SRM is high temperature condition and high velocity condition so occurs the erosion by combustion gas. This erosion occurs the change of nozzle throat and reduces thrust performance of rocket. The material of Rocket nozzle is minimization of erosion and insulation effect and endure the shear force, high temperature and high pressure. The purpose of this study is to investigate the erosion characteristics of solid rocket nozzles by each combustion time. Through the structure inspection of Graphite and C-C composite, identify the characteristics of the microstructure before and after erosion.

초 록

고체추진 로켓(SRM)은 모터케이스, 점화기, 추진제, 노즐, 절연체, 제어 및 구동장치 등으로 구성되어 있으며 액체로켓과 다르게 노즐을 냉각시킬 수 없어 고온 및 고속의 연소가스에 의해 침식(Erosion)이 발생한다. 이러한 침식현상은 노즐목의 형상 변화를 일으키며 로켓의 추력 성능을 감소시킨다. 로켓 노 즐의 재질은 침식현상을 최소화하고 열을 차단시키는 효과가 있어야 하며 용융 상태에서 소실되지 않 고 전단력이나 압력에 견딜 수 있어야 한다. 본 연구는 실험을 통하여 고체로켓 노즐의 재질에 대하여 연소시간별 침식특성을 파악한다. 그리고 Graphite와 C-C 복합재료의 각 재질별 조직검사를 통하여 침식 후의 미세특징을 비교 분석하여 침식특성을 규명한다.

Key Words : Rocket Nozzle Throat(로켓 노즐목), Graphite(흑연), Carbon-Carbon Composites(카본-카본 복합 재료), Thermochemistry(열화학), Erosion(침식), Char layer(숯층), Pyrolysis layer(열분해 층)

1. 서 론

로켓(Rocket)이란 작용과 반작용의 힘으로 추력 (Thrust)을 발생시키는 장치로써 자체 내부에 연료와 산화제를 가지고 연소 및 분출시켜 추진력을 얻으며 주

Received: Sep. 27, 2017 Revised: Oct. 23, 2017 Accepted: Oct. 26, 2017 † Corresponding Author Tel: +82-01-6348-2343, E-mail: alad@hanseo.ac.kr © The Society for Aerospace System Engineering 로 우주탐사 비행체, 무기, 인공위성 발사 등에 사용되 고 있다. 로켓의 종류에서 고체추진 로켓(SRM; Solid-propellant rocket motor)은 모터케이스(Motor case), 점화기(Igniter), 추진제(Propellant), 노즐 (Nozzle), 절연체(Insulation), 제어 및 구동장치 등으로 구성되어 있으며 액체로켓과 다르게 노즐을 냉각시킬 수 없어 연소가스에 의해 침식(Erosion)이 발생한다. 이러한 고온 및 고속 환경으로 인한 침식현상은 노즐목 의 형상 변화를 초례하며 이는 추력 성능을 저하시킨 다. 로켓 노즐목(Nozzle throat)의 현상 변화는 로켓의 도달 높이, 도달 거리, 비행 속도에 영향을 준다[1, 2]. 노즐의 재질은 침식현상을 최소화하고 열을 차단시키는 효과가 있어야 하며 용융 상태에서 소실되지 않아야 하 며 전단력이나 압력에 견딜 수 있어야 한다. 또한 내산 화성, 내화학성, 내열충격성을 보유해야 한다[3].



Fig. 1 SRM schematic

침식에 연구는 대하 1960년도에 CMA(미국 Aerotherm 사) 및 FIAT(NASA)를 개발하여 수치 해 석적 연구를 수행하였다. 이후로 ASCC, TITAN, GIANTS & MEIT를 개발하여 연구를 계속 수행하였다 [3]. 그리고 미국의 펜실베이니아 주립대학의 K.K. KUO와 S.T. KESWANI, 이탈리아 로마 라사피엔자대 학교의 Daniele Bianchi와 Francesco Nasuti는 열화 학적 침식모델을 이용하여 연구하였으며[4, 5] 국내에 서는 함희철 등이 주요 산화물(CO2, H2O, O2), 밀도 등이 열화학적 침식에 미치는 영향을 연구한 바가 있으 며[6] 2008년에 소정수 등이 열응력에 대하여 구조해 석을 수행하였다[7]. 기계적 침식에 대해서는 1966년 V. R. Gowariker가 마찰계수(Friction factor), 기공율 (Porosity), 특성 배기속도(Characteristic exhaust velocity) 등에 관한 모델식을 제안하였다[8].

본 연구는 실험을 통하여 고체로켓 노즐(SRM nozzle)의 재질에 대하여 연소시간별 침식특성을 파악한다. 그리고 Graphite와 C-C 복합재료(Carbon-carbon composite)의 각 재질별 조직검사(Structure inspection)를 통하여 침식 후의 미세특징을 비교 분석하여 침식특성을 규명한다.

2. 이론적 배경

2.1 침식 특성

Graphite와 C-C 복합재료(Carbon-carbon composite)

의 침식은 크게 열화학적 침식(Thermochemical erosion) 과 기계적 침식으로 구분할 수 있다. 열화학적 침식은 화학 지배 침식과정(Chemical-controlled recession process)과 확산지배 침식과정(Diffusion-controlled recession process) 으로 구분할 수 있으며 표면 온도에 따라 미치는 영향이 다 르다. 밀도는 침식에 미치는 영향이 크며 밀도가 높을수록 침 식에 대한 저항성도 크다. 또한 온도가 높을수록 확산지 배 침식 과정에 의한 침식의 영향이 화학지배 침식과정 보다 크게 작용한다[5]. 화학지배 침식 영향 하에서 침 식의 주요 원인인, H, O와 CO, 가 CO를 생산하기 위하 여 C-C 복합재료나 Graphite와 반응함으로써 침식은 H,O, CO, OH의 농도에 비례하고 H,의 농도에 반비 례하다[9]. 기계적 침식(Mechanical erosion)은 주로 특성 배기속도, 마찰계수, 기공율에 의한 침식이다. 마 찰계수는 표면에서의 전단응력을 나타내며 기공율 (Porosity)은 구조적 내력(Structural resistance)을 나 타내는 척도이다[8]. 그밖에 재질의 합성, Al 입자 등 에 따라 침식특성은 변한다. Fig. 2는 침식의 개념도를 나타낸 것이다.



Fig. 2 Erosion concept

표면이 고온/고속의 연소가스(Combustion gas)에 노 출이 되면 원재료(Virgin material)은 열화학 분해 (Thermochemical decomposition)되어 열분해 층 (Pyrolysis layer)을 형성하고 온도가 더욱 증가하면 숯층(Char layer)을 이룬다. 이 상태에서 숯은 원래의 표면(Orignal surface)을 중심으로 위로 부풀어 오르고 (Intumescence) 연소가스의 전단 흐름(Shear flow)에 의해 침식(Erosion) 된다. 그리고 표면은 형상이 변한 다. 침식되어 표면에서 이탈되는 입자는 고온의 입자로 표면의 온도를 가지고 이탈하여 표면을 냉각시키는 효 과가 있다. Fig. 3은 침식 과정을 흐름도(Flow chart) 로 나타낸 것이다.



Fig. 3 Erosion process

2.2 이론식

열화학적 침식에서 화학지배 침식과정의 이론은 다음 과 같이 기술할 수 있다. 불균일 화학적 반응 (Heterogeneous chemical reaction)의 침식과정에서 H_2O, CO_2, OH 는 주요 산화물이며 H_2, CO, H 는 주 요 생성물이다. 기타 O, O_2, NO 등의 화학종은 미치 는 영향이 작아 무시한다. *i*종에 대한 반응률 상수(K_i) 를 Arrhenius 방정식으로 표현하면 다음과 같다.

$$K_i = A_{s,i} T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_{a,s,i}}{R_u T_s}\right) \qquad (1)$$

여기서 $A_{s,i}$: Pre-exponential factor, β_i : Temperature exponent, $E_{a,s,i}$: Activation energy, R_u : 일반 기체상수(Universal gas constant), T_s : 표면 온도로써 각 데이터는 K. K. KUO의 불균일 반응 데이 터[10]를 적용한다. 화학지배 침식율($\dot{r}_{c,ch}$)는 다음과 같다.

$$\dot{r}_{c,ch} = \sum K_i P_i^{n_i} / \rho_c \tag{2}$$

확산지배 침식과정은 Solid-gas interface에서 Surface mass balance(SMB)는 다음과 같다[11].

$$(\overline{\rho} \, \widetilde{\nu} \, \widetilde{Y}_i)_g + (\overline{\rho} \, D \, \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial r})_g$$

$$= \dot{\omega}_i - \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \iint_{S_1} \rho'_i \, ds + \rho_c \dot{r}_c \, \widetilde{Y}_i$$

$$(3)$$

위식에서 좌측은 i종의 대류질량 유동항, 확산질량 유동항이며 우측은 i종의 생성 속도항, 질량축적 속도 항, 공급되는 질량 유동항이다. \tilde{Y} 는 질량분율, A는 면 적, ρ 는 밀도, \dot{r}_c 는 침식율 이다. 그리고 Solid-gas interface에서 온도가 높으면 반응물은 탄소와 반응이 활발하여 농도는 매우 작으므로 $(\tilde{Y}_i)_q \simeq 0$ 이다.

$$\dot{\omega}_i + \rho_c \dot{r_c} \, \widetilde{Y}_i = 0 \tag{4}$$

반응물 B_i 와 Graphite 또는 C-C 복합재료 C_s 의 반응은 다음 식과 같다.

$$\nu_{c,i} C_s + \nu_{Bi} B_i = \sum_j \nu_j \operatorname{Prod}_j \quad (5)$$

따라서 Graphite 또는 C-C 복합재료 표면에서의 확 산지배 침식율 $(\dot{r}_{c,d})$ 는 다음과 같다.

$$r_{c,d} = \frac{1}{\rho_c} \sum_i \dot{\omega}_i \frac{\nu_{c,i}}{\nu_{B,i}} \frac{MW_C}{MW_{C_i}}$$
(6)

MW는 분자량(Molecular weight), ν는 화학량론 계 수(Stoichiometric coefficient) 이다.

기계적 침식 이론은 재료의 기공율, 특성 배기속도, 실험 상수로써 표현될 수 있다. Hopf의 방정식을 마찰 계수(Friction factor)와 표면 거칠기(Surface roughness)의 관계로 나타내고 재료가 가진 구조적 내 력(Structural resistance)의 척도인, 기공율을 고려하 여 표현하면 아래 식과 같고, 여기서 a_1 는 상수이고 P는 기공율(%)이다. $f = a_1 \left(\log P\right)^2 \tag{7}$

가스의 전단 흐름(Shear flow)은 벽에서의 전단응력 (Shear stress)을 발생시키고 기계적 침식은 전단응력 과 선형적 관계를 가진다. 그리고 기계적 침식율(r_m)을 특성 배기속도(c^*)와 전단응력에 관한 마찰계수(f)의 함수로써 식을 표현하면 다음과 같다.

$$\dot{r_m} = a_2 c^* f \tag{8}$$

따라서 기계적 침식율 (r_m) 를 기공율과 특성 배기속 도 식으로 나타내면 다음과 같다. a는 상수이다[8].

$$\dot{r}_m = a c^* (\log P)^2 \tag{9}$$

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

침식실험 장치는 Oxy-acetylene torch 시험장치를 이용하였다. 실험방법은 이론식에 적용할 주요 인자를 실험을 통하여 측정하였으며 이론식의 계산결과와 실험 결과에 대하여 SEM을 이용하여 침식 후의 미세특징을 재질에 따라 비교분석하였다. 장치는 산소-아세틸렌 제 어부, 데이터 측정부, 데이터 수집 및 저장부, 시편 고 정부로 구성되어 있다. 토치는 Victor model 315FC, Tip은 Type 4, No. 7을 사용하였다.



Fig. 4 Schematic diagram of test equipment

자동점화 장치, 타이머, 솔레노이드 밸브 등을 이용

하여 정확한 작동시간을 설정하고 제어하였다. 또한 Infrared thermometer(CHINO IR-AH)를 이용하여 표 면온도를 측정하였다. 그리고 냉각방법은 공랭식으로 압축공기를 시편고정부, 이동축, 센서 접촉부 등에 적 용하여 고온으로 인한 장비 파손과 에러를 예방하였다.



Fig. 5 Oxy-acetylene torch test equipment

3.2 실험 시편 및 조건

시편은 가로 100.5mm x 세로 100.5mm, 두께는 6.5mm로 제작하였다. Graphite는 MERSEN사의 Graphite G6520을 사용하였고 적층형 복합재료는 주 문 제작한 3D C-C 복합재료를 사용하였다.

Table 1 Material property

구분	Graphite (G6520)	C-C composite (3D)
밀도(kg/m ³)	1,750	1,800
기공율(%)	17	12

산소와 아세틸렌의 압력은 산소 0.12*MPa*, 아세틸렌 0.02*MPa*로 설정하였다. 화염은 산소-아세틸렌 비율 1:1로 중성 불꽃으로 하고 시편과 토치와의 거리는 60 *mm*로 설정하였다. 실험 작동시간은 모두 동일하게 120초로 실험하였으며 Fig. 4과 같이 압력은 실시간으 로 NI USB-6009와 Labview를 이용하여 측정하였다.

4. 실험결과

4.1 시편 분석

침식실험 결과, 침식량은 아래 Table과 같이 120초

동안 Graphite G6520은 2.1mm의 침식량이 측정되었 으며 침식율(Erosion rate)은 0.0175mm/s 이다. C-C 복합재료(3D)도 동일한 조건에서 1.9mm가 침식 되어 침식율은 0.0158mm/s 이다. 이론적 침식량 계 산은 열화학적 침식량과 기계적 침식량을 조화평균을 이용하여 계산하였다. 계산 결과, G6520는 0.0160 mm/s, C-C 복합재료(3D)는 0.0149mm/s로 계산되 었다. 실험과 이론 계산값의 오차는 G6520 8.57%, C-C 복합재료(3D) 5.70%로 좋은 결과를 나타냈다.

Table 2 Comparison of erosion rate

구분	Graphite (G6520)	C-C composite (3D)
이론 침식율 (mm/s)	0.0160	0.0149
실험 침식율 (mm/s)	0.0175	0.0158

(b) 20s

(d) 60s

(f) 120s



(a) 0s



(c) 30s



(e) 90s

Fig. 6 C-C composite erosion testing

Figure 6은 C-C 복합재료의 시간별 침식실험 사진 으로 초기에는 조금씩 나타나던 입자 이탈 현상이 1.000 ℃부터 고온의 많은 입자가 이탈하는 현상이 나 타났다. 사진에서 보는 바와 같이 시간이 지날수록 시 편은 고온으로 높아지고 있다.



(e) 120s

Fig. 7 The erosion shape per times

Figure 7은 일반 Graphite의 시간별 침식상태로 그 림 (a)는 아직 침식이 발생하지 않은 상태로 작은 열분 해 층(Pyrolysis layer)이 형성된 상태이다. 그림 (b), (c), (d)는 숯층(Char layer)이 점차 커진 상태이나 전 단 흐름에 의한 침식현상은 나타나지 않은 상태이다. 그림 (e)는 숯이 전단 흐름에 의해 고온의 빨간 입자로 표면을 이탈하여 침식현상이 나타난 상태이다. 그림 (f) 는 이러한 침식현상이 발달하여 침식으로 인해 반경이 커진 상태이다. 그림에서 중앙의 홀은 뒷면의 Thermocouple이 장착된 부분으로 침식이 그 뒷면 깊이 까지 발생되었음을 알 수 있다. 그림 (e)부터는 Fig. 3의 침식과정이 반복적으로 이루어지고 있는 상태이다.

Figure 8과 9는 120초(s)의 침식 실험 후, 시편의

정면 사진이다. 각 그림의 오른쪽 위의 사진은 실험 전 의 시편 사진이다.





Fig. 8 Graphite

Fig. 9 C-C composite

Graphite G6520은 화염의 중심인 중앙에서 침식현상이 가장 많이 발생하였으며 그림에서 점으로 나타난 부분이 침 식으로 인한 표면 기공이다. 시편 중앙으로 갈수록 기공으로 인해 거칠기가 크게 나타났다. C-C 복합재료(3D)는 전체적 으로 기지(Matrix)가 연소되어 없어짐으로 인한 표면 기공이 Graphite보다 사이즈가 크게 나타났으며 원형 무늬는 침식 으로 인한 적층 아래의 보강재(Reinforcing materials)가 노 출된 것이다. 침식된 보강재는 아래 방향으로 그리고 상대적 으로 90도의 각도로 5개의 층이 노출되었다. Fig. 10과 11

은 시편의 단면 사진으로 중앙의 홀은 Thermocouple의 장 착으로 인한 홀이다. 침식량은 Graphite G6520이 2.1mm 이며 C-C 복합재료(3D)는 1.9mm로 나타났다.



Fig. 11 C-C composite 3D erosioncross section(120s)

4.2 침식거동 분석



Fig. 12 SEM JSM-5600



(c) Graphite, x2000



Fig. 13 Higher magnification SEM micrographs after erosion test(Front of specimen)

침식거동을 파악하기 위한 조직검사는 주사전자현미 경(SEM; Scanning Electron Microscope), 모델 JSM-5600을 이용하였다. Fig. 12는 조직검사를 위해 사용된 주사전자현미경 장비 사진이다. 조직검사는 침 식실험 후, 시편 중앙의 정면과 시편 중앙의 절단 단면 을 관찰하였다.

Figure 13은 침식실험 후 Fig. 8과 9에 표시된 부분 의 정면을 촬영한 사진이다. Fig. 13의 사진 (a) ~ (c) 는 Graphite이며 사진 (d) ~ (f)는 C-C 복합재료이다. 그림에 나타난 바와 같이 침식에 의한 표면 기공과 각 재질을 확인할 수 있다. Graphite는 전체적으로 작고 균일한 기공들이 나타났으며 C-C 복합재료의 기공들 은 상대적으로 크지만 불균일하게 나타났으나 표면의 많은 면을 Carbon fiber가 침식되지 않고 견디고 있었 다. C-C 복합재료 표면에서 Matrix는 연소되어 그 부 분은 표면기공으로 나타났다. 그림 (f)에서는 Carbon fiber의 침식도 확인할 수 있다.

Figure 14는 침식실험 후 주사전자현미경(SEM)으로 Fig. 10과 11에 표시된 부분을 촬영한 사진으로 그림 (a) ~ (c)는 Graphite이며 그림 (d) ~ (f)는 C-C 복합

재료 이다. 그릮 (c)에서 나타난 바와 같이 Graphite는 C-C 복합재료에 비해 작고 균일한 기공들이 많이 존 재하는 형태의 침식을 확인할 수 있다. 이에 비해 C-C 복합재료는 기공이 큰 사이즈이며 깊은 기공형태이고 불균일하나 표면의 많은 면적을 Carbon fiber가 견디 고 있음을 알 수 있다. 또한 그림 (e)에서는 내부의 Carbon fiber와 표면의 Matrix가 연소되어 없어지고 노출된 Carbon fiber를 확인할 수 있다. 그림에서는 제 작 시 존재하는 내부 기공도 존재함을 확인할 수 있다. 따라서 Graphite에 비해 C-C 복합재료는 Matrix가 연 소되어 없어지면서 표면기공이 크지만 Carbon fiber가 견디고 있어 상대적으로 작은 침식량이 나타났음을 알 수 있다.

Figure 15와 16은 C-C 복합재료와 Graphite에 대 하여 침식실험 후 존재하는 층을 확인하기 위하여 주사 전자현미경(SEM)으로 시편 단면을 촬영한 사진이다. Fig. 2에서 기술한 바와 같이 원재료(Virgin material), 열분해 층(Pyrolysis layer), 숯층(Char layer)을 확인 할 수 있으며 Graphite보다 C-C 복합재료에서 조금 더 분명하게 나타났다.



(a) Graphite, x50

(b) Graphite, x100

(c) Graphite, x150



(f) C-C composite, x150





Fig. 15 Graphite erosion structure



Fig. 16 C-C composite erosion structure

5. 결 론

본 연구는 Graphite와 C-C 복합재료에 대하여 연소시 간별 침식특성을 파악하였으며 침식량은 이론적 계산값과 실험값을 비교하였다. 그리고 재질별 조직검사를 수행하 였다. 이론값 및 실험값에서 알 수 있듯이 C-C 복합재료 가 침식이 작게 나타났다. 이 결과를 파악하기 위하여 조 직검사를 수행하였으며 그 결과, Graphite는 작고 균일한 기공들이 많이 존재하는 형태의 침식이 관찰되었으며 C-C 복합재료는 기공이 큰 사이즈이며 깊은 기공형태이 고 불균일 했다. 그러나 C-C 복합재료는 Matrix가 연소 되어 소진되었어도 표면의 많은 면적을 Carbon fiber가 견디고 있어 침식에 대한 저항성을 보유하는 특성을 나타 냈다. 향후 다양한 재질에 대한 실험이 필요하며 규명된 침식특성을 바탕으로 실제 노즐 형상 및 우주귀환 비행체 의 공기마찰에 대하여 연구할 계획이다.

References

[1] Hoon Jung, Soo Yong Lee and Ja Ye Koo,

"Structural and Shape Design of Solid Rocket Nozzles," *The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences*, vol 24, no. 4, pp. 84-91, 1996.

- [2] Ronald Humble, Ronald W. Humble, Gary N. Henry and Wiley J. Larson, Space propulsion analysis and design, McGraw-Hill, pp. 318, 1995.
- [3] Young In Kim and Soo Yong Lee, "The Research Trends of Ablation Behavior on Composite Rocket Nozzles," 2014 SASE Spring Conference, 2014.
- [4] K. K. KUO and S. T. KESWANI, "A Comprehensive Theoretical Model for Carbon-Carbon Composite Nozzle Recession," *Journal of Combustion Science and Technology*, vol. 42, pp. 145-164, 1985.
- [5] Daniele Bianchi and Francesco Nasuti, "Thermochemical Erosion Analysis of Carbon-Carbon Nozzles in Solid-Propellant Rocket Motors," 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2010.
- [6] Hee Cheol and Ham, "A Study on the Thermal Response Characteristics of Carbon/Carbon Composites for Nozzle Throat Insert," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, vol. 10, no. 1, pp. 30-37, 2006.
- [7] Jungsoo So, Gyusung Do, Yunje Jang, Seungho Song, Jungsoo Han and Heejang Moon, "A study on Nozzle Structure Analysis about thermal stress effect Associated with Nozzle Thickness in Rocket," *Journal* of The Society for Aerospace System Engineering, vol. 2, no.2, pp. 28-34, 2008.
- [8] V. R. Gowariker, "Mechanical and chemical contribution to the erosion rates of graphite throats in rocket Motor Nozzle," *J. spacecraft*, vol. 3, no. 10, pp. 1490-1494, 1966.
- [9] S.T. KESWANI, E. ANDIROGLU, J.D. CAMPBELL and K.K. KUO, "Recession behavior of graphitic nozzles in simulated rocket motors," 19th Joint Propulsion Conference, 1983.
- [10] K.K. Kuo and R. Acharya, Applications of Turbulent and Multi-Phase Combustion, Wiley, New Jersey, pp. 292, 2012.
- [11] R. Acharya and K.K. Kuo, "Effect of Pressure and Propellant Composition on Graphite Rocket Nozzle Erosion Rate," Journal of Propulsion and Power, Vol. 23, No. 6, pp. 1242-1254, 2007.