



AKTS Software를 이용한 구조형 복합화약의 노화 특성 예측

권국태^{a,*} · 이소정^a · 김승희^a

Estimation of Aging Properties for Plastic Bonded Explosives Using AKTS Thermokinetic Software

Kuktae Kwon^{a,*} · Sojung Lee^a · Seunghee Kim^a^aThe 4th R&D Institute - 2nd Directorate, Agency for Defense Development, Korea*Corresponding author. E-mail: kwonkt@add.re.kr

ABSTRACT

The evaluation of the shelf-life of energetic materials is important. However, there are several difficulties associated with the evaluation. First, aging experiments require a considerable amount of time. Second, treating highly energetic materials is dangerous. For these reasons, many evaluation methods have been developed. Because most energetic materials decompose with the evolution of heat, it is important to analyze the thermal properties of energetic materials in order to understand decomposition and aging properties. In this paper, we describe the estimation of thermal aging properties and develop a kinetic model from spot data set of mechanical properties and estimate aging properties for mechanical results.

초 록

에너지 물질의 수명평가는 중요하게 여겨지지만, 여러 가지 어려움을 갖고 있다. 먼저 노화시험에 매우 긴 시간이 소요되고, 에너지 물질이기 때문에 취급 시 항상 위험이 존재한다. 이런 이유들로 인해서 예측이나 계산 방법들이 발달되어 왔다. 에너지 물질은 열을 내놓으면서 분해되기 때문에, 에너지 물질의 열적 특성을 분석하는 것은 에너지 물질의 분해와 노화 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 이번 연구에서는 첫째, DSC를 기초데이터로 하여 AKTS software를 이용하여 간단한 열분석으로부터 열적인 노화 특성을 예측하는 결과들을 발표하고, 둘째, AKTS software를 통해 물성측정 점 데이터로부터 적절한 kinetic 모델을 설정하고, 그 모델로부터 노화에 따른 특성변화를 예측하는 결과를 나타내었다.

Key Words: Stockpile Reliability Profile(신뢰성평가), Plastic Bonded Explosives(복합화약), Thermal Analysis(열분석)

Received 10 February 2017 / Revised 16 December 2017 / Accepted 23 December 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2016년도 추계학술대회(2016. 12. 21-23, 강원랜드 컨벤션호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

Nomenclature

AKTS software : Advanced Kinetics and Technology Solution software

RDX : Cyclotrimethylenetrinitramine
 HTPB : Hydroxy Terminated PolyButadiene
 AP : Ammonium Perchlorate
 DSC : Differential Scanning Calorimetry
 HFC : Heat Flow Calorimetry

1. 서 론

에너지물질의 평가에는 여러 가지 종류가 있는데, 그 중에서도 열적 특성 평가가 매우 중요하게 생각되어 왔다. 그것은 에너지 물질이 분해될 때 열을 방출하면서 분해되기 때문이다. 따라서 이러한 열적인 특성을 바탕으로 에너지 물질의 열적인 노화거동을 예측할 수 있고, 관련 연구들이 진행되어 왔다. 그렇지만 에너지 물질의 노화연구에는 여러 가지 어려움이 따른다. 노화시험은 매우 긴 시간이 소요되고, 에너지 물질을 다루기 때문에 항상 위험성이 존재한다[1]. 이러한 어려움 때문에 DSC나 HFC 등, 소량의 시료만을 사용하여 열적 특성을 평가하는 연구방법은 여러 가지 면에서 장점을 갖는다[2]. 시간적으로 긴 노화시험을 거치지 않아도 되고, 많은 양의 에너지물질을 다루면서 생기는 위험으로부터 자유롭다.

이 논문에서는 먼저 AKTS software를 사용하여 열적인 노화 거동을 예측한 결과들을 살펴볼 것이다. 그리고 기계적 물성에 대한 노화데이터를 바탕으로 kinetic 모델을 결정하고, 그 모델로부터 도출된 노화예측 결과들을 살펴볼 것이다.

2. 본 론

2.1 주조형 복합화약의 열적 노화 특성 평가

2.1.1 DSC를 이용한 열분석 및 kinetic parameter 설정

이번 연구에서 사용된 주조형 복합화약은 RDX, Aluminum, 가소제, HTPB계 바인더로 이루어져 있다. DSC를 이용하여 소량의 시료를 가지고 열분석을 진행한 후, AKTS software를 이용해서 thermokinetic 정보를 얻었다. 이때, 열분석에 사용되는 시료의 양

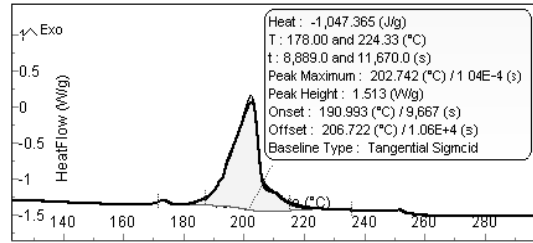


Fig. 1 Baseline integration at 1 K/min.

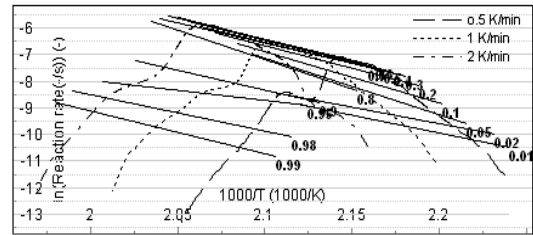


Fig. 2 Differential isoconversional method.

은 2 mg 내외로 하였고, 승온속도는 0.5 K/min, 1 K/min, 2 K/min, 4 K/min, 8 K/min의 5가지로 진행하였다. Fig. 1에 대표적으로 1 K/min 승온속도의 열분석 결과에 대한 baseline integration을 나타내었다. 열분석의 경우 그래프의 적분 값이 총 열량이 되므로 baseline integration이 매우 중요하다.

화학반응의 속도에 대한 함수는 Arrhenius 식을 바탕으로 한 Eq. 1로 설명할 수 있다. 이 식에 나타나는 세 가지 kinetic parameter는 pre-exponential factor A, activation energy E, reaction model $f(\alpha)$ 이다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right)f(\alpha) \quad (1)$$

열분석에서 반응이 진행된 정도를 나타내는 α 는 반응에서의 발열량을 바탕으로 실험적으로 결정될 수 있다. 이번 연구에서 사용된 AKTS software의 중요한 특성 중 하나는 kinetic evaluation에 differential isoconversional method라고 불리는 방법을 사용한다는 점이다.(Fig. 2) 이 방법에서는 $f(\alpha)$ 에 대한 특정 가정은 하지 않고 pre-exponential factor A, activation energy E를 상수로 사용하지 않는다. 상수 대신 활성화 에너지를 반응이 진행되는 정도에 대한 함수로 도입함으로써 매우 정확한 결과를 보여준다. 반응

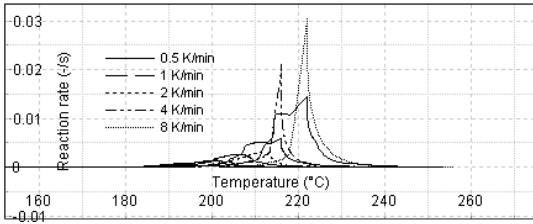


Fig. 3 Reaction rate of High raising temperature.

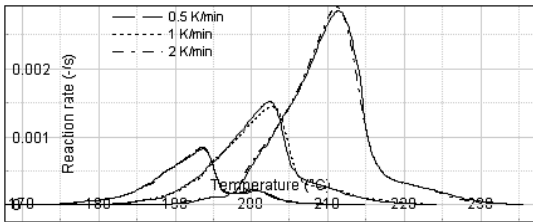


Fig. 4 Reaction rate of Low raising temperature.

모델에 대한 근사값을 이용하지 않기 때문에 잘못된 모델을 택함으로써 생길 수 있는 오류에서 비교적 안전하다. 위의 이유들 때문에 isoconversional method는 종종 model-free method라고 불리기도 한다. 가정이거나 근사를 사용하지 않는 점은 노화 특성 연구에 대해 특히 좋은 점이라고 볼 수 있다. AKTS software에 대한 자세한 수학적 해석은 여러 다른 논문에 이미 발표된 바 있다[3].

이번 연구에서는 DSC를 기초 데이터로 사용하는 데, 승온속도를 다르게 하면서 측정한 열분석 결과를 사용한다. 그 결과를 바탕으로 simulation을 할 때, 다음과 같은 점을 조심할 필요가 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 승온속도가 4 K/min, 8 K/min 일 경우에는 데이터와 simulation 결과가 잘 맞지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 고에너지물질 분석에서 나타날 수 있는 문제점 중 하나이며, 낮은 온도에서 장기간 보관되는 노화특성 연구를 위해서는 승온속도가 빠른 데이터를 배제하고, 승온속도가 낮은 데이터를 취해주는 것이 적절하다.

높은 승온속도 데이터를 빼고 simulation을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 데이터와 simulation이 매우 잘 맞는 것을 알 수 있다. 기본적으로 데이터와 simulation 결과가 잘 맞아야 다른 열적 특성에 대한 예측 결과도 정확한 값

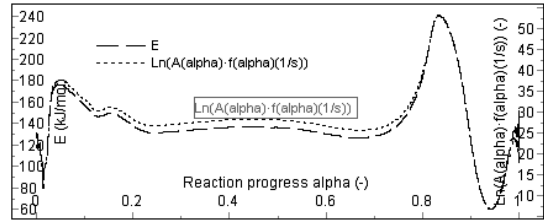


Fig. 5 Pre-exponential factor & Activation energy.

을 기대할 수 있다. 따라서 정확한 kinetic model을 설정하기 위해서는 데이터의 선택도 매우 중요하다는 것을 알 수 있다. differential isoconversional method에서는 pre-exponential factor와 activation energy가 상수가 아니라 Fig. 5와 같이 reaction progress에 대한 함수 값으로 나타난다.

2.1.2 kinetic result를 바탕으로 한 열적 노화 특성 예측

위의 kinetic result를 바탕으로 열적 노화특성에 대한 연구를 진행하였다. 첫 번째로 살펴볼 결과는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 isothermal test에 대한 결과이다. isothermal test는 시료를 특정 온도에 등온으로 두었을 때, 시간에 따라 어떤 열적 거동을 보이는 지에 대한 시험이다. 일반적으로 고폭화약은 열적 안정도가 높기 때문에 비교적 높은 온도가 되어야 반응이 진행됨을 알 수 있다. 그래프의 범위는 140°C에서 210°C이고, 시간에 대한 그래프로 나타내었다.

AKTS software를 사용하면 원하는 온도와 시간에 대한 열적 특성을 확인할 수 있다. 따로 나타내지는 않았지만, 등온 조건 뿐 아니라 일정한 승온속도를 갖는 실험에 대한 결과도 예측할 수 있다.

두 번째 결과는 safety test 결과이다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 특정 온도에서 저장되어 있는 시료가 어느 정도 시간이 경과했을 때, 반응속도가 가장 빠른 지점에 도달하는 지에 대한 결과를 보여준다. 그 의미는 시료를 특정 온도에 두고 일정시간이 지나서 '그 시간'이 되면 시료의 분해가 급격히 진행되면서 run away 반응이 되고, 다량의 열이 방출되는 것이다. 따라서 safety test를 통해서 특정 온도에 대한 시료의 열적인 안정성을 확인할 수 있다.

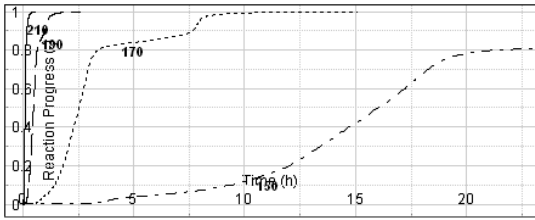


Fig. 6 Isothermal test.

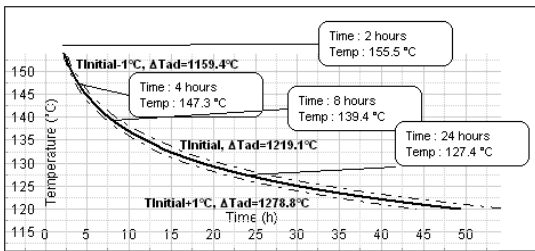


Fig. 7 Safety test.

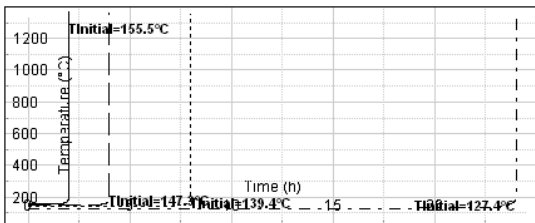


Fig. 8 TMRad result.

다음 결과는 비슷한 개념인 TMRad (Time to Maximum rate) 결과로 Fig. 8에서 볼 수 있다. safety test의 결과가 시간 vs 시료의 온도를 나타낸다면, TMRad 결과는 특정 온도에서 시료가 최고반응속도를 갖게 될 때까지 걸리는 시간을 보여주고, 시료의 온도도 함께 보여준다.

Fig. 9에서 고폭화약 측면에서 의미가 큰 실험 중 하나인 SADT (Self-Accelerating-Decomposition Temperature)의 예측 결과를 살펴볼 수 있다. SADT test는 특정 모양으로 가공한 시료를 등온조건의 오븐에 두었을 때, 시료 내부에 열이 축적되면서 cook-off가 일어나는 시험이다. 이 시험은 시편의 크기와 온도별로 여러 번 수행하여야 하므로 최소 4개월 정도의 시간을 필요로 하고, 시간과 노력이 많이 소요되는 시험이다. 따라서 매우 소량의 시료만을 사용하는 DSC 실험을 통해서 결과를 예측하는 것은 매우

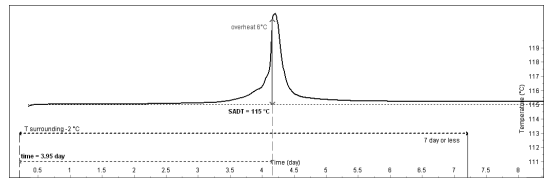


Fig. 9 SADT test.

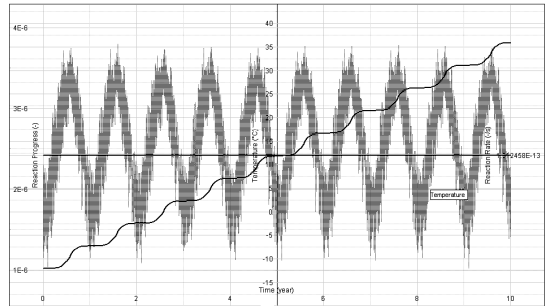


Fig. 10 Worldwide result.

의미 있는 일이라고 할 수 있다. 모양이나 크기에 대한 자세한 정보를 설정할 수 있고, 열이 전파되는 방향도 지정할 수 있다. 위쪽 그래프는 시간에 따른 average reaction progress 이고, 아래쪽 그래프는 시료의 SADT 그래프이다.

Fig. 10은 worldwide result로 특정 국가의 기후에서 저장하였을 때의 반응 정도를 나타내는 예측 결과이다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 계절이 변화함에 따라 일종의 온도 shock이 시료에 가해지는데, 이러한 온도 변화에 따른 시료의 열적 특성 변화를 보여준다. 프로그램 내에 국가의 기후에 대한 정보가 내장되어 있어, 이 온도분포를 바탕으로 특정 국가에서 보관할 때 열적으로 어떤 노화 특성을 보일지를 예측해 준다. 여러 기후에 대한 변화를 동시에 확인할 수도 있다.

2.2 AKTS software를 이용한 열적 노화에 따른 기계적 물성 예측

일반적으로 복합화약의 노화 특성 평가는 몇 가지 다른 온도에서 시편을 노화시키는 것으로 수행되고, 일정 시기별로 시료를 채취하여 그 시료의 기계적 물성, 강도시험, 열분석 시험 등을 통해 노화 특성을 평가한다. 그 중, 기계적 물성의 경우 일반적인

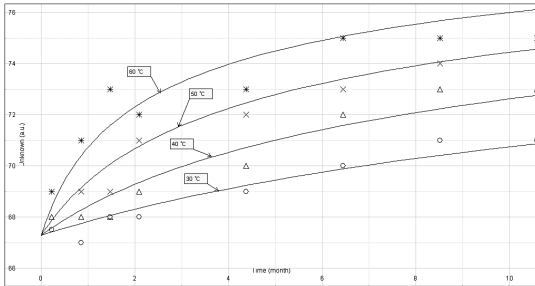


Fig. 11 Hardness aging model of PBX (30°C, 40°C, 50°C).

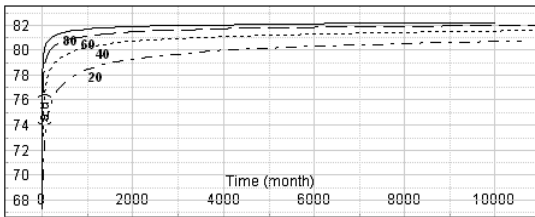


Fig. 12 Isothermal test.

로 논문의 서두에 언급되었던 Arrhenius equation을 이용하여 노화 특성을 예측한다. 이번 연구에서는 AKTS software를 사용하여 점 데이터 세트로부터 가장 적절한 모델을 찾아서, 그 모델로부터 노화 특성을 살펴보았다.

Fig. 11에서 대표적으로 3가지 온도에 대한 hardness의 노화 데이터를 나타내었다. 그래프에서 점들은 각 데이터이고, 라인은 최적의 모델 함수의 곡선이다. 프로그램은 이 데이터들로부터 여러 모델을 나타내어 주고, 그 중 가장 잘 맞는 모델을 선택할 수 있다. 이때 모델 최적화 과정은 하나의 그래프에 대한 fitting이 아니라, 4개 온도에 대한 전체 데이터 세트에 대한 fitting을 통해 이루어진다.

이와 같이 kinetic model이 설정되면, 이 model을 바탕으로 여러 가지 노화특성들을 예측할 수 있다. 앞서 나타난 바와 같이, isothermal test 경우 등온조건에서 시료의 hardness가 어떻게 변화할 지를 보여준다. Fig. 12에서 isothermal test 결과를 나타내었다. 이 경우에도 앞선 결과와 마찬가지로 등온조건뿐 아니라 일정한 승온속도를 갖는 시험에 대한 결과도 예측할 수 있다.

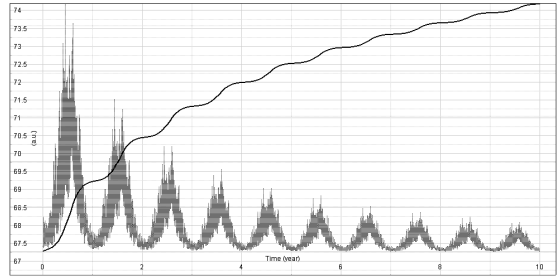


Fig. 13 Worldwide result.

물성 데이터를 기반으로 한 예측결과에서는 SADT, safety test, TMRad 등의 결과는 예측할 수 없다. 그것은 hardness 데이터가 열량이나 열적인 특성이 아니라, 물성에 대한 특성이기 때문에, 온도에 따라 달라지는 값을 얻을 수는 있지만 열적인 특성 자체를 얻어낼 수는 없기 때문이다.

마지막 결과는 Fig. 13에서 확인할 수 있듯이 worldwide result이다. 국가의 기후에 따른 물성 변화를 예측할 수 있다. 한국의 서울 기후에서 hardness가 시간이 지남에 따라 어떻게 변화될 지를 예측할 결과이다.

3. 결 론

이번 연구에서는 주조형 복합화약의 열적인 특성을 평가하고, 그 열적인 특성을 기반으로 한 노화에 따른 열적특성에 대한 결과들을 살펴보았다. AKTS software를 사용하여 소량의 시료로 측정하는 DSC data set으로부터, model-free method라고 불리는 differential isoconversional method를 이용해서 kinetic parameter들을 추출하였고, 주조형 복합화약의 노화에 따른 열적 노화 특성을 예측하였다. 또한 점 데이터로 나타난 기계적 물성데이터를 기반으로 하여, 노화 모델을 만들고, 열적인 노화에 따른 물성을 예측하였다. 열적 특성에 대한 검증 실험들을 현재 진행 중이고, 몇몇 논문에서 AKTS software를 사용한 열적인 특성 예측이 매우 정확한 결과를 보여준다는 보고들이 발표되기도 하였다[4]. 추가 연구를 통해서 응용분야들을 개척하고 발전시켜 나갈 예정이다.

4. 실험

이 연구에서 사용된 DSC 장비의 모델명은 DSC 821e로, 메틀러 톨레도 제품이고 auto sampler가 장착된 모델이다. 샘플은 금으로 도금된 고압 crucible에 2 mg 내외로 loading하였다. 이 crucible은 20 μ L의 내 면적을 가지며, 200 bar 정도의 압력을 견딜 수 있다. 실험에 사용된 method의 승온속도는 각각 0.5 K/min, 1 K/min, 2 K/min 이다.

References

1. North Atlantic Treaty Organization, "Manual of data requirements and tests for the qualification of explosive materials for military use," AOP-7, 2004.
2. Roduit, B. and Odlyha, M., "Prediction of thermal stability of fresh and aged parchment," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 85, No. 1, pp. 157-164, 2006.
3. (a) Boduit, B., "Computational aspects of kinetic analysis.: Part E: The ICTAC kinetics project-numerical techniques and kinetics of solid state processes," *Thermochemica Acta*, Vol. 355, No. 1-2, pp. 171-180, 2000. (b) Kaser, F. and Boduit, B., "Prediction of the ageing of rubber using the chemiluminescence approach and isoconversional kinetics," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 93, No. 1, pp. 231-237, 2008.
4. Roduit, B., Xia, L., Folly, P., Berger, B., Mathieu, J., Sarbach, A., Andres, H., Ramin, M., Vogelsanger, B., Spitzer, D., Moulard, H. and Dilhan, D., "The simulation of the thermal behavior of energetic materials based on DSC and HFC signals," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 93, No. 1, pp. 143-152, 2008.