



Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2018.22.2.059>

## DSC, ARC, ISCO를 활용한 다양한 순도를 가진 AP의 장기 열적안정성 연구

김승희<sup>a,\*</sup> · 권국태<sup>a</sup> · 이소정<sup>a</sup>

### Study on the Long-term Thermal Stability by DSC & ARC and its ISCO behaviors with different AP Quality

Seunghye Kim<sup>a,\*</sup> · Kuktae Kwon<sup>a</sup> · So Jung Lee<sup>a</sup>

<sup>a</sup>The 4<sup>th</sup> R&D Institute - 2<sup>nd</sup> Directorate, Agency for Defense Development, Korea

\* Corresponding author. E-mail: [sh\\_kim@add.re.kr](mailto:sh_kim@add.re.kr)

#### ABSTRACT

We conducted an isothermal slow cook-off(ISCO) test for an aluminized explosive containing AP. The sample bulged before the run-away reaction, and therefore we were unable to obtain the ISCO data. However, these phenomena did not occur for a certain AP grade, which means that the quality of the AP exerted a significant effect on the thermal stability of the explosive formulation. In this study, we investigated the thermal stability difference between a good and bad AP grade. First, we characterized the thermal properties of all APs by Differential Scanning Calorimeter(DSC) and correlated them to the ISCO phenomena. In addition to the DSC study and ISCO test, we also investigated and calculated the SADT and self-heating rate by the ARC of the different AP qualities to interpret the thermal stability of the explosive formulation. Moreover, we investigated the impurity of the AP and a preparation method to remove the included impurity and crystallization. Finally, we implemented qualification methods to identify the quality of AP by DSC using a high-pressure crucible.

#### 초 록

AP(Ammonium Perchlorate,  $NH_4ClO_4$ )를 포함하는 복합화약조성의 등온가열시험시, 일정 순도 이하의 AP를 사용하는 경우 “bulged”현상으로 인해 등온가열시험 결과를 얻을 수 없었다. 본 연구는 품질 혹은 순도에 따른 AP의 열적 안정성 차이에 대해 규명하기 위해 LOT 별 AP에 대해 DSC 결과를 분석하고, 그 분석결과를 등온가열시험 결과 및 ARC결과와 비교분석하였다. 또한 순도가 낮은 AP에 대해서는 재결정을 통해 포함된 불순물을 제거한 후 분석한 결과, 열적 안정성이 높아졌음을 확인하였다. DSC 고압팬을 사용하여 AP 순도를 결정하는 정량적 분석방법을 확립하였다.

**Key Words:** Ammonium Perchlorate(AP, 암모늄 퍼클로레이트), Thermal Stability(열적안정성), Isothermal Slow Cook-off Test(ISCO, 등온가열시험), Differential Scanning Calorimeter(DSC, 시차주사 열량측정법), Accelerated Rate Calorimeter(ARC, 가속속도 열량계)

Received 8 February 2017 / Revised 1 February 2018 / Accepted 6 February 2018  
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers  
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

#### 1. 서 론

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

AP(Ammonium Perchlorate,  $NH_4ClO_4$ )는 분자

내에 산소가 많은 염 형태의 에너지 물질로 고체 추진제, 알루미늄이 포함된 화약조성 그리고 파이로테크닉스 등의 산화제로 광범위하게 사용되고 있다.

이러한 AP를 포함하는 복합화약의 등온가열시험 시, 일정 순도 이하의 AP를 사용하는 경우 “벌어짐(bulged)”현상으로 인해 등온가열시험 결과를 얻을 수 없었다.

본 논문에서는 순도(품질)에 따른 AP의 열적 안정성 차이에 대해 규명하기 위해 LOT 별 AP에 대해 DSC 결과를 분석하고, 그 분석결과를 등온가열시험 결과 및 ARC결과와 비교분석하였다. 또한 순도가 낮은 AP는 재결정을 통해 포함된 불순물을 제거한 후 분석한 결과, 열적 안정성이 높아졌음을 확인하였고, DSC 고압팬을 사용하여 AP 순도를 결정하는 정량적 분석방법을 확립하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 AP 순도에 따른 등온가열시험결과 비교분석

복합화약의 경우 NATO의 평가규정인 AOP-7에 따라 필수시험을 하도록 규정되어 있는데, 그 중 등온가열시험(Isothermal Slow Cook-off Test, ISCO)은 일정한 크기 및 형태의 화약시편을 일정한 온도가 유지되는 오븐에서 cook-off 현상이 일어날 때까지 가열하여 시험화약의 온도변화와 반응에 소요되는 시간을 측정함으로써 이 화약이 충전될 탄두의 크기 및 형태에 따른 시험화약의 임계온도(critical temperature)를 측정하는 시험으로 화약의 평가에 있어 매우 중요하고 과학적인 시험이다(Fig. 1).

최근 RDX, AP, Al, HTPB 결합제 조성으로 이루어진 주조형 복합화약의 경우, 등온가열시험에서 cook-off 반응이 일어나기 전에 벌어짐(bulged) 현상이 일어나서 화약 내부에 열축적이 되지 않아, 등온가열시험을 실패하는 사례가 나타났다(Fig. 2).

등온가열시험의 “벌어짐(bulged)” 현상은 원료 물질 중 AP의 순도를 재결정을 통해 개선한 후

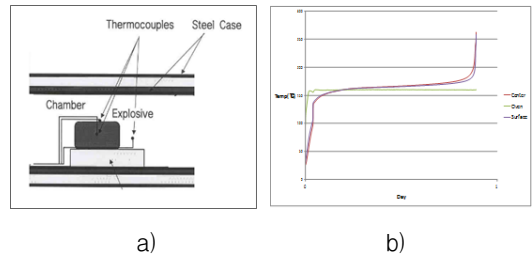


Fig. 1 ISCO test, a) cross sectional diagram of ISCO, b) temperature change pattern in ISCO test.

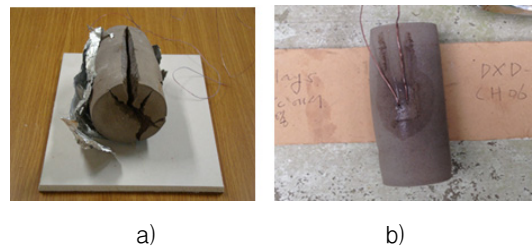


Fig. 2 a) The bulged test explosive specimen after ISCO test with H07 AP(impure), b) the test explosive specimen after ISCO test with H08 AP(pure).

해결되었고, AP가 화약의 열적 안정성에 큰 영향을 미친다는 결론을 얻을 수 있었다. Fig.2의 b)는 순도가 높은 AP를 적용하였을 경우의 등온가열시험 결과이며, 동일한 조건에서 같은 시간 시험한 a)에 비해 크랙이 없으며, 매우 깨끗한 시편의 표면을 확인할 수 있었다.

### 2.2 AP 순도에 따른 DSC 분석결과 비교분석

AP 순도에 따른 화약의 열적 안정성에 대한 규명을 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)와 ARC(Accelerated Rate Calorimeter) 시험을 병행하여 실시하였다.

먼저, 모든 Lot의 AP를 DSC 분석을 실시하였으며, 등온가열시험 결과와 비교하여 분석하였다. 아래 그림은 AP의 DSC 분석결과이다(Fig. 3). 순도가 낮은 AP일수록 240°C의 흡열피크와 420°C의 분해피크 사이의 발열피크들이 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.

순도가 높은 H06과 H08 AP는 등온가열시험에서도 좋은 결과를 보였으나, 순도가 낮은 나머

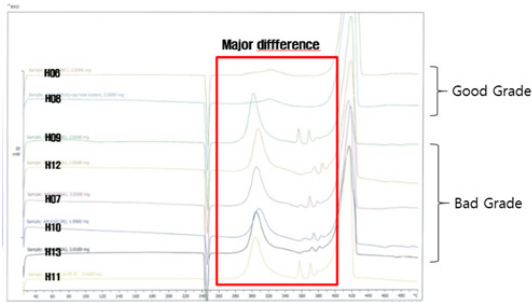


Fig. 3 DSC thermogram for AP with different production year.

지 AP들을 적용한 등온가열시험은 “벌어짐 (bulged)” 현상을 보였다. 이 결과로 보아, AP가 RDX보다 열분해 온도가 높음에도, 즉 열적으로 더 안정하지만 화약조성의 열 안정성에는 더 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

AP의 열적 거동에 대해서는 현재까지 많은 연구결과가 보고되어 있는데[1-6], 일반적으로 AP는 247°C에서 상전이 현상을 보이며, 첫 번째 분해는 약 300°C 부터 시작되어 마지막 분해가 약 390°C 이루어진다. 참고문헌에 따르면, 300°C 가량에서 나타나는 첫 분해 피크는 보통 H06이나 H08의 결과와 같이 매우 작는데 비해 그 이외의 AP 열분석 결과에서는 첫 분해 피크가 매우 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서 300°C에서 나타나는 분해 피크의 유무 혹은 분해피크의 크기 정도를 AP 순도 결정의 한 가지 기준으로 정할 수 있다고 판단하였다.

그러나 DSC 분석에 일반적으로 사용하는 알루미늄 팬은 오픈 시스템으로 AP가 분해하면서 발생하는 부식성의 HCl 가스로 인해 DSC의 챔버와 센서가 부식되는 문제를 야기하였다. 이에, 가격이 비싼 단점이 있지만 내부 압력을 200 bar까지 견딜 수 있는 금(gold)이 도금된 고압팬으로 교체하여 분석을 실시하였고, 이는 완전히 밀폐된 시스템으로 굉장히 많은 AP 시료의 분석에도 불구하고 DSC 장비에 전혀 피해를 가지지 않을 뿐더러, AP 순도를 온도에 따라 정량할 수 있었다(Fig. 4).

고압팬으로 분석한 DSC 데이터를 일반 알루미늄 팬으로 분석한 데이터와 비교하면 그 차이

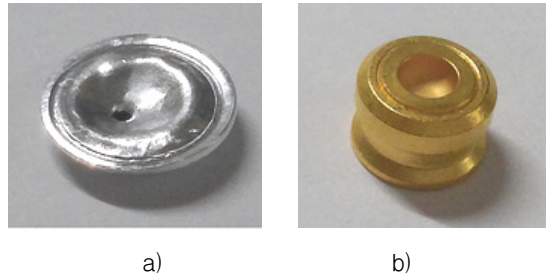


Fig. 4 Two different DSC crucibles; a) aluminum crucible, b) high pressure gold plating crucible.

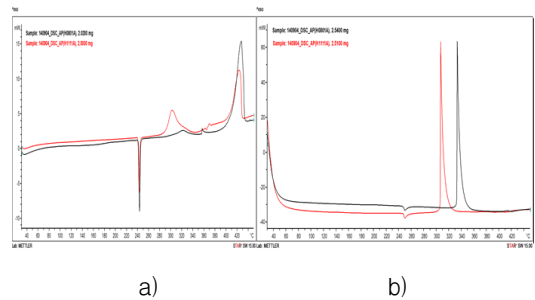


Fig. 5 DSC thermogram changes with crucibles for the same sample ; a) normal AL crucible, b) high pressure crucible.

가 확연히 나타난다. Fig. 5의 a)는 알루미늄 팬으로 분석한 데이터인데 붉은색으로 표시한 데이터는 앞서 언급한 대로 300°C 가량의 분해피크가 크게 나타나므로, 순도가 낮은 AP임을 확인할 수 있다. Fig. 5의 b)에서와 같이 순도가 다른 AP를 b)의 고압팬으로 분석한 데이터와 비교해보면 순도가 높은 AP와 순도가 낮은 AP간의 온도 차이가 크게 나타남을 알 수 있는데, 순도가 낮은 붉은색의 그래프는 약 310°C의 발열피크를 갖는 반면 순도가 높은 검정색의 그래프는 약 340°C의 발열피크를 가져 그 차이가 약 30°C가 되는 것을 확인할 수 있었다. 일반 알루미늄 팬에서 분석할 때 나타나지 않던 분해피크의 차이가 열적 손실이 전혀 없는 고압팬에서 분석했을 때에는 확연히 나타남을 확인하였고, 이는 AP의 순도를 정량할 수 있는 확실한 방법임을 확인할 수 있었다.

DSC 결과로 미루어보아 순도가 낮다고 판단되는 AP는 재결정 방법 중 cooling down 방법

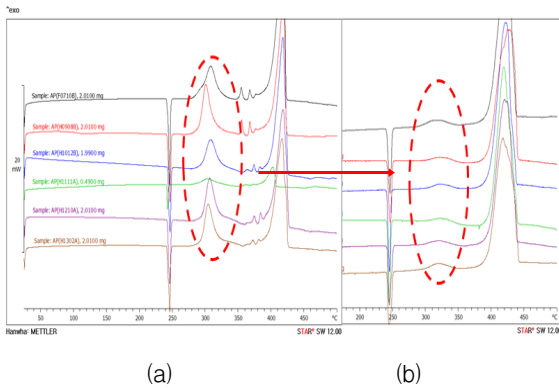
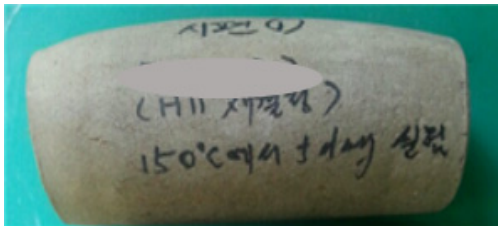


Fig. 6 DSC thermogram changes with recrystallization; (a) before recrystallization, (b) after recrystallization.



(a)



(b)

Fig. 7 The results of isothermal slow cook-off test with two different AP; (a) before recrystallization, (b) after recrystallization.

으로 불순물을 제거한 뒤, 다시 열분석으로 결과를 확인하였다. 이 분석결과는 일반 알루미늄 펜으로 DSC 분석을 통해 확인하였고, 그 결과 300°C가량에서 보이던 분해피크가 거의 사라질 정도로 순도가 개선되었음을 확인하였다(Fig. 6).

위와 같이 재결정 후의 AP를 적용하여 복합화약조성의 등온가열시험 시편을 재제작하였고, 등온가열 재시험 결과, 기존의 “벌어짐(bulged)” 현상이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

등온가열시험의 경우, cook-off가 가능한 온도

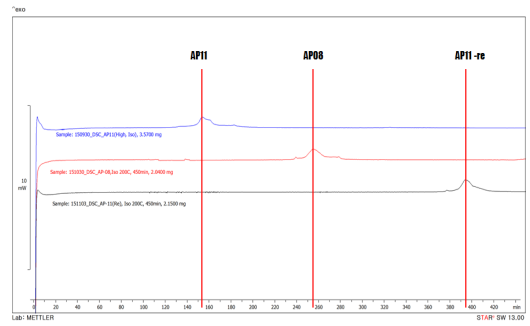


Fig. 8 DSC thermogram of isothermal mode at 200°C.

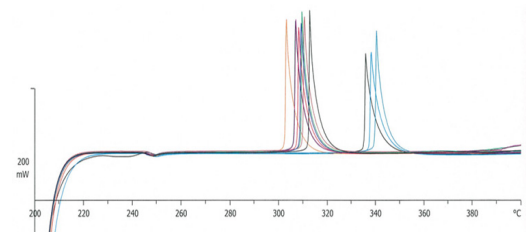


Fig. 9. DSC thermograms with Au crucible for the AP.

조건 하에서 시험을 진행하기 때문에 시험온도는 대략 130~200°C이다. 실제 등온가열시험이 이루어지는 온도인 200°C이하에서의 분해거동을 확인하기 위해 200°C에서의 DSC isothermal 모드로 실험한 결과 순도가 낮은 AP일수록 낮은 온도에서 분해거동을 보임을 확인할 수 있었다. 순도가 낮은 AP의 경우, 재결정 후에는 분해하는데 걸리는 시간이 약 2배 이상 증가하여 열적 안정성이 높아졌음을 확인하였다(Fig. 8).

앞서 설명한 대로 고압펜을 사용하면 AP의 분해온도로 순도를 결정할 수 있는데, 많은 LOT의 AP를 분석한 패턴들을 통해 분해온도 약 320°C를 기점으로 320°C 이하의 AP는 순도가 낮은 것으로 판단할 수 있었다(Fig. 9, Table 1).

### 2.3 AP 순도에 따른 ARC 시험결과 비교분석

ARC (Accelerating Rate Calorimetry)는 유사 단열 환경에서 시료의 자가발열 속도를 측정하는 장비로, 측정시료 주변의 오븐 온도를 높임으로써 시료의 자가 발열(self-heating)을 유도한다

Table 1. Decomposition temperature of AP according to purity.

|         | A group |        |        |        |        |        |        |        | B group |        |        |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
|         | H09     | H07    | H11    | H13    | H12    | H10    | F03    | F07    | H08     | H06    | F10    |
| Td (°C) | 303.17  | 306.83 | 307.00 | 308.17 | 309.17 | 309.50 | 310.50 | 312.67 | 335.83  | 337.31 | 340.33 |

(Fig. 10). 0.02 °C/min의 발열속도까지 발열반응을 측정할 수 있고, Heat-Wait-Search (HWS) 모드 원리로 측정한다. DSC 분석은 2 mg의 시료로 이루어지나, ARC의 경우 시료량이 약 200~500 mg 정도이므로, DSC보다 더 신뢰성있는 데이터를 얻을 수 있고, 거의 완벽한 단열환경에서 실험이 진행된다는 장점을 가진다[7-8]. ARC를 활용하여 AP의 순도에 따른 거동을 확인하고, 그에 따른 time to reaction와 SADT(Self-Accelerated Decomposition Temperature) 값을 계산하였다.

ARC는 약 500 mg의 AP 샘플로 실험을 진행하였고(실험에 사용한 cell은 titanium bomb으로 무게는 6.72 g이고, 비열은 0.523 J/gK), 모든 LOT를 전수 조사한 DSC와는 달리 순도별로 3개의 샘플만 진행하였다. 시료의 양이 크다보니, ARC의 온도 센서 및 챔버가 부식성 분해가스인 HCl로부터 데미지를 크게 입어, 최소한의 시료 개수로 실험을 진행하여 결과분석을 실시하였다. Fig. 11의 (a) DSC 고압팬 분석 데이터 중 순도별로 3개의 시료를 선정하였다. 분해온도가 가장 낮은 시료는 붉은색으로 표시하였고, 중간 정도의 분해온도와 순도를 갖는 시료는 검정색, 그리고 가장 높은 분해온도를 갖는 높은 순도의 시료는 파란색으로 표시하여 구분하였다.

ARC 실험 결과, 가장 낮은 순도의 시료가 가장 낮은 온도에서 가장 빨리 분해되는 것을 확인할 수 있었고(b), 승온속도 그래프 역시 순도가 가장 높은 파란색의 그래프가 가장 높은 onset값을 가지며 반응 속도의 척도인 기울기가 가장 가파른 것을 확인할 수 있었다(c). 즉, 순도가 높을수록 단열조건에서의 반응속도가 가장



Fig. 10 ARC(Accelerating Rate Calorimeter).

Table 2. Calculation of SADT.

|                         | AP_1506 | AP_160104 | AP_160122 |
|-------------------------|---------|-----------|-----------|
| DSC T <sub>d</sub> (°C) | 342.3   | 331.5     | 319.3     |
| Temp. at TMR(°C)        | 233.0   | 231.4     | 227.3     |
| SADT(°C)                | 222.6   | 221.2     | 217.4     |

빠른 것으로 분석되었다. 이의 최대 반응속도에서의 시간을 비교하였을 때 약 160°C의 온도에서 순도가 가장 낮은 AP의 경우 30일 가량의 반응시간이 소요되었고, 가장 순도가 높은 AP의 경우 2X10<sup>3</sup>일의 반응시간이 소요되는 것으로 계산되었다(e).

ARC 실험에서 구해진 최대반응속도(TMR)에서의 온도를 바탕으로 SADT (Self-Accelerating Decomposition Temperature)값을 구할 수 있다. SADT는 시료 내부에 열이 축적되어 cook-off가 일어나는 온도를 의미하며, 고품화약의 안전도 측면에서 매우 중요하고도 많은 시간을 필요로 하는 실험이다. 따라서 소량의 시료만을 사용하여 ARC로 분석한 데이터를 통해, SADT 값을 계산할 수 있다는 것은 매우 의미가 있다고 할 수 있다.

$$T_{SADT} = T_{NR} - \frac{R(T_{NR} + 273.15)^2}{E_a} \quad (1)$$

SADT (Self-Accelerating Decomposition Temperature) 값은 Eq. 1과 같이 계산하여 구할

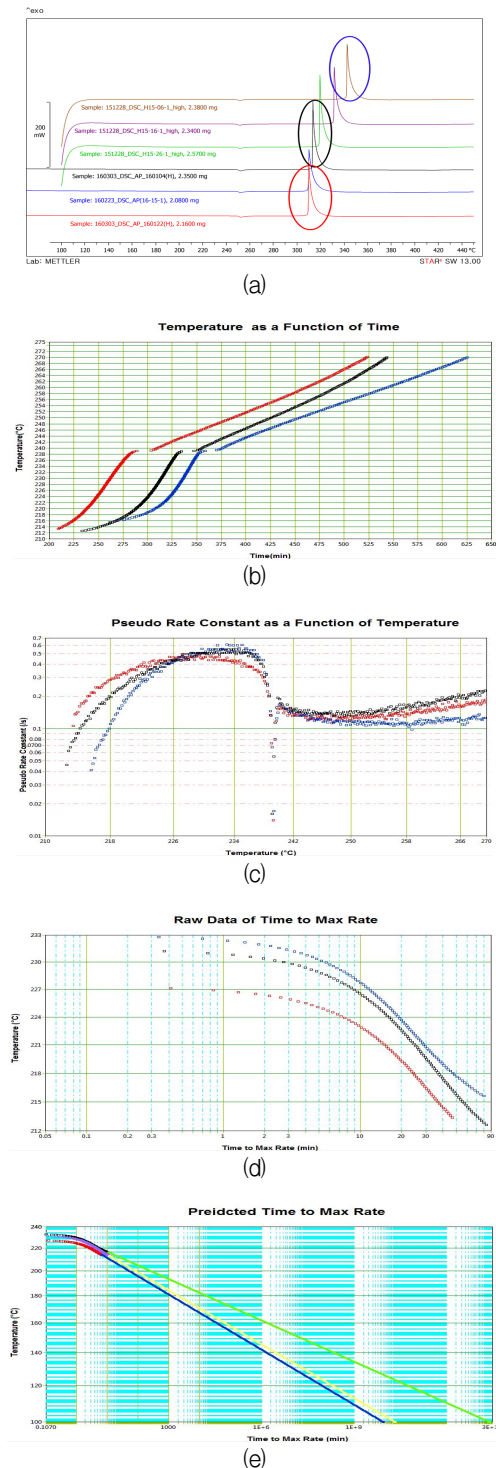


Fig. 11 Comparison of ARC results for the different AP quality.

수 있는데, 이 때  $T_{NR}$  은 temperature of no return 즉, 최대속도에서의 온도이며,  $E_a$  은 activation energy 값을 의미한다. ARC 실험을 통해 분석한 TMR 값 및 활성화에너지 값을 위 식과 같이 계산하여 구하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

DSC에서 분석한 분해온도가 높을수록 최대속도에서의 온도( $T_{NR}$ ) 및 자가발열에 의한 분해온도(SADT) 값이 큰 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 품질 즉, 순도에 따른 AP의 열적 안정성 차이에 대해 규명하기 위해 모든 LOT의 AP에 대해 DSC 결과를 분석하고, 그 분석결과를 등온가열시험 결과 및 ARC 결과와 비교분석하였다. AP 순도에 따른 DSC 분해온도를 비교분석한 결과 일반 알루미늄 펜으로 분석 시에도 순도의 차이를 확인할 수 있었지만, Au 고압팬을 사용한 경우, 분해온도 320°C를 기준으로 하여 AP의 정량적인 QC가 가능하였고, 이를 AP의 순도 분석방법으로 확립할 수 있었다. 그러한 방법으로 QC하여 일정순도 이상으로 분류한 AP의 경우에는 등온가열시험 시, 문제점으로 제기되었던 “벌어짐(bulged)” 현상이 개선되었다. 또한 ARC로도 AP 순도에 따른 반응시간 및 temperature rate, time to reaction의 차이를 분석할 수 있었고, SADT 값에서도 확인한 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

### References

1. Inder, P.S.K., Pratibha, S. and Gurdip, S., "nanocrystalline transition metal oxide as catalysts in the thermal decomposition of AP", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 34, No. 4, pp. 351-356, 2009.
2. Prajakta, R.P. and Satyawati S.J., "Effect of nano-copper oxide and copper chromite on

- th thermal decomposition of AP", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 33, No. 4, pp. 266-270, 2008.
3. Meirong S., Miao C. and Zhijun Z., "effect of Zn powers on the thermal decomposition of AP", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 33, No. 4, pp. 261-265, 2008.
  4. Leili L., Fengsheng L., Linghua T., Li M. and Yang Y., "effects of nanometer Ni, Cu, Al on the thermal decomposition of AP", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 29 No. 1, pp. 34-38, 2004.
  5. Tanlikulu, S.U., Eroglu, I., Bulutcu, A.N. and Ozkar, S., "The growth and dissolution of ammonium perchlorate crystals in a fluidized bed crystallizer", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 194, pp.220-227, 1998.
  6. Tufts, L.E. and Eichler, D.L., "Crystallization of ammonium perchlorate", United States patent, US3419899A, 1968.
  7. Zhang, G., Jin, S. and Li, L., "Thermal hazard assessment of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowutrzitane (TEX) by accelerating rate calorimeter (ARC)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 126, No. 2, pp. 467-471, 2016.
  8. Tou J.C. and LF, W., "The thermokinetic performance of an Accelerating rate calorimeter", *Thermochemica Acta*. Vol. 48, No. 1, pp. 21-42, 1981.