



Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2018.22.4.055>

ARC(Heat-wait-search method)와 Isothermal 조건을 이용한 압축형 복합화약의 열적 특성 및 노화 예측 연구

이소정^a · 김승희^{a*} · 권국태^a · 전영진^b

Study on the Thermal Property and Aging Prediction for Pressable Plastic Bonded Explosives through ARC(Heat-wait-search method) & Isothermal Conditions

Sojung Lee^a · Seunghee Kim^{a,*} · Kuktae Kwon^a · Yeongjin Jeon^b

^aAgency for Defense Development, Korea

^bSchool of Weapon Systems Engineering, University of Science and Technology, Korea

*Corresponding author. E-mail: sh_kim@add.re.kr

ABSTRACT

The thermal property is one of the most important characteristics in the field of energetic materials. Because energy materials release decomposition heat, differential scanning calorimetry (DSC) is frequently used for thermal analysis. However, thermodynamic events, such as melting can interfere with DSC kinetic analysis. In this study, we use isothermal mode for DSC measurement to avoid thermodynamic issues. We also merge accelerating rate calorimetry(ARC) data with DSC data to obtain a robust prediction results for small scale samples and for large scale samples as well. For the thermal property prediction, advanced kinetics and technology solutions(AKTS) programs are used.

초 록

열적 특성은 에너지 물질 분야에서 중요한 특성 중 하나로, 분해열을 방출하기 때문에, 열적 특성 분석에 DSC(Differential Scanning Calorimetry)가 자주 사용된다. 그러나 DSC 측정의 경우, 용융과 같은 열역학적 변화가 kinetics 분석에 방해로 끼친다. 이번 연구에서는 이 문제점을 해결하는 방안으로, 등은 조건으로 한 DSC 기초 데이터와 g 단위로 측정하는 ARC(Accelerating Rate Calorimetry)의 데이터를 이용하여 AKTS(Advanced Kinetics and Technology Solutions) thermokinetic 프로그램을 이용하여 열적 노화 특성을 예측, 비교한다.

Key Words: Ammunition Stockpile Reliability Profile(신뢰성평가), Main Charge Explosive(주장약), Aging Test(노화시험), Thermal Property(열적 특성)

Received 7 June 2017 / Revised 6 December 2017 / Accepted 10 December 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2017년도 춘계학술대회(2017. 5. 31-6. 2, 라마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

Nomenclature

A : kinetic parameter (pre-exponential factor)

in Arrhenius equation
 E : activation energy
 T : temperature
 t : time
 α : reaction progress
 $f(\alpha)$: function of the reaction extent α
 CP : heat capacity
 da/dt : reaction rate
 λ : heat conductivity
 ρ : density
 ΔH_r : heat of reaction

1. 서 론

에너지 물질은 공기나 산소와 반응 없이도 자체적으로 발열하며 분해될 수 있는 물질로서 일반 물질에 비하여 열적으로 다소 불안정하다. 그러므로 열적 특성은 에너지물질 분야에서 중요한 부분에 속한다.

열적 특성을 평가하기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 일반적으로 사용하는데 승온속도를 달리하는 방법을 많이 사용한다. 열분석에서는 보통 반응에 의해 생성된 열은 주변과 열교환을 한다. 하지만 에너지물질은 외부로 방출되는 속도보다 열축적이 빠르게 일어나 자가발열을 일으키기도 한다.

자가발열은 물질의 무게와 승온 속도 등에 영향을 받는다. 그리하여 Dynamic DSC 방법으로 AKTS(Advanced Kinetics and Technology Solutions) kinetic program을 사용할 때, 자가발열이 일어나지 않을 정도로 승온속도를 줄이거나 무게를 줄여서 해야 한다[1-5]. 즉, 극소량을 사용하거나, 시간이 오래 걸리는 단점이 발생한다.

또한, mg 단위로 열분석을 하기 때문에 large scale의 시료에 대한 특성을 예측하기에는 환경 차이 및 변수가 작용한다[2]. 이 논문에서 AKTS thermokinetic 프로그램을 이용하여 Isothermal method를 한 DSC 데이터를 열적 kinetic 분석할 것이다. 그리고 ARC (Heat-wait-search method)

로 측정된 데이터와 DSC 데이터로 열적 kinetic 분석한 뒤 두 열적 kinetic으로 노화예측 결과를 비교할 것이다.

2. 본 론

2.1 Isothermal method를 이용한 열분석 및 kinetic 분석

DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 등온 조건에서 열분석을 하였다. 이번 연구에서 사용된 압축형 복합화약은 HMX, Al, DOA, HTPB계 바인더로 이루어져 있다. Mettler 사에 DSC 3모델로 분석하였고, 샘플 무게 약 2 mg, 등온 온도조건 225℃, 227℃, 229℃으로 실시하였다.

아래 Fig. 1은 등온조건으로 DSC로 측정된 데

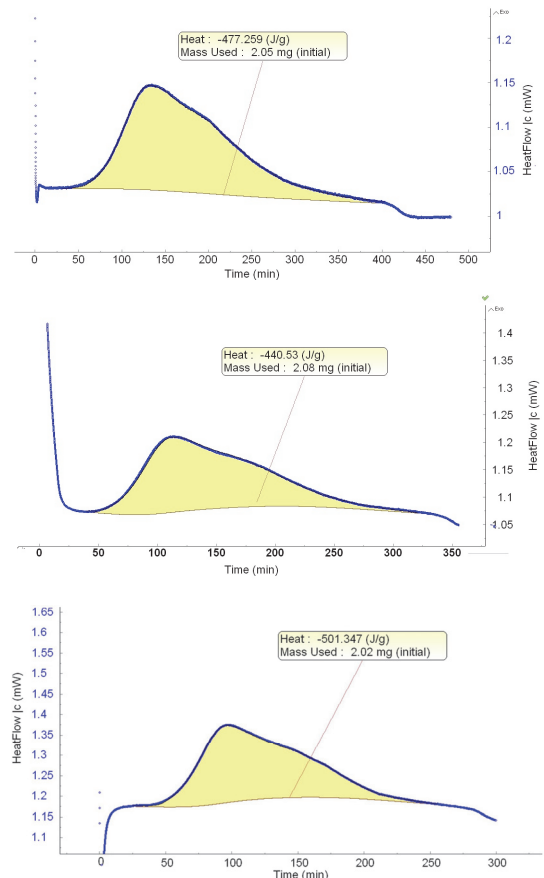


Fig. 1 Three thermograms of pressable PBX.

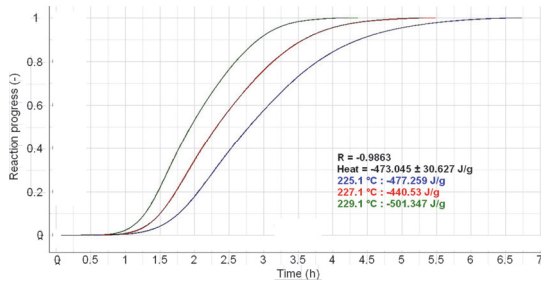


Fig. 2 Reaction progress.

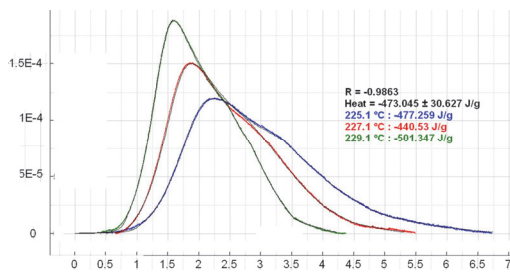


Fig. 3 Reaction rate.

이터이다.

DSC 기본 데이터를 통해 AKTS program을 이용하여 Fig. 2, 3처럼 Reaction progress와 Reaction rate를 구할 수 있다.

Reaction progress와 Reaction rate를 구한 뒤, Arrhenius 식을 바탕으로 한 아래 식을 통해 kinetic parameter(Pre-exponential factor A, Activation Energy E, Reaction model $f(\alpha)$)들을 구할 수 있다.

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

일반적으로 Arrhenius 식을 통해서 kinetic parameter 값을 구할 수 있으나 AKTS kinetic program의 경우, 특정한 Reaction model를 적용하지 않기 때문에 kinetic parameter를 상수화하지 않는다. 그래서 반응 모델에 따른 오차를 줄일 수 있어, isoconversional method 또는 model-free method라고도 한다.

Fig. 4는 AKTS kinetic을 이용한 Activation Energy이다.

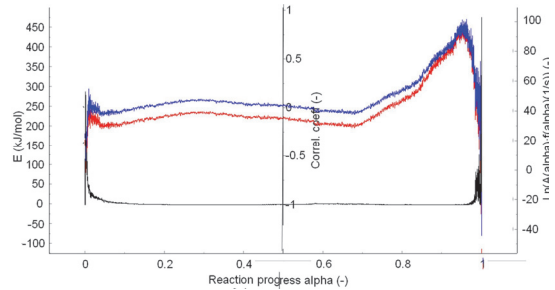


Fig. 4 Activation energy.



Fig. 5 ARC.

22 ARC(Heat-wait-search method)를 이용한 열분석 및 kinetic 분석

ARC(Accelerating Rate Calorimetry)는 유사 단열 환경에서 시료의 자가발열 속도를 측정하는 장비이다.

이것은 측정 시료 셀 주변의 온도를 높여 시료의 자가발열(Self-heating)을 유도한다. 특정 승온 속도로 온도를 올린 뒤 특정 시간을 유지하여 시료의 온도를 측정하는 계단식 방법으로, HWS(Heat-wait-search method)로 측정한다. DSC는 mg 단위로 측정하나 ARC는 g 단위이며, 거의 완벽한 단열 환경에서 실험이 진행되고 있기 때문에 kg 단위의 노화 예측을 하는 데 더욱 신뢰성을 가질 수 있다.

ARC는 200°C-400°C로 temperature step를 10°C로 하고 각 step마다 15분 유지하는 것을 조건으로 하여 분석하였다. 그 결과 Fig. 6에서처럼 230°C에서 발열 반응을 보였다.

ARC 데이터와 DSC 데이터를 적용하여 AKTS program을 이용하였다. ARC는 Phi factor(Φ)에 따라 달라지는데 Φ 가 1이면 단열 상태이고 Φ 가

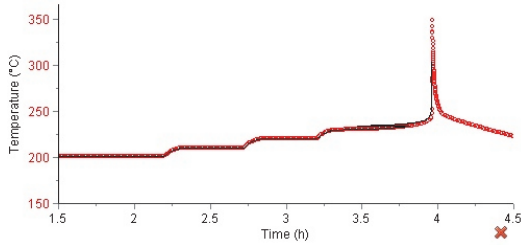


Fig 6. Measurement of ARC test for pressable PBX.

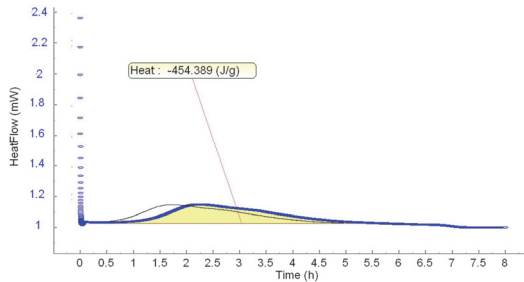


Fig 7. Simulated DSC signals evaluated according merging approach.

1보다 크면 pseudo-adiabatic 상태이다[6]. 그리고 ARC는 주로 kinetic of decomposition, adiabatic temperature rise, 비열, Phi factor에 따라 달라진다.

DSC와 같은 mg 단위의 열분석은 미량을 사용하기 때문에 반응 구간에서 열평형의 영향에 대한 문제점을 고려하지 않는다. 하지만 large scale 단위에서는 시료가 반응하는 동안 주변과 순식간에 열 교환이 일어나지 않기 때문에 샘플 반응 속도는 열평형을 고려하여 다음 식 (2)과 같이 표현된다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{-\Delta H_r}{C_p} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

Ton 단위에서는 분해에 의해서 생성된 열이 전혀 주변으로 방출되지 않으며 열축적이 일어나 어느 순간 run-away 반응이 일어난다. 이 경우에는 dT/dt 값이 반응속도론에 의존하고, 비열이나 반응열 등이 고려되어야 한다.

이를 상기 식 우항의 두 번째 항에 반영하였

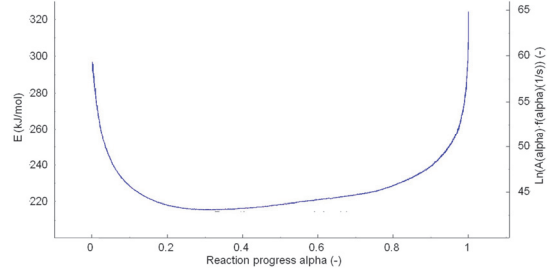


Fig 8. Activation energy.

다. Kg 단위에서는 mg 단위와 ton 단위의 중간으로 볼 수 있고, 따라서 반응속도론뿐만 아니라 열 균형도 함께 고려되어야 한다. 그것은 반응열의 일부는 시료에 축적되고, 또 일부는 주변으로 방출되는 것을 의미한다. 이를 우항의 첫 번째 항에 반영한 것이다.

AKTS thermoprogram에 적용하여 구한 Activation energy는 Fig. 8과 같다. Activation Energy는 mg 단위의 DSC와 비슷하게 나타났다.

2.3 Isothermal method와 ARC의 열분석을 통한 노화 특성 예측 비교

앞서 설명한 두 열분석 결과를 토대로 열적 노화 특성을 예측하고, 비교하였다. 먼저 자가 발열 물질의 열적 위험 가능성 지표 중 하나인 SADT(Self Accelerating Decomposition Temperature)이다.

SADT는 시료의 내부 중심의 온도가 주변 온도보다 6°C 이상으로 높아진 시점에서 7일 전후의 가장 낮은 온도로 정의한다[7]. 그리고 샘플의 무게, 부피, 표면적, 밀도 그리고 비열에 의해 결정되며 UN test H.1을 적용하여 수행되었다. 하지만 이 시험의 경우, 많은 양의 시료를 필요로 하고 시간 및 경제성을 요하기 때문에 DSC나 HFC와 같은 기기를 사용하여 mg, g scale로 측정된 데이터로 예측을 하는 방법에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있는데, AKTS Thermokinetic program을 이용한 SADT 예측이 이들 중 하나이다. 복합화약 5 kg일 때로 가정하였고, Fig. 10는 isothermal method와 HWS method의 데이터를 토대로 한 SADT 결과이다.

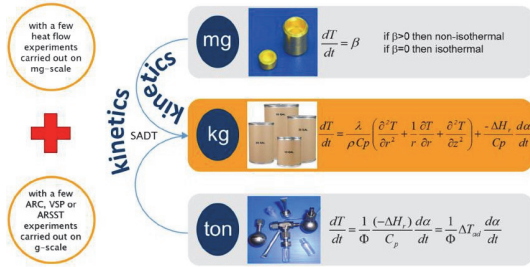


Fig. 9 Kinetic approach for evaluating sample based on merging DSC and ARC[8].

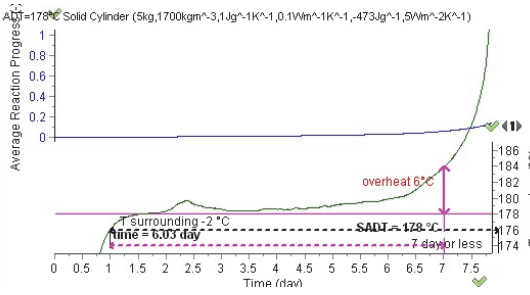
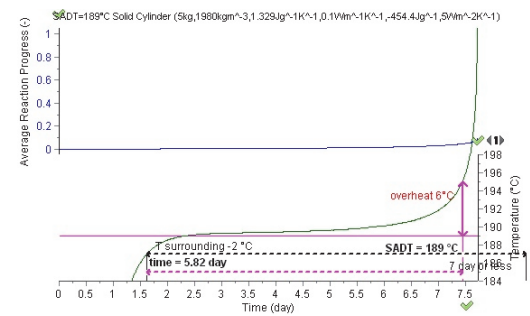


Fig. 10 SADT.

그림에서 같이 isothermal method로 했을 경우, SADT는 178°C로 예측하였고, ARC-DSC로 했을 경우 189°C로 나타났다. 이 오차는 앞서 언급한 것과 같이 비열과 같은 더 많은 변수들을 적용한 것에 오는 것으로 사료된다.

마지막으로 Safety Test이다. Safety Test는 SADT와 같이 열적 위험 지표로, 물질의 반응온도에 가까운 온도로 저장되어 있는 시료가 어느 정도 시간이 경과했을 때, 반응속도가 가장 빠른 지점에 도달하는 지에 대한 결과를 보여준다. 그 시간이 지나면 불안정한 열대류와 열전도로 인

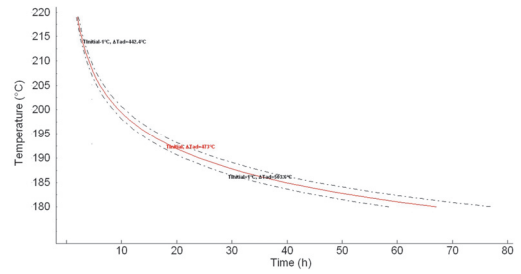
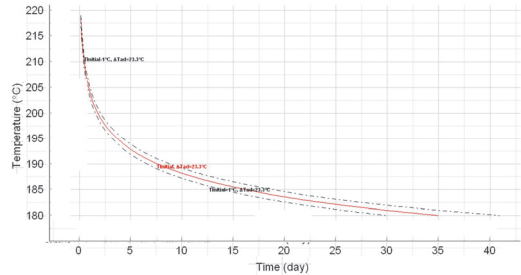


Fig. 11 Comparison on the safety test.

해 시료 분해가 급격히 진행되어 다량의 열이 방출된다.

Safety test를 예측할 때 phi factor가 입력하는데 HWS method는 실험을 통해 나온 phi factor 값을 입력하였고, isothermal method의 경우 adiabatic 상태인 1을 입력하여 예측하였다. Fig. 11에서와 같이 8시간 이후부터 두 method 간의 safety test 온도 차이가 발생하며 isothermal의 경우 6일 후 경과에 대한 온도 예측이 되지 않았다. Phi factor에 큰 변수가 작용한 것으로 보이며, 좀 더 큰 무게 규모로 하였기 때문에 mg 단위의 열분석에 비해 더 예측 범위도 넓어진 것으로 볼 수 있다.

3. 결 론

복합화약의 Dynamic DSC의 단점을 보완하는 방안으로 Isothermal 방법으로 측정된 DSC와 ARC로 측정된 데이터로 AKTS program을 열적 분석하고, 노화 열적 예측을 하였다.

Table 1는 Isothermal DSC와 ARC 그리고

Table 1. Prediction comparison.

Method	Sample mass	Exp. Duration	SADT	Safety test (168 hr)
Dynamic DSC	2 mg X 4	~27 hr	Self-heating	
Isothermal DSC	2 mg X 3	~24 hr	178 °C	-
DSC + ARC	2 mg + 0.2 g	~12 hr	189 °C	204.4 °C

Dynamic DSC의 총 샘플 무게, 측정 시간 및 SADT, Safety test의 결과를 비교한 결과이다.

Table 1에서와 같이, DSC 기기와 같이 mg 규모로 예측하였을 때보다 DSC와 ARC 기기로 예측하는 것이 sample 무게는 다소 더 많이 들지만 측정 시간이 적게 들고 열적노화특성 예측하는데 좀 더 정확한 결과를 보여준다. 추가연구를 통해서 응용분야 및 다양한 방법을 적용하여 예측 결과에 신뢰성을 높일 예정이다.

References

- Bertrand, R., Marco, H., Patric, F., Alexandre, S., Pierre, B. and Richard, B., "New Kinetic Approach for Evaluation of Hazard Indicators Based on Merging DSC and ARC or Large Scale Tests," *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 48, No. 1, pp. 37-42, 2016.
- Bertrand, R., Franz, B., Francesco, M., Mischa, S., Thomas, G., Eberhard, I., Fritz, T., Markus, L., Craig, W., Pierre, R. and Francis, S., "Estimation of Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions (TMRad) Using Kinetic Parameters Derived from DSC-Investigation of Thermal Behavior of 3-methyl-4-nitrophenol," *Process Safety*, Vol. 18, No. 11 pp. 3-6, 2011.
- Bertrand, R., Marco, H., Patrick, F., Alexandre, S., Pierre, V. and Richard, B., "Thermal Decomposition of AIBN, Part B: Simulation of SADT Value based on DSC Results and Large Scale Tests according to Conventional and New Kinetic Merging Approach," *Thermochemica Acta*, Vol. 621, pp. 6-24, 2015.
- Sergey, V., Konstantinos, C., Maria, L.D.L., Nobuyoshi, K., Michele, P., Bertrand, R., Nicolas, S. and Joan, J.S., "ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations," *Thermochemica Acta*, Vol. 590, pp. 1-23, 2014.
- Kwon, K.T., Lee, S.J., Kim, S.H. and Kim, J.S., "Estimation of Aging Properties for Plastic Bonded Explosives Using AKTS Thermokinetic Program," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 1, pp. 66-71, 2018.
- Whitmore, M.W. and Wilberforce, J.K., "Use of the Accelerating Rate Calorimeter and the Thermal Activity Monitor to Estimate Stability Temperatures," *J. Loss Prevent. Proc.*, Vol. 6, No. 2, pp. 95-101, 1993.
- Stoessel, F., Steinbach, J. and Eberz, A., "Plant and Process Safety, Exothermic and Pressure Inducing Chemical Reactions," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 48, pp. 343-354, 1995.
- Bertrand, R., Marco, H., Patric, F., Alexandre, S., Pierre, B. and Richard, B., "UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual and Tests and Criteria," 5th revise edition United Nations, New York and Geneva, U.S.A, pp. 297-316, 2009.