

ARC(Heat-Wait-Search method)와 isothermal 조건을 이용한 압축형 복합화약의 열적 특성 및 노화 예측 연구

이소정* · 김진석*[†] · 김승희* · 권국태* · 추초롱* · 전영진*

Study on the thermal Property and Aging Prediction for Pressable Plastic Bonded Explosives through ARC(Heat-Wait-Search method) & isothermal conditions

Sojung Lee* · Jinseuk Kim*[†] · Seunghee Kim* · Kuktae Kwon* · Chorong Chu* · Yeongjin Jeon*

ABSTRACT

Thermal property is one of the important characteristic in the field of energetic materials. As the energy material is released during decomposition, DSC(Differential Scanning Calorimetry) is frequently used for the thermal analysis. In case of the dynamic DSC measurements, thermal dynamic change like melting is prevented from the thermal property measurements. And due to the predicting kg scale, the conditions of the heat exchange with the environment significantly is changed.

In this study, As the method to resolve the problem, we predict the thermal aging property using the AKTS thermokinetic program from DSC measurements which performed isothermal method. Predicting the thermal aging properties from ARC(Accelerating Rate Calorimetry) measurement, we compare two results.

초 록

열적 특성은 에너지 물질 분야에서 중요한 특성 중 하나로, 에너지 물질 분해 시 분해열을 방출하기 때문에 DSC(시차 주사 열량계, Differential Scanning Calorimetry)를 자주 사용하고 있다. 승온속도를 달리한 DSC 측정의 경우, 용융과 같은 열역학적 변화로 인해 물질의 열적 측정에 방해가 준다. 또한 kg 단위로 예측하기 때문에 mg 단위 때와는 다른 공간상의 열 변화의 변수가 생긴다.

이번 연구에서는 이 문제점을 해결하는 방안으로, 등은 조건으로 한 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 기초 데이터로 ATKs thermokinetic 프로그램을 이용하여 열적 노화 특성을 예측한다. 그리고 g 단위로 측정하는 ARC(Accelerating Rate Calorimetry)의 데이터를 이용하여 열적 노화 특성을 예측하고 결과를 비교 할 것이다.

Key Words: Ammunition Stockpile Reliability Profile(신뢰성평가), Energy Material(에너지 물질), Main Charge Explosive(주장약), Thermal Analysis(열분석), Aging Test(노화시험), Accelerating Rate Calorimetry(가속 열량계), Isothermal Condition(등온 조건)

1. 서 론

에너지 물질은 공기나 산소와 반응 없이도 발열적으로 분해하는 자가 발열 물질이며, 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 발열된 열은 주변과 열교환을 한다. 하지만 에너지물질은 열축적이 일어나 열전달 속도를 무시할 정도로 매우 빠르게 자가발열을 일으킨다.

자가발열은 물질의 무게와 승온 속도 등에 영향을 미친다. 그리하여 Dynamic DSC 방법으로 AKTS kinetic program을 사용할 때, 자가발열이 일어나지 않을 정도로 승온속도를 줄이거나 무게를 줄여서 해야 한다.[1-4] 즉, 극소량을 사용하거나, 시간이 오래 걸리는 단점이 발생한다.

또한, mg 단위로 열분석을 하기 때문에 kg을 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 분석 한 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 2mg, 온도조건 225°C, 227°C, 229°C으로 실시하였다.

아래 Fig. 1은 등온조건으로 DSC한 데이터를 토대로 AKTS program에 적용시킨 열량 값이다.

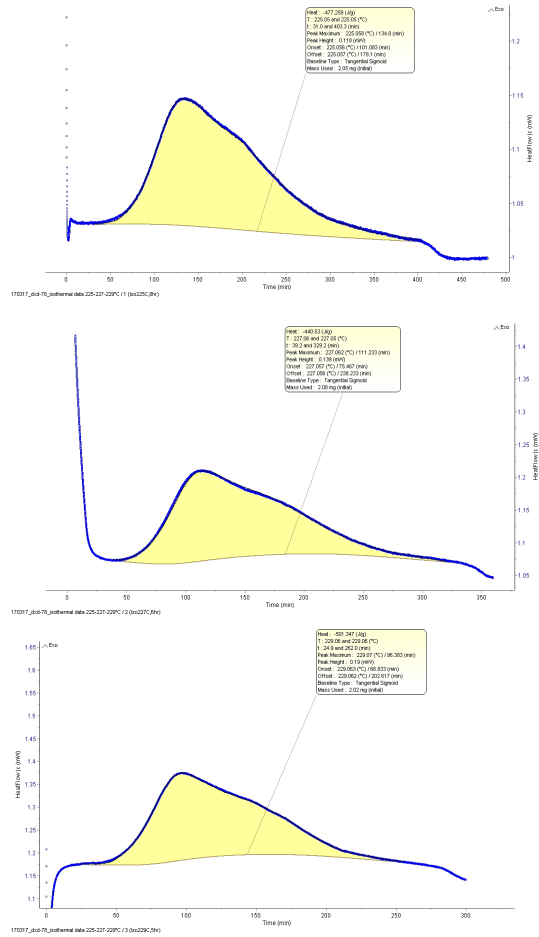


Fig. 1 Three thermograms of pressable PBX

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

* 국방과학연구소 4기술연구본부 2부
 † 교신저자, E-mail: kjsodian@add.re.kr

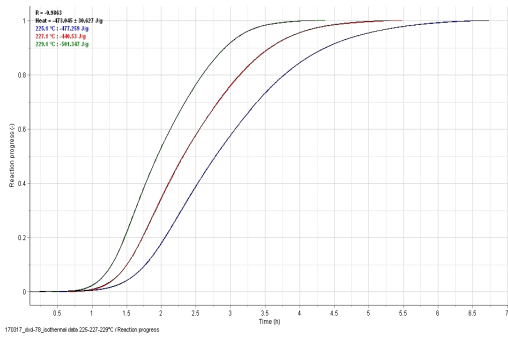


Fig. 2 Reaction progress

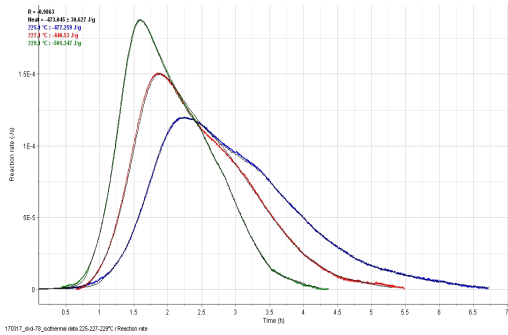


Fig. 3 Reaction rate

Reaction Progress와 Reaction rate을 구한 뒤, Arrhenius 식을 바탕으로 한 Eq. 1를 통해 kinetic parameter(Pre-exponential factor A, Activation Energy E, Reaction model f(a))들을 구할 수 있다.

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

Eq. 1. Arrhenius Equation

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

Fig. 4는 AKTS kinetic을 이용한 Activation

Energy 이다.

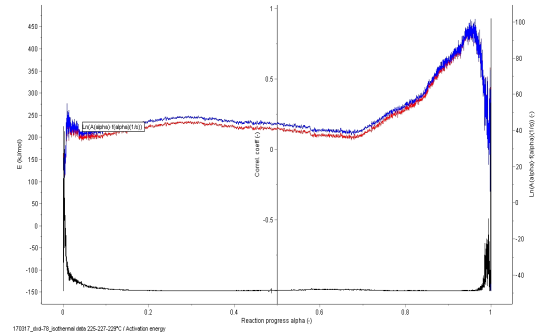


Fig. 4. Activation Energy

2.2 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) 모드 원리로 측정한다. DSC는 mg 단위로 측정하나 ARC는 g 단위이며, 거의 완벽한 단열 환경에서 실험이 진행되고 있기 때문에 kg 단위의 노화 예측을 하는데 더욱 신뢰성을 가질 수 있다.



Fig 5. ARC(Accelerating Rate Calorimetry)

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

1보다 크면 pseudo-adiabatic 상태이다.[5] 그리고 ARC는 주로 kinetic of decomposition, adiabatic temperature rise, 비열, Phi factor에 따라 달라진다 .

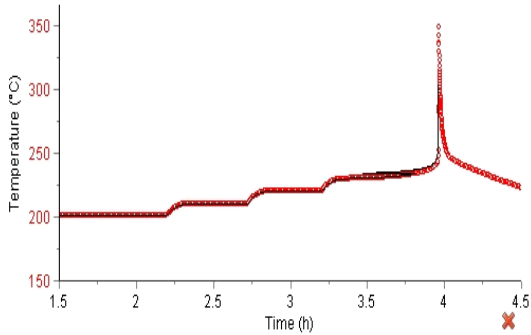


Fig 6. Measurement of ARC test for pressable PBX

DSC와 같은 mg 단위의 열분석은 미량을 사용하기 때문에 반응 구간에서 열평형의 영향에 대한 문제점을 일반적으로 고려하지 않는다. 하지만 kg 단위에서도 시료가 반응하는 동안 주변과 순식간에 열 교환이 일어나지 않기 때문에 샘플 반응 속도는 mg의 kinetic 분석을 일반적으로 적용한다.

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

$\beta=0$ 이면 isothermal 이고 $\beta \neq 0$ 일 경우 nonisothermal 조건인데, DSC 조건보다 더 큰 무게이므로 열평형을 포함한 좀 더 다양한 인자들을 포함한 다음 Equation을 적용한다.[]

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

Eq. Sample heating rate in more larger mass

C_p , ρ , λ , $-\Delta H_r$, da/dt 는 각각 비열, 밀도, 열전도도, 반응 비열 그리고 반응 속도를 의미한다.

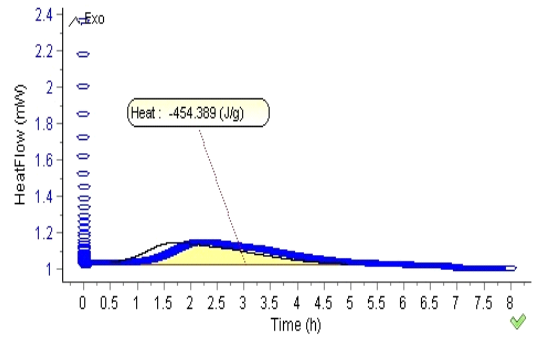


Fig 7. Simulated DSC signals evaluated according merging approach

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

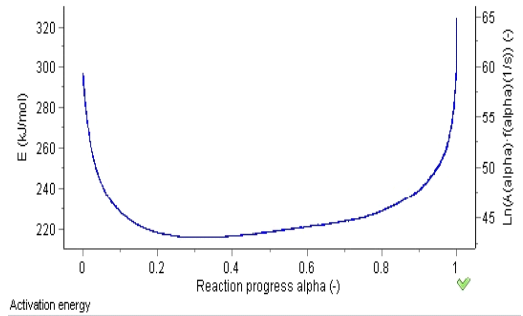


Fig 8. Activation Energy

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.

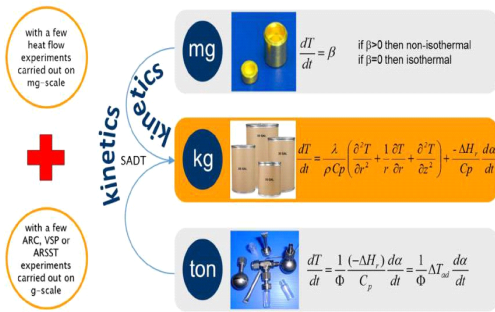


Fig. 9 Kinetic approach for evaluation of sample based on merging DSC and ARC[7]

SADT는 시료의 내부 중심의 온도가 주변 온도보다 6°C 이상으로 높아진 시점에서 7일 전후의 가장 낮은 온도로 정의한다.[6] 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 측정한 데이터로 예측을 하는 방법에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있는데, AKIS Thermokinetic program을 이용한 SADT 예측이 이들 중 하나이다. 복합화약 5 kg일 때로 가정하였고, Fig. 10는 isothermal method와 HWS method의 데이터를 토대로 한 SADT 결과이다.

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.

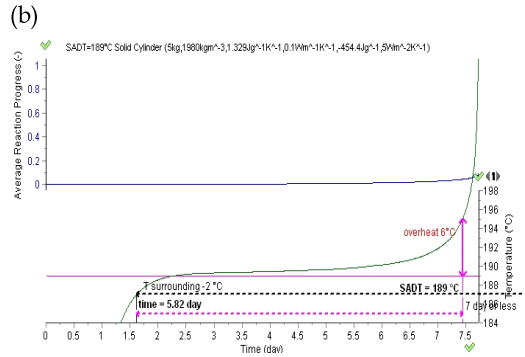
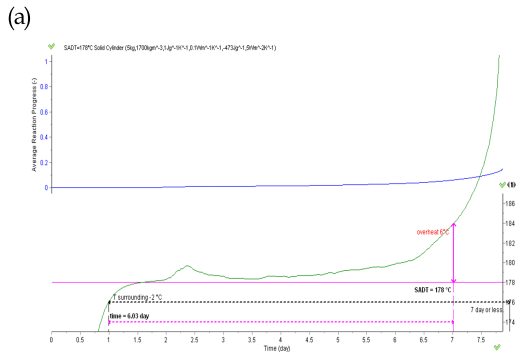


Fig. 10 SADT ((a)-ARC-DSC, (b)-isothermal DSC)

마지막으로 Safety Test이다. Safety Test는 SADT와 같이 열적 위험 지표로, 물질의 반응 온도에 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 인해 시료 분해가 급격히 진행되어 다량의 열이 방출된다.

Safety Test을 예측할 때 phi factor가 입력하는데 HWS method는 실험을 통해 나온 phi factor 값을 입력하였고, isothermal method의 경우 adiabatic 상태인 1을 입력하여 예측하였다. Fig 11. 에서와 같이 8시간 이후부터 두 method 간의 safety test 온도 차이가 발생하며 isothermal 의 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 범위가 넓어진 것으로 볼 수 있다.

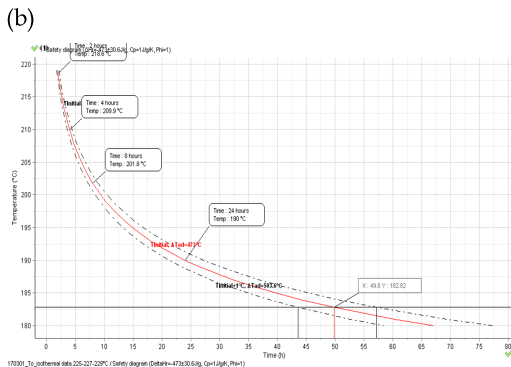
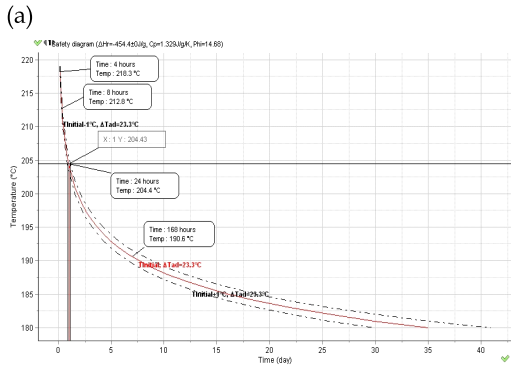


Fig. 11 Comparison on the Safety test
((a)-ARC-DSC, (b)-Isothermal DSC)

3. 결 론

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

표 1은 Isothermal DSC와 ARC 그리고 Dynamic DSC의 총 샘플 무게, 측정 시간 및 SADT, Safety test의 결과를 비교한 결과이다.

Table 1. Comparison of the prediction

Method	Sample mass	Exp. Duration	SADT	Safety test (168 hr)
Dynamic DSC	2 mgX4	~27 hr	Self-heating	
Isothermal DSC	2 mgX3	~24 hr	178 °C	-
DSC + ARC	2 mg+ 0.2 g	~12 hr	189 °C	204.4 °C

표 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.

참 고 문 헌

- 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, 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, 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.
4. 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.
 4. Kwon, K.T., Lee, S. J., Kim, S. H. and Kim, J., S., "AKTS 프로그램을 이용한 구조형 복합화약의 노화 특성 예측", 한국추진공학회, Korea., 2016.
 5. Whitmore, M.W., Wilberforce, J.K., , "Use of the Accelerating Rate Calorimeter and the Thermal Activity Monitor to Estimate Stability Temperatures," *J. Loss Prevent. Proc.*, Vol. 6, pp. 95-101, 1993.
 6. 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.
 7. 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 pp. 297-316, 2009.
 8. <http://www.akts.com/ther-safety-references.html/>