

상안정화 질산암모늄(PSAN)의 열분해

김 준 형* · 임 유 진*

Thermal Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitrate (PSAN)

J. H. Kim* · Y. J. Yim*

ABSTRACT

The thermal decomposition of phase stabilized ammonium nitrate(PSAN) was studied by means of thermogravimetric analysis(TGA). In this study, potassium nitrate and zinc oxide were used as the phase stabilizers in the range of contents from 0 wt.% to 8 wt.%. The kinetics and mechanism for the decomposition were evaluated using integral methods. It was found that the thermal kinetic parameters such as activation energy(E) and frequency factor(A) increase with the increase of the stabilizer contents, and the mechanism of decomposition also changes.

초 록

상안정화 질산암모늄(PSAN)의 열분해 특성에 대한 연구를 thermogravimetric analysis(TGA)를 사용하여 수행하였다. 본 연구에서는 질산칼륨과 산화아연이 상안정화제로 0%에서 8%사이에서 사용되었다. 열분해에 대한 속도론적 특성과 메카니즘들을 적분법을 사용하여 평가하였다. 활성화에너지(E)와 잣음율인자(A) 같은 열적 속도계수들은 상안정화제의 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 분해 메카니즘 또한 변화되었다.

기 호 설 명

ϕ : heating rate [K/min]

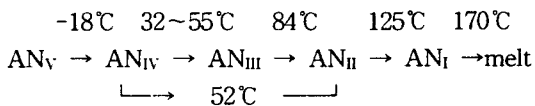
A : frequency factor [min^{-1}]
 E : activation energy [kJ/mol]
 R : gas constant, 8.314 J/mol K
 T : temperature [K]
 t : time
 α : decomposed fraction

1. 서 론

질산암모늄(ammonium nitrate : AN)은 연소시 염화수소와 같은 유연성 가스를 배출하지 않으며,

*국방과학연구소(Agency for Defence Development)

가격이 저렴하고 원료로서의 공급이 원활하다는 장점 등으로 인하여 각 종 로켓용 추진제나 화약의 원료로 사용되어 왔다. 특히 최근에 들어서 환경친화성과 추진제의 둔감성이 주요 요구조건으로 대두됨에 따라 AN을 산화제로 적용한 추진제의 개발에 가속이 붙을 것으로 예상되고 있다. 그러나 AN은 온도의 변화에 따라 다음과 같이 고체상에서의 상변화(phase transition) 현상이 발생하며 이로 인한 결정 입자의 밀도에 변화가 나타난다^{1,2,3}. 예로 AN은 상온 부근에서 약 1.72 g/cm³의 밀도를 가지나 약 50°C에서는 약 1.65 g/cm³의 밀도를 가지고 있다.



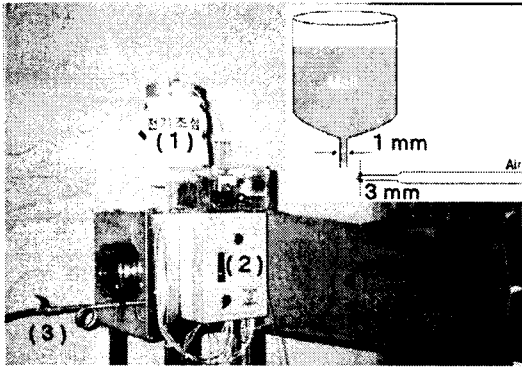
AN_{IV}에서 AN_{III}로의 상 전이는 분석되는 시료의 수분 함량과 열적이력(thermal history)에 의존하게 되는데 시료가 완전히 건조된 경우 AN_{IV} 상은 약 52°C에서 AN_{III} 상으로의 전이 과정이 없이 바로 AN_{II} 상으로 전이되는 특성을 가지고 있다. 이러한 AN의 상전이 문제를 해결하기 위하여 많은 연구들이 이루어진 결과 AN에 potassium류의 potassium nitrate(KN)와 potassium dinitramide(KDN), oxide류의 zinc oxide(ZnO), copper oxide(CuO), nickel oxide (NiO) 등을 상안정화제로 첨가하여 고용체(solid solution)를 형성하게 하면 상온 부근에서 발생하는 AN_{IV}와 AN_{III} 간의 상전이 현상이 억제된 상안정화 질산암모늄(phase stabilized ammonium nitrate: PSAN)이 제조됨이 알려져 왔다^{4,5,6}. 그러나 이들 상안정화제들이 함유된 PSAN을 사용하는 추진제들은 연소시에 순수한 AN을 사용하는 것보다 높은 압력지수와 에너지의 감소등과 같은 단점을 보이기 때문에 대략 10% 미만의 상안정화제가 함유된 PSAN들이 사용되어지고 있다^{6,7}.

본 연구에서는 위의 여러 가지 PSAN들 중 potassium류의 KN과 oxide류의 ZnO를 함유한 PSAN을 대상으로 이들의 열분해 특성을 순수한 AN의 열분해 특성과 비교하였다. KN이나 ZnO가

상안정화제로 첨가된 PSAN의 열적 특성에 대한 연구는 상전이 특성을 중심으로 많은 연구^{8,9}가 수행되어 오고 있지만 이들의 열분해 특성에 대한 자료는 매우 드문 상황이다. 첨가제들은 산화제의 열적 거동에 영향을 줄 수 있는 요소로서 PSAN의 열분해에 대한 이들 상안정화제의 영향을 연구하는 것은 중요한 작업으로 생각된다. 열분해에 대한 속도론적 특성 연구에는 일반적으로 thermogravimetry (TGA)나 differential scanning calorimetry (DSC)들이 사용되어진다. AN은 앞서 언급한 것처럼 온도가 상승함에 따라 용융상태를 거친 후 분해되는 관계로, DSC 해석에서 중요한 요소인 기준선이 변하는 특성을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 TGA를 사용하여 열분해 특성을 해석하였다.

2. 실험

상안정화제인 ZnO의 무게 함량이 각각 0%, 3%, 5% 그리고 8%가 되도록 상온에서 AN과 고체 상태로 혼합한 후 약 170°C에서 용융시킨 다음, Fig. 1의 장비를 사용하여 노즐을 통해 용융액이 중력으로 흐르게 하면서 공기로 충돌분사시켜 결정들을 제조하였으며 KN을 함유한 PSAN 또한 같은 방법으로 제조하였다. 상안정화제로 사용되는 ZnO와 KN들은 용융상태의 AN에 쉽게 완전 용해되는 특성을 보였다. 본 실험에 사용된 시약들인 AN은 KANTO Chemical사, KN은 JUNSEI Chemical사 그리고 ZnO는 ALDRICH Chemical사에서 각각 제조한 특급시약들로 별도의 추가 정제 없이 사용하였다. 열분해 특성에 대한 입자 크기의 영향을 배제하기 위해, 제조된 입자들을 체분리하여 얻은 128±22µm의 결정들을 열분해 실험에 사용하였고 이들의 결정 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여지는 것처럼 용융액을 분사시켜 제조한 PSAN들은 구형의 형상을 가지며, 실험에서 사용된 상안정화제의 종류에 영향을 받지 않음을 나타내고 있다. 또한 이러한 결정의 외형적 특성은 입자의 크기에 관계없이 구형의 특성을 보였다. PSAN의 제조에 사용된 AN과 PSAN의 수분함량을 Karl Fischer 방식으로 분석한 결과 AN과 PSAN들은 약 0.01%의 수분함량을



(1) Melter (2) Temperature controller
(3) Air line (4) Receiver
Fig. 1 Experimental apparatus used in this study

나타내었다. 열분석에 사용된 장비는 SDT 2960 Thermogravimetric analyzer(TA Instrument)이었고, 80 ml/min의 질소 분위기에서 약 2 ± 0.1 mg의 일정한 무게를 갖고 실험하였으며, 다음절에서 설명할 온도와 가열 속도의 상관관계로부터 열적 계수들을 계산하기 위하여 5, 10, 15 그리고 20 K/min의 4가지 가열속도 하에서 실험을 수행하였다

3. 결과 및 고찰

일반적으로 열분해 속도는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다^{10,11)}.

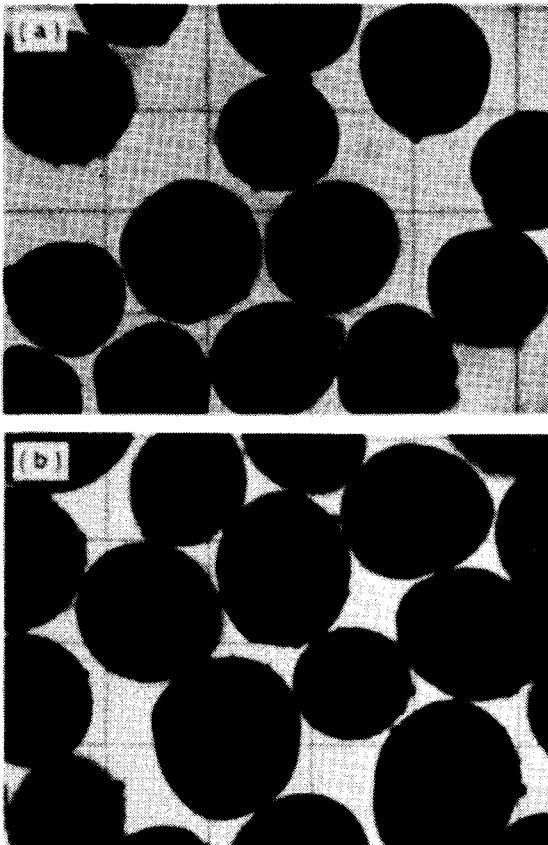
$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) F(\alpha) \quad (1)$$

여기서 t 는 시간; A 는 잦음율인자(frequency factor); E 는 활성화에너지(activation energy); R 은 기체상수(8.314 J/mol K); 그리고 $F(\alpha)$ 는 분해 모델로 본 연구에서 사용된 모델을 표 1에 정리하였다. 표에서 A2와 A3는 nucleation-growth 모델에 해당되며 D1, D2, D3, D4는 diffusion 모델에, P1, P2, P3는 phase boundary 모델에, 그리고 R1과 R2는 reaction 모델에 해당된다.

온도가 일정 속도, ϕ ,로 증가한다면 식(1)의 적분형은

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ = \frac{AE}{\phi R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

인데, 여기서 $p(E/RT)$ 는 Arrhenius 온도적분치이다. 함수 $p(E/RT)$ 는 불완전 gamma 함수이므로 $p(E/RT)$ 에 대한 근사치를 얻기 위해 여러 가지의 전개함수들이 보고되고 있다. 본 연구에서는 Ozawa¹²⁾와 Madhusudanan 등¹³⁾에 의하여 각각 제안된 2가지의 식들을 PSAN의 열분해 특성을 해석하는데 사용하였다. 식(2)에 위의 2가지 근사치를 $p(E/RT)$ 에 대입해 전개하면 다음과 같은 최종적인 형태가 얻어진다.



(a) ZnO-PSAN (b) KN-PSAN (grid width : 200 μm)
Fig. 2 Photograph of PSAN produced in this study (Stabilizer : 5 wt%)

(i) Ozawa equation

$$\log(\phi) = \log\left(\frac{AE}{G(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

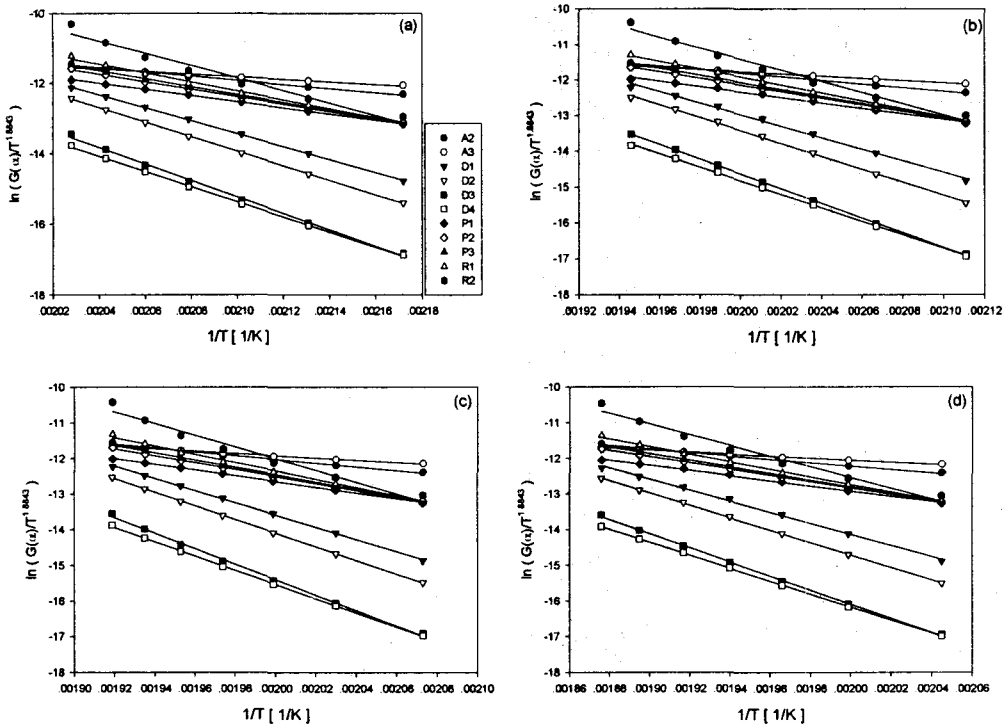
(ii) Madhusudanan-Krishnan-Ninan equation

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^{1.8843}}\right) = \ln\left(\frac{AE}{\phi R}\right) - 3.6012 - 1.8843 \ln E - 0.12051\left(\frac{E}{T}\right) \quad (4)$$

Ozawa식은 열분해의 해석에서 가장 기준이 되는 방법으로 같은 α 에서 식(3)의 좌측항에 대한 $(1/T)$ 의 도시는 적용되는 모델에 관계없이 E 값을 주게 되지만 A의 값은 모델이 미리 정해져 있지 않은 한 계산되어 질 수가 없다. 그러나 식(3)은 단순히 가열 속도와 온도만으로 가장 중요한 열적 계수인 E 값을 계산할 수 있기 때문에 열분해의 해석에서 널리 사용되고 있다.

Table 1. Kinetic model functions $F(\alpha)$ and $G(\alpha)$ used for the present analysis

Symbol	Differential form $F(\alpha)$	Integral form $G(\alpha)$
A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
D1	$1/\alpha^2$	α^2
D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
D3	$3(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	$3[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1/2}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
P1	1	α
P2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
P3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
R1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
R2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$



(a) $\phi = 5$ K/min (b) $\phi = 10$ K/min (c) $\phi = 15$ K/min (d) $\phi = 20$ K/min

Fig. 3 The Madhusudanan-Krishnan-Ninan plots for AN

또한 Madhusudanan 등이 제안한 식(4)는 $p(E/RT)$ 의 근사법에서 최근까지 발표된 것들 중에서 가장 정확한 E값을 주는 것으로 알려진 식이다.

Fig. 3은 AN에 대한 $\ln[G(\alpha)/T^{1.8843}]$ 대 $(1/T)$ 의 관계를 α 가 0.2에서 0.8인 범위에서 각각의 가열속도(5, 10, 15 그리고 20 K/min)에 대해 나타낸 그림들이다. 그림들에서 직선들은 선형법으로 얻어진 것들로서 표 1에서 사용한 모든 모델들에 대하여 선형성이 좋을 수 있으며, 계산된 선형계수(r)들은 모두가 0.99 이상이었다. 즉 선형법만으로 적합한 모델을 결정하는 것은 어려운 상태이기 때문에, 적합한 모델을 선정하기 위하여 본 연구에서는 Reich와 Stivala¹⁴⁾에 의해 제안된 분석법을 우선 적용하였다. 두개의 가열 속도에서 T가 일정할 때, 식(2)로부터 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{G(\alpha_1)}{G(\alpha_2)} = \frac{\phi_2}{\phi_1} \quad (5)$$

즉 2개의 가열 속도에서 얻어진 각각의 α 값들을 모델 함수에 적용했을 경우, 식(5)의 좌측항의 값은

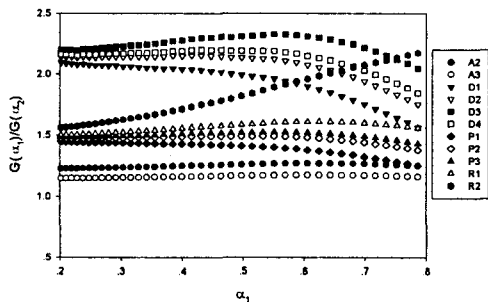


Fig. 4 The plots of $G(\alpha_1)/G(\alpha_2)$ against α_1 at two heating rates for AN ($\phi_1 = 10$ K/min and $\phi_2 = 15$ K/min)

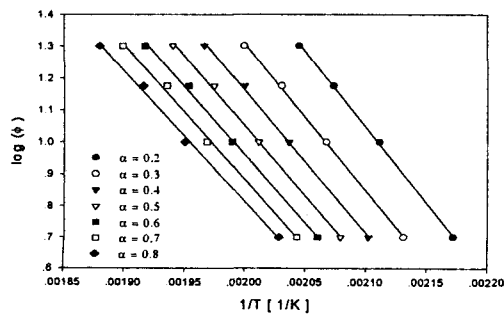
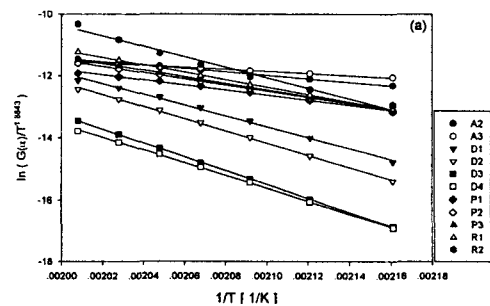
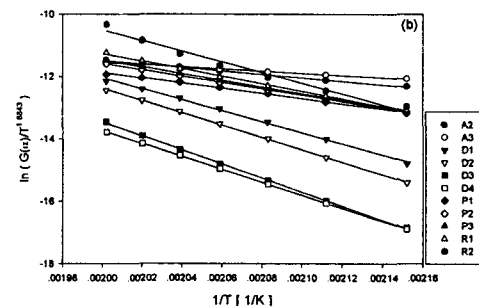


Fig. 5 The Ozawa plots for AN

항상 일정한 상수값을 가져야 함을 나타내고 있다. Fig. 4는 AN에 대해 2개의 가열속도($\phi_1 = 10$ K/min, $\phi_2 = 15$ K/min, $\phi_2/\phi_1 = 1.5$)로부터 계산된 $G(\alpha_1)/G(\alpha_2)$ 대 α_1 의 관계를 보이는 결과이다. 그림으로부터 단지 phase boundary 혹은 R1 모델 즉 $(1-\alpha)^n$ (여기서 $0 \leq n \leq 1$)만이 AN의 열분해 특성을 묘사할 수 있음을 보이고 있다. 이들 중 가장 적합한 모델을 선정하기 위하여 Ozawa방법의 식(3)을 사용하여 E 값을 계산하였다. Fig. 5는 AN에 대한 $\log(\phi)$ 대 $1/T$ 의 그림으로서 이의 기울기로부터 계산된 평균 E 값은 76.6 kJ/mol 이었다. 앞서도 언급한 것처럼 식(3)으로부터 계산된 E 값은 모델에 관계없이 계산되어지는 값이다. 식(4)에 의해 계산된 E의 평균값을 표 2에 나타내었는데, 이들의 값과 Ozawa 방법으로 계산된 E 값을 비교하면 AN은 P2 모델에 의해 분해됨을 알 수가 있다. TGA를 사용하여 열적 계수들을 계산하는 ASTM E1641¹⁵⁾ 방식은 분해모델을 R1으로 가정하고 계산하는 방법이다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 R1 모델로 계산된 E 값은 P2 모델로 계산



(a) ZnO-PSAN(ZnO: 5%)



(b) KN-PSAN(KN: 5%)

Fig. 6 The Madhusudanan-Krishnan-Ninan plots for PSAN at a heating rate of 5 K/min

Table 2. Values of E for different kinetic equations on the thermal decomposition of AN according to Madhusudanan-Krishnan-Ninan equation

Model	P1	P2	P3	R1
E[kJ/mol]	65.7	79.5	84.6	95.6

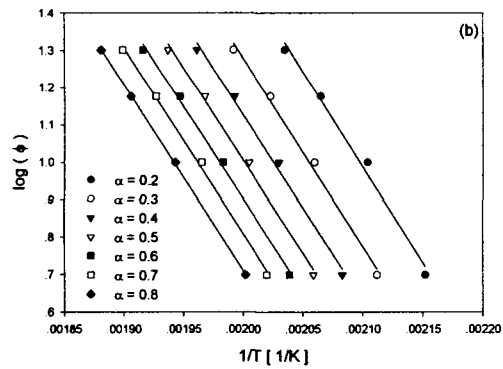
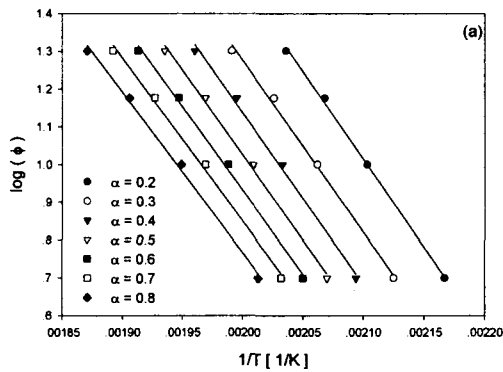


Fig. 7 The Ozawa plots for PSAN

되어진 값보다 약 20%가 큰 값을 나타내고 있다. 그러므로 보다 정확한 결과를 얻기 위해서는 본 연구에서와 같은 분해모델의 선정 작업이 필요할 것으로 판단된다.

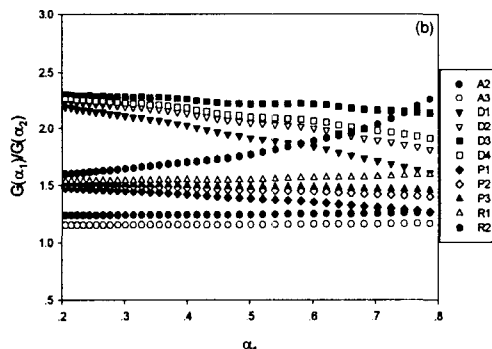
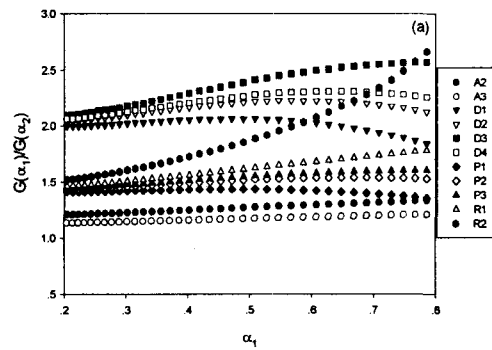
Fig. 6은 각각 상안정화제로 ZnO와 KN을 5% 사용한 PSAN에 대하여 5 K/min의 가열조건에서 식(4)를 적용한 결과로서, 사용된 모든 모델들에 대하여 높은 선형성을 가지고 있으므로 PSAN 또한 선형성에 의한 모델의 선정에 어려움을 나타내고 있다. Fig. 7은 상안정화제를 5% 함유한 PSAN에 대

Table 3. Kinetic parameters for the thermal decomposition of ZnO-PSAN

ZnO (%)	0	3	5	8
E (eq.(3))[kJ/mol]	76.6	77.1	82.7	83.2
E (eq.(4))[kJ/mol]	79.5	79.3	81.8	84.6
Model	P2	P2	P3	R1
ln A[1/min]	17.9	17.7	18.4	19.3

Table 4. Kinetic parameters for the thermal decomposition of KN-PSAN

KN (%)	0	3	5	8
E (eq.(3))[kJ/mol]	76.6	78.1	86.1	103.1
E (eq.(4))[kJ/mol]	79.5	83.7	85.8	100.0
Model	P2	P2	P3	R1
ln A[1/min]	17.9	18.8	19.4	23.0



(a) ZnO-PSAN(ZnO : 5%) (b) KN-PSAN(KN : 5%)

Fig. 8 The plots of $G(\alpha_1)/G(\alpha_2)$ against α_1 at two heating rates for PSAN ($\phi_1 = 10$ K/min and $\phi_2 = 15$ K/min)

해 Ozawa방법을 적용한 결과를 나타내고 있고 Fig. 8은 이들 PSAN에 대한 $G(\alpha_1)/G(\alpha_2)$ 대 α_1 의 관계를 보이고 있다. 상안정화제의 종류와 함량에 따른 열분해 특성을 AN에서와 같은 비교 분석을 통해, 가장 적합한 모델에 해당하는 속도론적 계수들을 ZnO 함유 PSAN(ZnO-PSAN)은 Table 3에 그리고 KN 함유 PSAN(KN-PSAN)의 결과는 Table 4에 각각 나타내었다. 이들 결과를 보면 ZnO와 KN이 함유된 PSAN인 경우, 상안정화제 함량이 증가할수록 E 값과 A 값이 증가하는 특성을 나타내었고 이러한 경향은 KN의 경우가 더 큼을 나타내고 있다. 또한 상안정화제로 사용된 ZnO와 KN의 함량이 증가할수록 열분해 모델은 $(1-\alpha)^n$ 의 형태에서 n이 증가하는, 즉 분해 메카니즘이 변화되는 특성을 보이고 있다.

4. 결 론

ZnO와 KN이 AN의 상안정화제로 사용된 PSAN에 대해 열분해 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) ZnO와 KN이 0%에서 8% 범위로 함유된 PSAN들은 상안정화제 함량이 증가할수록 E 값과 A 값이 증가하는 경향을 나타내었고 이러한 경향은 KN을 함유한 PSAN에서 더 크게 나타났다.
- 2) 상안정화제로 사용된 ZnO와 KN의 함량이 증가할수록 열분해 모델은 $(1-\alpha)^n$ 의 형태에서 n이 증가하는 분해 메카니즘의 변화특성을 보였다.

참 고 문 헌

1. Griffith, E.J., "Phase Transitions of the Ammonium Nitrate-Magnesium Nitrate System", J. Chem. Eng. Data, Vol. 8, 1963, pp.22~25
2. Ingman, J.S., Kearley, G.J., and Kettle, S.F.A., "Optical and Thermal Studies of Transitions between Phase II, III and IV of Ammonium Nitrate", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Vol. 78, 1982, pp.1817~1826
3. Driel, C.A., Heijden, A.E.D.M., Boer, S., and van Rosmalen, G.M., "The III-IV Phase Transition in Ammonium nitrate: mechanisms", J. Crystal Growth, Vol. 141, 1994, pp.404~418
4. Engel, W., "Beitrag zur Phasenstabilisierung von Ammoniumnitrat", Explosivstoffe, Vol. 1, 1973, pp.9~13
5. Boyars, C., "Insensitive Ammonium Nitrate", US Patent : 4124368, 1978
6. Highsmith, T.K., Hinshaw, C.J. and Wardle, R.B., "Phase-Stabilized Ammonium Nitrate and Method of Making Same", US Patent : 5292387, 1994
7. Menke, K., Bohnlein-Mauss, J., Schmid, H., Buceriu, K.M., and Engel, W., "Solid Propellant Based on Phase Stabilized Ammonium Nitrate", US Patent : 5596168, 1997
8. Deimling, A., Engel, W., and Eisenreich, N., "Phase Transitions of Ammonium Nitrate Doped with Alkali Nitrates Studied with Fast X-ray Diffraction", J. Thermal Analysis., Vol. 38, 1992, pp.843~853
9. Engel, W., Eisenreich N., and Deimling, A. "Ammonium Nitrate, A Less Polluting Oxider", in 24th International Annual Conference of ICT, 1993, pp.3/1~3/9
10. Cariado, J.M., "Kinetic Analysis of DTG data from master curves", Thermochemica Acta, Vol. 24, 1978, pp.186~189
11. Zhengquan, Y., Rongzu, H., and Yi, X., "A New Method to Estimate Kinetic Parameters from a Single Non-Isothermal DSC Curve", Thermochemica Acta, Vol. 195, 1992, pp.157~162
12. Ozawa, T., "A New Method of Analyzing

- Thermogravimetric Data”, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 38, 1965, pp.1881~1886
13. Madhusudanan, P.M., Krishnan, K., and Ninan, K.N., “New Equations for Kinetic Analysis of Non-Isothermal reactions”, Thermochemica Acta, Vol. 221, 1993, pp.13~21
14. Reich, L., and Stivala, S.S., “Graphical Analysis of Non-Isothermal TG Data for Mechanism”, Thermochemica Acta, Vol. 59, 1982, pp.247~249
15. ASTM E1641, “Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry”, 1994