

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2015.19.5.015>

착화기용 ZPP의 열분해 특성

김준형^{a,*} · 서태석^a · 고승원^a · 류병태^a

Thermal Decomposition Kinetics of ZPP as a Primary Charge of Initiators

Junhyung Kim^{a,*} · Taeseok Seo^a · Seungwon Ko^a · Byungtae Ryu^a

^aThe 4th R&D Institute-1st Directorate, Agency for Defense Development, Korea

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

ABSTRACT

The thermal decomposition characteristics of the ZPP(Zirconium/Potassium perchlorate), widely used as a primary charge of initiators, were investigated by differential scanning calorimetry(DSC). The DSC results with different heating rates were elaborated with AKTS-Thermokinetics software for the determination of the kinetic parameters of the thermal decomposition of ZPP. There was good agreement between the experimental and the simulation curves, based on the determined kinetic parameters, which indicates the validity of the kinetic description of the thermal decomposition process of ZPP.

초 록

착화기의 1차 점화장약으로 널리 사용되어지고 있는 ZPP(Zirconium/Potassium perchlorate)의 열분해 특성을 differential scanning calorimetry(DSC)를 사용하여 평가하였다. ZPP의 열분해반응에 대한 속도론적 파라미터를 결정하기 위하여, 다른 가열 속도를 갖고 수행된 DSC 결과들을 AKTS사의 Thermokinetics software를 사용하여 분석하였다. 결정된 속도론적 파라미터를 사용하여 계산된 모사값들은 실험적 결과들과 잘 일치함으로써, ZPP의 열분해과정에 대한 속도론적 모사의 유효성을 검증할 수 있었다.

Key Words: Pyrotechnic(파이로테크닉), Initiator(착화기), Thermal Analysis(열분석), DSC(시차주사열량계), ZPP(지르코늄-과염소산칼륨)

Received 1 June 2015 / Revised 4 September 2015 / Accepted 8 September 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 춘계학술대회(2015. 5. 28-29, 부산 해운대 그랜드호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

Nomenclature

A : pre-exponential factor

$f(a)$: model function

P	: pressure
E	: activation energy
E_a	: activation energy at a
Q	: accumulate heat
R	: gas constant
T	: temperature
T_a	: temperature at a
t	: time
t_a	: time at a
a	: reaction progress
ϕ	: heating rate
ΔH_{rxn}	: total heat of reaction

1. 서 론

금속연료인 Zirconium(Zr)과 산화제로 사용된 Potassium perchlorate(KClO₄)의 혼합체로 구성된 에너지물질인 ZPP는 점화제의 착화를 위한 열량을 제공할 수 있을 뿐만이 아니라, 1A/1W 비점화 electro-explosive devices(EEDS) 조건을 만족하는 안정적인 특성으로 군사적 및 상업적 용도의 착화제로서 널리 사용되어지고 있다[1,2].

ZPP와 같이 금속연료와 산화제로 구성된 혼합체의 열분해특성은 사용되어지는 입자들의 물리적 특성뿐만이 아니라 구성 성분들의 조성적 변화에도 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성변화를 연구하기 위하여 differential scanning calorimetry(DSC)와 thermogravimetry(TG)같은 열분석장비들이 폭넓게 이용되어지고 있다[3,4].

에너지물질들의 열분해속도 특성은 Arrhenius 파라미터인 A 와 E 를 포함하는 Eq. 1과 Eq. 2의 형태로 모델화되어 왔다[5,6].

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

$$\alpha = \frac{Q}{\Delta H_{rxn}} \quad (2)$$

분해반응이 단순한 경우, A 와 E 그리고 모델

함수 $f(a)$ 가 Eq. 2로 계산될 수 있는 반응정도 값 a 에 따라 일정한 A , E 값과 단일모델 형태를 갖는 것으로 적용될 수 있지만, 다양하고 복잡한 반응특성을 갖는 일반적인 경우에는 a 에 따른 반응속도, $d\alpha/dt$ 를 Friedman의 등전환법(isoconversional method)(Eq. 3)을 사용하여 해석하여야 한다[7,8].

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha)f(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{R} \frac{1}{T(t)} \quad (3)$$

본 연구에서는 ZPP의 열분해 특성을 해석하기 위하여 DSC를 사용한 분석을 수행하였다. 분해 반응의 속도론적 파라미터인 A 와 E 값을 도출하기 위하여, 등전환법을 사용하는 열분해특성 해석 소프트웨어인 AKTS사의 Thermokinetics Software[9]를 사용하였으며, 이로부터 얻어진 파라미터를 이용하여 ZPP의 열분해특성을 해석하였다.

2. 실 험

본 연구에서 DSC분석을 위하여 사용된 시료는 SDI사에서 제조된 착화기용 ZPP이었다. DSC 분석은 2, 4, 6 그리고 8°C/min의 가열속도 조건 하에서 상온으로부터 550°C까지의 온도범위와 50 ml/min의 질소분위기에서 TA Instruments사의 Q20모델을 사용하여 수행되었다. 각 분석조건에서 사용된 ZPP 시료무게는 약 1 mg이었으며, 본 연구의 수행에 대한 개략적 절차를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZPP의 조성 특성

ZPP는 주요 성분인 Zr과 KClO₄외에 입자의 파립화(granulation) 및 가압충진시 안정한 결합과 노화특성 방지를 위하여 바인더 성분인 Viton을 포함하고 있으며 정전기 방지 등을 위

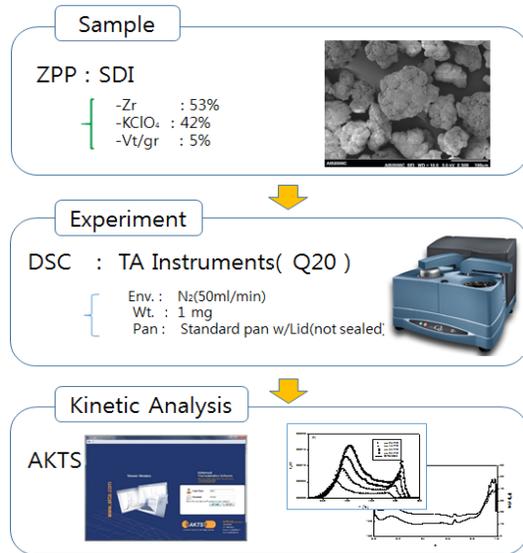


Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure.

하여 일반적으로 공정보조제인 graphite가 소량 (약 1%) 사용된다.

Zr과 KClO₄만으로 구성된 단순화된 반응식인 Eq. 4에서



화학 양론적 무게비인 Zr/KClO₄ 값은 1.32이다. ZPP의 조성에 따른 성능특성을 살펴보기 위하여 화학평형상태에서 계의 열역학적 특성값을 계산할 수 있는 프로그램인 NASA의 ‘Chemical Equilibrium with Applications’(CEA)[10]를 사용하여 성능특성 비교에서 표준조건인 1000 psia 조건[11]하에서의 온도특성을 계산하였고 이를 Fig. 2에 나타내었다. ZPP에서 Viton 함량이 5%로 사용되는 경우에는 무게분율로 약 51%의 Zr 함량(Zr/KClO₄ = 1.19)에서 약 4720°C의 최상의 온도값을 나타내며, Viton이 3%인 경우에는 Zr이 53%(Zr/KClO₄ = 1.23)와 온도가 4860°C 그리고 Viton이 1%로 사용되는 경우에는 Zr이 55% 조건(Zr/KClO₄ = 1.28)에서 4890°C의 온도 상태를 나타낼 수 있다. 본 연구에서 사용된 ZPP는 Zr이 약 53%(Zr/KClO₄ = 1.26) 그리고 Viton이 약 4% 포함된 것으로서 위와 유사한 약

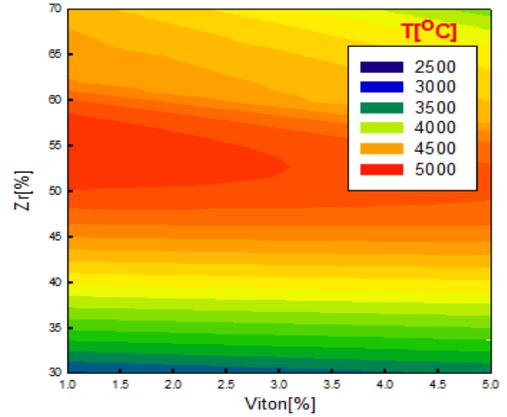


Fig. 2 Contour plot of temperature(T) for ZPP compositions, P=1000 psia,(graphite=1%).

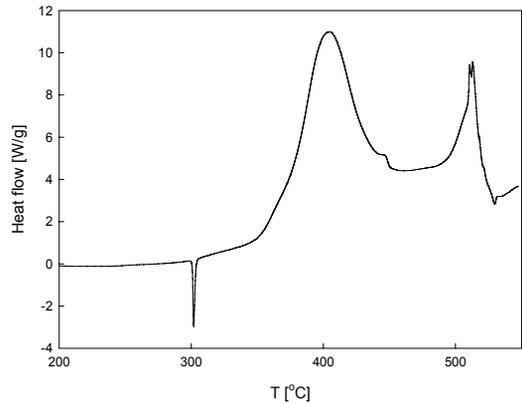


Fig. 3 Heat flow curve of ZPP by DSC at $\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$.

4750°C 정도의 온도 특성에 해당된다.

3.2 ZPP의 열분해 특성

Fig. 3은 8°C/min의 가열조건에서 측정된 ZPP의 DSC 결과로서, 온도가 증가함에 따라 약 300°C에서 KClO₄의 결정구조가 rhombic에서 cubic으로 전환되는 고체상내에서의 흡열 상전이 특성이 특성을 보여주고 있다. ZPP는 이러한 상전이현상을 거친 후 약 400°C와 500°C 부근에서 각각의 피크를 갖는 다단계 구조로 분해되는 특성을 나타내고 있다. 그러므로 ZPP의 열분해특성은 a가 0부터 1의 전체 분해과정에서 단일모델이나 A와 E값이 상수로 고정된 값을 갖지 않을 것임

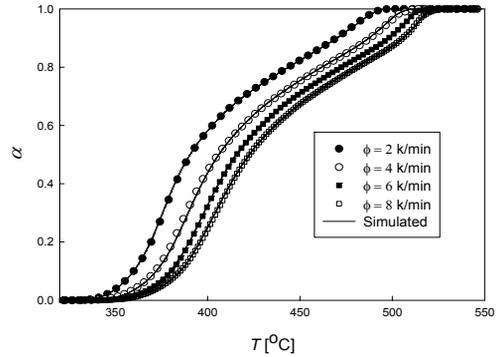
을 보이고 있다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 2, 4, 6 그리고 8 °C/min의 가열속도, ϕ 조건하에서 측정된 ZPP의 반응정도값 a 와 반응속도 (da/dt)를 온도에 따라 나타낸 그림이다(심볼로 표시). 본 연구의 실험 범위 내에서 (da/dt)와 a 는 가열속도가 증가함에 따라 반응속도에서 최대피크가 나타나는 온도들과 동일 a 값에서의 해당 온도들이 증가하는 특성을 보이지만 그 형태 즉 분해 메커니즘의 변화는 관찰이 되지 않음을 나타내고 있다. (da/dt)와 a 를 Eq. 3에 적용하면 Fig. 5와 같이 a 에 따른 $\ln(da/dt)$ 와 $1/T$ 의 직선관계를 얻을 수 있으며 이의 기울기 및 Y축 절편 값으로부터 E 와 $\ln[A \cdot f(a)]$ 값을 계산하였고 이를 Fig. 6에 도시하였다. ZPP의 열분해반응에 대한 a 값의 범위가 0.8 이하인 경우에는 E 는 140-170 kJ/mol의 범위를 가지고 있지만, a 값이 그 이상으로 증가하는 반응 종료단계에서는 약 300 kJ/mol 정도로 증가하는 것을 보이고 있다.

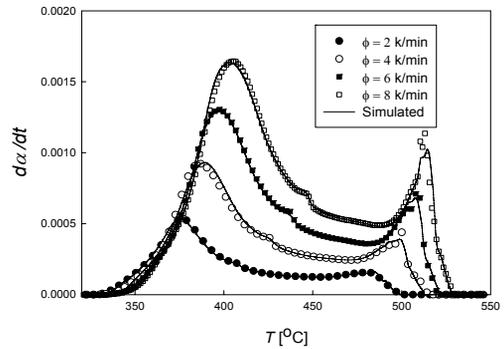
Berger[12]는 Zr과 $KClO_4$ 의 혼합물에 대한 열분해 반응에 의해 배출되는 가스성분을 분석한 결과, 반응 후반부에서 $KClO_4$ 의 분해에 의한 산소성분이 주요 성분으로 검출됨을 나타내었고 10°C/min의 조건에서 측정된 TG 분석 결과 반응 중에 생성되는 KCl 과 ZrO_2 에 의해 순수한 $KClO_4$ 의 분해온도인 약 610°C보다 낮은 570°C이하에서 반응이 완료되는 것을 나타내었다. 또한 순수한 $KClO_4$ 의 열분해 반응에 대한 E 값은 Lee 등[13]의 문헌에서 약 210-295 kJ/mol의 값을 갖는 것으로 보고되고 있어서 본 연구에서 분석된 ZPP의 열분해반응의 후반부에 나타나는 발열특성은 $KClO_4$ 의 분해와 관련되어 있음을 알 수가 있다.

ZPP의 열분해 특성은 Fig. 6에서 정리된 a 에 따른 E 와 $\ln[A \cdot f(a)]$ 값과 Eq. 5을 사용하여 a 에 해당하는 시간 t_a 와 등속가열 조건에서의 T_a 를 계산하여 열분해 과정을 모사할 수 있다.

$$t_\alpha = \int_0^{t_\alpha} dt = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{A(\alpha)f(\alpha)e^{-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}}} \quad (5)$$



(a) Reaction progress α



(b) Reaction rate da/dt

Fig. 4 Reaction progress(a) and rate(da/dt) for the decomposition of ZPP.

- Experimental : symbols
- Simulated : solid lines

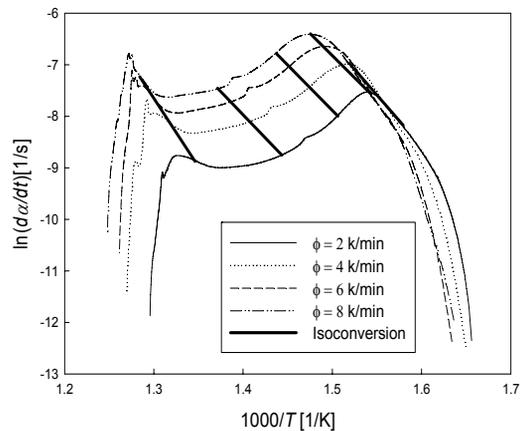


Fig. 5 Differential isoconversional analysis of the decomposition of ZPP.

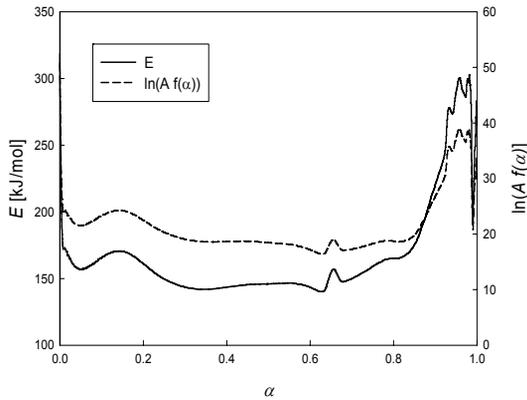


Fig. 6 Activation energy(E) and $\ln(A \cdot f(\alpha))$ as a function of reaction progress(α).

Fig. 4에서 실선으로 표시한 것들은 AKTS사의 Thermokinetics 소프트웨어를 사용하여 모사한 반응속도와 α 에 대한 결과들로 열분해반응에 대한 실험값들과 모사값들이 잘 일치하고 있는 것을 보여주고 있다.

Kang 등[14]은 공기 중에서 KClO_4/Mg 혼합물에 대한 DSC 열분해 특성을 피크분리법으로 분석하여 KClO_4/Mg 의 열분해 반응은 Table 1에 나타낸 반응들이 복합적으로 존재하며, 특히 Mg와 KClO_4 의 반응과 KClO_4 가 KClO_3 로 전환된 후 그 생성물과 Mg가 반응하는 단계들이 주요 구성 단계임을 나타내었다.

ZPP의 열분해반응에 대한 Pourmortazavi 등[15]의 연구에 의하면 순수한 KClO_3 와 KClO_4 는 각각 472°C 와 598°C 부근에서 최대 발열피크를 갖는 열분해 특성을 보이지만, 이들을 Zr과 혼합할 경우 Zr에 의해 분해반응이 촉진되어 Zr/

Table 1. Reaction mechanisms of KClO_4/Mg suggested by Kang et al[14].

$2 \text{ Mg} + \text{O}_2(\text{air}) \rightarrow 2 \text{ MgO}$
$\text{KClO}_4 + x\text{Mg} \rightarrow \text{KCl} + x\text{MgO} + (2-x/2)\text{O}_2$
$\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_3 + 1/2 \text{ O}_2$
$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3/2 \text{ O}_2$
$2 \text{ Mg} + \text{O}_2(\text{KClO}_4) \rightarrow 2 \text{ MgO}$

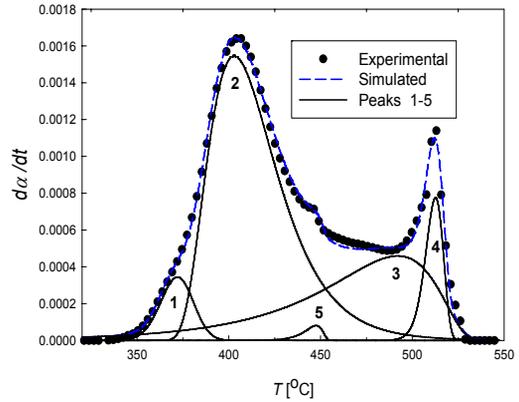


Fig. 7 Peak separation of overlapping peaks in the thermal decomposition of ZPP at $\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$.

KClO_3 혼합물과 Zr/ KClO_4 혼합물은 각각 375°C 와 475°C 근처에서 최대 발열피크 온도를 갖는 것으로 보고되고 있다. 또한 Yang[16]은 ZPP의 자동점화온도가 385°C 정도로 낮은 이유로서 KClO_4 의 일부가 Zr의 표면부근에서 KClO_3 로 전환된 후 Zr과 반응을 통해 점화되는 것으로 설명하였다. 그러므로 ZPP의 열분해 특성은 Mg/ KClO_4 와 유사하게 KClO_4 가 KClO_3 로 전환된 후 다음 Eq. 6와 같이 Mg와 반응하는 단계가 존재하는 것으로 생각할 수 있다.

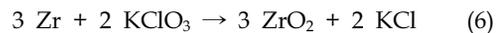


Fig. 7은 가열속도 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 수행한 ZPP의 DSC의 결과(Fig. 4 참조)에 대해 피크분리법을 적용하여 분해 특성을 모사한 결과이다. 실험값을 만족시키기 위한 피크의 수와 피크간의 상호관계 등을 시험한 결과 Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 DSC특성을 모사를 위해 5개의 피크가 필요한 것으로 나타났다. Peak 1과 Peak 2는 Yang[16]에 의하여 제시된 것처럼, Zr 주위에 있는 KClO_4 의 일부가 KClO_3 로 전환되어 반응이 일어나는 것과 계속적으로 전환되어 생성되어지는 KClO_3 가 Zr과 반응하는 것으로 볼 수 있다. 또한 Peak 3과 Peak 4는 각각 반응의 중간과 후반을 나타내는 과정으로 앞서 설명한 바와 같이 초기 점화단계의 반응을 거친 후에 남은 Zr과

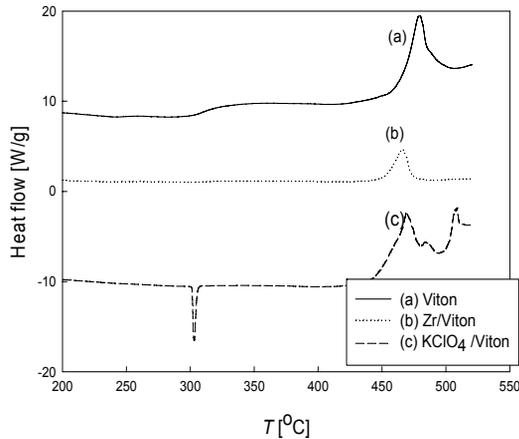


Fig. 8 DSC curves of (a)Viton, (b)Zr/Viton (10/1) and (c)KClO₄/Viton(10/1).

KClO₄간의 반응과 잔존하는 KClO₄의 열분해반응에 해당된다. 금속연료와 산화제의 반응특성은 이들의 상대적 조성특성에 의존하며 일반적으로 산화제가 과농도로 사용되는 경우 금속연료량이 감소함에 따라 점화특성의 온도가 증가하며, Zr과 KClO₄도 같은 특성을 가짐이 보고되었다[17]. 그러므로 Peak 3에서는 Eq. 4에 의한 Zr/KClO₄ 값의 화학 양론적 무게비인 1.32보다 적을 것으로 생각된다.

ZPP는 바인더로 Viton을 포함하고 있으므로 반응단계에서 Viton의 영향이 나타날 것으로 생각할 수 있다. Fig. 8은 Viton, Zr/Viton 혼합물(무게비 10/1) 그리고 KClO₄/Viton 혼합물(무게비 10/1)에 대한 DSC 분석 결과들로, Viton이 존재하는 경우 약 450°C에서 부근에서 공통적으로 발열특성을 나타냄을 보이고 있다. 그러므로 Fig. 7에서 피크 분리된 Peak 5는 Viton이 열분해 반응에 참여하는 부분을 나타낸 것으로 볼 수 있다. 이들 Peak들이 갖는 면적 %는 Peak 1/Peak 2/Peak 3/Peak 4/Peak 5가 각각 6/57/29/7/1로 초기 점화단계에 해당하는 Peak 1과 Peak 2가 전체반응에서 약 63%에 해당하는 주요 특성임을 보여주고 있다.

4. 결 론

ZPP의 가열속도에 따른 열분해특성 데이터를 AKTS사의 Thermokinetics Software로 분석하여 Friedman의 등전환법으로 해석하였다. 반응속도의 속도론적 파라미터값인 E 와 $\{A \cdot f(a)\}$ 값이 도출되었으며, 이를 이용하여 ZPP의 열분해 반응에 대한 반응속도와 반응정도를 모사한 결과, 실험적으로 측정된 값들과 잘 일치하였다. 또한 ZPP의 열분해현상을 반응특성별로 분리한 결과, KClO₃가 Zr과의 반응에 참여하는 초기 반응이 ZPP의 열분해반응에서 주요 단계임을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 '유도탄용 고성능 PMD 기술' 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Jackson, C.H., "Zirconium Composition with Potassium Perchlorate and Graphite," US Patent No. 3291665, Dec. 1966.
2. Lee, J.S. and Hsu, C.K., "The Effect of Different Zirconium on Thermal Behaviors for Zr/KClO₄ Priming Composition," *Thermochemica Acta*, Vol. 367-368, pp. 375-379, 2001.
3. Freeman, E. S., Hogan, V.D. and Anderson, D.A., "Effects of Changes in Chemical Reactivity and Decomposition Characteristics of Potassium Perchlorate on the Thermal Ignition of Magnesium - Potassium Perchlorate Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 9, Issue 1, pp. 19-23, 1965.
4. Pourmortazavi, S.M., Fathollahi, M., Hajimirsadeghi, S.S. and Hosseini, S.G., "Thermal Behavior of Aluminum Powder and Potassium Perchlorate Mixtures by

- DTA and TG," *Thermochimica Acta*, Vol. 443, Issue 1, pp. 129-131, 2006.
5. Criado, J.M., Malek, J. and Ortega, A., "Applicability of the Master Plots in Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data," *Thermochimica Acta*, Vol. 147, Issue 2, pp. 377-385, 1989.
 6. Roduit, B., Xia, L., Folly, P., Berger, B., Mathieu, J., Sarbach, A., Andres, H., Ramin, M., Voelsanger, 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.
 7. Friedman, H.L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Vol. 6, Issue 1, pp. 183-195, 1964.
 8. Roduit, B., Dermaut, W., Lunghi, A., Folly, P., Berger, B. and Sarbach, A., "Advanced Kinetics-Based Simulation of Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, No. 1, pp. 163-173, 2008.
 9. AKTS, "AKTS-Thermokinetics," World Wide Web location <http://www.akts.com/>, Sep. 2015.
 10. Gordon, S. and MaBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA RP-1311, 1994.
 11. Friedman, R., *A History of Jet Propulsion, Including Rockets*, Xlibris Corporation, Bloomington, Ind., U.S.A., 2010.
 12. Berger, B., "Characterization of the Zirconium/Potassium Perchlorate/Nitrocellulose Pyrotechnic System by Simultaneous Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis - Mass Spectrometry," *Propellants Explosives Pyrotechnics.*, Vol. 20, Issue 5, pp. 266-272, 1995.
 13. Lee, J.S., Hsu, C.K. and Jaw, K.S., "The Thermal Properties of KClO_4 with Different Particle Size," *Thermochimica Acta*, Vol. 367-368, pp. 381-385, 2001.
 14. Kang, X., Zhang, J., Zhang, Q., Du, K. and Tang, Y., "Studies on Ignition and Afterburning Process of KClO_4/Mg Pyrotechnics Heated in Air," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 109, Issue 3, pp. 1333-1340, 2012.
 15. Pourmortazavi, S.M., Hosseini, S.G., Hajimirsadeghi, S.S. and Alamdari, R.F., "Investigation on Thermal Analysis of Binary Zirconium/Oxidant Pyrotechnic Systems," *Combustion Science and Technology*, Vol. 180, Issue 12, pp. 2093-2102, 2008.
 16. Yang, L.C., "Effects of Fuel Particle Size and Impurity on Solid-to-Solid Pyrotechnic Reaction Rate", 47th AIAA/ASME /SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, San Diego, C.A., U.S.A., AIAA 2011-5581, Aug. 2011.
 17. Durgapa, U.C., Dizit, A.S. and Sarawaderkar, R.G., "Study of Zirconium -Potassium Perchlorate Pyrotechnic System", 13th Proceedings of the International Pyrotechnics Seminars, Grand Junction, C.O., U.S.A., pp. 209-225, July 1988.