

열중량분석법에 의한 Boron-Potassium Nitrate(BKNO₃)의 열분해 특성 연구

고청아^a · 김준형^{a,*} · 박영철^a · 문영택^a · 서태석^a · 류병태^a

Thermal Decomposition Behavior of Boron-Potassium Nitrate (BKNO₃) by TGA

Cheongah Go^a · Junhyung Kim^{a,*} · Youngchul Park^a · Youngtaek Moon^a ·
Taeseok Seo^a · Byungtae Ryu^a

^aAgency for Defense Development, Korea

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

ABSTRACT

The thermal decomposition characteristics of boron-potassium nitrate (BKNO₃) were investigated by non-isothermal thermal gravimetric analysis (TGA). Two steps of mass loss were observed in the temperature range between room temperature and 600 °C. Kinetic parameters of the thermal decompositions were evaluated from the measured TGA curves using the AKTS Thermokinetics Software. For the first step of mass loss (220–360 °C) corresponding to the thermal decomposition process of the binder (Laminac/Lupersol), the activation energy is in the range of approximately 120–270 kJ/mol when evaluated by Friedman's iso-conversional method, while the value of activation energy varies in the range of approximately 150–400 kJ/mol during the second step process (360–550 °C).

초 록

붕소-질산칼륨(BKNO₃)의 열분해특성을 비등온방식의 TGA(열중량분석법)를 사용하여 평가하였다. 상온과 600 °C의 온도범위에서 2단계에 걸쳐 질량감소가 발생하는 것이 관찰되었다. 열분해특성에 대한 속도론적 파라메타값들은 TGA로부터의 데이터를 AKTS Thermokinetics 소프트웨어를 사용하여 분석되었다. 200 °C에서 360 °C의 온도범위에서 발생하는 1차 무게감소는 바인더 (Laminac/Lupersol)의 열분해에 해당하며, Friedman의 등전환법으로 분석되는 경우 활성화에너지는 120에서 270 kJ/mol 사이의 값을 가진 반면에 2차감소 영역(360–550 °C)에서의 활성화에너지 값은 150에서 400 kJ/mol의 범위 내에 있었다.

Key Words: BKNO₃(붕소-질산칼륨), TGA(열중량 분석법), Igniter(점화제), Thermal analysis(열분석)

A	: pre-exponential factor
$BKNO_3$: boron-potassium nitrate
$f(a)$: reaction rate
DSC	: differential scanning calorimetry
E	: activation energy
R	: gas constant
SEM	: scanning electron microscope
T	: temperature
T_p	: maximum peak temperature
t	: time
TGA	: thermal gravimetric analysis
ZPP	: zirconium-potassium perchlorate
a	: reaction progress
ϕ	: heating rate

1. 서 론

Boron-Potassium nitrate (BKNO₃)는 점화장치에서 착화제로 사용되는 Zirconium-Potassium perchlorate (ZPP)와 비교하여 화염온도는 낮지만 보다 많은 열량을 공급할 수 있는 특성으로 인하여 이들 장치에서 주장약으로 널리 사용되고 있으며[1,2], 일반적으로 미국 국방부가 제정한 군사통일 규격인 MIL-P- 46994B[3]에 따라 Table 1에 정리된 바와 같이, 바인더 역할을 하는 Laminac/ Lupersol이 무게 백분율로 약 5.6%, 그리고 금속연료와 산화제로 사용되는 B와 KNO₃가 각각 23.7%와 70.7%의 조성 조건을 가지도록 제조되어 사용되고 있다.

BKNO₃와 같은 에너지물질들은 저장되는 동안 주변의 환경특성에 의존하여 노화되는 과정을 거치며, 이는 점화장치에서 점화지연현상이나 압력특성의 변화와 같은 성능의 변동을 가져오는 주요 요인들이 되고 있다. Lee[4,5]는 BKNO₃가 사용된 압력카드리지에서 나타나는 점화지연특성이 BKNO₃의 노화에 의한 열분해특성에서의 변화에 기인하며, Arrhenius 모델에 기반한 속도론적 열분해 모델을 적용하여 성능특성이 해석될 수 있음을 보였다. 이러한 연구결과들은 정밀한 성능특성이 요구되는 무기체계 분야에서

Table 1. BKNO₃ Formulation reported in MIL-P-46994B[3]

Materials	Weight %	Particle size	Remark
Potassium Nitrate	70.7±2.0	15 μm max.	-
Boron	23.7±2.0	1.5 μm max.	amorphous
Laminac/ Lupersol	5.6±0.5	-	liquid

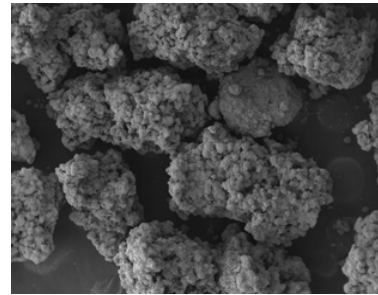


Fig. 1 SEM image of BKNO₃ used in this study.

에너지물질들에 대한 열분해특성들을 제작 및 시험단계에서 보다 정밀하게 특성을 분석하고, 이로부터 획득된 데이터를 해석할 수 있는 분석기법의 개발이 중요한 의미를 가짐을 보여준다.

본 연구에서는 MIL-P-46994B 규정에 따라 제조된 BKNO₃의 온도에 따른 열분해특성을 열중량분석법(TGA)으로 분석하여 활성화에너지 등의 Arrhenius 모델의 파라미터들을 해석하였으며, 도출된 결과들을 본 연구자들이 시차주사열량법(DSC)를 사용하여 BKNO₃의 열분해특성을 분석한 선행 연구결과들[6,7]과 비교하여 분석법들 간에 나타나는 특성의 차이들을 고찰하였다.

2. 실 험

MIL-P-46994B의 규정에 따라 과립형태로 제조된 약 500 μm 크기의 BKNO₃ 시료(Fig. 1 참조)를 사용하여 TGA 특성을 분석하였다. 열분석에 사용된 TGA 장비는 TA Instruments사(USA)의

SDT 600 모델이었으며, 4, 8, 12 °C/min 의 다른 가열속도 조건하에서 약 1.0 mg의 시료무게를 가지고 상온부터 600°C의 온도범위에서 분석되었다. 또한 BKNO₃ 제조시 바인더로 사용된 Laminac /Lupersol (무게비: 98.5/1.5)의 무게감량 특성 및 분해온도 구간에 대한 데이터를 얻기 위하여, TGA 외에 DSC(TA Instruments사의 Q20 모델)를 사용하여 8 °C/min의 가열속도를 갖고 분석하였다. TGA시험으로부터 획득된 데이터를 AKTS사의 Thermokinetics Software[8]를 사용하여 Friedman의 등전환법(iso-conversional method)[9]과 ASTM E698-11[10] 방식에 의한 열분해특성 해석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 8°C/min의 가열조건에서 측정된 BKNO₃에 대한 TGA 분석결과로서, 약 220 °C ~ 360°C의 온도범위에서 열분해로 인한 1차 무게감량이 약 5% 발생하며, 온도가 약 600°C까지 지속적으로 증가함에 따라 BKNO₃의 주요 분해 반응으로 인한 2차 무게감량이 이어서 진행되는 다단계로 구성된 분해과정을 보이고 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 Laminac/Lupersol 바인더(무게비: 98.5/1.5)의 TGA와 DSC 분석 결과로서, 온도에 따른 무게감량과 열흐름 특성이 Anderson 등[11]이 분석한 Laminac/Lupersol 바인더(무게비: 99.5/0.5)에 대한 연구결과와 잘 일치하였다. 분석결과와의 비교로부터, 약 200°C에서 360°C의 온도범위에서 발생하는 BKNO₃의 1차영역에서의 분해반응 특성은 무게감량과 반응 온도범위에서 Laminac/Lupersol 바인더의 TGA 특성과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있으며, 이로부터 BKNO₃의 1차 분해반응은 BKNO₃ 제조시에 사용되는 Laminac/Lupersol 바인더의 분해 특성으로부터 오는 것임을 알 수가 있다.

에너지물질들의 온도 T 에 따른 열분해속도 특성은 Arrhenius 파라미터인 빈도인자 A 와 활성화에너지 E 를 포함하는 Eq. 1의 형태로 모델화 되어 해석될 수 있다[12,13].

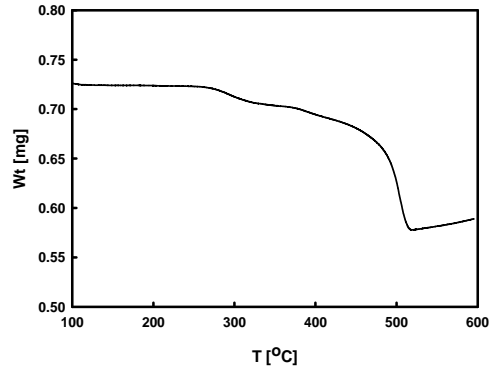


Fig. 2 TGA diagram of BKNO₃ ($\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$).

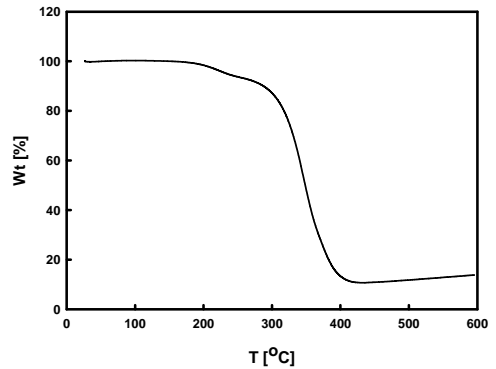


Fig. 3 TGA diagram of binder (Laminac/Lupersol) ($\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$).

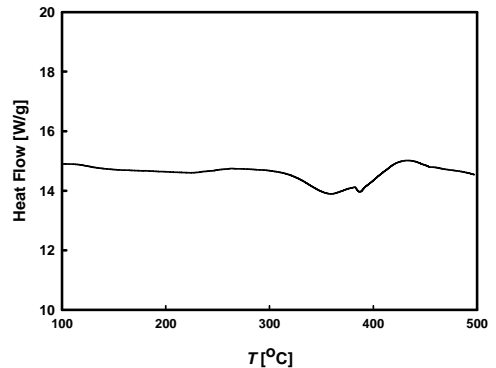
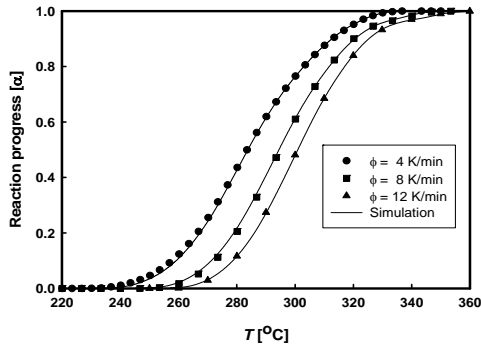


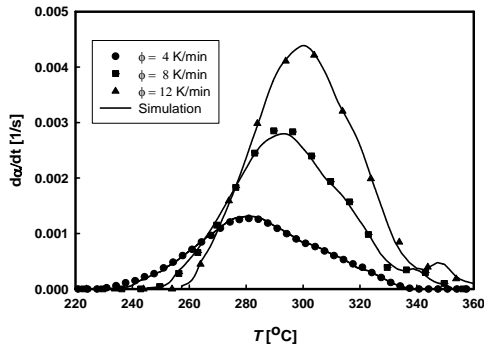
Fig. 4 DSC diagram of binder(Laminac/Lupersol) ($\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$).

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

여기서 a 는 분석온도구간에서의 반응정도를 나타내는 것이고, $f(a)$ 는 분해모델함수를 나타낸다.



(a) Reaction progress (α)



(b) Reaction rate (da/dt)

Fig. 5 Reaction progress (α) and rate (da/dt) for the decomposition of BKNO₃ between 220°C and 360°C.

- Experimental: symbols
- Simulation : solid lines

α에 따른 반응특성을 Friedman의 등전환법으로 해석하는 경우, Eq. 2와 같이 모델함수 f(α)를 임의적으로 고려함이 없이 온도 T에 따른 반응속도인 da/dt 데이터로부터 시간 즉 온도에 따른 E와 ln{A(a)f(α)}의 값을 해석을 할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\{A(\alpha)f(\alpha)\} - \frac{E(\alpha)}{R} \frac{1}{T(t)} \quad (2)$$

약 220°C에서 360°C까지의 BKNO₃ 1차 분해 온도영역에서 온도에 따른 반응진행도 α와 반응속도 da/dt를 Fig. 5에 도시한 결과(심볼로 표시), 가열속도 φ가 증가할수록 α와 da/dt가 높은 온

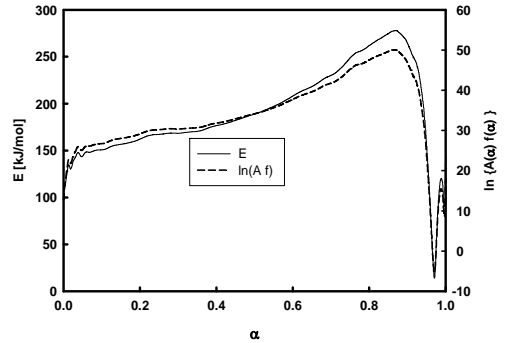


Fig. 6 Activation energy (E) and ln(A(a)·f(α)) as a function of reaction progress (α) between 220°C and 360°C.

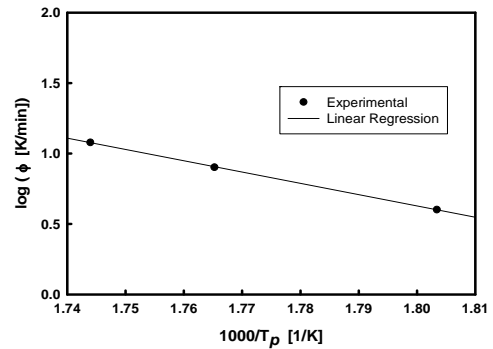


Fig. 7 Plot of ln(φ) and 1000/T_p for BKNO₃ decomposition (220°C to 360°C).

도방향으로 이동하는 것을 보여주고 있다.

Fig. 6은 1차 분해온도구간에서 Friedman의 등전환법으로 계산된 활성화에너지 E와 ln{A(a)f(α)}의 값을 나타낸 결과로서, 온도상승에 따라 반응이 진행되는 α가 약 0.8 이하인 구간에서 E와 ln{A(a)f(α)}값이 온도와 함께 증가함을 보여주고 있으며, E는 약 120에서 270 kJ/mol의 범위에서 변화됨을 나타내고 있다.

Friedman의 등전환법으로 계산된 E와 ln{A(a)f(α)}를 사용하여 모사된 α와 da/dt를 Fig. 5에 실선으로 표시하였으며, 이로부터 등전환법으로 모사된 결과가 약 220°C에서 360°C의 온도범위에서 발생하는 1차 분해특성을 잘 묘사하고 있음을 나타내고 있다.

ASTM E698-11에서는 가열속도 ϕ 조건에서 최대 반응속도가 나타나는 온도 T_p 값을 사용하여 Eq. 3과 Eq. 4를 통해 E 값과 A 값을 계산한다.

$$E = -2.19R \frac{d(\log \Phi)}{d(1/T_p)} \quad (3)$$

$$A = \Phi E \exp(E/RT_p) / RT_p^2 \quad (4)$$

Fig. 7은 1차 분해온도 구간에서의 $\log(\phi)$ 와 $1000/T_p$ 의 도시결과이다. Eq. 3과 Eq. 4로부터 계산된 E 값과 A 값은 각각 약 141 kJ/mol과 $4.62E12 \text{ min}^{-1}$ 로, ASTM E698-11 방식으로 계산된 E 값은 Friedman의 등전환법으로 계산된 E 의 범위값 내에 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 8은 Friedman의 등전환법과 ASTM E698-11 방식으로 계산된 속도론적 파라미터 값들을 사용하여 가열속도 $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 시험된 1차 온도구간에서의 열분해 특성을 모사한 결과로서, Friedman의 등전환법이 실험결과를 보다 정확히 모사함을 보여주고 있으며 이는 Friedman의 등전환법에서는 분해모델 $f(a)$ 가 $\ln\{A(a)f(a)\}$ 값에 포함되어 있어서 모델의 가정에서 오는 오차가 없기 때문으로 볼 수 있다.

약 $360^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 의 2차 온도범위구간에서 진행되는 BKNO_3 의 주 열분해반응에 대한 TGA 데이터를 앞서 1차 분해구간의 해석에서 기술한 방법에 따라 분석하였고, 그 결과인 a 와 da/dt 를 Fig. 9에, 그리고 Friedman의 등전환법으로 계산한 E 와 $\ln\{A(a)f(a)\}$ 의 값을 Fig. 10에 각각 도시하였다. TGA 데이터에 대한 실험값(Fig. 9에서 심볼표시)과 Friedman의 등전환법으로 모사되는 결과(Fig. 9에서 실선표시)들은 서로 잘 일치하고 있으므로, 본 연구에서 계산된 E 와 $\ln\{A(a)f(a)\}$ 값들이 실험결과를 잘 모사함을 보여준다.

ASTM E698-11 방식으로 약 360°C 에서 550°C 까지의 주 분해반응에 대한 온도범위구간에서 분석한 $\log(\phi)$ 와 $1000/T_p$ 값을 Fig. 11에 나타내었고, 이로부터 계산된 활성화 에너지값은 약 325 kJ/mol로, 등전환법으로 계산된 약 150~400 kJ/mol의 범위 내에 포함되었다. 같은 온도구간

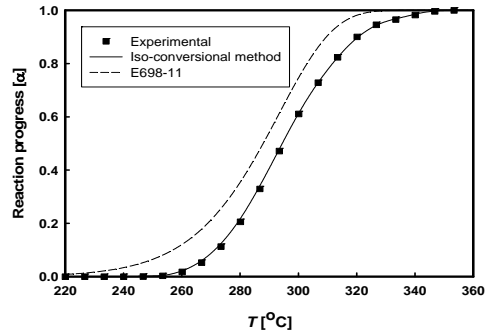
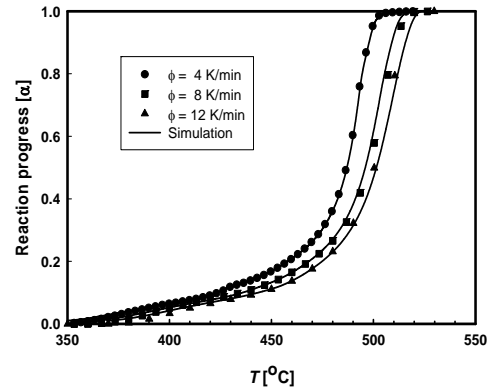
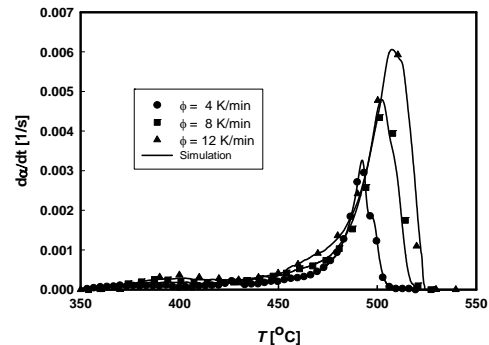


Fig. 8 Comparison of simulated reaction progress (a) with experimental data for BKNO_3 between 220°C and 360°C ($\phi = 8^\circ\text{C}/\text{min}$).



(a) Reaction progress (a)



(b) Reaction rate (1/s)

Fig. 9 Reaction progress (a) and rate (da/dt) for the decomposition of BKNO_3 between 360°C and 550°C .

- Experimental: symbols
- Simulation : solid lines

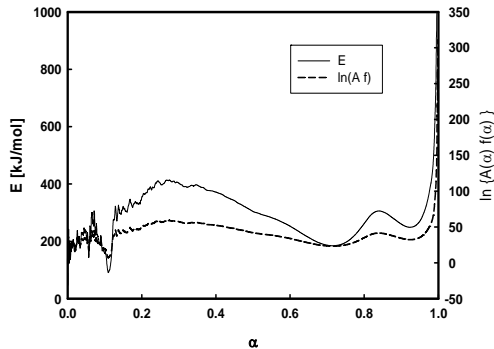


Fig. 10 Activation energy (E) and $\ln(A(\alpha) \cdot f(\alpha))$ as a function of reaction progress (α) between 360°C and 550°C.

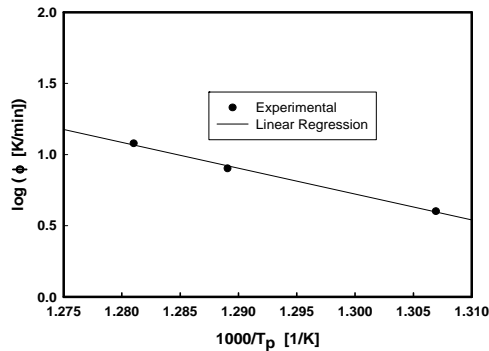


Fig. 11 Plot of $\ln(\phi)$ and $1000/T_p$ for BKNO₃ decomposition (360°C to 550°C).

인 약 360°C부터 550°C까지의 범위에서 BKNO₃의 열분해특성을 DSC로 분석한 선행 연구결과들[6,7]에서는 활성화에너지가 Friedman의 등전환법과 ASTM E698-11방식으로 평가될 때 각각 약 150~400 kJ/mol과 약 300 kJ/mol 이었다. 그러므로 360°C부터 550°C의 2차 분해온도범위에서 발생하는 BKNO₃의 주 열분해반응은 DSC와 TGA가 유사한 속도론적 특성값을 가지고 해석됨을 보여준다.

에너지물질들의 수명특성 평가를 위하여 수행되는 가속노화시험에서, 등가온도(equivalent aging temperature)는 열반응의 활성화에너지값에 의존하는 가속계수(acceleration factor)값에 의하여 결정된다[14, 15]. 그러므로 평가를 대상으로 하는 에너지물질들의 특성변화를 감지하고 분석할

수 있는 시험기법의 선택은 매우 중요한 사항이다. BKNO₃의 열분해특성을 DSC로 분석한 연구 결과들[6,7]에서는 BKNO₃에서 5.6% 함유된 Laminac/Lupersol 바인더의 열분해로 인한 미세한 열흐름 특성이 DSC 특성에서 관찰되지 않았다. 그러므로 BKNO₃의 열분해특성에 대한 정보를 고온에서 발생하는 주 분해반응뿐만이 아니라 상대적으로 낮은 온도에서 진행되는 바인더의 열분해특성을 TGA로 분석하고 속도론적으로 해석할 수 있는 본 연구결과는 다양한 조성특성을 갖는 BKNO₃의 제품개발과 제조품의 노화특성 평가에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

착화기 등에서 주장약으로 사용되는 BKNO₃의 온도에 따른 열분해특성을 TGA를 사용하여 분석하였다. 활성화에너지 등의 열분해특성에 대한 속도론적 계수들을 AKTS사의 Thermo kinetics Software와 ASTM E698-11 방식을 사용하여 해석한 결과, 220°C~360°C의 온도영역에서 바인더로 사용된 Laminac/Lupersol의 분해로 인한 1차 무게감소가 관찰되었으며, 이어서 약 550°C까지의 온도구간에 걸쳐 BKNO₃의 2차 주 분해과정이 진행됨을 확인하였다. ASTM E698-11 방식으로 계산된 1차와 2차 온도영역에서의 활성화에너지 E 값들은 각각 약 141 kJ/mol와 약 325 kJ/mol 이었다. 또한 Friedman의 등전환법으로 계산된 활성화에너지는 1차영역에서는 120~270 kJ/mol 의 값을 그리고 2차영역에서는 150~400 kJ/mol의 값을 갖고 변화되었으며, 등전환법으로 도출된 속도론적 계수들은 BKNO₃의 1차와 2차 온도구간에서 열분해특성을 잘 모사하였다.

References

1. Shim, J.S., Kim, S.B., Ahn, G.H. and Kim, J.H., "The Characteristics Analysis and Manufacture of Metal Explosive(ZPP) on

- PMD," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 20, No. 3, pp. 25-31, 2016.
2. Shim, J.S., Kim, S.B., Ahn, G.H. Kim, J.H. and Ryu, B.T., "The Manufacturing Process and Characteristic Analysis of BKNO₃ Metal-Explosive for PMD," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 3, pp. 90-96, 2018.
 3. U.S. Depart of Defense, "Pellets/Granules: Boron/ Potassium Nitrate," MIL-P-46994B, 1982.
 4. Lee, H.S., "A Heuristic Model for Estimating Ignition Delays for Pressure Cartridges with Loosely Packed Energetic Materials," *51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Orlando, F.L., U.S.A., pp. 1-10, Jul. 2015.
 5. Lee, H.S., "Ignition Delay Investigation in a Pyrotechnic Cartridge with Loosely-Packed Propellant Grains", *45th AIAA/ASME/SAE /ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Denver, C.O., U.S.A., pp. 1-11, Aug. 2009.
 6. Go, C.A., Kim, J.H., Seo, T.S., Ko, S.W. and Ryu, B.T., "Thermal Decomposition Kinetics of Boron-Potassium Nitrate by Differential Scanning Calorimetry and Heat Flow Calorimetry," *49th KSPE Autumn Conference*, Busan, Korea, pp. 486-487, Nov. 2017.
 7. Kim, J.H., Go, C.A., Ko, S.W. and Ryu, B.T., "Thermal Decomposition Kinetics of BKNO₃ by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Heat Flow Calorimetry (HFC)," *49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT*, Karlsruhe, Germany, P133, Jun. 2018.
 8. AKTS Thermokinetics Software V4.10, "AKTS User Manual," AKTS AG, Siders, Switzerland.
 9. 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.
 10. ASTM International, "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method," E698-11, 2011.
 11. Anderson, D.A. and Freeman, E.S., "The Kinetics of the Thermal Degradation of the Synthetic Styrenated Polyester, Laminac 4116," *J. Applied Polymer Science*, Vol. 1, No. 2, pp. 192-199, 1959.
 12. 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.
 13. 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.
 14. Neyer, B.T., Cox, L., Stoutenborough, T. and Tomasoski, T., "HNS-IV Explosive Properties and Characterization Tests," *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Huntsville, A.L., U.S.A., pp. 1-6, Jul. 2003.
 15. Yang, L.C., "Correlation between the Accelerated Aging Test(AAT) and Real World Storage Temperature," *43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Cincinnati, O.H., U.S.A., pp. 1-12, Jul. 2007.