

# 등전환법과 등온 DSC를 이용한 고에너지 물질의 정밀 반응모델 개발

An Extraction of Detailed Isoconversional Kinetic Scheme of Energetic Materials using Isothermal DSC

저자 (Authors)	김유천, 박정수, 권국태, 여재익 Yoocheon Kim, Jungsu Park, Kuktae Kwon, Jai-ick Yoh
출처 (Source)	<u>한국추진공학회지</u> <u>20(2)</u> , 2016.4, 46-55 (10 pages) Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers <u>20(2)</u> , 2016.4, 46-55 (10 pages)
발행처 (Publisher)	한국추진공학회
URL	http://www.dbpia.co.kr/Article/NODE06651682
APA Style	김유천, 박정수, 권국태, 여재익 (2016). 등전환법과 등온 DSC를 이용한 고에너지 물질의 정밀 반 응모델 개발. 한국추진공학회지, 20(2), 46-55.
이용정보 (Accessed)	서울대학교 147.46.241.205 2016/05/16 14:00 (KST)

# 저작권 안내

DBpia에서 제공되는 모든 저작물의 저작권은 원저작자에게 있으며, 누리미디어는 각 저작물의 내용을 보증하거나 책임을 지지 않습니다.

이 자료를 원저작자와의 협의 없이 무단게재 할 경우, 저작권법 및 관련법령에 따라 민, 형사상의 책임을 질 수 있습니다.

## Copyright Information

The copyright of all works provided by DBpia belongs to the original author(s). Nurimedia is not responsible for contents of each work. Nor does it guarantee the contents.

You might take civil and criminal liabilities according to copyright and other relevant laws if you publish the contents without consultation with the original author(s).

Research Paper

DOI: http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2016.20.2.046

# 등전환법과 등온 DSC를 이용한 고에너지 물질의 정밀 반응모델 개발

김유천<sup>a</sup> · 박정수<sup>b</sup> · 권국태<sup>b</sup> · 여재익<sup>a,\*</sup>

# An Extraction of Detailed Isoconversional Kinetic Scheme of Energetic Materials using Isothermal DSC

Yoocheon Kim<sup>a</sup> · Jungsu Park<sup>b</sup> · Kuktae Kwon<sup>b</sup> · Jai-ick Yoh<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Korea <sup>b</sup>The 4<sup>th</sup> R&D Institute - 2<sup>nd</sup> Directorate, Agency for Defense Development, Korea <sup>\*</sup>Corresponding author. E-mail: jjyoh@snu.ac.kr

#### ABSTRACT

The kinetic analysis of a heavily aluminized cyclotrimethylene-trinitramine(RDX) is conducted using differential scanning calorimetry(DSC), and the Friedman isoconversional method is applied to the DSC experimental data. The pre-exponential factor and activation energy are extracted as a function of the product mass fraction. The extracted kinetic scheme does not assume multiple chemical steps to describe the complex response of energetic materials; instead, a set of multiple Arrhenius factors is constructed based on the local progress of the exothermic reaction. The resulting reaction kinetic scheme is applied to two thermal decomposition tests for validating the reactive flow response of a heavily aluminized RDX. The results support applicability of the present model to practical thermal explosion systems.

### 초 록

Differential Scanning Calorimetry(DSC) 실험 데이터를 이용하여 고에너지 물질의 반응속도식을 추출 해내는 이론적 방법을 제안하고 알루미늄 고함유 화약(RDX/HTPB/Al)에 대한 반응속도식 추출을 수행 하였다. DSC 실험 결과는 Friedman 등전환법으로 분석되었다. 질량분율에 따른 활성화에너지와 빈도인 자를 추출해 내어 반응속도식을 완성하였다. 추출된 반응속도식은 고에너지 물질의 화학반응과정을 몇 단계의 주요단계로 가정하는 형태가 아닌 전체 화학반응 과정을 나타내는 형태를 갖는다. 이는 기존의 ODTX 실험을 통해 추출되는 화학반응속도식 형태에 비해 이론적 측면과 정확성 측면에서 상당한 장점 을 갖는다. 추출된 반응속도식의 검증을 위해 화학반응률 그리고 생성물 질량분율에 대해 DSC 실험과 동일한 조건하에서 전산모사를 수행하였으며 실험값과 잘 일치함을 확인하였다. 또한 완속가열 전산모 사를 수행하였으며 실험결과와 비교하여 DSC 반응속도식의 전산모사에의 적용가능성을 확인하였다.

Key Words: Differential Scanning Calorimetry(시차 주사 열량측정법), Kinetics(반응속도식), Friedman Isoconversional method(프리드만 등전환법), Simulation(전산모사), Slow Cook Off(완속가열)

Received 5 February 2016 / Revised 9 March 2016 / Accepted 14 March 2016 Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

Nomenclature

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org /licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$A_{\alpha}$	:	Frequency factor with product
		mass fraction
$a_1,a_2,b_1,b_2\\$	:	Baseline coefficient
B(t)	:	Baseline function
C	:	Heat capacity
$E_{\alpha}$	:	Activation energy with product
		mass fraction
$f(\alpha)$	:	Kinetics model function
k	:	Thermal conductivity
Q	:	Heat of reaction
R	:	Universal gas constant
S(t)	:	DSC signal
T	:	Temperature
$t_0$	:	Reaction start time
$t_{end}$	:	Reaction end time
$\dot{w}$	:	Heating rate of DSC
$\alpha$	:	Product mass fraction
ρ	:	Density

# 1. 서 론

열 하중에 따른 물질의 화학적 거동을 예측하 기 위해서는 적절한 형태의 반응속도식과 화학 반응식의 사용이 필수적이다. 보통 물질의 화학 반응은 온도에 기반하여 이루어지기 때문에 화 학반응의 반응속도식을 추출하기 위해 다양한 형태의 열 가열 실험을 이용한다. 이러한 열 가 열 실험에 사용되는 장치는 Thermogravimetric Analysis(TGA), Scaled Thermal Explosion(STEX), DSC, One-Dimensinal Time to explosion(ODTX) 등이 있으며 시료에 다양한 방법을 통해 열 하 중을 가한다는 공통점이 있지만 장비의 규모, 시 료의 양, 측정되는 데이터의 종류 등에 있어서 각기 다른 특징을 갖는다[1].

이러한 열 가열 실험 중 폭약, 추진제 등 고에 너지 물질의 반응속도식을 추출하는 데 있어서 는 주로 ODTX 실험이 사용되어 왔다[1-3]. ODTX는 가열률에 따른 고에너지 물질의 폭발시 간을 실험을 통해 측정하고 실험 결과의 수치적 접합과정을 통해 반응속도식을 추출해낸다. 다른 열 가열 실험과는 다르게 보통 물질이 아닌 고 에너지 물질에 특화되어 있다는 장점이 있지만 ODTX의 경우 실험장비가 거대하고 국내에는 현 재 구비되어 있는 곳이 없어 실험에 어려움이 존재한다.

본 연구에서 대상으로 삼고있는 알루미늄 고 함유 화약의 경우 RDX 계열의 반응속도식이 위 에서 언급된 ODTX 장비를 이용하여 도출된 3단 계 반응속도식으로 열분해, 상변화 과정, 발열과 정으로 알려진 바 있다[3].

본 연구에서는 고에너지 물질의 반응속도식을 추출하기 위한 새로운 방법으로서 DSC 실험을 제안하였다. DSC 실험의 경우 ODTX에 비해 실 험장비가 매우 간단하고 소형이며 사용되는 폭 약의 시료의 양 또한 적다. 또한 ODTX 실험의 경우 실제 실험 데이터에 또 한번의 수치적 접 합과정을 거쳐 반응속도식을 추출하지만 DSC 실험을 활용할 경우 인위적인 접합과정 없이 이 론적인 방법만을 통해 반응속도식을 추출해낼 수 있다는 장점이 있다[4]. DSC를 이용하여 측 정된 고에너지 물질의 신호를 Friedman 등전환 법 원리를 적용하여 분석하였다. 또한 추출된 반 응속도식을 이용하여 화학반응률 그리고 생성물 질량분율에 대한 전산모사를 수행하였으며 실제 실험결과와 비교하였다.

추출된 고에너지 물질의 반응속도식을 적용하여 완속가열실험(Slow Cook Off - SCO)을 분 석하여 제안된 반응식의 정확도를 평가 검증 하고자 한다.

#### 2. 반응속도식 추출

#### 21 DSC 실험 셋업

DSC 실험에 사용되는 고에너지물질의 양은 mg 단위의 소량이며 참고물질로 이루어진 밀폐 형 팬을 통해 구속된다. 팬에 구속된 물질은 일 정온도 또는 일정한 온도 상승률을 통해 가열 되며 화학반응으로 인한 팬으로의 열에너지의 입출입(W/g 단위)을 측정하게 된다.

보통 DSC 실험에 사용되는 시료의 양을 통한

고에너지 물질의 생성 압력의 크기는 10 atm 정 도로 알려져 있으며 이러한 압력을 견디고 고에 너지 물질의 열분해 과정을 측정하기 위해 DSC 실험에는 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) 팬 형 태가 적합하다. 개방형 팬의 경우 화학반응을 일 으키기 위한 열 전도 시간보다 화학반응에 의한 기화현상이 더 빠르게 진행 되어 화학반응을 측 정하기에는 부적합하다. 밀폐형 팬은 보통 15 atm 정도의 압력을 견딜 수 있게 제작되었다.

본 실험에 사용된 DSC 장비는 Mettler Toledo 사의 DSC821e 가 사용되었다. 두 가지 형태의 DSC 실험이 수행되었는데 첫째로 통상적으로 화약의 화학반응식 도출에 사용되는 가열률 DSC 실험이 수행되었으며, 두번째로 상변화현상 에 의한 문제점을 해결하기 위한 등온 DSC 실 험이 수행되었다. 가열 DSC 실험은 0.5, 1.0, 2.0 그리고 4.0℃/min에서 수행되었으며 30~450℃ 의 온도 범위에서 실험이 수행되었다. 사용된 샘 플의 질량은 2.5~2.55 mg 범위이다. 등온 DSC 실험은 165, 170, 175℃ 에 대해서 수행되었다. 실험에 사용된 샘플의 질량은 3.03~3.07 mg 이 다.

#### 22 DSC 실험 결과 및 반응속도식 추출 과정

DSC 실험을 통해 측정된 데이터는 Fig. 1과 같은 형태를 갖는다. 여기서 화학반응률 *dα/dt*와 생성물질의 질량분율 *α*는 다음과 같은 식을 통 해 얻어진다[5].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{S(t) - B(t)}{\int_{t_0}^{t_{end}} [S(t) - B(t)]dt}$$
(1)

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t [S(t) - B(t)] dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} [S(t) - B(t)] dt} \quad (0 < \alpha < 1)$$
 (2)

$$B(t) = [1 - \alpha(t)](a_1 + b_1 t) + \alpha(t)(a_2 + b_2 t)$$
 (3)

S(t)는 DSC 실험 데이터의 시간에 대한 함수

를 나타내고 *B*(*t*)는 DSC 데이터를 이용하여 반 응열을 측정하기 위한 기준선 역할을 하는 함수 이다. 기준선은 DSC 데이터의 시작점에서의 접 선 *a*<sub>1</sub>+*b*<sub>1</sub>*t*와 마지막 지점에서의 접선 *a*<sub>2</sub>+*b*<sub>2</sub>*t*가 각각 생성물의 질량분율 α를 통해 중첩되어 있 는 형태이다. 즉 화학반응이 많이 진행되지 않은 영역에서는 시작점에서의 접선의 영향을 더 많 이 받고 반응이 거의 끝나가는 시점에서는 끝점 에서의 접선에 더 많은 영향을 받게 된다. 어떠 한 시점에서의 화학반응률 *dα/dt*는 순간의 에너 지방출률/총 방출에너지로서 DSC 데이터의 적 분을 통해 구해지며 마찬가지 원리로 특정 시간 에서의 생성물의 질량분율 α 또한 어떤 시점까 지의 방출에너지/총 방출 에너지로서 데이터의 적분을 통해 구해진다.

DSC 실험을 특정 온도 상승률에 대해 한 번 수행할 경우 하나의 데이터가 도출된다. 그러나 한 번의 실험을 통한 화학반응변수의 결정은 매 우 큰 오차를 가질 위험성이 존재하며 따라서 여러 번의 DSC 실험을 수행하고 반응속도변수 를 결정한다[5,6]. 이 과정에서 기준선은 여러 번 수행된 DSC 실험의 평균치를 사용하게 된다. 본 연구를 통해 측정된 알루미늄 고함유 화약에 대 한 DSC 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정 된 결과를 보면 온도 상승률이 높을수록 화학반 응이 시작되는 온도와 화학반응이 종료되는 온 도가 높아짐을 알 수 있다. 측정된 실험결과에서 확인할 수 있듯이 가장 높은 가열률의 DSC 실



Fig. 1 DSC signal and baseline.

험 결과에서 상변화로 인한 흡열 반응이 발생함 을 볼 수 있다. 이 흡열 반응은 고체에서 액체로 의 상변화를 나타내는데, 즉 흡열 시그널 이후의 발열 시그널은 고체 상태에서의 폭약의 화학반 응이 아닌 액체 상태에서의 화학반응을 의미한 다. 따라서 Fig. 2에 표기된 4가지 가열률을 이 용한 DSC 실험은 고체 상태의 화학반응속도식 을 도출하는데 직접적으로 적용될 수 없다[7]. 이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서 는 등온 DSC 실험을 수행하였다. 등온 DSC 실 험의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 측 정된 바와 같이 대상화약인 알루미늄 고함유 화 약은 204℃ 주변에서 녹는 현상이 발생함을 확 인할 수 있다. 따라서 반응속도식 추출을 위해 새로 수행된 DSC 실험은 204℃ 아래에서 화학 반응이 종료되어야 한다. 가열률 DSC 실험에서 0.5℃/min 실험의 경우 화학반응 종료가 204℃ 이전에 일어나므로 화학반응속도식 도출을 위한 DSC 실험 즉 Fig. 3에 포함되었다. 새로 수행된 등온 DSC 실험의 경우 204℃ 바로 아래의 온도 의 경우 실험 초기부터 높은 온도로 인해 대상 화약의 높은 화학반응이 발생하여 측정이 불가 하다. 따라서 본 실험에서는 175, 170, 165℃의 세 가지 경우에 대해 실험이 수행되었다. 반응속 도식 추출을 위해 다양한 형태의 열하중이 적용 된 DSC 실험이 사용될 경우 다양한 열 하중 형 태를 반영한 반응속도식 이라는 점에서 반응속 도식의 신뢰성과 정확도가 향상된다고 보고된 바 있다[7]. 이러한 측면에서 본 연구에서는 가 열률에 의한 열 하중(0.5℃/min) 그리고 등온 가 열에 의한 열 하중(175, 170, 165℃)을 모두 반영 한 반응속도식을 제안하였다.

또한 DSC 실험 결과로부터 다음식을 통해 고 에너지 물질의 발열량을 구할 수 있다.

$$\int_{t_0}^{t_{end}} [S(t) - B(t)] dt$$
 (4)

Fig. 3의 각 DSC 실험결과와 할당된 기준선 함수식으로부터 Eq. 4에 의해 알루미늄 고함유 화약의 발열량이 측정되었다. 각 실험에 대해 4



Fig. 2 DSC signals with four constant heating rates and phase transition phenomenon for the  $4\,{\rm °C}$  /min case.



Fig. 3 DSC signals with three heating temperature and 0.5  $^\circ\! {\rm C/min}$  heating rate.

개의 발열량이 도출되는데 이 도출된 값의 평균 값을 사용하며 편차 값이 10% 이하일 경우 Friedman 등전환법에서는 발열량이 신뢰성을 갖 는다고 보고되었다[5]. 본 연구에서는 5%의 편차 를 갖는 기준을 만족시키는 발열량과 반응속도 식 값을 도출하였으며 측정된 발열량값은 Q=1029.1 J/g(발열) 이다.

특정 가열 프로그램에서 한번의 DSC 실험을 수행할 경우 결과로서  $d\alpha/dt - T$ ,  $\alpha - T$  또는  $d\alpha/dt - t$ ,  $\alpha - t$ 관계도가 도출되고 다른 온도 상 승률에서 수행된 여러 번의 DSC 실험결과가 존 재할 경우 Friedman 등전환법을 이용하여 화학 반응 변수를 도출할 수 있다[4]. Friedman 등전환법은 반응속도변수를 도출하 기 위해 가장 보편적으로 적용되는 방법으로서 반응속도식을 다음과 같은 아레니우스 형태로 제시한다[4].

$$\frac{d\alpha}{dt_{\alpha}} = [A_{\alpha}f(\alpha)]\exp(\frac{-E_{\alpha}}{RT(t_{\alpha})})$$
(5)

양변에 자연로그를 취하면

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[A_{\alpha}f(\alpha)\right] - \frac{E_{\alpha}}{R}\frac{1}{T_{\alpha}}$$
(6)

여기서  $t_{\alpha}, T_{\alpha}, E_{\alpha}, A_{\alpha}$ 는 특정 생성물질량분율  $\alpha$ 에서의 시간, 온도, 활성화 에너지, 빈도인자를 나타낸다.  $f(\alpha)$ 는 화학반응의 메커니즘을 생성 물의 질량 분율을 통해 나타내는 함수이다. 위 식을  $\ln(d\alpha/dt_{\alpha})$ 를 y축으로  $1/T_{\alpha}$ 를 x축으로 삼 는 그래프에 일차식의 형태로 나타내면  $-E_{\alpha}/R$ 는 기울기 그리고  $\ln[A_{\alpha}f(\alpha)]$ 는 y절편의 값으로 서 나타내진다.

알루미늄 고함유 화약에 대해 네 가지 가열 프로그램에서 수행된 Friedman 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 각 가열 프로그 램에 대한 그래프의 동일한 생성물 진량 분율 지점을 연결하면 직선이 되고 이 직선의 기울기 값과 y절편값을 통해 활성화 에너지와 빈도인자 값을 얻어낼 수 있다. Fig. 4에는 예시로서 각 가열률의 α=0.95 인 지점을 연결한 직선을 나 타내었다. 표기된 직선뿐 아니라 다른 모든 생성 물질 질량분율 동일지점을 연결한 직선들을 통 해 화학반응 전체과정동안의 반응속도식을 도출 할 수 있다.

Friedman 등전환법을 통해 도출된 생성물 질 량분율  $\alpha$ 에 따른 활성화에너지  $E_{\alpha}$ 와  $\ln[A_{\alpha}f(\alpha)]$ 의 그래프를 Fig. 5에 나타내었다.

도출된 반응속도식은 Eq. 5의 형태로 표면적 으로는 반응물과 생성물이 A→B 인 일단계 화 학반응식으로 보이지만 Fig. 5와 같이 생성물의 질량분율에 따라 지속적으로 변하는 활성화 에 너지 값과 빈도인자 값을 갖는 매우 정밀한 반



Fig. 4 Friedman analysis of aluminized RDX.



Fig. 5 Activation energy (top) and pre-exponential factor (bottom).

응속도식 그리고 화학반응 모델을 나타냄을 확 인할 수 있다. 보통 한쌍의 활성화 에너지와 빈 도인자가 한 단계의 화학반응과정을 나타낸다고 볼 때 본 연구를 통해 추출된 반응속도식은 전 체화학반응과정을 매우 세밀하게 기술해내는 속 도식임을 알 수 있다. 기존의 전산모사 목적으로 사용되던 화학반응속도식이 전체 화학반응 과정 을 몇 가지 단계로 간략하게 가정하고 추가적으 로 인위적인 접합과정을 통해 얻어지는 반응속 도식임을 생각해 볼 때 본 연구를 통해 추출된 반응속도식은 이론적 그리고 정확성 측면에서 상당한 장점을 갖고 있다고 판단된다.

#### 3. 반응속도식 검증문제

도출된 알루미늄 고함유 화약의 반응속도식을 이용하여 DSC 실험과 동일한 조건하에서 화학 반응률 그리고 화학반응에 따른 생성물 질량 분 율에 대한 전산모사를 수행하였다. 전산모사에 사용된 지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \dot{w} + \frac{d\alpha}{dt} Q \tag{7}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{\alpha} \exp(\frac{-E_{\alpha}}{RT})$$
(8)

위 식에서 *C*는 물질의 비열을 나타내고 *w*는 DSC 실험에서 사용된 가열률로서 실제 실험과 동일하게 0.5℃/min, 165, 170, 175℃가 사용되 었다. 반응속도식 변수인 *A*<sub>α</sub>와 *E*<sub>α</sub>는 Fig. 5의 값이 사용되었다. DSC 실험에서는 유동현상이 고려되지 않기 때문에 시간에 대한 0차원 전산 모사가 수행되었다.

전산모사 결과와 DSC 실험결과의 비교를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. DSC 실험결과는 Eq. 1, 2 그리고 3으로부터 계산되었다.

화학반응률과 생성물 질량 분율 전산모사의 경우 전체적으로 전산모사 값과 실험을 통해 측 정된 값이 유사함을 확인할 수 있다. 도출된 반 응속도식을 사용하여 수행된 전산모사결과가 실 제실험값과 매우 유사한 결과를 나타낸다는 것 은 본 연구를 통해 결정된 반응속도식이 연구대 상 물질인 알루미늄 고함유 화약의 화학반응과 정을 반응시작부터 반응종료 지점까지 잘 기술



Fig. 6 Reaction rate comparison between experiment and simulation.



Fig. 7 Product mass fraction comparison between experiment and simulation.

하고 있음을 의미한다.

Fig. 6의 0.5℃/min 실험에 대해 생각해보자면 만약 반응속도식으로서 본 연구를 통해 도출된 바와 같은 전체 반응과정을 통해 지속적으로 변 하는 반응속도변수를 사용하지 않는 몇 단계의 주요과정만을 가정하는 기존의 반응속도식을 사 용할 경우 0.5℃/min에서의 기울기 불연속 현상 은 물론 유사한 경향성 조차 전산모사를 통해 나타낼 수 없을 것이라고 생각할 수 있다. 왜냐 하면 예를 들어 반응속도식을 1, 2단계 혹은 3단 계로 나타낸다면 복잡하게 변하는 기울기 불연 속 현상을 나타내기 위한 반응속도식 변수의 부 족이 명확하기 때문이다. Fig. 6의 실험값을 보 면 실제로 0.5℃/min 가열률의 경우 뿐만 아닌 다른 모든 실험에서 기울기값이 부드럽게 변화 하지 않고 약간의 불연속현상을 나타내며 변화 함을 확인할 수 있다. 이는 대상 물질의 화학반 응과정이 단순한 몇 단계의 화학반응으로 나타 내어 질 수 없음을 의미한다.

1단계 반응속도식을 사용할 경우 화학반응률 전산모사 결과의 경향성을 파악하기 위해 전산 모사를 0.5℃/min에서 수행하여 Fig. 8에 나타내 었다. 1단계 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp(\frac{-E_0}{RT}) \tag{9}$$

반응속도상수로는  $A_0$ =5.37x10^20,  $E_0$ =221 kJ/mol 의 대표 값을 사용하였다. 1단계 반응속 도식을 사용할 경우 실제 실험결과를 전산모사를 통해 재현할 수 없음을 Fig. 8을 통해 명확하게 확인할 수 있다. 또한 1단계 반응속도식의 경우 화학반응률 그래프 형태는 Fig. 8과 같이 단순한 종 모양을 나타낸다. 이는 1단계 반응속도식을 사용할 경우 피할 수 없는 결과로서 실제 실험의 불연속적인 경향성을 재현할 수 없음을 확인하였 다. 반면 본 연구를 통해 제시된 반응속도식 ( $A_{\alpha}, E_{\alpha}$ )을 사용할 경우 실제 실험결과를 비슷한 경향성을 가지며 재현해 냄을 확인할 수 있다.

Roudit[5] 등도 기존의 다 단계 반응속도식을 이용하여 고에너지 물질의 복잡한 화학반응과정



Fig. 8 Reaction rate and reaction progress at 0. 5°C/min (experiment, present kinetics, 1-step kinetics).

을 정밀하게 전산모사할 수 없음을 보고한 바 있다.

#### 4. 완속가열 전산모사

4.1 지배방정식과 수치기법

DSC 반응속도식의 전산모사 문제에의 적용가 능성을 확인하기 위해 완속가열 전산모사를 수 행하고 실험값과 비교하였다. 완속가열 전산모사 를 위해 사용된 지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{d\alpha}{dt} Q \qquad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{\alpha} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) \tag{11}$$

Eq. 10은 에너지 방정식을 나타내며 완속가열 에 의한 열전도 현상을 나타내기 위해 열전도항 을 포함하고 있다. k는 열전도율을 나타낸다. dα/dt Q 항은 화학반응에 따른 열에너지 생성을 나타낸다. 활성화에너지와 빈도인자 E<sub>α</sub>, A<sub>α</sub>의 값 은 Fig. 5의 값을 사용하였다. 완속가열 중 유동 이 발생하지 않기 때문에 지배방정식은 열전도 에 의한 에너지 방정식만이 고려되었으며 화학 반응에 따른 생성물의 질량분율과 폭발시간 그 리고 폭발온도가 전산모사 결과로서 측정된다.

#### 4.2 전산모사 결과

전산모사의 개략도와 실험 사진을 Fig. 9에 나 타내었다. 원통형의 용기 안쪽은 알루미늄 고함 유 화약으로 채워져 있고 용기는 철로 이루어져 있다. 초기 고에너지 물질의 온도는 30.8℃이며 108℃까지 1시간 동안 가열된다. 그 후에 7시간 동안 평형상태를 유지하기 위해 온도를 그대로 유지하며 그 후에 3.3℃/hour의 가열률로 열원 을 통해 용기가 가열되어 열전도를 통해 알루미 늄 고함유 탄약으로 열에너지가 전달된다.

시간에 따른 알루미늄 고함유 폭약의 온도장 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 폭발 시간이 가까워 짐에 따라 폭약 내부 게이지에서의 온도와 폭약 표면 게이지에 서의 온도차이가 커짐을 확인할 수 있다. 이는 화학반응이 점차 고조되면서 폭발 즉 thermal runaway가 일어남을 보여준다. 게이지간의 온도 차이를 Fig. 11에 나타내었다. 실험 결과와 비교 할 때, 전산모사를 통해 매우 정밀하게 완속가열 에 의한 폭발현상을 재현해내고 있음을 확인할 수 있다. 또 Fig. 12에 내부 게이지에서의 온도 변화를 나타내었다. 폭발시간과 폭발온도를 실험 과 매우 유사하게 재현해냄을 확인할 수 있으며 Table 1에서 정량적인 폭발 시간과 폭발 온도를 확인할 수 있다. 실제 실험결과와 DSC 반응속도 식을 이용한 전산모사 결과가 매우 잘 일치함을 확인할 수 있다.



Fig. 9 Thermal decomposition (cook-off) test with (a) schematic and (b) experiment photo.



Fig. 10 Temperature contours at different times: (a) Initial time, (b) 20.0 hours, (c) 21.0 hours and (d) 21.6 hours.

DSC를 통해 도출된 반응속도식은 앞서 언급 하였듯이 생성물의 매 질량분율 별로 변화하는 활성화 에너지와 빈도인자를 사용함으로서 화학 반응과정을 매우 정밀하게 모사하는 장점을 갖 는다. 기존의 고에너지 물질 전산모사방법의 경 우[1-3] 화학반응현상을 양의 정수값을 갖는 n 단계로 가정하고 전산모사 한다면 n+1개의 화학 종 변수가 생긴다. 즉 n의 값이 커질수록 계산시 간은 크게 증가하게 된다. 그러나 본 연구를 통 해 도출된 반응속도식의 경우 1단계의 화학반응 식 형태를 가정하고 그 화학반응식 안에서 질량 분율에 따른 화학반응과정을 매우 정밀하게 모 사하기 때문에 화학종 변수는 단 2개뿐이지만



Fig. 11 Comparison of temperature differences between gauge 1 and gauge 2.



Fig. 12 Temperature comparison from thermal decomposition test.

	Explosion	Explosion	
	time (hour)	Temp. (℃)	
Experiment	21.55	165.3	
Simulation (DSC kinetics)	21.61	165.6	

Table 1. Comparison of slow cook-off test (Heavily aluminized RDX).

정확한 계산과 빠른 계산 시간이라는 장점을 갖 는다.

반면 본 연구에서 제안된 반응속도식은 실제 화학반응에 의해 생성되는 중간 생성물들의 질 량은 고려하지 않기 때문에 확산에 의한 반응률 이 고려되어야 하는 문제에 적합하지 않다는 한 계점을 갖고 있다. 따라서 화학반응에 의한 반응 률이 지배적인 문제들에 적용되어야 할 것이다.

# 5. 결 론

DSC실험과 Friedman 등전환법을 이용한 고에 너지 물질의 반응속도식 추출 방법에 대해 제안 하였고 반응속도식 분석을 수행하였다. 본 연구 를 통해 추출된 반응속도식은 고에너지 물질의 화학반응 과정을 몇 단계로 가정하는 방법이 아 닌 전체적인 반응 과정을 질량분율에 따라 기술 한다는 점에 있어 정확성이 높다는 장점을 갖는 다.

또한 추출된 반응속도식 변수를 활용하여 화 학반응률 그리고 생성물 질량분율에 대한 전산 모사를 수행하였으며 전산모사 결과 DSC 실험 결과를 매우 유사하게 재현함을 확인하여 반응 속도식을 검증하였다. 또한 1단계 반응속도식 으로는 실제 고에너지 물질의 복잡한 화학반응 과정을 제대로 재현해낼 수 없음을 확인하였 다.

또한 도출된 DSC 반응속도식을 활용하여 완 속가열 전산모사를 수행함으로써 DSC 반응속도 식의 전산모사에의 적용가능성을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 문화체육관광부 및 한국콘텐츠진흥 원의 2015년도 문화기술 연구개발 지원사업으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다. 또한 국방 과학연구소 HH-5 특화연구실 과제의 후원을 받 아 진행되었으며 서울대학교 차세대 우주추진 연구센터와 연계된 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 선도연구센 터지원사업(NRF-2013R1A 5A1073861)과 방위사 업청과 국방과학연구소의 지원으로 한국과학기 술원 초고속비행체특화센터 및 에서 수행되었습 니다.

#### References

- McClelland, M.A., Maienschein, J.L., Nichols, A.L., Wardell, J.F., Atwood, A.I. and Curran, P.O., "ALE3D Model predications and Materials Characterization for the Cookoff Response of PBXN-109," *Joint Army Navy NASA Air force 38th Combustions Subcommittee*, Destin, FL, U.S.A., UCRL-JC-145756, Apr. 2002.
- Kaneshige, M.J., Renlund, A.M., Schmitt, R.G. and Erikson, W.W., "Cook-Off Experiments for Model Validation at Sandia National Laboratories," Albuquerque, NM 87185, 2002.
- Yoh, J.J., McClelland, M.A., Maienschein, J.L., Wardell, J.F. and Tarver, C.M., "Simulating thermal explosion of RDX-based explosives: Model comparison with experiment," *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, 083504, 2005.
- Friedman, H.L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *Journal of Polymer Science*, Vol. 6, pp. 183-195, 1963.

- Roduit, B., Borgeat, Ch., Berger, B., Folly, P., Andres, H., Schadeli, U. and Vogelsanger, B., "Up scaling of DSC Data of High Energetic Materials Simulation of Cook Off Experiments," *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, Vol. 85, No. 1, pp. 195-202, 2006.
- Roduit, B., Folly, P., Berger, B., Mathieu, J., Sarbach, A., Andres, H., Ramin, M. and Vogelsanger, B., "Evaluating SADT by Advanced Kinetics-based Simulation

Approach," Journal of Thermal Analysis and calorimetry, Vol. 93, No. 1, pp. 153-160, 2008.

 Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Perez-Maqueda, L. A., Popescu, C. and Sbirrazzuoli, N., "ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis dat," *Thermochimica Acta*, Vol. 520, No. 1, pp. 1-19, 2011.