

## TGA를 이용한 RDX의 입자 크기에 따른 열적 분해 특성 연구

### A Study on Thermal Decomposition of RDX According to the Size using TGA

범길호\*

Kil-Ho Bum

김승희\*

Seung-Hee Kim

김진석\*

Jin-Seuk Kim

#### Abstract

This work is related to study the thermal decomposition of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane(RDX) by differential scanning calorimeter and thermo-gravimetry with Kissinger's & Iso-conversional method under nonisothermal conditions, with heating rate from 2 to 8°C/min or given heating rate. We calculated and compared activation energy with these two methods. Iso-conversional method is better than Kissinger's method to study decomposition mechanism. We also investigated activation energy and frequency factor by Kissinger's & Iso-conversional method with the influence of particle size. In case of single crystal, Cl-3(large crystal) has better thermal stability than Cl-5(small crystal). The activation energy increased according to the size of the particle size.

Keywords : Pre-exponential Factor(지수 인자), Frequency Factor(빈도 계수), Autoacceleration(자기촉진화)

#### 1. 서론

RDX는 1898년 독일의 Georg Friedrich Henning가 hexamethylenetetramine을 니트로화하여 최초로 합성하였다. 최초 합성 후 RDX는 화약으로서의 사용 가능성 뿐만 아니라 의약품으로서의 사용가능성도 주목을 받았다. RDX는 무색의 결정상의 고체로서 2차 대전에서 사용되었으며, 현재 가장 광범위하게 적용되고 있는

분자화약이다. 주로 TNT와 혼합하여 Comp. B등에 사용되나 최근 복합화약의 원료로도 많이 사용되고 있다. 합성방법은 British 방법과 Bachmann 방법이 있으며, 국내에는 British 방법으로 제조하고 있으며, 재결정을 통하여 원하는 크기로 만든다<sup>[1]</sup>.

최근 RDX의 둔감도를 향상시키기 위하여 재결정 과정에서 결정 내부의 결함을 제거한 i-RDX가 연구개발 되었으며, 이에 대한 적용연구가 활발히 진행되고 있다.

RDX의 열적특성에 대하여서 많은 연구가 이루어졌으나 주로 DSC를 이용한 방법이 대부분이었다<sup>[2~9]</sup>. DSC를 이용하여 열적특성을 연구할 경우 고에너지물질의 특성인 분자화약 자체의 발열에 의하여 오차를

† 2011년 9월 26일 접수~2012년 1월 27일 게재승인  
\* 국방과학연구소(ADD) 4기술연구본부 2부 고풍화약 연구팀  
책임저자 : 범길호(bumkilho@naver.com)

가지게 되며, 이에 의하여 입자크기에 따른 열 분해특성을 규명하기는 매우 어렵다. 본 연구에서는 DSC와 TGA를 이용하여 열분석실험을 수행하고, 분석방법인 Kissinger's method와 VYZ method로 활성화 에너지와 frequency factor를 계산하였다. 이 결과를 비교 분석하여 RDX의 입자 크기에 따른 활성화 에너지를 계산하였다.

RDX의 분자식은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>이고 물질량은 222.1g/mol이며 RDX의 구조는 아래의 Fig. 1과 같다.

RDX는 백색의 크리스탈 고체이며 RDX에 대한 일반적인 화학정보와 물성은 Table 1에 수록하였다.

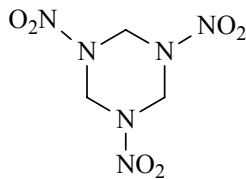


Fig. 1. RDX의 분자 구조식

Table 1. RDX의 특성

| Property of RDX                              | Data                    |
|--|-------------------------|
| Color  | white crystalline solid |
| Molecular weight                             | 222.1                   |
| Melting temperature(°C)                      |                         |
| Type A RDX                                   | 202 ~ 204               |
| Type B RDX                                   | 192 ~ 193               |
| Decomposition temperature(°C)                | 213                     |
| Thermal ignition temperature(°C)             | 260                     |
| Crystal density at 20°C[g·cm <sup>-3</sup> ] | 1.83                    |
| Energy of formation[KJ·Kg <sup>-1</sup> ]    | +417                    |
| Enthalpy of formation[KJ·Kg <sup>-1</sup> ]  | +318                    |

## 2. 이론 해석

### 가. Kissinger method

Kissinger method은 승온속도와 발열피크온도와의 관계로부터 활성화 에너지와 pre-exponential factor 값을 구하는 대표적인 으로 식은 (1)과 같다<sup>[10]</sup>.

$$\ln(q/Tp^2) = Ea/RTp - \ln(AR/Ea) \tag{1}$$

여기에서 q는 승온속도(K/min), Tp는 피크온도(K), Ea는 활성화 에너지(cal/mol), R은 기체상수이고 A는 pre-exponential factor값을 나타낸다.

### 나. Vyazovkin method

Vyazovkin method는 kinetic equation에 기초를 둔 advanced isoconversional(AIC) method로서 MAT-LAB 프로그램을 이용하여 계산하였다. 이식은 분해정도에 따른 활성화 에너지 값을 구할 수 있다<sup>[11]</sup>.

$$f(E_a, T) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \tag{2}$$

T는 온도(K), Ea는 활성화 에너지(cal/mol), R은 기체상수이다.

AIC method의 장점은 분해반응의 전환율에 따른 활성화 에너지를 관찰 할 수 있으며, 분해반응의 메커니즘을 설명하는데 더욱 유리하다.

## 3. 실험 방법

실험에 사용된 RDX는 (주)한화의 표준 RDX(이하 H-RDX)를 비교 실험하였다. RDX는 Class-1, 3, 5, G를 각각 비교하였다. 실험에 사용된 RDX의 입자크기는 별도로 측정하지 않았으나 Class-1의 경우 200µm, Class-3는 370µm, Class-5는 10µm Class-G는 3µm로 제조되었다.

열분석에 사용된 장비는 Mettler사의 DSC821e와 TGA/SDTA821e를 이용하였으며 승온속도를 2, 4, 8°C/min로 변화시키고, 공기분위기하에서 실험하였다.

열분석 시, sample의 양은 1~2mg 화약이므로, 사용량을 제한하여 사용하였고 sample용기는 DSC의 경우 Al-Crucibles 40ul를 사용하여 closed type에서 실험하였으며, TGA의 경우는 ALU Oxide Crucibles 70ul를 사용하고 opened type에서 실험하였다.

TGA의 data를 Matlab software를 활용하여 선형가열방식을 이용한 Vyazovkin method를 통해 RDX의 활성화 에너지와 Frequency Fator값을 구하였다. Kissinger's method 결과 값과 VYZ method 결과 값을 비교 분석하였다.

#### 4. 결과 및 해석

Fig. 2에는 DSC를 이용한 RDX의 대표적인 thermogram을 나타내었으며, 분해피크온도를 측정하여 Kissinger method를 이용하여 활성화 에너지를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

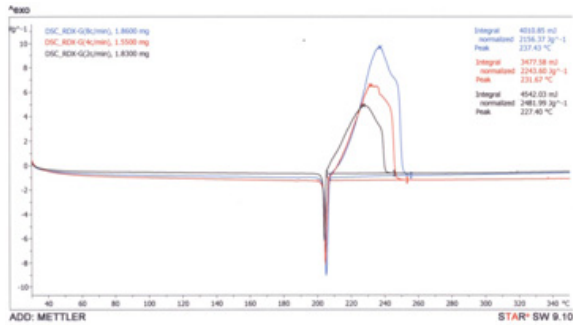


Fig. 2. H-RDX class-1 RDX에 대한 승온속도에 따른 DSC thermogram

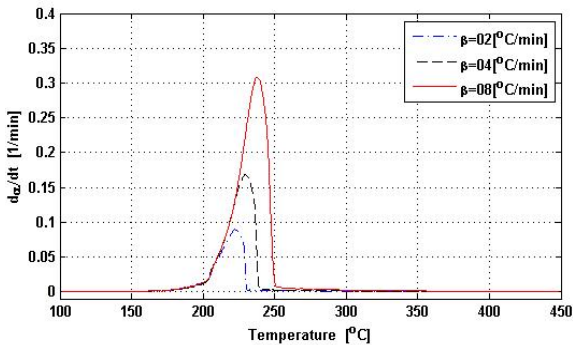
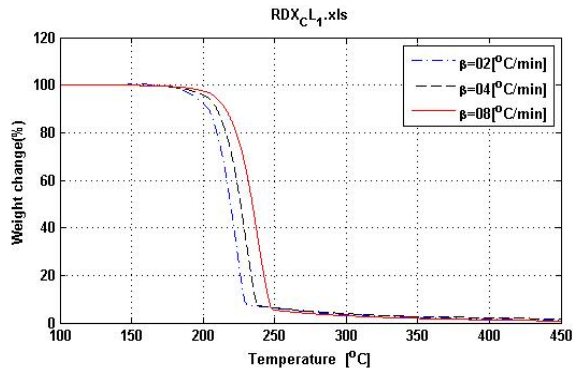


Fig. 3. H-RDX Class-1 RDX에 대한 승온속도에 따른 TGA thermogram

H-RDX에 대하여 승온속도에 따라서 열분해를 측정하였다. Fig. 3에 승온속도 변화에 따른 대표적인 TGA thermogram을 나타내었다.

Fig. 3에서 위 그래프는 온도에 따른 질량의 변화를 나타낸 그래프이고, 아래 그래프는 온도 질량의 그래프를 1차 미분한 그래프이다.

Fig. 2와 3 그래프에서 승온속도가 커질수록 분해 피크 온도가 비례하여 상승하는 일반적인 현상을 확인할 수 있다. 이는 승온속도에 따라서(heating rate가 높아짐에 따라) 분해온도는 고온으로 이동하는 일반적인 열분석결과와 일치하였다.

이 TGA data를 VYZ method에 적용하여 MAT-LAB으로 활성화 에너지를 계산하여 Fig. 5에 나타내었다.

DSC의 발열피크온도와 TGA의 일차미분 피크온도를 이용하여 Kissinger method를 이용하여 활성화 에너지와 frequency factor를 RDX의 입자별로 계산하여 Table 2와 3에 나타내었다<sup>[12]</sup>.

Table 2. RDX의 종류에 따른 DSC 열분석 결과 (Kissinger's method)

| Sample | Particle size type | Kissinger's method |                        |
|--------|--------------------|--------------------|------------------------|
|        |                    | E(Kcal/mol)        | A(S <sup>-1</sup> )    |
| RDX    | G                  | 40.218             | 1.498×10 <sup>15</sup> |
|        | CL-1               | 42.542             | 1.523×10 <sup>16</sup> |
|        | CL-3               | 41.550             | 5.657×10 <sup>15</sup> |
|        | CL-5               | 48.117             | 4.017×10 <sup>18</sup> |

Table 3. RDX의 종류에 따른 TGA 열분석 결과 (Kissinger's method)

| Sample | Particle size type | Kissinger's method |                        |
|--------|--------------------|--------------------|------------------------|
|        |                    | E(Kcal/mol)        | A(S <sup>-1</sup> )    |
| RDX    | G                  | 43.257             | 6.421×10 <sup>14</sup> |
|        | CL-1               | 43.280             | 2.188×10 <sup>18</sup> |
|        | CL-3               | 52.630             | 3.420×10 <sup>20</sup> |
|        | CL-5               | 40.264             | 9.944×10 <sup>16</sup> |

Fig. 4에 DSC와 TGA로부터 구한 활성화에너지를 입자크기와 함께 나타내었다.

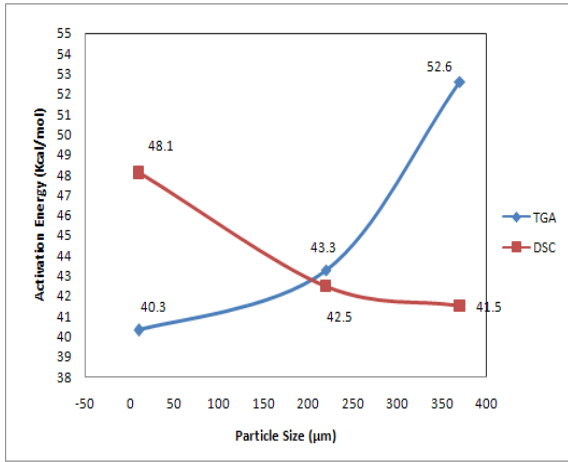


Fig. 4. 입자크기에 따른 활성화 에너지

Fig. 4에서보면 DSC 실험결과와 비교하여 입자크기가 커질수록 활성화 에너지가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 화약의 일반적인 열분석 이론과 반대의 경향이다<sup>[13]</sup>. 반면에 TGA를 이용한 활성화 에너지는 입자크기에 따라 증가하는 현상을 잘 나타내고 있다. 입자가 작을수록 승온 시에 열전달에 필요한 면적이 넓기 때문에 활성화 에너지가 작게 나타난다.

DSC는 주어진 속도로 승온할 때 시료에서 나오는 열량을 측정하는 것으로서, RDX와 같은 고에너지물질의 경우 많은 양의 분해열이 thermogram에 미세하게 영향을 미치고, 이에 의하여 활성화 에너지 값이 일반적인 경향과는 반대로 계산되었다. 이것은 큰 입자의 경우 분해 시에 한꺼번에 나오는 열량이 많기 때문인 것 생각된다.

그러나 입자의 크기가 10μm인 Cl-5와 3μm RDX-G는 입자크기가 비슷하여 입자크기에 따른 차이를 확인할 수 없었다.

그러므로 분자화약과 같은 고에너지물질의 활성화 에너지는 DSC보다 TGA를 이용할 경우 더욱 정확하게 측정할 수 있을 것으로 판단된다.

TGA 실험결과를 이용하여 Vyazovkin method로 열분해반응 전반에 걸친 활성화 에너지를 계산하였다. 식 (2)를 MAT-LAB 프로그램을 사용하여 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

분해초기 약 10% 정도 분해 시까지 활성화 에너지가 급격히 증가함을 볼 수 있고, 이 이후에는 활성화 에너지가 다시 감소함을 볼 수 있다. 이것은 일단 분해반응이 시작되고 나면 화약의 autoacceleration에 의하

여 분해가 계속 진행되기 때문이다. 초기분해 반응 개시 후 입자가 아주 클 경우 다시 활성화 에너지가 증가하는 경향을 나타내는데 이것은 입자가 클 경우 화약 내부에는 충분한 열전달이 되지 않았기 때문이며, 큰 입자를 분쇄한 RDX-G의 경우 초기분해반응만 개시되면 쉽게 분해되는 특성을 보이고 있다. 중간 크기의 입자는 초기분해반응 후 비교적 일정한 크기의 활성화 에너지를 나타내고 있다.

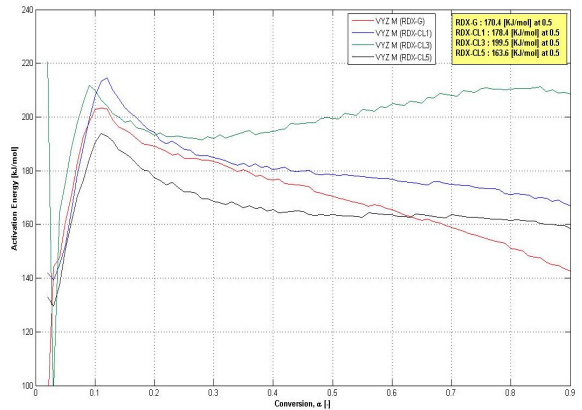


Fig. 5. Vyazovkin method with Linear heating program 이용한 RDX의 Activation Energy

## 5. 결론

DSC와 TGA를 이용하여 RDX의 활성화 에너지와 frequency factor를 측정하였다. DSC를 이용할 경우 RDX와 같은 고에너지 분자화약 높은 분해열에 의하여 입자크기에 따른 활성화 에너지의 경향성이 없었으나, TGA를 이용할 경우 입자크기가 클수록 활성화 에너지가 커짐을 알 수 있었다. 그러므로 입자가 클수록 화약의 열안정성은 좋을 것으로 판단되며, 분자화약과 같은 고에너지물질은 TGA를 이용하여 활성화 에너지를 계산하는 것이 더욱 정확한 것으로 판단된다.

VYZ method를 이용하여 연속적으로 활성화 에너지를 계산한 결과 약 10% 분해 반응 시까지는 활성화 에너지가 증가하며 이후 분해반응에서는 autoacceleration에 의하여 활성화 에너지가 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 VYZ method를 이용하면 분해 메카니즘 및 특성을 연구하는데 더 유리할 것으로 판단된다.

## References

- [1] Lee, J. S. and Hsu, C. K., *Thermochimica Acta*, 367-368, pp. 185~188, 2001.
- [2] Albert S. Tompa, William F. Bryant Jr, *Thermochimica Acta* 367-368, pp. 433~441, 2001.
- [3] Davis D. D., Wedlich R. C., *Thermochimica Acta*, Vol. 171(1), pp. 1~13, 1990.
- [4] Elmqvist C. J., Lagerkvist P. E., Svensson L. G., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 7(3), pp. 281~290, 1983.
- [5] Ottaway M. R., Granville R. J., *Symp. Chem. Probl, Connected Stab. Explos.*, Vol. 8, pp. 1~14, 1988.
- [6] Rothgery S. F., Audette D. E., Wedlich R. C., *Thermochimica Acta*, Vol. 185(2), p. 235, 1991.
- [7] R. F. Boswell a.s. tompa, *CPIA Publ.*, Vol. 588, pp. 97, 1992.
- [8] R. F. Boswell a.s. tompa, *CPIA Publ.*, Vol. 597, pp. 301, 1993.
- [9] A. A. Elabbar, M. Abu El-Oyoun, and A. A. Abu-Sehly, *JTUSCI*, Vol. 1, pp. 44~50, 2008.
- [10] Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim, and Sang-Wook Kim, *J. of Korean Ind & Eng. Chemistry*, Vol. 5(4), pp. 731~736, August 1994.
- [11] S. Vyazovkin., *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 49, pp. 1493~1499, 1997.
- [12] M, Fathollahi., S. M. Pourmortazavi. and S. G. Hosseini., *Journal of Energetic Materials*, Vol. 26, pp. 52~69, 2008.
- [13] Yang, L., et al., *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 22, pp. 1219~1224, 2004.