

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2015.19.1.033>

DSC를 이용한 고에너지 물질의 반응속도식 추출과 활용

김유천^a · 박정수^b · 양승호^c · 박홍래^d · 여재익^{a,*}

Kinetic Analysis of Energetic Materials Using Differential Scanning Calorimetry

Yoocheon Kim^a · Jungsoo Park^b · Seungho Yang^c · Honglae Park^d · Jai-ick Yoh^{a,*}

^aDepartment of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Korea

^b4th R&D Institute-2, Agency for Defense Development, Korea

^cDefense R&D center, Hanwha Corporation, Korea

^dFire Power Technical Team, Defense Industry Technology Center, Korea

*Corresponding author. E-mail: jjyoh@snu.ac.kr

ABSTRACT

The kinetic analysis of energetic materials using Differential Scanning Calorimetry (DSC) is proposed. Friedman Isoconversional method is applied to DSC experiment data and AKTS software is used for analysis. The proposed kinetic scheme has considerable advantage over the standard method based on One-Dimensional Time to Explosion (ODTX). Reaction rate and product mass fraction simulation are conducted to validate extracted kinetic scheme. Also a slow cook-off simulation is implemented on B/KNO₃ for validating the applicability of the extracted kinetics scheme to a practical thermal experiment.

초 록

DSC 실험 데이터를 이용하여 고에너지 물질의 반응속도식을 추출해내는 이론적 방법을 제안하고 알루미늄 고함유 화약(RDX/HTPB/AI)에 대한 반응속도식 추출을 수행하였다. DSC 실험 결과는 Friedman 등전환법으로 분석되며 AKTS software를 사용하였다. 질량분율에 따른 활성화에너지와 빈도인자를 추출해 내어 반응속도식을 완성하였다. 추출된 반응속도식은 기존의 ODTX 실험을 통해 추출되는 화학반응 속도식 형태에 비해 이론적 측면과 정확성 측면에서 상당한 장점을 갖는다. 추출된 반응속도식의 검증을 위해 화학반응률 그리고 생성물 질량분율에 대해 DSC 실험과 동일한 조건하에서 전산모사를 수행하였으며 실험결과와 잘 일치함을 확인하였다. 또한 붕소 질산칼륨(B/KNO₃)에 대한 완속가열 전산모사를 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), Energetic Materials(고에너지 물질)

Received 13 November 2014 / Revised 10 January 2015 / Accepted 15 January 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

Nomenclature

α : Product mass fraction

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

1. 서 론

열 하중에 따른 물질의 화학적 거동을 예측하기 위해서는 적절한 형태의 반응속도식과 화학반응식의 사용이 필수적이다. 보통 물질의 화학반응은 온도에 기반하여 이루어지기 때문에 화학반응의 반응속도식을 추출하기 위해 다양한 형태의 열 가열 실험을 이용한다. 이러한 열 가열 실험에 사용되는 장치는 TGA, STEX, DSC, ODTX 등이 있으며 시료에 다양한 방법을 통해 열 하중을 가한다는 공통점이 있지만 장비의 규모, 시료의 양, 측정되는 데이터의 종류 등에 있어서 각기 다른 특징을 갖는다.

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

본 연구에서 대상으로 삼고있는 알루미늄 고 함유 화약의 경우 RDX 계열의 반응속도식이 위에서 언급된 ODTX 장비를 이용하여 도출된 3단계 반응속도식으로 열분해, 상변화 과정, 발열과정으로 알려진 바 있다[3].

본 연구에서는 고에너지 물질의 반응속도식을 추출하기 위한 새로운 방법으로서 DSC 실험을 제안하였다. DSC 실험의 경우 ODTX에 비해 실험장비가 매우 간단하고 소형이며 사용되는 폭약의 시료의 양 또한 적다. 또한 ODTX 실험의 경우 실제 실험 데이터에 또 한번의 수치적 접합과정을 거쳐 반응속도식을 추출하지만 DSC 실험을 활용할 경우 인위적인 접합과정 없이 이론적인 방법만을 통해 반응속도식을 추출해낼 수 있다는 장점이 있다[4]. DSC를 이용하여 측정된 고에너지 물질의 신호를 Friedman 등전환법 원리가 적용된 AKTS 소프트웨어를 이용하여 분석하였다. 또한 추출된 반응속도식을 이용하여 화학반응물 그리고 생성물 질량분율에 대한 전산모사를 수행하였으며 실제실험결과와 비교하였다.

추출된 고에너지 물질의 반응속도식을 적용하여 완속가열실험(Slow Cook Off - SCO)을 분석하여 제안된 반응속도의 정확도를 평가 검증하고자 한다.

2. DSC 실험

DSC 실험에 사용되는 고에너지물질의 양은 mg 단위의 소량이며 참고물질로 이루어진 밀폐형 팬을 통해 구속된다. 팬에 구속된 물질은 일정온도 또는 일정한 온도 상승률을 통해 가열되며 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 정도로 알려져 있으며 이러한 압력을 견디고 고에너지 물질의 열분해 과정을 측정하기 위해 DSC 실험에는 밀폐형 (통상적인 개방형이 아닌) 팬 형태가 적합하다. 밀폐형 팬은 보통 15 atm 정

도의 압력을 견딜 수 있게 제작되었다.

3. 반응속도식 추출

DSC 실험을 통해 측정된 데이터는 Fig. 1와 같은 형태를 갖는다. 여기서 화학반응률 $d\alpha/dt$ 와 생성물질의 질량분율 α 는 다음과 같은 식을 통해 얻어진다.

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

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

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

$S(t)$ 는 DSC 실험 데이터의 시간에 대한 함수를 나타내고 $B(t)$ 는 DSC 데이터를 이용하여 반응열을 측정하기 위한 기준선 역할을 하는 함수이다. 기준선은 DSC 데이터의 시작점에서의 접선 $a_1 + b_1 t$ 와 마지막 지점에서의 접선 $a_2 + b_2 t$ 가 각각 생성물의 질량분율 α 를 통해 중첩되어 있는 형태이다. 즉 화학반응이 많이 진행되지 않은 영역에서는 시작점에서의 접선의 영향을 더 많이 받고 반응이 거의 끝나가는 시점에서는 끝점에서의 접선에 더 많은 영향을 받게 된다. 어떠한 시점에서의 화학반응률 $d\alpha/dt$ 는 순간의 에너지방출률/총 방출에너지로서 DSC 데이터의 적분을 통해 구해지며 마찬가지로 특정 시간에서의 생성물의 질량분율 α 또한 어떤 시점까지의 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 매우 큰 오차를 가질 위험성이 존재하며 따라서

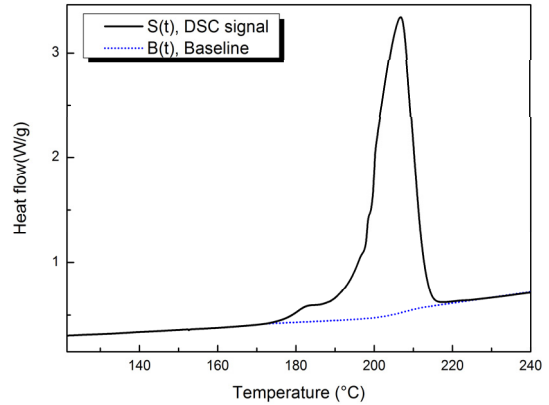


Fig. 1 DSC signal and baseline.

여러 번의 DSC 실험을 수행하고 반응속도변수를 결정한다[5,6]. 이 과정에서 기준선은 여러 번 수행된 DSC 실험의 평균치를 사용하게 된다.

본 연구를 통해 측정된 알루미늄 고함유 화약에 대한 DSC 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정된 결과를 보면 온도 상승률이 높을수록 화학반응이 시작되는 온도와 화학반응이 종료되는 온도가 높아짐을 알 수 있다. 또한 DSC 실험 결과로부터 다음식을 통해 고에너지 물질의 발열량을 구할 수 있다.

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

Fig. 2의 각 가열률에 대한 DSC 실험결과와 각 가열률에 할당된 기준선 함수식으로부터 Eq. 4에 의해 알루미늄 고함유 화약의 발열량이 측정되었다. 각 가열률에 대해 4개의 발열량이 도출되는데 이 도출된 값의 평균값을 사용하며 편차값이 10% 이하일 경우 본 연구에 사용된 AKTS-thermokinetics 소프트웨어에서는 발열량값이 신뢰성을 갖는다고 제시한다. 본 연구에서는 이러한 신뢰성 기준을 만족하는 발열량과 반응속도식 값을 도출하였으며 측정된 발열량값은 $Q = 1024.3 \text{ J/g(발열)}$ 이다.

특정 온도 상승률에서 한번의 DSC 실험을 수행할 경우 결과로서 $d\alpha/dt - T$, $\alpha - T$ 또는 $d\alpha/dt - t$, $\alpha - t$ 관계도가 도출되고 다른 온도 상

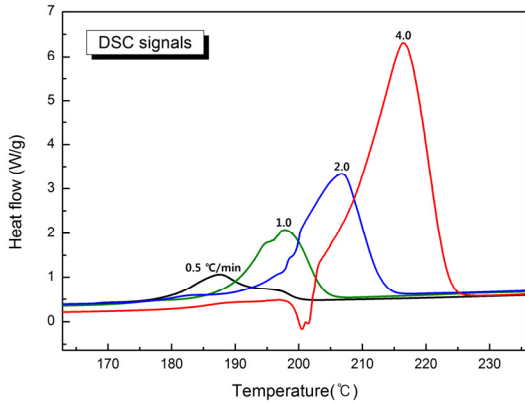


Fig. 2 DSC signals of heavily aluminized explosive.

승률에서 수행된 여러 번의 DSC 실험결과가 존재할 경우 Friedman 등전환법을 이용하여 화학반응 변수를 도출할 수 있다[4].

Friedman 등전환법은 반응속도변수를 도출하기 위해 가장 보편적으로 적용되는 방법으로서 반응속도식을 다음과 같은 아레니우스 형태로 제시한다.

$$\frac{d\alpha}{dt_\alpha} = [A_\alpha f(\alpha)] \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (5)$$

양변에 자연로그를 취하면

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

여기서 t_α , T_α , E_α , A_α 는 특정 생성물질량분율 α 에서의 시간, 온도, 활성화 에너지, 빈도인자를 나타낸다. $f(\alpha)$ 는 화학반응의 메커니즘을 생성물의 질량 분율을 통해 나타내는 함수이다. 위 식을 $\ln(d\alpha/dt_\alpha)$ 를 y축으로 $1/T_\alpha$ 를 x축으로 삼는 그래프에 일차식의 형태로 나타내면 $-E_\alpha/R$ 는 기울기 그리고 $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ 는 y절편의 값으로서 나타내진다.

알루미늄 고함유 화약에 대해 네 가지 가열률에서 수행된 Friedman 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 각 온도상승률에 대한 그래프의 동일한 생성물 질량 분율 지점을 연결하

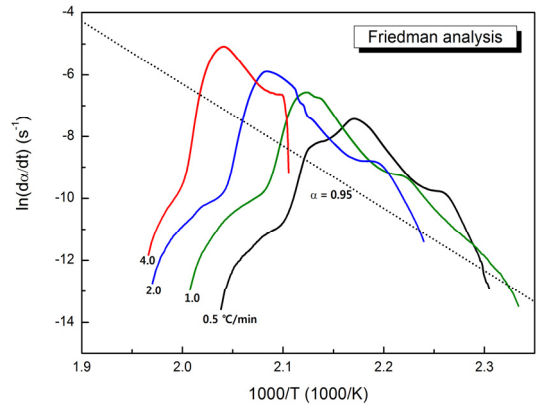
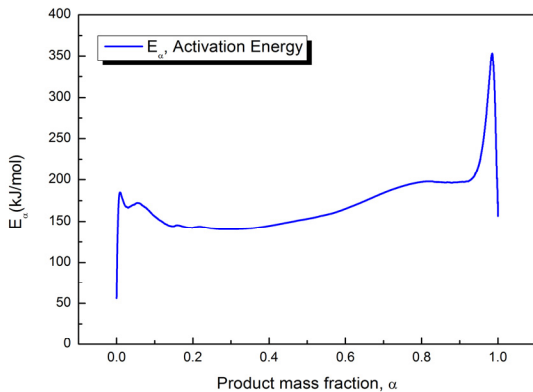


Fig. 3 Friedman analysis of heavily aluminized explosive.

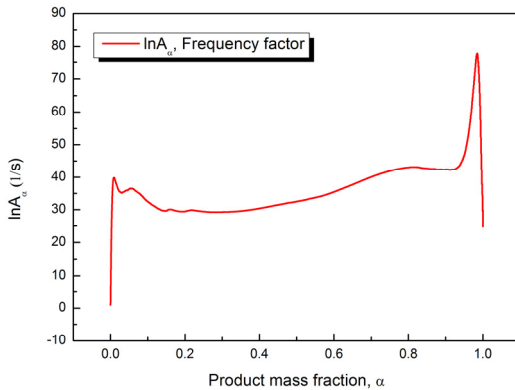
면 직선이 되고 이 직선의 기울기 값과 y절편값을 통해 활성화 에너지와 빈도인자값을 얻어낼 수 있다. Fig. 3에는 예시로서 각 가열률의 $\alpha = 0.95$ 인 지점을 연결한 직선을 나타내었다. 표기된 직선뿐 아니라 다른 모든 생성물질 질량분율 동일지점을 연결한 직선들을 통해 화학반응 전체과정동안의 반응속도식을 도출할 수 있다.

Friedman 등전환법을 통해 도출된 생성물 질량분율 α 에 따른 활성화에너지 E_α 와 $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ 의 그래프를 Fig. 4에 나타내었다.

도출된 반응속도식은 Eq. 5의 형태로 표면적으로는 반응물과 생성물이 A→B인 일 단계 화학반응식으로 보이지만 Fig. 4와 같이 생성물의 질량분율에 따라 지속적으로 변하는 활성화 에너지 값과 빈도인자 값을 갖는 매우 정밀한 반응속도식 그리고 화학반응 모델을 나타냄을 확인할 수 있다. 보통 한쌍의 활성화 에너지와 빈도인자가 한 단계의 화학반응과정을 나타낸다고 볼 때 본 연구를 통해 추출된 반응속도식은 전체 화학반응과정을 매우 세밀하게 기술해내는 속도식임을 알 수 있다. ODTX를 통해 추출되는 화학반응속도식이 전체 화학반응 과정을 몇 가지 단계로 간략하게 가정하고 추가적으로 인위적인 접합과정을 통해 얻어지는 반응속도식임을 생각해 볼 때 본 연구를 통해 추출된 반응속도식은 이론적 그리고 정확성 측면에서 상당한 장점을 갖고 있다고 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Activation energy of heavily aluminized explosive, (b) Pre-exponential factor of heavily aluminized explosive.

Fig. 4를 보면 활성화 에너지와 빈도인자가 서로 비슷한 경향성을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 Compensation law로 불리는 것으로서 활성화 에너지와 빈도인자가 그래프와 같은 형태의 선형적인 관계식을 갖는다고 보고된 바 있다 [7].

4. 결과 검증

도출된 알루미늄 고함유 화약의 반응속도식을 이용하여 DSC 실험과 동일한 조건하에서 화학 반응을 그리고 화학반응에 따른 생성물 질량 분

율에 대한 전산모사를 수행하였다. 전산모사에 사용된 지배방정식은 다음과 같다.

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

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

위 식에서 C 는 물질의 비열을 나타내고 \dot{w} 는 DSC 실험에서 사용된 가열률로서 실제 실험과 동일하게 0.5, 1.0, 2.0 그리고 4.0°C/min 가 사용되었다. 반응속도식 변수인 A_{α} 와 E_{α} 는 Fig. 4의 값이 사용되었다. DSC 실험에서는 유동현상이 고려되지 않기 때문에 시간에 대한 0차원 전산모사가 수행되었다.

전산모사 결과와 DSC 실험결과의 비교를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. DSC 실험결과는 Eq. (1), (2) 그리고 (3)으로부터 AKTS-thermokinetics 소프트웨어를 통해 계산되었다.

화학반응률 전산모사의 경우 4.0°C/min의 가열률에서 기울기의 불연속지점이 발생하는 203°C 지점을 제외하면 전체적으로 전산모사값과 실험을 통해 측정된 값이 유사함을 확인할 수 있다. 생성물 질량 분율의 경우 역시 203°C 지점을 제외 하면 전산모사값과 실험값이 매우 유사함을 확인하였다. 3장에서 도출된 반응속도식을 사용하여 수행된 전산모사결과가 실제실험값과 매우 유사한 결과를 나타낸다는 것은 본 연구를 통해 결정된 반응속도식이 연구대상 물질인 알루미늄 고함유 화약의 화학반응과정을 반응시작부터 반응종료 지점까지 잘 기술하고 있음을 의미한다.

203°C에서의 전산모사 결과와 실험결과의 약간의 불일치에 대해 생각해보자면 만약 반응속도식으로서 본 연구를 통해 도출된 바와 같은 전체 반응과정을 통해 지속적으로 변하는 반응속도변수를 사용하지 않는 몇 단계의 주요과정만을 가정하는 기존의 반응속도식을 사용할 경우 203°C에서의 기울기 불연속 현상은 물론 유사한 경향성조차 전산모사를 통해 나타낼 수

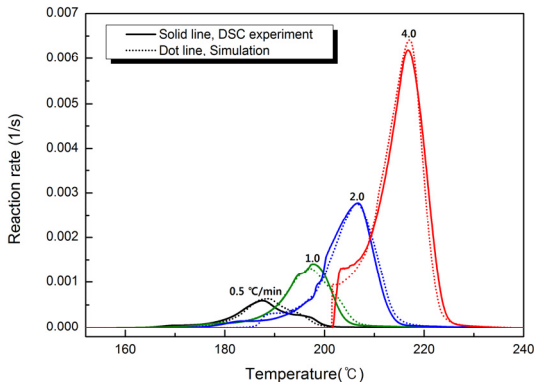


Fig. 5 Reaction rate comparison between experiment and simulation.

없을 것이라고 생각할 수 있다. 왜냐하면 예를 들어 반응속도식을 1, 2단계 혹은 3단계로 나타낸다면 복잡하게 변하는 기율기 불연속 현상을 나타내기 위한 반응속도식 변수의 부족이 명확하기 때문이다. Fig. 5의 실험값을 보면 실제로 4.0°C/min 가열률의 경우 뿐만 아닌 다른 모든 가열률에서 기율기값이 부드럽게 변화하지 않고 약간의 불연속현상을 나타내며 변화함을 확인할 수 있다. 이는 대상 물질의 화학반응과정이 단순한 몇 단계의 화학반응으로 나타내어 질 수 없음을 의미한다.

1단계 반응속도식을 사용할 경우 화학반응물 전산모사 결과의 경향성을 파악하기 위해 전산모사를 4.0°C/min에서 수행하여 Fig. 7에 나타내었다. 1단계 반응속도식은 다음과 같다.

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

반응속도상수로는 $A_0 = \exp(42)$, $E_0 = 200$ kJ/mol의 대표값을 사용하였다. 1단계 반응속도식을 사용할 경우 실제 실험결과를 전산모사를 통해 재현할 수 없음을 Fig. 7을 통해 명확하게 확인할 수 있다. 또한 1단계 반응속도식의 경우 화학반응물 그래프 형태는 Fig. 7과 같이 단순한 종 모양을 나타낸다. 이는 1단계 반응속도식을 사용할 경우 피할 수 없는 결과로서 실제 실험의 불연속적인 경향성을 재현할 수 없음을 확인하였다.

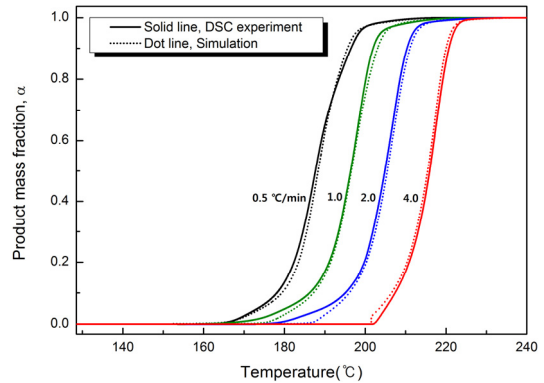


Fig. 6 Product mass fraction comparison between experiment and simulation.

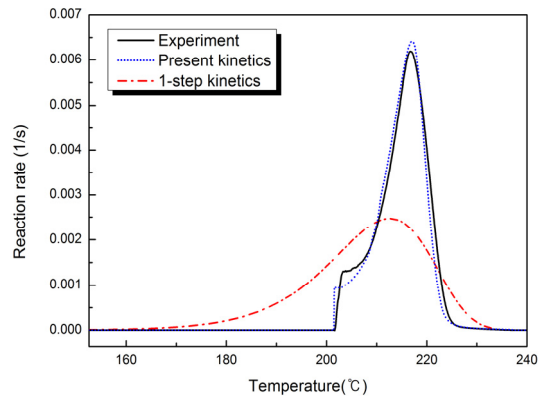


Fig. 7 Reaction rate at 4.0°C/min (experiment, present kinetics, 1-step kinetics).

반면 본 연구를 통해 제시된 반응속도식 (A_n, E_n)을 사용할 경우 실제 실험결과를 비슷한 경향성을 가지며 재현해 낼 수 있다.

Roudit 등[5]도 기존의 다 단계 반응속도식을 이용하여 고에너지 물질의 복잡한 화학반응과정을 정밀하게 전산모사할 수 없음을 보고한 바 있다.

5. 원속가열 전산모사

5.1 지배방정식과 수치기법

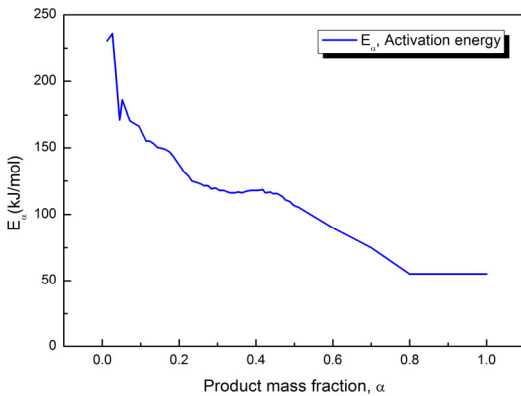
DSC 반응속도식의 전산모사 문제의 적용가능성을 확인하기 위해 참고문헌[5]의 반응속도식

값을 이용하여 완속가열 전산모사를 수행하고 실험값과 비교하였다. 대상으로 삼은 고에너지 물질은 붕소 질산칼륨(B/KNO₃)으로서 점화제로 주로 사용되는 물질이다. 완속가열 전산모사를 위해 사용된 지배방정식은 다음과 같다.

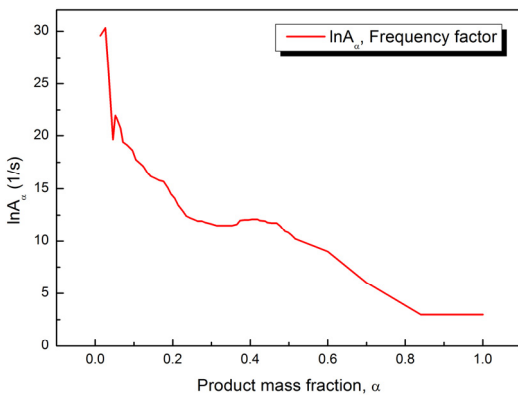
$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{d\alpha}{dt} Q \quad (10)$$

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

Eq. 10은 에너지 방정식을 나타내며 완속가열에 의한 열전도 현상을 나타내기 위해 열전도항



(a)



(b)

Fig. 8 (a) Activation energy of B/KNO₃ (b) Frequency factor of B/KNO₃[5].

을 포함하고 있다. k 는 열전도율을 나타낸다. $d\alpha/dt Q$ 항은 화학반응에 따른 열에너지 생성을 나타낸다. 붕소질산칼륨의 발열량 Q 는 5273 J/g (발열)의 값이 사용되었으며 활성화에너지와 빈도인자 E_{α} , A_{α} 의 값은 Fig. 8의 값을 사용하였다.

완속가열중 유동이 발생하지 않기 때문에 지배방정식은 열전도에 의한 에너지 방정식만이 고려되었으며 화학반응에 따른 생성물의 질량분율과 폭발시간 그리고 폭발온도가 전산모사 결과로서 측정된다.

5.2 전산모사 결과

전산모사의 개략도를 Fig. 9에 나타내었다. 원통형의 용기 안쪽은 붕소 질산칼륨으로 채워져 있고 용기는 철로 이루어져 있다. 열원을 통해 일정한 온도상승률 3.3°C/h로 지속적으로 용기가 가열되며 열전도를 통해 붕소 질산칼륨으로 열에너지가 전달된다.

DSC 실험으로부터 도출된 반응속도식을 바탕으로 수행된 완속가열 전산모사와의 비교를 위해 붕소 질산칼륨에 대해 보고된 바 있는 한 쌍의 활성화 에너지와 빈도인자로 이루어진 1단계 반응속도식을 사용하여 완속가열 전산모사를 수행하였으며 반응속도식은 Eq. 9와 같고 반응속도 변수 값은 $A = 5.15e10 \text{ s}^{-1}$ 그리고 $E = 202 \text{ kJ/mol}$ 의 값을 갖는다.

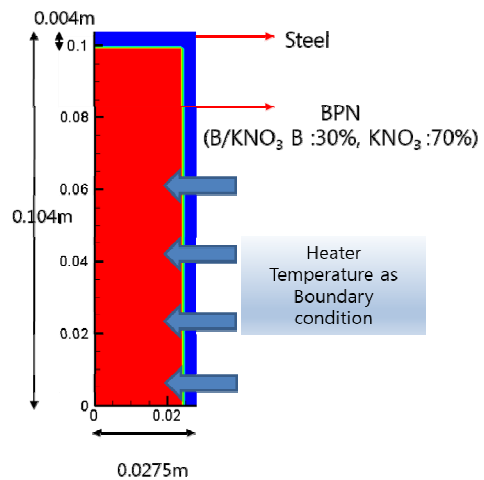


Fig. 9 Schematic of slow cook-off simulation.

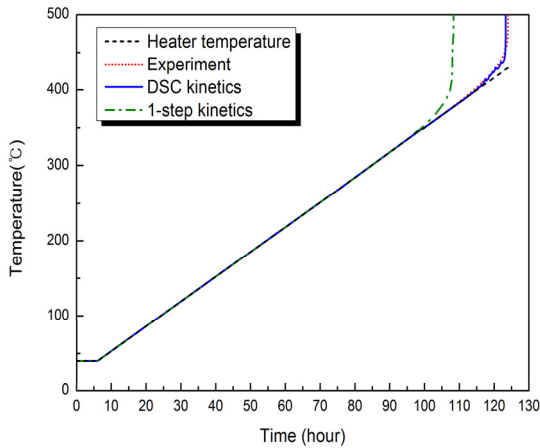


Fig 10. Temperature history of B/KNO_3 in slow cook-off test.

시간에 따른 붕소 질산칼륨의 온도변화 결과는 Fig. 10과 같다. 폭발 시간과 폭발 온도에 대한 결과를 Table 1에 정리하였다. 실제 실험결과와 DSC 반응속도식을 이용한 전산모사 결과가 매우 잘 일치함을 확인할 수 있고, 1단계 반응속도식보다 정확한 결과를 나타냄을 확인하였다.

DSC를 통해 도출된 반응속도식은 앞서 언급하였듯이 생성물의 매 질량분율 별로 변화하는 활성화 에너지와 빈도인자를 사용함으로써 화학반응과정을 매우 정밀하게 모사하는 장점을 갖는다. 기존의 고에너지 물질 전산모사방법의 경우[1-3] 화학반응현상을 양의 정수값을 갖는 n 단계로 가정하고 전산모사 한다면 $n+1$ 개의 화학종 변수가 생긴다. 즉 n 의 값이 커질수록 계산시간은 크게 증가하게 된다. 그러나 본 연구를 통해 도출된 반응속도식의 경우 1단계의 화학반응식 형태를 가정하고 그 화학반응식 안에서 질량분율에 따른 화학반응과정을 매우 정밀하게 모사하기 때문에 화학종 변수는 단 2개뿐이지만 정확한 계산과 빠른 계산 시간이라는 장점을 갖는다.

6. 결 론

DSC실험과 Friedman 등전환법을 이용한 고에

Table 1. Comparison of slow cook-off test.

| | Explosion time (hour) | Explosion Temp. (°C) |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Experiment | 121 | 436 |
| Simulation (1-step kinetic) | 105 | 376 |
| Simulation (DSC kinetics) | 118 | 437 |

너지 물질의 반응속도식 추출 방법에 대해 제안하였고 반응속도식 분석을 수행하였다. 본 연구를 통해 추출된 반응속도식은 고에너지 물질의 화학반응 과정을 몇 단계로 가정하는 방법이 아닌 전체적인 반응 과정을 질량분율에 따라 기술한다는 점에 있어 정확성이 높다는 장점을 갖는다.

또한 추출된 반응속도식 변수를 활용하여 화학반응률 그리고 생성물 질량분율에 대한 전산모사를 수행하였으며 전산모사 결과 DSC 실험 결과를 매우 유사하게 재현함을 확인하여 반응속도식을 검증하였다. 또한 1단계 반응속도식으로는 실제 고에너지 물질의 복잡한 화학반응과정을 제대로 재현해낼 수 없음을 확인하였다.

또한 붕소 질산칼륨에 대해 도출된 DSC 반응속도식을 활용하여 완속가열 전산모사를 수행함으로써 DSC 반응속도식의 전산모사에의 적용가능성을 확인하였다.

현재 알루미늄 고함유 화약에 대해 추출된 반응속도식의 더욱 명확한 검증과 활용을 위하여 완속가열 전산모사 결과와 실험 데이터를 비교하는 작업이 진행되고 있다.

후 기

본 연구는 BK 21 Program for Leading Universities & Students, (주)한화 그리고 국방과학연구소 HH-5 특화연구실 과제의 후원을 받아 진행되었습니다.

References

1. 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, pp. 1-15, April 2002.
2. Kaneshige, M.J., Renlund, A.M., Schmitt, R.G. and Erikson, W.W., "Cook-Off Experiments For Model Validation At Sandia National Laboratories," *The 12th international Detonation Symposium*, Albuquerque, NM, U.S.A, 87185, 2002.
3. 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, No. 8, 083504, 2005.
4. Friedman, H.L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *Journal of Polymer Science*, Vol. 6, No. 1, pp. 183-195, 1963.
5. 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.
6. 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. 153-161, 2008.
7. Meyer, W. and Neldel, H., "Relation Between the Energy Constant and the Quantity Constant in the Conductivity-Temperature Formula of Oxide Semiconductors," *Zeitschrift für technische Physik*, Vol. 18, No. 12, pp. 588, 1937.