

가속노화에 따른 $BKNO_3$ 의 아레니우스 동역학 상수 분석장승교^{a,*} · 김준형^a · 류병태^a · 황정민^aArrhenius Kinetic Constants Analysis of $BKNO_3$ under Accelerated AgingSeung-gyo Jang^{a,*} · Jun-hyung Kim^a · Byung-tae Ryu^a · Jung-min Hwang^a^aThe 4th R&D Institute - 1st Directorate, Agency for Defense Development, Korea^{*}Corresponding author. E-mail: jsg4580@add.re.kr

ABSTRACT

Arrhenius kinetic constants, the activation energy and the pre-exponential factor, of energetic material $BKNO_3$ are estimated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). Different from the conventional way, the activation energy was estimated more precisely through DSC aging trial, and the consumed fraction by heat was calculated by comparing the integration of heat flow. We suggested the condition of accelerated aging test for the energetic material $BKNO_3$ and reconsidered the meaning of the thermal accelerated aging.

초 록

열분석기인 시차 주사 열량계를 이용하여 $BKNO_3$ 화약의 아레니우스(Arrhenius) 동역학 상수인 활성화 에너지와 Pre-Exponential Factor를 구하였다. 기존의 방법과 달리 고온 가속 노화와 DSC를 병행하여 보다 정밀한 활성화 에너지를 구하였고 열 유속의 적분값을 비교하여 저장 온도에 따른 분율을 구하였다. 이를 통하여 수명 예측을 위한 $BKNO_3$ 화약의 가속노화 시험 조건을 제시하고 열 가속노화에 관한 의미를 재고하였다.

Key Words: $BKNO_3$, Differential Scanning Calorimetry(시차 주사 열량계), Accelerated Aging(가속 노화), Arrhenius Kinetic Constants(아레니우스 동역학 상수)

1. 서 론

$BKNO_3$ 는 주로 착화기와 점화기의 주장약으로 사용되는데, 고체 추진제와 마찬가지로 제한성 품목이어서 노화특성과 수명 예측에 관한 연구가 필요하다. 특히 전략무기에 사용되는 경우에는 그 수명을 예측하고 연장시키는 연구가 국방 시스템 운영상 매우 중요한 과제 중 하나일 것이다. $BKNO_3$ 와 같은 화약의 노화 특성에 관한

Received 1 December 2015 / Revised 18 May 2016 / Accepted 23 May 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 추계학술대회(2015. 11. 25-27, 경주 현대호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

연구는 비록 고체 추진제만큼 활발하지는 않지만 국내외 연구 기관에서 최근 이삼십 년 동안 꾸준히 진행되고 있다. 국내에서는 로켓에 조립된지 10년 이상 경과된 점화기를 분해하여 점화제의 특성과 점화기의 성능을 분석한 적이 있으며[1], 최근에는 점화제를 고온 챔버에 장기 보관하여 가속 노화시킨 후 시료의 결정구조 변화에 대한 연구결과[2]를 발표하기도 하였다. 해외에서는 35년 경과된 BKNO₃ 점화제의 성능을 분석한 사례가 있으며[3], 착화기용 화약으로 사용되는 TiH₂-KClO₄와 Zr-KClO₄의 가속노화 연구가 보고된 바 있다[4].

점화제나 추진제의 노화 수명을 예측하는 방법 중 하나는 열 가속노화 시험이다. 시한성 품목을 고온에서 가속 노화시키는 이유는 비교적 짧은 시험기간 동안 노화특성을 파악하여 실온에서 보관될 경우 얼마나 오랫동안 보존할 수 있는가 예측하기 위함이다. 이 때 화약의 노화와 관련된 중요한 변수가 활성화 에너지이다. 본 연구에서는 열분석기인 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 BKNO₃의 활성화 에너지와 관련 변수를 구한 결과를 소개하고 이를 이용하여 고온 가속노화 시험 조건을 도출하였다.

2. DSC 실험

2.1 시료

BKNO₃는 연료인 보론(B)과 산화제인 질산칼륨(KNO₃)이 혼합되어 있는 고체 화약이다. 점화제는 여기에 Polyester Resin (Laminac 4116)과 촉매(Lupersol DDM)를 소량 섞어 주로 Pellet으로 만들어 사용한다. 점화제의 조성비는 Table 1과 같다. 보론은 평균 입도가 1 μm 정도인 반면에 질산칼륨은 20 μm 내외가 된다.

2.2 실험 및 특성분석

DSC 분석을 위하여 No. 14 메쉬 통과 및 No. 35 메쉬 정체분 6 mg 내외를 30 μl 알루미늄 펜에 담아 사용하였고 Setaram DSC 131 장비를

Table 1. BKNO₃ composition.

Item	Specification	Comp. (wt. %)	Ref.
Boron	MIL-B-5092	23.7	
Potassium Nitride	MIL-P-156A	70.7	
Laminac 4116	MIL-R-7575	5.5	American Cyanamid Co.
Lupersol DDM	MIL-P-81351	0.1	Wallace Inc.

이용하였다. 시료를 질소(N₂) 분위기에서 30℃부터 590℃ 구간에서 1 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min의 속도로 가열하면서 각각의 열량 특성을 확인하였다.

실험 결과는 ASTM E698-11[5]에 따라 열분해 특성을 분석하였고 이를 통하여 Arrhenius 파라미터를 계산하였다.

3. DSC 결과 및 분석

3.1 DSC 결과

Fig. 1에는 가열 속도가 10 K/min일 때 시료의 열 유속량(Heat Flow or Heat Flux)을 나타내었다. 시료는 약 140℃와 330℃ 부근에서 약한 흡열 반응을 보였고 400℃부터 550℃ 영역에서 뚜렷한 발열 피크를 나타내었다. 약 140℃에서 발생한 흡열 반응은 질산칼륨의 격자구조 변화

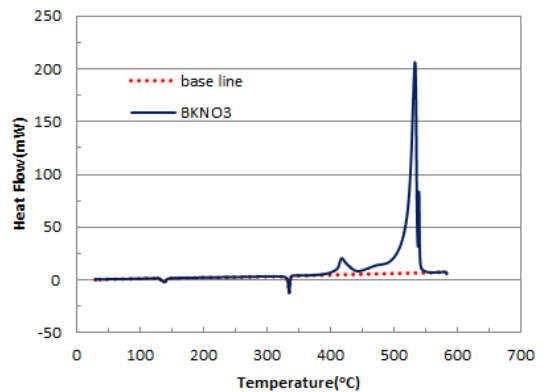


Fig. 1 DSC curve of BKNO₃ in 10 K/min.

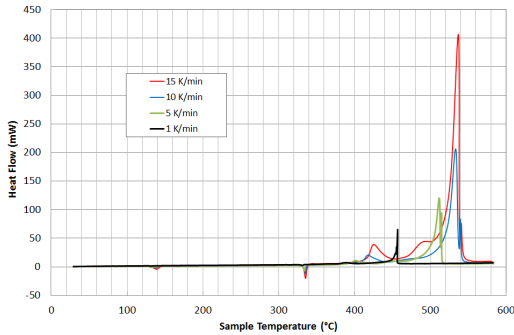


Fig. 2 DSC curves of BKNO₃ in different heating rates.

Table 2. BKNO₃ reaction temperature.

Heating rate (K/min)	Peak Temp. (°C)	Maximum Heat Flow (mW)	Corrected Peak Temp. (°C)
1	457	58.359	459.5
5	511.9	114.938	516.5
10	533.5	200.648	541.3
15	537	400.132	552.5

에 의한 상변화 등에 기인하고[6] 330°C의 흡열 반응은 질산칼륨의 용융특성에 기인한다.

발열반응은 보론과 질산칼륨의 반응에 의해 좀 더 복잡한 반응 피크를 보이는데 이러한 양상은 가열 속도를 달리했을 때에도 유사하게 나타났다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 500°C 근처에서 주요 반응에 의한 발열특성을 나타내었고 열 유속량과 그 최고값에 해당하는 온도는 가열 속도가 빠를수록 증가하였다. 가열 속도가 1 K/min일 경우는 뚜렷한 발열반응 피크가 460°C 부근에서 하나만 나타났고 이는 다른 가열 속도에서 구한 최고 열 유속량 피크에 해당한다고 여겨진다.

가열 속도가 10 K/min일 경우에 530°C 부근에 나타나는 최대 열 유속량 값을 기준으로 반응 온도를 결정하였고 ASTM E698-11에 따라 가열비 보정(Heating Rate Correction)과 열 지연 보정(Thermal Lag Correction)을 통하여 최종 반응온도를 산출하였다[5]. 계산된 결과는 Table 2

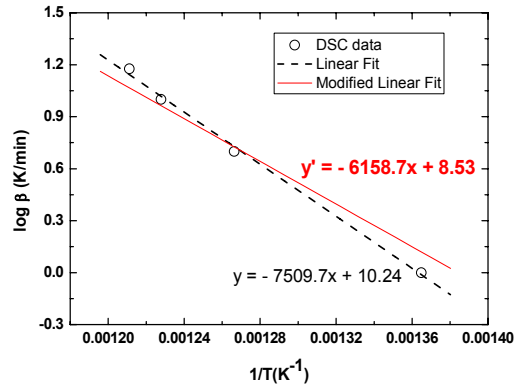


Fig. 3 Heating rate versus peak temperature and fitting curves(note that the modified fitting of data includes the result from the aging study, which is why the line isn't exactly over data point).

에 정리하였다.

3.2 활성화 에너지 및 Pre-Exponential Factor

가열 속도에 따라 최대 반응 온도가 증가하는 것은 반응에 필요한 활성화 에너지(Activation Energy)가 증가하는 것에 기인한다. 활성화 에너지(E)와 가열 속도(β)는 아레니우스 식을 응용한 다음의 관계식을 만족한다[7].

$$\log \beta \cong -\left(\frac{E}{2.19R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + Const. \quad (1)$$

여기에서 R은 기체 상수(8.314 J/mol · K)이고 T는 온도이다. Eq. 1로부터 활성화 에너지를 구하기 위하여 반응온도의 역수(1/T)에 대한 가열 속도의 로그 값을 구하고 이를 최소자승법에 따라 선형 fitting하였다. Fig. 3에 흑색 점선으로 나타난 바와 같이 fitting 결과는 R²이 약 0.95로 만족할 만하고 이 때 구해진 활성화 에너지는 136.7 kJ/mol이다. ASTM E698-11의 방법에 따라 활성화 에너지를 보정하면 130.3 kJ/mol이다 [8].

아레니우스 식에서 또 다른 중요한 동역학 상수가 Pre-Exponential Factor(Z)인데 이는 Eq. 2로 표현된다.

$$Z = \frac{\beta E e^{E/RT}}{RT^2} \quad (2)$$

여기에서 가열 속도는 시험된 속도의 중간 값을 사용하고 온도(T)는 그 속도에서의 최대 반응 온도를 사용한다. 가열 속도가 10 K/min일 때 최대 반응온도 814.45 K를 적용하면 Z 는 $5.375 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ 이 된다.

4. Arrhenius 상수 검증

4.1 열 가속노화 시험

앞에서 구한 아레니우스 동역학 상수들, 즉 활성화 에너지와 Pre-Exponential Factor(Z)의 적합성을 판단하기 위하여 DSC의 가열 구간 중 일정한 온도에서 정체 시킨 후 다시 가열하면서 열 유속량을 측정하였다. 이 결과를 통하여 얻은 열 유속량의 적분 값과 Fig. 1에서 얻은 DSC 곡선의 적분 값을 비교함으로써 열 가속노화에 따른 분해량을 추정해 볼 수 있고 이를 통하여 아레니우스 동역학 상수들의 적합성도 검증해 볼 수 있다.

Fig. 1의 결과를 나타내는 시료와 동일한 양의 시료를 10 K/min의 가열 속도로 410°C까지 가열하고 이 온도에서 두 시간 유지 시킨 후에 다시 590°C까지 10 K/min의 속도로 가열하였다. 이 때 얻어진 DSC 곡선을 비교하면 Fig. 4와 같고, 발열 반응시 열 유속량을 적분하면 각각

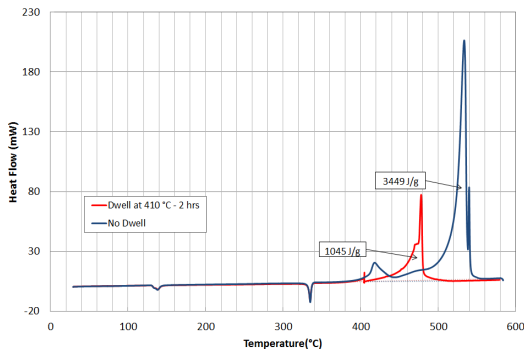


Fig. 4 DSC aging characteristics of BKNO₃.

1045 J/g과 3449 J/g이다. 따라서 410°C 열 가속노화 시 분해되지 않고 남아 있는 시료의 분율은 0.30이다.

4.2 아레니우스 상수 검증

t 시간 동안 열 가속노화 시 분해되지 않고 남은 시료의 양 x 는 Eq. 3과 같이 계산할 수 있다.

$$x = \exp(-Z \exp(-E/RT)t) \quad (3)$$

3.2에서 구한 활성화 에너지와 Pre-Exponential Factor(Z)를 대입하면 0.495의 분율을 얻게 되고 이는 열 가속노화시험을 통해 얻은 값과 차이를 보이게 된다. 이는 Table 2의 반응온도를 기준으로 유추한 활성화 에너지가 실제와 차이가 난다는 것을 의미한다. 따라서 활성화 에너지를 보정해 주면서 동시에 Table 2의 DSC 결과를 준용하기 위한 방법으로 활성화 에너지와 직접적으로 연관된 선형 Fitting 곡선의 기울기에 보정 계수를 곱하고 이를 다시 실험값과 Fitting하는 방식으로 분율이 약 0.3이 되도록 하였다. 이 때 사용한 보정계수는 0.82이고 보정된 Fitting 곡선은 Fig. 3에 실선으로 표시하였다. Fitting 곡선의 기울기와 구해진 아레니우스 상수들을 Table 3에 정리하였다.

본 연구를 통해 구한 BKNO₃의 활성화 에너지는 유사 연구 결과들[9-11]보다 다소 작은 값을 나타내고 있다. 이는 본 연구에 사용한 시료의 조성차이가 있을 수 있고 또한 열 가속노화 시험을 통한 보정을 추가한 결과에 기인한다고 판단된다.

Table 3. BKNO₃ arrhenius kinetic constants.

Fitting	Slope (/K)	Standard Deviation	E (kJ/mol)	Z (/min)
Original	-7509.7	0.03471	130.3	5.37×10^7
Modified	-6158.7	0.09729	104.1	9.02×10^5

5. 활 용

화약의 활성화 에너지는 점화제의 안정성을 판단할 수 있는 기준이 되며 수명 판단을 위한 가속노화 시험의 조건으로도 사용된다. 상대적으로 활성화 에너지가 작은 화약은 화학 반응이 쉽게 일어날 수 있어 노화 기간도 짧아진다.

가속노화 시험 시간은 아레니우스 식을 이용하여 구할 수 있는데 고온 시험온도 T_{test} 와 실제 저장온도 $T_{storage}$ 에 대하여 상대 반응을 r 은 Eq. 4와 같이 구할 수 있다[12].

$$r = \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{test}} - \frac{1}{T_{storage}}\right)\right) \quad (4)$$

만일 $T_{storage}$ 를 20℃로 가정하고 $BKNO_3$ 를 71℃에서 열 가속노화 시킨다면 r 이 560.9가 되고 1개월 동안 가속노화 시켰다면 이는 상온(20℃)에서 46년 이상 보관한 효과에 해당된다.

항공 우주 산업에 사용되는 화약제품은 71℃에서 한 달간 저장한 후에 성능에 변화가 없을 경우 3년 이상의 추가 수명을 보장한다[13]. 이는 Eq. 4에 대입할 경우 활성화 에너지가 약 59 kJ/mol에 해당된다. 이 값은 항공 우주 분야에 사용되는 다양한 화약들의 활성화 에너지를 감안한 최소값을 기준한 것으로 판단된다. Eq. 3과 Eq. 4를 이용하여 $BKNO_3$ 의 노화 수명 보장을 위한 고온(71℃) 저장 기간 및 분율을 계산해 보면 Table 4와 같다.

상온 저장 20년에 해당하는 가속노화 시험 조건에서 분율을 보더라도 열분해에 의하여 소모되는 화약량은 미미하다. 따라서 화약의 성능에는 거의 변화가 없을 것으로 추측된다. 그러나

화약을 이용하여 착화기나 점화기를 만들었을 경우에는 결합제 등의 노화에 따른 성능 변화가 예측되기도 한다. 따라서 단순히 화약의 원료 측면에서 실시한 DSC 결과만을 이용하여 실제 착화기나 점화기의 노화 수명을 보장하는 것은 다소 위험이 따른다.

Table 4는 $BKNO_3$ 를 이용한 점화기 또는 착화기의 가속 노화 시험 조건으로 활용할 수도 있다. 그러나 여기서 간과 하지 말아야 하는 것은 이 조건은 $T_{storage}$ 를 20℃로 설정하였다는 것이다. 즉, 시료가 일정한 온도인 20℃에서 보관된다고 가정할 때 보장할 수 있는 수명을 의미한다는 것이다. 그러나 실제로 유도탄에 사용하는 착화기나 점화기들은 생산 조립된 후에 항온 챔버에서 보관하지 않기에 날마다 일정한 온도 변화를 경험하고 또 계절과 지역에 따라 서로 다른 평균 온도를 갖게 된다. 또한 저장 환경도 DSC 시험과 달리 높은 습도에 노출되기도 하고 또 진동과 충격이 가해지기도 한다. 따라서 실제 수명은 DSC에 기반한 활성화 에너지를 통하여 예측한 값보다 짧아 질 수 있다. 이러한 측면을 고려하여 활성화 에너지와 관계없이 AIAA S-113-2005 Standard[13]의 보수적인 규격을 적용하는 것도 바람직하다고 볼 수 있다.

6. 결 론

화약의 수명을 예측하기 위하여 일반적으로 가속노화 시험을 주로 이용하는데, 이 때 대부분 활성화 에너지를 이용하여 장기 저장 온도와 기간을 결정하게 된다. DSC 실험을 이용하여 구한 $BKNO_3$ 의 활성화 에너지는 104.1 kJ/mol이고 Pre-Exponential Factor는 $9.02 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 71℃에서 1개월 동안 가속노화 시켰을 경우 46년의 수명을 예측하지만 실제적 저장 환경을 고려할 경우 관련 AIAA 규격[13]에 대한 타당성을 논하였다.

Table 4. $BKNO_3$ accelerated aging period.

Predicted Life (years)	71℃ Dwell Period (days)	Predicted Fraction remained
10	6.5	0.999999
15	9.8	0.999998
20	13.0	0.999997

1. Jang, S.G. and Ryu, B.T., "Evaluation of the Aging Effects on the Performance of the Pyrotechnic Igniter," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 1, No. 2, pp. 91-102, 1997.
2. Paik, J.G., Ryu, B.T., Kim, J.H., Ahn, G.H. and Lee, S.B., "Characterization of Long Term Stored BKNO_3 ," *Proceedings of the 44th Korean Society of Propulsion Engineers Conference*, Busan, Korea, pp. 388-390, May 2015.
3. Yang, L.C., Miller, D.M., Riley, J.A., Pham, D.C., Horst, M., Fuentes, A.A. and Kuennen, T., "Testing of Mini-Igniter Containing 35-Year-Old BKNO_3 Pellets," *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, San Jose, C.A., U.S.A., AIAA 2006-4811, Sep. 2006.
4. Sanborn, W.B., Boyd, D.E., Sorensen, D.N. and Quebral, A.P., "The Accelerated Aging of the Pyrotechnic Materials THPP and ZPP," *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, San Diego, C.A., U.S.A., AIAA 2008-4720, Sep. 2008.
5. "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method", *ASTM International*, E698-11, 2011.
6. Deshpande, V.V., Karkhanavala, M.D. and Rao, U.R.K., "Phase Transitions in Potassium Nitrate," *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 6, Issue 6, pp. 613-621, 1974.
7. Duswalt, A.A., "The Practice of Obtaining Kinetic Data by Differential Scanning Calorimetry," *Thermochimica Acta*, Vol. 8, Issues 1-2, pp. 57-68, 1974.
8. Doyle, C.E., "Series Approximation to the Equation of Thermogravimetric Data," *Nature*, Vol. 207, pp. 290-291, 1965.
9. Paik, J.G., Ryu, B.T. and Kwon, M., "A Study on Acceleration Aging Characteristics of B- KNO_3 Igniter," *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 2, pp. 166-174, 2014.
10. 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., AIAA 2009-5191, Aug. 2009.
11. Ming, J., Xin-ping, L. and Nan, Y., "Calculation of Thermal Decomposition Kinetic Parameters of B/ KNO_3 ," *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, Vol. 28, No. 4, pp. 80-82, 2005.
12. Neyer, B.T., Cox, L., Stoutenborough, T. and Tomasoski, R., "HNS-IV Explosive Properties and Characterization Tests," *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Huntsville, A.L., U.S.A., AIAA 2003-5138, July 2003.
13. *Criteria for Explosive Systems and Devices on Space and Launch Vehicles*, AIAA S-113-2005, AIAA Standards, Reston, V.A., U.S.A., p. 35, 2005.