

## 열역학적 및 속도론적 분석을 통한 THPP의 노화 안정성 확인

이준우\* · 김상원\* · 최경원\* · 이승복\*\* · 류병태\*\*\* · 박태호\*†

### Confirmation of Long-term stability on THPP using thermodynamic and kinetic analysis

Junwoo Lee\* · Sangwon Kim\* · Kyoungwon Choi\* · Seung Bok Lee\*\*  
· Byungtae Ryu\*\*\* · Taiho Park\*†

#### ABSTRACT

When stored for long periods in a powder-based device (PMD), the explosive power in the device is aged and the explosive power is changed. Thus, The gunpowder used in the PMD must be chemically and physically stable for both internal and external factors. Since BKNO<sub>3</sub> and THPP are used as representative gunpowder, thermodynamic and kinetic analyzes were performed based on these gunpowders. Differential scanning calorimeter (DSC) was used to analyze the calorific value and reaction rate. As a result, there was no significant change in caloric value and reaction rate in THPP. In addition, XPS and TEM-EDS analyzes were performed to confirm the formation of oxide films directly related to aging, and no oxide films were observed as a result of thermal analysis. In addition, XPS and TEM-EDS analyzes were performed to confirm the formation of oxide films directly related to aging. As a results, no oxide films were observed. It can be concluded that THPP is the most famous gunpowder in terms of long-term stability.

#### 초 록

화약 기반 소자 (PMD)에서 장기간 보관을 하게 되면 소자 안에 있는 화약이 노화되어 폭발력에 변화가 생기기 때문에, 일정 기간이 지나면 폐기 처분을 하게 된다. 그렇기 때문에 PMD 안에 사용하는 화약은 자발적 혹은 외부적 요인에 대하여 화학적 및 물리적으로 안정해야 한다. 기존에 사용되는 화약으로서 BKNO<sub>3</sub>과 THPP를 대표적으로 이용하기 때문에, 이 화약들을 기반으로 하여 열역학적 및 속도론적 분석을 실시하였다. Differential scanning calorimeter (DSC)를 이용하여 발열량과 반응속도를 분석하였는데, 그 결과 THPP에서는 열량 차이 및 반응속도에 큰 변화가 보이지 않았다. 추가적으로, 노화에 직접적으로 연관되는 산화막 형성을 확인하기 위하여 XPS 및 TEM-EDS 분석하였는데, 열적 분석 결과와 상응하는 결과로서 산화막이 관측 되지 않았다. 이는 THPP가 장기 안정성 측면에서 가장 유명한 화약이라고 판단 할 수 있다.

Key Words: Pyrotechnic Mechanical Device(PMD), Boron potassium nitrate(BKNO<sub>3</sub>), Differential Scanning Calorimetry(DSC)

## 1. 서 론

화약의 폭발이 유도하는 압력을 이용하는 장치인 파이로 작동기구 (pyrotechnic mechanical device, PMD)는 우주항공 및 추진 산업에서 각광받고 있다.[1] 대표적인 화약으로서 zirconium potassium perchlorate (ZPP), boron potassium nitrate (BKNO<sub>3</sub>), titaniumhydride potassium perchlorate (THPP)등을 열거 할 수 있다.[2] 이러한 화약은 장기간 보관을 하면 노화로 인하여 폭발력에 변화가 생길 수 있다.[3] 그렇기 때문에 안정성이 좋은 화약을 분석을 통하여 확인하는 연구가 필요하다.

여기서 우리는 THPP와 BKNO<sub>3</sub>에 대하여 노화반응 분석을 하였다. THPP의 경우는 Titanium hydride, potassium perchlorate, 그리고 viton으로 이뤄져 있다. 반면에 BKNO<sub>3</sub>같은 경우는 Boron, potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>), laminac으로 구성되어 있다. 이는 두 화약의 폭발 화학식은 서로 다르다는 것을 알 수 있다. THPP의 경우는 TiH<sub>2</sub>가 산화반응하여 TiO<sub>2</sub>가 되는 반응으로서 폭발이 일어나는 반면에 Boron은 potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>)과 산화반응하여 potassium metaborate (KBO<sub>2</sub>)를 생성한다. 여기서 Boron은 상온에서 공기 중에서 안정하지만 300 °C 이상의 고온에서 산소와 반응하게 된다. 그 뿐만 아니라, 고온의 수증기에서는 수소를 발생시키고 붕산을 생성한다.[4] 이러한 반응은 장기적인 관점으로 봤을 때 산소 및 수분에 대한 노화가능성이 있다고 추측 할 수 있다. 그렇기 때문에 우리는 내부 요인에 의한 반응을 알아보기 위해 THPP와 BKNO<sub>3</sub>를 Differential scanning calorimetry (DSC)을 이용하여, 외부요인에 의한 반응을 알기 위해 상대습도 50% 조건 및 70 °C에서 가속노화를 시켜 기간별로 열역학적 및 속도론적 노화를 DSC와 AKTS 그리고 X-ray

Photoelectron Spectroscopy (XPS) 와 transmission electron microscope - energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS) 를 통한 성분분석을 통하여 두 화약의 안정성을 확인해 보았다.

## 2. 본 론

DSC분석을 통하여 2가지 화약에 대해 정확한 열량 변화를 확인하기 위해서는 정확한 양의 화약 분석이 불가능하기 때문에 500 °C 부근의 발열량 (빨간 상자)을 330 °C 부근의 KNO<sub>3</sub>의 녹는 점에 해당하는 흡열량 (파란상자)으로 나눠 화약의 양에 상관없는 상대적 발열량 변화를 확인할 수가 있었다. DSC 분석 결과는 Fig. 1에 보이는 바와 같다.

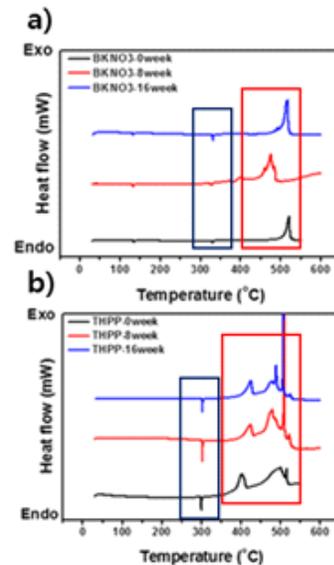


Fig. 1 DSC profiles of a. BKNO<sub>3</sub> and b. THPP.

Table 1 Summary of Relative heat of explosion (reaction rates) for BKNO<sub>3</sub> and THPP

구분	0주	8주	16주
BKNO <sub>3</sub>	64.64	53.05	51.65
	(6.8x10 <sup>-3</sup> /s)	(1.4x10 <sup>-3</sup> /s)	(2.3x10 <sup>-3</sup> /s)
THPP	51.94	49.88	49.01
	(1.7x10 <sup>-3</sup> /s)	(2.1x10 <sup>-3</sup> /s)	(2.2x10 <sup>-3</sup> /s)

\* 포항공과대학교 화학공학과

\*\* 한화종합연구소

\*\*\* 국방과학연구소

† 교신저자, E-mail: Taihohpark@postech.ac.kr

DSC을 이용한 발열량 정량 분석은 화약의 성능을 평가하고 이로 인하여 열역학적인 노화를 확인 할 수 있다. BKNO<sub>3</sub>의 경우 수분노화가 되지 않았을 때, 64.64의 상대 발열량을 보이는데 16주의 보관 기간을 지났을 때는 51.65로 감소하게 된다. 반면에 THPP의 경우는 초기 상대 발열량이 51.94로 분석이 되었고, 16주가 지남에도 불구하고 49.01로서 큰 차이가 보이지 않았다. 이는 열역학 적으로 THPP가 더욱 안정하다는 것을 알 수 있다. 열역학적인 노화 뿐 만 아니라 속도론적인 노화를 알기 위해서 상업적 프로그램 ATKs를 이용하여 반응속도를 도출 하였다. 하지만 반응속도는 두 화약 모두 ms의 변화 폭을 가지고 있기 때문에, 크게 변화가 없다고 말할 수 없다. 이는 Table 1에 정리를 하였다.

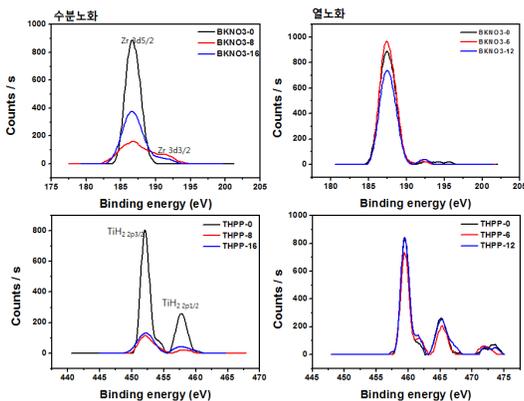


Fig. 2 . X-ray photon spectrum of BKNO<sub>3</sub> and THPP under high humidity or only high temperature.

앞선 결과에서 열역학적 노화 및 속도론적 노화의 주 원인은 수분에 의한 금속의 산화라고 할 수 있다. 이런 금속의 산화를 확인하기 위하여 XPS 분석을 진행하였다. 이는 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 순수한 Boron같은 경우는 189 eV (B 1s)의 바인딩에너지에서 신호가 나오게 된다. 하지만 수분노화가 진행되어 Boron이 산화가 되면 더 높은 바인딩 에너지 (193 eV (B-O 1s))에서 peak이 형성되는 것을 확인할 수 있고 수분노화 기간이 길어질수록 더욱 두드러지는 것을 확인할 수가 있다. 하지만 THPP의 경우는 Boron

과 같은 높은 바인딩 에너지는 관측 되지 않고 표면으로 바인더 및 산화제가 드러나 Intensity가 전체적으로 감소만 하는 것을 확인할 수가 있었다. 추가적으로, 수분에 의한 영향인지 확인하기 위해 단순 열 71 °C 조건에서 6개월 12개월 노화된 시료에 대해서도 XPS분석을 진행을 하였다. 실험 결과로서 단순 열 노화 조건에서는 12개월이 지나도 B-O 1s에 관련된 peak이 존재하지 않았다. 즉, BKNO<sub>3</sub>의 노화는 자체적 산화제와의 산화반응이 아닌 외부에서 온 수분에 의한 Boron의 산화가 원인이라는 것을 시사한다. 그리고 THPP는 수분이 있는 조건에서도 변함없다고 말할 수 있다.

금속이 수분에 의하여 산화가 될 때 산화가 화약 내에서 어떻게 진행되는지 그리고 기존 분석으로 분석이 되지 않아 더 정확한 분석을 하기 위하여 TEM이미지 및 EDS를 측정하였다 (Fig. 3). 여기서 TEM이미지를 통하여 화약의 표면에 붙은 각각의 금속 입자를 관측하였다. TEM-EDS profile을 확인한 결과 BKNO<sub>3</sub>의 경우 수분노화가 진행됨에 따라 표면에 산소 발견 확률이 높은 영역이 생기고 더욱 두꺼워 지는 것을 알 수 있다. 즉, boron은 산화막이 형성된다. 이러한 산화막 두께는 Table 2에 정리하였다. 반면에 THPP의 경우는 수분노화가 진행이 되어도 전에 분석한 결과와 마찬가지로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로, TEM이미지를 보면 산화막이 형성된 Boron에 대해서 수분노화를 시키지 않은 화약에 비해 수분노화를 시킨 화약 표면에 좀 더 밝은 이미지가 형성되는 것을 확인할 수가 있다. 수분노화가 16주에 걸쳐 진행될수록 더 두꺼워지는 것을 관측할 수 있다. 일반적으로 산화물이 형성되면 TEM 이미지가 더 밝아지는 것을 알 수가 있다. 그리고 EDS 이미지 측정을 통하여 발견 원자별 Mapping을 보면 더욱 확연하게 볼 수 있는데, EDS 이미지를 보면, Boron 표면에서 높은 농도의 산소를 확인할 수 있었다. 즉, BKNO<sub>3</sub>는 수분에 의해 노화가 일어나게 되는데 수분이 Boron과 만나면서 연쇄적인 산화피막을 형성하고 이런 산화피막은 열역학적 및 속도론적으로 열량과 반응속도를 감

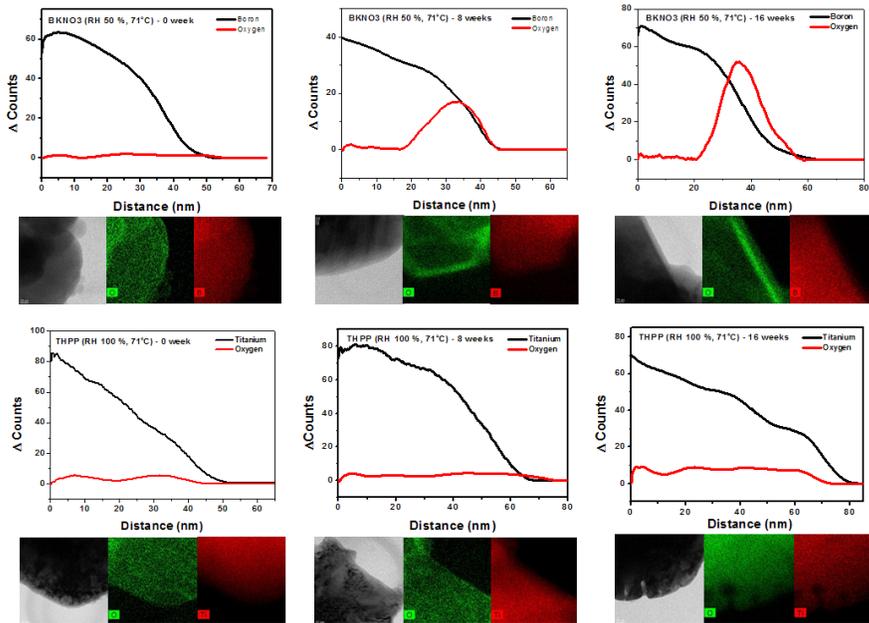


Fig. 3 Transmission electron microscopy (TEM) - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) profiles and images of BKNO3 and THPP

Table 2 Summary of thickness of oxide shells  
 소시켜 화약의 정밀성을 감소시킨다고 말할 수 있다. 그에 비해 THPP의 경우는 아무런 변화를 관측하지 못하였고 결국 수분 및 산소에 대하여 장기적으로 산화막을 형성하지 않고 안정적인 물성을 유지 할 수 있다고 설명 할 수 있다.

본 연구는 '유도탄용 고성능 PMD 기술' 사업의 일환으로 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. Bement, Laurence J., and Herbert A. Multhaup. "Determining functional reliability of pyrotechnic mechanical devices." AIAA journal Vol. 37, No. 3, 1999, pp. 357-363.
2. Lee, Hobin S. "Ignition Delay Investigation in a Pyrotechnic Cartridge with

Loosely-Packed Propellant Grains." AIAA Paper, 2009 - 5191.

3. Lai, K. S. "Boron potassium nitrate (BKNO3) aging study." AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 34 th, Cleveland, OH. 1998.
4. Oganov, A.R.; Chen J.; Gatti C.; Ma Y.-M.; Yu T.; Liu Z.; Glass C.W.; Ma Y.-Z.; Kurakevych O.O.; Solozhenko V.L.. "Ionic high-pressure form of elemental boron" Nature Vol. 457, No. 7231, 2009, pp, 863 - 867.

구 분	0주	8주	16주
BKNO3	0	26	39
THPP	0	0	0