

주조형 복합화약(DXC-01)의 열적 안정도에 관한 연구

전용구 · 김재경 · 함덕순 · 이준웅

대전기계창, 대전사서함 35호

(1985년 5월10일 접수)

Studies on the Thermal Stability of Castable Plastic Bonded Explosive (DXC-01)

Young-Gu Cheun, Jae-Kyoung Kim, Derk-Soon Ham, and Jun-Wung Lee

Daejeon Machine Depot. P. O. Box 35, Daejeon 300, Korea

(Received May 10, 1985)

Abstract: Thermal analyses of castable plastic bonded explosive (DXC-01) were investigated to estimate the relative long-term thermal stability. The differential thermal analyses and the differential scanning calorimeter indicate no incompatibility in the explosive and binder system. Results of tests indicate plastic bonded explosive (DXC-01) have an explosive and binder that are compatible, produce mild reaction on fast cook off and slow cook off, have excellent thermal stability, and have adequate detonation velocity.

1. 서 론

화약으로 TNT(trinitrotoluene), composition B 등 TNT를 기초로 한 화약은 단단하여 깨지기 쉽고, crack이 생기기 쉬울뿐만 아니라 용융충진시 높은 부피감소로 인한 void나 cavity가 생겨 제조과정, 저장, 수송, 야적 등에 의한 야전 등에 의한 조기폭발현상 위험이 있다¹.

이와 같은 이유로 1960년 이후 polymer를

binder로 사용한 PBX(plastic bonded explosive)의 개발이 시작되었으며, 이는 polymer matrix내에 고성능 화약입자를 균일하게 섞어 화약의 감도(sensitivity)와 열적안정도(thermal stability)를 높이는 연구가 계속되고 있다².

이와같은 PBX는 TNT를 기초로 한 화약보다 물성에서 고무적성질이 있으므로 많은 단점을 보완할 수 있으나 장기적 저장, 수송, 사용에서 열안정도 확인이 중요함을 시사했다^{1b}. 만일 화

약이 열을 받거나 또는 열이 제거되면 화약의 분해현상이 일어나며, 이때 분해열이 화약 내부에 열의 축적으로 나타나 내부 온도상승으로 cook off (explosion) 현상을 예측할 수 있다. 이와같은 현상을 식으로 표시하면 (1)과 같다³.

$$-\lambda V^2 T + \rho c (\partial T / \partial t) = \rho Q A e^{-E_a^*/RT} \quad (1)$$

여기서 T는 절대온도 °K 이고, λ는 열전도도 (cal deg⁻¹ cm⁻¹ sec⁻¹), ρ는 밀도 (g cm⁻³), c는 비열 (cal g⁻¹ deg⁻¹), Q는 분해열 (cal g⁻¹), A는 충돌수 (sec⁻¹), E_a*는 활성화 에너지 (cal mole⁻¹), R는 기체상수 (1.987 cal mole⁻¹ deg⁻¹)이며 온도에 대한 독립적인 상수로 생각한다. V²는 Laplacian 연산자로 구 (sphere), 원통형 (cylinder), slab 형들에 대해서 ∂²/∂²x + (m²/x∂x)로 표시하며, 표면에 균일하게 열을 가한다면 slab형은 m=0, cylinder형은 m=1, 구형은 m=2이다³.

화약 내부에 열이 축적되지 않으려면, 즉 정상상태 (steady state) 에서는 에너지 축적이 없으므로 ∂T/∂t=0이며, Frank-Kamenetskii⁴는 (1)에서 임계온도 (critical temperature), T_m은 다음 (2)식과 같이 유도하였으며, δ는 시료의 형태상수로 무한히 긴 원통형은 2.76이다.

$$T_m = \frac{E_a^*}{2.303R \log \frac{a^2 Q A E_a^*}{\lambda R T_m^2 \delta}} \quad (2)$$

또한 낮은 온도의 시료를 높은 온도 oven에 넣었을 때 시료가 열을 받는 동안 시료의 화학반응을 무시하면, (1)식에서 화학반응 term의 ρQ=0이다. 이때 원통형에서 (1)식은 Cadoff와 Miller⁵에 의하여 (3)식으로,

$$\Delta T = \frac{a^2 dT}{4 \alpha dt} \quad (3)$$

유도되었으며, α는 시료의 열확산도 (thermal diffusivity)이다. 시료의 내부온도와 표면온도의 차, ΔT, heating rate, dT/dt를 측정하여 열확산도를 산출할 수 있다. 복합화약의 thermal time 상수 (τ)는 시료의 반지름, a와 열확산도 (α) 사이에 다음 (4)과 유도된다.

$$\tau = \frac{a^2}{\alpha} \quad (4)$$

열적안정도시험은 원료간의 compatibility를 확인을 위한 진공안정도 시험 (vacuum stability test), 열적안정도시험, self heating, fast, cook off, slow cook off, bullet impact 시험^{1b} 등이 있다. 특히 self-heating 시험으로 열역학적 parameter를 측정하여 온도변화에 따른 cook off (explosion) 현상인 time-to-reaction을 측정할 수 있다³.

화약열적 분석은 DTA (differential thermal analysis)와 TGA (thermogravimetric analysis)에 의한 열에 의한 화약 분해속도를 측정하여 arrhenius 식에서 (5)식과 같으며, 화약 분해반응은 0 차 혹은 1 차 반응식,

$$-\frac{dW}{dt} = A W_0 \exp(-E_a^*/RT) \quad (5)$$

으로 유도된다. W₀는 반응전의 시료량이며 W는 반응후 남은 양이다. 또한 Kissinger⁶는 DSC (differential scanning calorimetry)에서 화약최대 반응온도에서 heating rate 조절에 따른 최대반응온도 (T_m) 변화로부터 (6)식을 유도하였으며 ϕ는 heating rate 이고, T_m는 최대

$$\frac{\phi}{T_m} \cdot \frac{E_a^*}{R} = A \exp(-E_a^*/RT) \quad (6)$$

반응 때의 절대온도이다.

본 연구에서는 개발중인 주조형 복합화약 (castable plastic bonded explosive)인 DXC-01 (85% RDX와 15% urethane binder)의 열적안정도를 평가하여 원통형 시료의 크기의 변화에 따른 임계온도 (T_m) 등을 예측하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료제작

주조형 복합화약 DXC-01 조성은 고품화약 85% RDX (cyclonite)와 15% polyurethane로 이루어졌다. polyurethane binder 계는 prepolymer인 hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB), curing agent인 isophorone diiso-

cyanate (IPDI), 가소제인 di(2-ethylhexyl) adipate (DOA), 촉매인 dibutyltin dilaurate 등이며 NCO/OH 당량은 1.05로 하였다. 복합화약 제조과정은 가소제를 RDX에 피복후 혼합하였으며 사용한 mixer는 서독 Drais 제품인 sigma blade 3개가 부착된 약 4ℓ 용량이다. 혼합후 40°C에서 2주일 정도 경화시켜 Shore A Hardness 55 이상이 된 시료를 실험에 사용하였다.

2-2. 열분석 실험

복합화약 DXC-01 열적분석실험을 위한 장비는 Dupont 990 열분석기인 DSC, DTA, TGA를 사용하였으며 DTA 및 TGA로 온도변화에 따른 화약분해속도를 측정하였다. 이때 시료는 안전을 고려하여 20 mg 이하로 하였으며 측정온도는 20°C~250°C 범위 내에서 측정하였다. 열용량(heat capacity)는 DSC를 이용하여 20°C~160°C 범위 내에서 측정하였다. 열역학적 parameter를 위한 Kissinger 방법⁵인 최대반응온도와 heating rate는 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min 등으로 변화시켜 측정하였다. 기준시료는 RDX의 용점 204.1°C와 ln의 용점 156.5°C로 DSC장비를 보정하였다.

2-3. Self-heating 실험

실험에 사용한 oven은 원통철관(직경 20cm, 길이 120cm)에 heating band를 이용하여 400°C 이하에서 ±1°C 조절할 수 있는 특수 제작한 것이며, 양쪽 마개는 석면주머니로 막았다. 각 원통형 시료의 내부와 표면에 chromel-alumel (Type K)형 thermocouple을 이용하여 온도변화를 기록하였으며, 조절된 oven온도는 120°C~160°C 범위에서 시료의 온도변화를 recorder에 의하여 time-to-reaction을 관측하였다. 시료의 온도와 oven온도가 평형을 유지하고 "cross over"되는 온도전에서 Fig. 7과 같이 열확산도(α)를 측정하였다.

2-4. Fast Cook Off 실험

화약에 대한 fast cook off 실험은 화재 및 우발적사고 발생에서 탄두에 열적변화에 대한 관

찰시험이다. cook off 실험은 small scale fast cook off 시험으로 직경 6.6cm, 높이 13cm인 steel cup 내부에 thermocouple을 고정시켜 Comp. B와 화약 DXC-01를 충전시켰다. 외부에 heating band를 이용하여 탄체를 2~3°C/sec속도로 가열하여 cook off된 후 탄체의 현상을 detonation, explosion, mild explosion과 burning 등을 구분하여 논하였다. 이때 내부온도의 변화 및 압력변화를 기록하여 반응온도와 압력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열적 parameter 분석

주조형 복합화약은 TGA, DTA, DSC에서 210°C 근처에서 burst reaction함은 화약으로서 열에 의한 time-to-reaction 가능성을 예측할 수 있다. Fig. 1은 RDX와 복합화약, DXC-01에 대한 heating rate 3°C/min에서 DTA 및 TGA 곡선으로 순수한 RDX 곡선⁷과 유사하나 DTA의 화약분해는 170°C 근처에서 에너지를 흡수하여 180°C에서 에너지 흡수가 증가함에 따라 화약분해속도가 증가됨을 보여준다. Fig. 1의 결과로부터 화약분해량을 측정하여 정리한

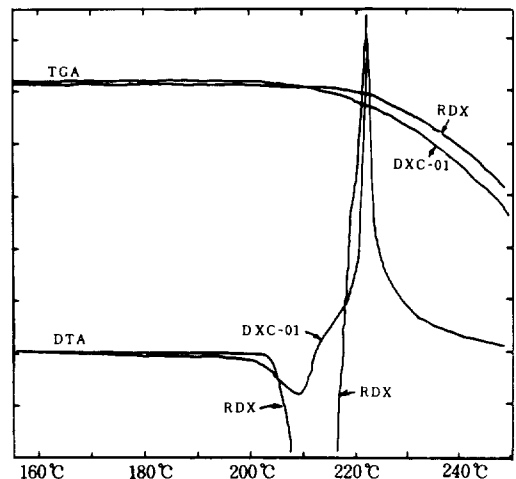


Fig. 1. DTA and TGA curve for RDX and PBX-DXC-01.

결과 Table 1과 같으며 (1)식에 의한 plot 한 결과 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서, 활성화에너지(E_a) 및 충돌수(A)를 계산한 결과 Table 2와 같다.

Fig. 2에서 RDX나 복합화약, DXC-01은 융점이하인 170°C 근처에서 분해가 시작되어 융점 근처에서 분해속도가 증가됨으로 두 영역에서 활성화에너지를 구할 수 있다. RDX 경우 평균

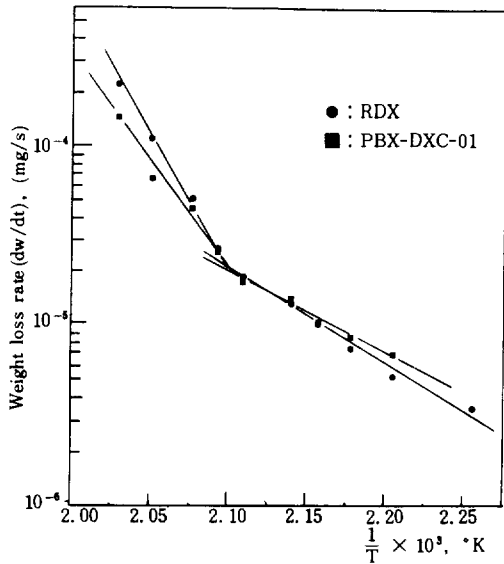


Fig. 2. TGA weight loss rate data for RDX and PBX-DXC-01.

Table 1. TGA Weight Loss Data of RDX (18.65mg) and PBX-DXC-01 (22.72 mg)

Temperature range, °C	RDX		PBX-DXC-01	
	Weight loss (mg)	Weight loss rate (mg/sec)	Weight loss (mg)	Weight loss rate (mg/sec)
170~180	0.0518	5.18×10^{-5}	0.0025	6.68×10^{-5}
180~185	0.0725	6.90×10^{-5}	0.0050	8.41×10^{-5}
185~190	0.1036	1.04×10^{-4}	0.0820	1.05×10^{-4}
190~195	0.1450	1.38×10^{-4}	0.1262	1.47×10^{-4}
195~200	0.1968	1.73×10^{-4}	0.1767	1.68×10^{-4}
200~205	0.2797	2.76×10^{-4}	0.2524	2.52×10^{-4}
205~210	0.4352	5.18×10^{-4}	0.3786	4.21×10^{-4}
210~215	0.7771	1.14×10^{-3}	0.5680	6.31×10^{-4}
215~220	1.5023	2.42×10^{-3}	1.0098	1.47×10^{-3}

값은 45.6kcal/mole로 문헌값 47~49kcal/mole⁷ 보다 적은 값이다. 같은 방법으로 복합화약의 활성화에너지 값은 35.27kcal/mole이다. 이는 순수한 DRX보다 복합화약이 열적으로 더 분해가 잘되고 있으며, 이는 복합화약의 compatibility가 RDX보다 낮다는 것을 시사한다. 또한 DSC에 의한 Kissinger 방법⁶으로 최대반응 절대 온도점(T_m)를 heating rate 변화에 따라 실험한 결과 RDX와 복합화약의 최대반응 온도점이 전이됨을 Fig. 3과 Fig. 4에서 보여 준다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 복합화약이 RDX보다 약 7°C 낮은 온도에서 최대반응 온도점이 이동되는 것은 복합화약이 RDX보다 열적으로 안정도가 좀 떨어진 것을 보여준다. Fig. 3과 Fig. 4 결과는 Kissinger 방법으로 정리하면 Table 3과 같다. 이것을 (6)에 의하여 plot하면 Fig. 5와

Table 2. TGA Reaction Rate Parameter of RDX and PBX-DXC-01

Sample	Temperature range, °C	Activation energy kcal/mole	Frequency factor sec ⁻¹
RDX	160~200	23.58	1.4×10^7
	200~220	67.75	2.5×10^{27}
	20~220	45.66	2.3×10^{17}
PBX-DXC-01	170~200	20.36	4.3×10^5
	200~220	50.19	1.9×10^{13}
	20~220	35.27	3.8×10^{12}

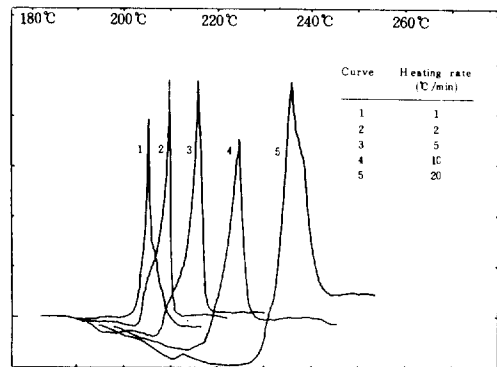


Fig. 3. DSC curves for RDX at various heating rates with peak exotherm temperatures.

같으며, 이것으로부터 활성화에너지(E_a^*) 충돌수(A)를 구하였다. Table 4 결과에서 용점근

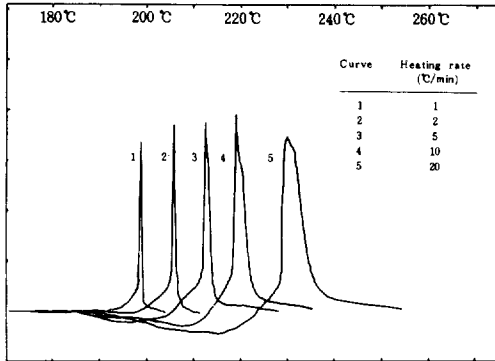


Fig. 4. DSC curves for PBX-DXC-01 at various heating rates with peak exotherm temperatures.

Table 3. Activation Energy Calculation of RDX and PBX-DXC-01 for Kissinger Plot

Sample	ϕ (°C/min)	T_m (°K)	T_m^2	$\phi/T_m^2 \times 10^4$	$1/T_m \times 10^3$
R D X	1	478.6	229105.8	4.365	2.09
	2	482.2	233144.1	8.578	2.07
	5	489.2	239267.7	20.897	2.04
	10	497.7	247655.5	40.379	2.01
	20	509.7	259743.1	76.999	1.96
PBX-DXC-01	1	471.8	222642.4	4.492	2.12
	2	478.9	229393.1	8.719	2.09
	5	485.6	235758.8	21.208	2.06
	10	492.2	242211.6	41.286	2.03
	20	502.7	252657.0	79.159	1.99

Table 4. DSC Heating Rate Parameter of RDX and PBX-DXC-01

Sample	Temperature range, °C	Activation energy kcal/mole	Frequency factor sec ⁻¹
R D X	205~220	67.7	2.16×10^{28}
	220~236	27.3	8.99×10^9
	205~236	47.5	1.06×10^{19}
	199~215	52.1	2.51×10^{21}
PBX-DXC-01	215~230	30.1	2.43×10^{11}
	2	199~230	40.9

차와 용점보다 높은 온도에서 화약열분해 활성화에너지의 차이가 있다. RDX의 평균값은 47.5 kcal/mole로 문헌값과 유사하였으며, 복합화약은 40.9 kcal/mole로 RDX보다 낮은 값이며 이는 RDX보다 열분해되기 쉽다는 결론이다. Table 2와 Table 4에서 TGA에 의한 값이 DSC에 의한 값보다 낮은 것은 TGA 분석은 용점이하에서 분해반응이 시작하여 용점근처에서 최대반응이 일어났지만, DSC 분석은 용점근처에서 반응이 시작하여 용점이후 온도에서 최대반응이 일어난다. 그러므로 용점이하의 온도영역에서 실험하는 slow cook off는 TGA 분석값이 더 적절하며, 용점이상 온도영역에서 실험하는 폭발현상 등은 DSC 분석결과가 더 일치함을 알 수 있다. 또한 DSC 실험결과로부터 화약분해반응에 대한 반감기($t_{1/2}$)를 최대반응온도(T_m)에서 구한 결과 Table 5와 같다. 화약분해 반응반감기($t_{1/2}$)와 최대반응온도(T_m)를 plot하면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 최대반응온도가 높을수록 반감기는 짧아지고 온도가 낮을수록 길게

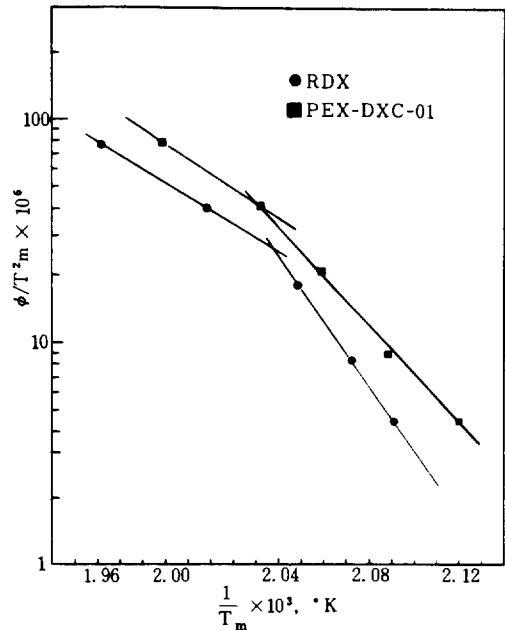


Fig. 5. DSC data correlation of heating rates and peak exotherm temperatures.

나타났다. 또한 RDX의 반감기가 복합화약보다 긴 것은 순수한 RDX가 열안정도가 더 양호함을 알 수 있다. 이는 각각의 원료의 안정도가 높다고 하여도 복합재료가 되면 각각의 원료보다 열안정도가 낮아짐을 알 수 있다. DSC에서 RDX 및 복합화약의 열용량(heat capacity)은 20°C~160°C 영역에서 각각 0.32cal/g°K, 0.26 cal/g°K였으며, 주조한 복합화약의 밀도는 1.57 (g · cm⁻³)이었다.

3-3. 열확산도 분석

정상상태가 아닌 실험에 의하여 열확산도(α)를

Table 5. Calculated Rate Constants and Half-Lives for RDX and PBX-DXC-01 by DSC Analysis.

φ (°C/min.)	RDX			PBX-DXC-01		
	K _{Tm} (min. ⁻¹)	t _{1/2} (min.)	T _m (°K)	K _{Tm} (min. ⁻¹)	t _{1/2} (min.)	T _m (°K)
1	0.180	5.334	478.65	0.113	6.115	471.85
2	0.187	3.712	482.15	0.217	3.201	478.95
5	0.380	1.826	489.15	0.389	1.784	485.55
10	0.874	0.793	497.65	0.687	1.010	492.15
20	2.709	0.256	509.65	1.646	0.421	502.65

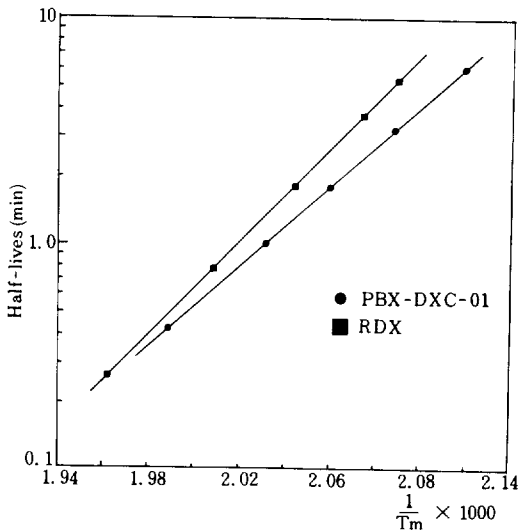


Fig. 6. First order half life and peak exotherm temperature relationship of RDX and PBX-DXC-01.

얻으며 열확산도(α)와 열전도도 관계식($\lambda = \alpha \rho c$)에서 열전도도를 유도할 수 있다. 복합화약의 열확산도를 측정하기 위하여 지름 5.7cm, 길이 10.2cm인 통형시료를 주조하여 온도가 조절된 oven에 넣고 온도가 평형에 이를 때까지 시료의 내부중심과 표면온도 변화를 측정하면 Fig. 7과 같다. 측정된 결과를 (3)식에 의해서 내부온도와 표면온도 차 ΔT 와 heating rate, dT/dt 로부터 복합화약 열확산도(α)를 계산하였으며 그 값은 약 $7.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다. RDX의 열전도도(λ) 값은 $2.54 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^\circ\text{K}$ 이었으며⁷, 복합화약은 $3.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^\circ\text{K}$ 로 값이 크게 나타내는 것은 화약분해에 의한 반응열의 축적을 빨리 방출하므로 열에 의한 cook off 현상에서 time-to-reaction에 유리하게 작용할 것이다.

3-4. 임계온도 분석

주조한 복합화약의 열역학적 parameter를 정리하면 Table 6과 같다. 이 parameter를 이용하여 (2)식에서 원통형시료 크기의 변화에 대한 임계온도(T_m)를 계산한 결과 Table 7과 같다. thermal time 상수(τ)은 시료의 크기에 (4)식에 의하여 계산하였으며 시료의 크기가 커지면 τ 값도 커진다. Table 7에서 임계온도(T_m)은 시료의 크기가 커지면 낮아지므로 시료가 클수록 열적안정도가 떨어짐을 확인할 수 있다. 즉 시료가 클수록 열에 의한 화약분해 반응열 축적이 큰데 비하면 열방출이 적으므로 더욱 임계온도가 낮아진다. Table 7에서 시편지름이 17.8

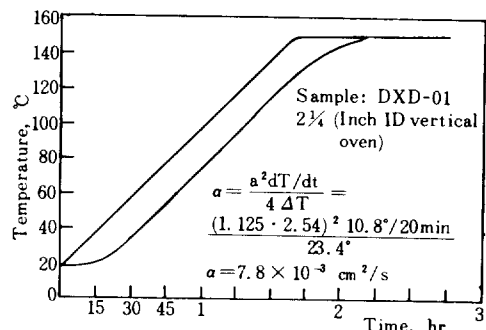


Fig. 7. Thermal diffusivity.

Table 6. Parameter of PBX-DXC-01

Term	PBX-DXC-01
Activation energy (E_a^*), k cal/mole	35.27
Frequency factor (A), sec ⁻¹	3.8×10^{12}
Heat of reaction (Q), cal/gram	500
Density (ρ), gram/cm ³	1.57
Heat capacity (C), cal/gram ⁻¹ K	0.266
Thermal conductivity (λ), cal/cm ⁻¹ sec ⁻¹ K	3.0×10^{-4}
Shape factor (δ)	2.76

Table 7. Calculation of Characteristic Critical Temperature (T_m) of Theoretical Results for PBX-DXC-01

Cylinder (cm)		Thermal time constant, (sec)	Theoretical temperature (°C)	Shape factor δ_m
Dia.	Leng.			
3.2	7.6	3.45×10^3	154	2.15
5.7	10.2	1.12×10^4	142	2.27
8.3	15.2	2.33×10^4	135	2.24
12.7	14.0	5.52×10^4	128	2.70
17.8	20.0	10.83×10^4	122	2.70

$$\delta_m = 2.0 + 3.37 \left(\frac{D}{2L} \right)^2$$

cm 일때 임계온도는 122°C 였으며, 이를 탄두화약에 적용할 경우 임계온도 85°C 이상의 조건^{1b}에 비하여 훨씬 열안정도가 높음을 암시한다.

3-5. Fast Cook Off 현상

fast cook off 현상 관찰을 위하여 TNT를 기초로 한 Comp. B 화약과 주조한 복합화약을 비교실험하였다. Comp. B 화약은 대부분 폭발 현상으로 파편효과가 나타났으며 복합화약은 mild reaction 으로 steel cup 이 찢어지는 현상이다. 이는 화재 및 우발사고에서 복합화약의 폭발현상이 없음을 증명하였다. 발화점 또는 ignition 온도는 두 화약에서 거의 비슷하였으며 이는 분해반응속도로 비슷함을 알 수 있다.

4. 결 론

주조한 복합화약, DXC-01은 열분석에서 burst

reaction 현상은 화약으로서 열적으로 time-to-reaction 현상이 가능함을 예측할 수 있다. 열분석결과 주조한 복합화약은 열안정도가 순수한 RDX 보다는 떨어지지만 열적안정도가 높으며, 열분해 활성화에너지 (E_a^*) 및 반감기 ($t_{1/2}$) 등에서도 복합화약 분해속도가 더 빠름을 확인 할 수 있다.

화약의 열전도도 및 열확산도 측정방법을 개발하였으며, 더불어 복합화약, DXC-01의 열전도도가 RDX보다 크게 나타났으며, 이는 화학반응에 의한 내부에너지 축적이 빨리 방출되는 효과로 나타나므로 열적 안정도면에서 유리한 점이다.

fast cook off 및 self heating 시험에서 TNT를 기초로 한 화약은 폭발현상이지만 복합화약, DXC-01은 mild reaction 현상으로 열에 의한 폭발현상이 없음을 알았다.

열적 parameter와 시료의 크기에 의한 이론적인 임계온도 (T_m)은 시료의 크기가 커지면 임계온도는 낮아진다. 예상한 시료의 크기에 대한 임계온도가 높게 나타냄은 열적안정도가 양호함을 시사한다.

감사의 말씀: 본연구의 화약제조를 담당하신 박보영박사님, 김정국선생님과 열분석을 도와 주신 서병일선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (a) J. E. Ablard, "NAVSEA-03-TR-021, HBX-1: Its History and Properties", Naval Sea Systems Command, Washington D. C. 1975.
- (b) NAVORD OD 44811, Vol. 1, "Safety and Performance Tests for Qualification of Explosives", Chapter V. 1972.
- (a) P. G. Waldrep, NWSY TR 79-2, "A Proposed method for Determining the Relative Thermal Stability of

- Some Explosive Formulations”, 1978.
- (b) J. M. Pakulak Jr., and C. M. Anderson, NWC TP 6118, “NWC Standard methods for Determining Thermal Properties of Propellants and Explosives”, 1980.
- (c) C. T. Liu, “Material Characterization of HTPB Propellant”, Naval Ordnance Station, Indian Head, Maryland, 1978.
3. (a) J. Zinn and C. L. Mader, *J. Appl. Phys.*, **31**, 323 (1960).
(b) J. Zinn and R. N. Rogers., *J. Phys. Chem.*, **66**, 2646 (1962).
4. D. A. Frank-Kammenetskii, *Acta Physicochem*, USSR, **10**, 365 (1939).
5. I. B. Cadoff and E. Miller, “Thermoelectric Materials and Devices”, New York, Reinhold Publishing Crop., 1960.
6. (a) H. E. Kissinger, *J. Research*, **57**, 217 (1956).
(b) H. E. Kissinger, *J. Anal. Chem.*, **29**, 1703 (1957).
7. T. R. Gibbs and A. Popolato, “LASL Explosive Property DATA”, University of California Press, Berkeley, 1980.