

주조형 복합화약(DXC-01)의 열에 의한 폭발(Cook Off)에 관한 연구

전 용 구 · 김 재 경 · 함 덕 순 · 이 준 웅

대전기계창, 대전사서함 35호
(1985년 8월 29일 접수)

Studies on the Thermal Explosion (Cook Off) of Castable Composite Explosives (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 August 29, 1985)

Abstract: The present work summerizes the results obtained during the slow cook off phenomenon to study the thermal stability of castable plastic bonded explosive (PBX-DXC-01). A method was developed to measure accurately the kinetic and physical parameters of this process and to establish an empirical model for cylinder blocks of castable plastic bonded explosive systems. The empirical model is based on the theoretical model of Zinn and Rogers which is valid for explosives only, and includes a limited number of experiments. It predicts the critical temperatures and induction periods of explosive blocks of any size.

1. 서 론

화약에 TNT (trinitrotoluene), composition B 등 TNT를 기초로한 화약은 단단하며 깨지기 쉽고, crack이 생기기 쉬울뿐만 아니라 용융 중 진시 높은 부피감소로 인한 void나 cavity가 생겨 제조과정, 저장, 수송, 야적 등 조기폭발현상 위험이 있다¹.

이와 같은 이유로 1960년 이후 polymer를 binder로 사용한 PBX (plastic bonded explosive)가 개발이 시작되었으며, 이는 polymer matrix 내에 고성능 화약입자를 균일하게 섞어

화약의 감도(sensitivity)와 열적안정도(thermal stability)를 높히는 연구가 계속되고 있다.

이와 같은 PBX는 TNT를 기초로 한 화약보다 물성에서 고무적성질이 있으므로 많은 단점을 보완할 수 있으나 장기적 저장, 수송, 사용에서 열안정도 확인이 중요함을 시사했다^{1b}. 만일 화약에 열을 받거나 또는 열을 제거하므로 화약의 분해열의 축적으로 나타나 내부온도 상승으로 cook off (explosion) 현상을 예측할 수 있다. 이와 같은 현상을 식으로 표시하면 (1)과 같다³.

$$-\lambda \nabla^2 T + \rho C(\partial T / \partial t) = \rho Q A \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

여기서 T 는 절대온도 $^{\circ}\text{K}$ 이고, λ 은 열전도도($\text{cal deg}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{sec}^{-1}$), ρ 은 밀도(gcm^{-3}), C 는 비열($\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}$), Q 는 분해열(cal g^{-1}), A 는 충돌수(sec^{-1}), E_a^* 는 활성화에너지(cal mole^{-1}), R 은 기체상수($1.987\text{cal mole}^{-1}\text{deg}^{-1}$)이며 온도에 대한 독립적인 상수로 생각한다. ∇^2 는 Laplacian 연산자로 구, 무한한 원통, 무한한 slab 들에 대해서 $\partial^2/\partial x^2 + (m\partial/x\partial x)$ 로 표시하며 표면에 균일하게 열을 가한다면 slab 형의 $m=0$, cylinder 형의 $m=1$, 구형은 $m=2$ 이다³.

내부에너지 축적이 되지 않으려면, 즉 정상상태에서는 에너지축적이 없으므로 $\partial T/\partial t=0$ 이며, Frank-Kamenetskii's⁴는 (1)에서 임계온도, T_m 은 다음 (2)식과 같이 유도하였으며, δ 는 시료의 형태상수이다. (2)식은 복합화약의

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

물리적 parameter를 측정하여 간접적으로 임계온도(T_m)를 논할 수 있다. 반면 Zinn과 Rogers^{3b}에 의하여 순수한 화약에 대한 cook off 결과로부터 경험적으로 유도한 (3)식을 이용하여 복합화약에서도 적용하고자 한다.

$$\log \frac{t_e}{\tau} = f \left(E_a^* \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \quad (3)$$

τ 는 thermal time 상수로 원통형 시료의 반지름, a 와 열화산도, α 사이에 (4)식과 같이 유도

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

된다. 경험적인 (3)식은 실험적으로 측정된 time-to-explosion, t_e 와 oven 절대온도 역과의 plot한 선상 위에서 무한히 긴 원통형 시료를 이용하여 측정된 $\tau=t_e$ 점에서 함수(f)의 값은 $1/1.6$ 로 (3)식을 정리하면 (5)식이 된다^{2b}.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1} = \frac{1.6}{E_a^*} \quad (5)$$

특히 slow cook off과정에서 시료온도가 oven 온도까지 평형을 유지한 후 반응열이 축적하여 oven 온도보다 높은 온도로 올라간다.

이때 시료의 크기에 따라 oven 온도에 평형되는 시간의 차이를 보정하기 위하여 Arrhenius 반응식 (6)을 이용하여 각 시료의 온도가

$$k = A \exp(-E_a^*/RT) \quad (6)$$

oven 온도로 올라가는 동안의 화학반응량의 분율, f 를 계산한다. oven 온도와 시료내부 온도

$$f = A t \exp(-E_a^*/RT) \quad (7)$$

가 평형을 유지하는 교차점 전에서 10°C 간격의 중앙온도에서 각 표면과 시료 중심에서 반응분율(f)을 계산한다. 각 반응분율(f)을 합산하여 oven 온도에서 평균반응하는데 필요한 시간(t_e)을 계산하여 각 시편간의 보정을 고려한다. 이와 같이 열에 의한 주조형 복합화약(castable plastic bond explosive)의 time-to-cook off를 측정하여 화약의 저장 및 사용에서 자체 수명 등을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 주조형 복합화약(castable plastic bonded explosive), DXC-01(85%RDX와 15% urethane binder)에 대한 열적안정도에 대해서 연구하고자 한다. 주조한 복합화약의 시료를 1g 이하의 열분석으로 구한 열적성질인 물리적 parameter로 부터 열적안정도에 대한 이론적인 평가방법⁵과 2.5kg 이하의 원통형 시료를 제작하여 온도가 조절된 oven 내에서 slow cook off 시험에 의한 실험적 방법으로 비교평가하고자 한다. 또한 순수한 물질인 화약에 대해서 실험으로 얻은 Zinn과 Rogers식과 순수화약에서 복합화약으로 변화하였을때 복합화약의 열적안정도 변화와 실험방법의 개선 등을 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료 제작

주조형 복합화약 DXC-01조성은 고폭화약85% RDX(cyclonite)와 15% polyurethane로 이루어졌다. polyurethane binder 계는 prepolymer인 hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB), curing agent인 isophorone diisocyanate(IPDI), 가소제인 Di(2-ethylhexyl)

adipate (DOA), 촉매인 dibutyltin dilaurate 등이며 NCO/OH 당량은 1.05로 하였으며 binder 계의 반응성 등은 별도의 연구를 통하여 확인하였다⁶. 복합화약 제조과정은 가소제를 RDX에 피복후 혼화하였으며, 사용한 mixer는 서독 Drais 제품인 Sigma Blade 3개가 부착된 약 4l 용량이다. 혼화후 40°C에서 2주일정도 경화시켜 Shore A hardness 55 이상이 된 시료를 실험에 사용하였다. 원통형 시편의 지름 (D)은 3.2cm, 5.7cm, 8.3cm, 12.7cm 등으로 길이 (L)는 지름의 2 배 이상이 되도록 하였다.

2-2. Slow cook off 실험

실험에 사용한 oven은 원통 철관 (직경 20cm, 길이 120cm)에 heating band를 이용하여 400°C 이하에서 $\pm 1^\circ\text{C}$ 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 oven 온도는 120°~160°C 범위에서 시료의 온도변화를 recorder에 의해서 time-to-cook off를 관측하였다.

2-3. Fast cook off 실험

화약에 대한 fast cook off 실험은 화재 및 우발적사고 발생에서 탄두에 열적변화에 대한 관찰시험이다. cook off 실험은 small scale fast cook off 시험으로 직경 6.6cm, 높이 13cm인 steel cup 내부에 thermocouple을 고정시켜 comp. B와 화약 DXC-01을 충전시켰다. 외부에 heating band를 이용하여 탄체를 2~3°C/sec 속도로 가열하여 cook off 시킨 후 탄체의 현상을 detonation, explosion, mild explosion, burning 등을 구분하여 논하였다. 이때 내부 온도의 변화 및 압력변화를 기록하여 반응 온도와 압력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

주조형 복합화약(DXC-01)은 fast cook off 및 열적분석에서 완전폭발 현상이 없이 온화한 반응임을 확인하였다. slow cook off 실험에 사용한 주조형 복합화약(DXC-01)의 시편은 원통형으로 4 종류의 크기를 사용하였으며 oven

Table 1. Time-to-Cook Off for PBX-DXC-01 Data ($E_a^* = 35.27 \text{ kcal/mole}$)

SCO run number	Sample size, cm		Oven temp. °C	Time-to-Cook Off		Time-to-Reaction		$10^3 \times \frac{1}{T_1}$
	Diam	Length		Hours	Minutes	Hours	Minutes	
84-11-15	3.2	7.6	159.0	3	40	2	2	2.314
84-12-11	3.2	7.6	150.0	8	57	6	36	2.364
84-11-19	3.2	7.6	142.0	23	45	21	25	2.409
84-01-21	3.2	7.6	142.0	20	39	18	26	2.409
84-12-04	3.2	7.6	130.0	99	45	97	28	2.481
84-12-20	5.7	10.2	149.0	9	58	5	56	2.369
84-12-13	5.7	10.2	141.0	22	32	18	27	2.415
84-12-14	5.7	10.2	128.0	103	24	97	14	2.474
85-01-14	8.3	15.2	148.5	12	47	5	35	2.373
85-01-11	8.3	15.2	140.5	21	38	13	51	2.418
85-01-15	8.3	15.2	134.0	42	2	34	1	2.457
85-01-05	8.3	15.2	128.0	105	10	94	56	2.494
85-01-22	8.3	15.2	120.0	260	36	250	14	2.545
85-02-06	12.7	14.0	138.0	25	29	14	52	2.433
85-02-02	12.7	14.0	128.0	71	29	58	7	2.494
85-02-07	12.7	14.0	120.0	191	44	176	56	2.545

온도는 120℃ ~ 160℃ 사이에서 실시하였다.

일정한 oven 온도에서 시편의 크기에 따라 cook off 시간은 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3 과 같이 시편의 크기에 따라 뚜렷한 반응시간의 차이를 나타낸다. 실험결과에서 원통형 시편의 크기가 커질수록 내부 중심온도가 oven 온도까지 평형에 이르는 교착점(cross over)에 도달하는 시간은 길어지며, 그 후 분해열의 축적은 가속화되어 cook off 되는 시간은 짧아짐을 보여준다. 이때 시료의 크기에 따라 oven 온도에 평형되는 시간의 큰 차이를 보정하기 위하여 Arrhenius식 (6)을 이용하여 각 시편의 내부 및 표면 온도가 oven 온도와 평형에 이르는 동안의 화학반응량 분율(f_n)로부터 화학반응시간(t_o)을 계산할 수 있다. Table 1의 time-to-cook off 시편의 크기에 관계없이 oven 내에서 cook off 될때까지의 시간이며, time-to-

reaction은 시편의 크기에 따라 oven 온도와 time-to-cook off에서 화학반응분율(f_n)을 계산하여 t_o 를 계산하여 수정한 값이다. Fig. 4는 slow cook off 실험에서 교착점 현상이며 일정한 oven 온도에서 각 시편의 온도변화를 관찰하여 일정한 활성화 에너지($E_a^* = 35.27 \text{ Kcal/mole}$)로부터 10℃ 변화구간에 대한 (6), (7)식에서 화학분해 분율(f_n)을 구하였다. 각 시편에 대한 화학분해 반응량에 해당하는 시간(t_o)을 계산하고, 교착점 이후 반응시간을 합산하여 time-to-reaction을 구했다. Table 1의 실험 결과에서는 측정된 time-to cook off 현상으로부터 time-to-reaction의 값은 시편이 클수록 차이가 크다. 이는 복합화약의 내부온도와 표면온도 사이의 열전도도가 낮은 결과이며, 원통형 시편의 지름이 커질수록 교착점에 도달하는 시간이 길어지며, 수정된 시간(t_o) 값도 차이가 커진다.

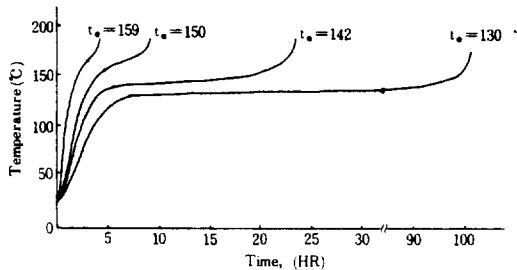


Fig. 1. Temperature-cook off time for PBX-DXC-01(3.2cm diameter by 7.6cm long sample size).

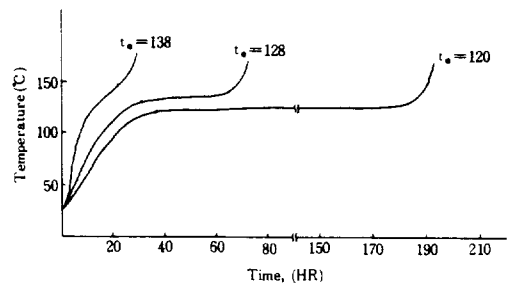


Fig. 3. Temperature-cook off time for PBX-DXC-01(12.4cm diameter by 14.0cm long sample size).

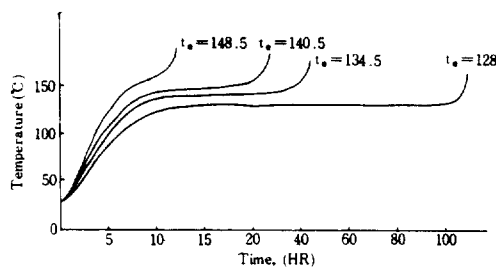


Fig. 2. Temperature-cook off time for PBX-DXC-01(8.3cm diameter by 15.2cm long sample size).

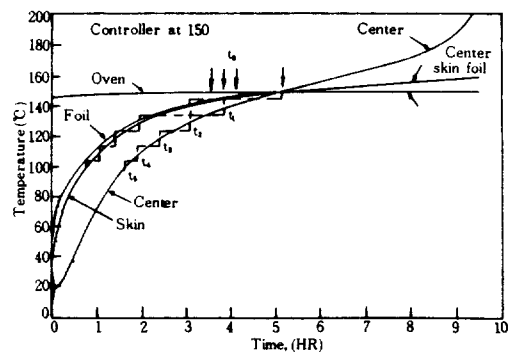


Fig. 4. Data controller at 150°C.

각 시편의 크기에 따라 수정된 time-to-reaction, explosion t_e 를 $\log t_e$ 값과 oven절대온도, T_1 의 역과 plot 하면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 각 시편에 따라 oven 온도를 약 10°C 간격으로 변화할때 time-to-reaction은 양호한 직선을 나타내며 시편의 지름이 커질수록 explosion되는 시간이 짧아진다. 이는 반응열의 축적이 시편에 커질수록 빨라짐을 알 수 있으며, 임계온도 T_m 은 낮아짐을 확인할 수 있다. Fig. 5에서 각 시편에 대한 explosion되는 시간(t_e)를

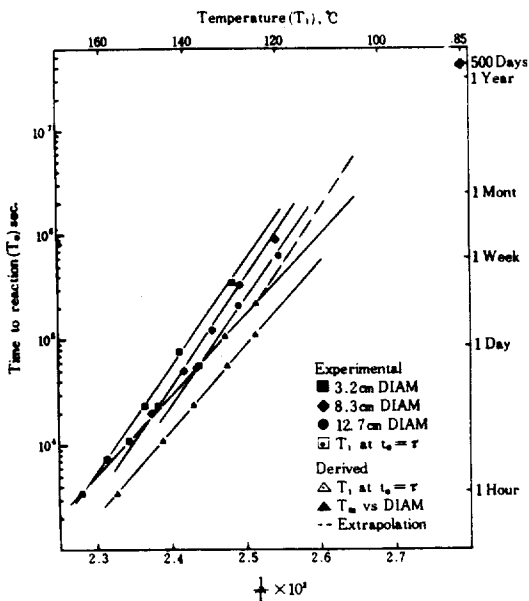


Fig. 5. Correlation and extrapolation of slow cook off data for PBX-DXC-01.

thermal time 상수(τ)의 동일점 t_e 에서 oven 온도(T_1)를 정하고 Zinn과 Rogers식 (6)에 의하여 각 시편의 임계온도 (T_m)을 계산한 결과 Table 3과 같다. 이는 1g 이하의 시료에 의한 열적분석으로 얻은 열적 parameter인 Table 2에 의하여 이론식 (2)에 의하여 계산한 결과와 거의 일치함을 보여준다.

Table 3에서 실험값과 이론값의 결과를 각 시편의 크기에 따라 임계온도(T_m)의 값이 $2 \sim 3^\circ\text{C}$ 차이에서 거의 평행을 유지하였으며, 이를 시편의 반지름과 plot 하면 Fig. 6과 같다.

이와 같이 이론값과 실험값의 임계온도(T_m)가 유사함은 Y.G.Cheun등에 의한 열적 parameter에 의한 임계온도의 연구⁵에서 DSC, TGA 방법 등으로 구한 열역학적 해석이 실험적 방법으로 잘 설명되었다. 반면 Table 1의 실험에서 임계온도(T_m)보다 낮은 oven 온도에서 time-to-explosion되는 현상은 순수한 화학

Table 2. Parameter of PBX-DXC-01⁵

Term	PBX-DXC-01
Activation energy (E_a^*), kcal/mole	35.27
Frequency factor (A), sec^{-1}	3.8×10^{12}
Heat of reaction (Q), cal/gram	500
Density (ρ), gram/cm	1.57
Heat capacity (C), cal/gram-K	0.266
Thermal conductivity (λ), cal/cm-sec-K	3.05×10^{-4}
Shape factor (δ)	2.76

Table 3. Comparison of Characteristic Critical Temperature of Experimental and Theoretical Results for PBX-DXC-01

Cylinder (cm)		Thermal time constant, τ (sec)	Experimental temperature ($^\circ\text{C}$)	Theoretical temperature ($^\circ\text{C}$)	Shape factor δ_m
Dia.	Leng.				
3.2	7.6	3.45×10^3	157	154	2.15
5.7	10.2	1.12×10^4	146	142	2.27
8.3	15.2	2.33×10^4	139	135	2.24
12.7	14.0	5.52×10^4	131	128	2.70
17.8	20.0	10.83×10^4	125	122	2.70

$$\delta_m = 2.0 + 3.37 \left(\frac{D}{2L} \right)^2 \text{ by L. Frank-Kamenetskii equation}^4$$

에 의한 경험식 (5)에 적합되지 않는다는 것은 입증되었다. 이와 같은 현상을 확인하기 위하여 Zinn과 Rogers의 경험식인 (5)식을 이용하여 순수한 화약 실험값과 복합화약(DXC-01) 값을 plot한 결과 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 순수한 화약은 $t_e = \tau$ 점 이상에서는 cook off 되는 시간이 아주 길어짐으로 (1)식에서 시편 내부의 온도의 상승이 없으므로 $\partial T / \partial t = 0$ 현상이 된다. 그러므로 순수한 화약에 대한 실험에서는 $t_e = \tau$ 점을 T_1 로 정의하여 임계온도를 (3)과 (4)

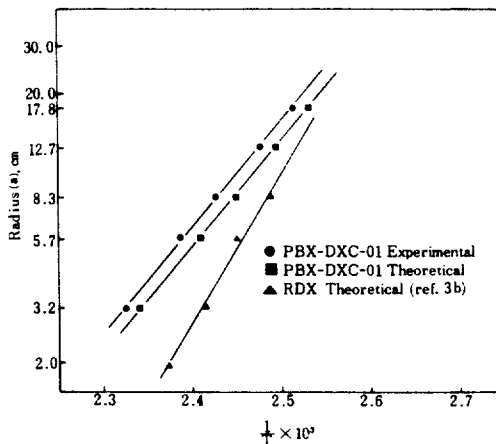


Fig. 6. Sample size versus characteristic critical temperature.

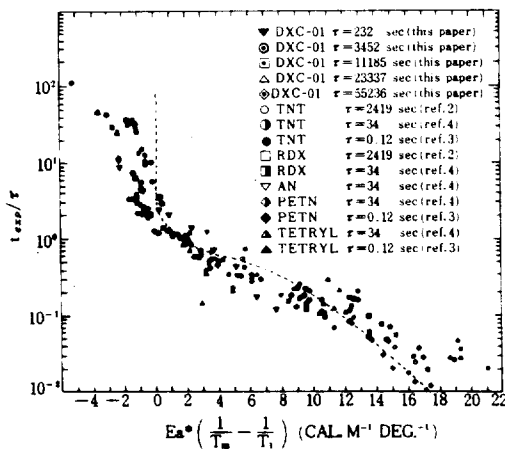


Fig. 7. Combined plot of t_{exp} / τ vs. $Ea^*(1/T_m - 1/T_1)$ for various explosives in five different geometries.

식에서 구할 수 있음을 보여준다.

Fig. 7에서 순수한 화약들은 거의 점선에 접근하지만, 복합화약(DXC-01)은 $t_e = \tau$ 점 이상인 낮은 oven 온도에서는 순수한 화약보다 explosion 되는 시간이 짧아지므로 점선에서 많이 벗어났으며, 이는 임계온도가 순수한 화약보다 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 복합화약은 순수한 화약보다 열적안정도가 떨어짐을 확인할 수 있다. 즉 복합화약의 원료들간의 적합성이 양호하더라도 복합화약에서는 순수한 화약보다는 열적안정도가 떨어짐을 시사한다.

4. 결 론

주조형 복합화약 DXC-01은 열분석에서 burst reaction 현상은 화약으로서 slow cook off 시험 등으로 time-to-cook off 현상이 가능함을 입증할 수 있다. fast cook off, bullet impact 등 실험으로 복합화약 DXC-01은 열적으로는 폭발보다는 온화한 반응등 현상이었으며, 열 또는 충격에 안전도가 높음을 간접적으로 규명하였다. 이와 같은 판단하에 slow cook off 시험에서 복합화약 DXC-01은 높은 oven 온도에서는 mild burning 현상이었으며, 낮은 oven 온도에서는 mild reaction으로 oven 내에 약간의 압력이 있는 explosion 현상임을 확인하였다. slow cook off 시험에 의한 임계온도(T_m)는 열적 parameter에 의한 임계온도(T_m)과 거의 2~3℃ 차이로 실험값과 이론값이 잘 일치하였다. 단 낮은 oven 온도에서는 time-to-reaction의 시간이 예상보다 짧아지는 것은 복합화약이 순수한 화약보다 compatibility가 낮아지므로 열안정도 떨어짐을 알 수 있다.

사 용 부 호

- λ : Thermal conductivity, cal/deg·cm·sec
- ∇ : Differential operator
- T : Temperature, K
- ρ : Density, g/cm³
- C : Specific heat, cal/g·deg

- Q : Heat of reaction, cal/g
 A : Arrhenius frequency or pre-exponential factor, sec^{-1}
 E_a^* : Activation energy, cal/mole
 T_m : Critical temperature, $^{\circ}\text{C}$
 R : Gas constant, cal/mol $\cdot$ K
 a : Characteristic dimension, radius or half thickness, cm
 δ : Shape factor, 0.87 for slabs, 2 for cylinders, 3.32 for spheres
 τ : Thermal time constant, $=a^2/\alpha$, sec
 α : Thermal diffusivity, $=\lambda/\rho c$, cm^2/sec
 t_e : Time to reaction, sec
 f : Fraction of chemical reaction
 T_1 : Temperature of surroundings (oven), $^{\circ}\text{C}$

참 고 문 헌

1. (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.
2. (a) P. G. Waldrep. NWSY TR79-2, "A Proposed Method for Determining the Relative Thermal Stability of Some Explosive Formulations", 1978;
 (b) J. M. Pakulak, Jr, and C. M. Anderson NWC TP6118, "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. Moder, *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. Y. G. Cheun, J. K. Kim, D. S. Kam, and J. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **9**, 269 (1985).
6. (a) Y. G. Cheun, *Polymer (Korea)*, **8**, 430 (1984);
 (b) J. W. Lee, Y. G. Cheun, D. S. Ham, and J. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 134 (1985).