



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

고 에너지 물질의 에너지 방출 성능
모델링 및 해석을 위한
수학적 연구



2020년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

공 태 연

공 학 석 사 학 위 논 문

고 에너지 물질의 에너지 방출 성능
모델링 및 해석을 위한
수학적 연구

지도교수 임 도 진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2020년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

공 태 연

공태연의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020년 8월 28일



위 원 장 공학박사 원 용 선 (인) 

위 원 공학박사 임 도 진 (인) 

위 원 공학박사 임 성 인 (인) 

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
I. 서론	1
II. 에너지 방출 성능 모델링	5
1. 단일 물질의 에너지 방출 성능 모델링	5
1.1. CBT (Closed Bomb Test)	5
1.2. 집중계 해석 (lumped system analysis)	7
1.3. 에너지 평형 방정식 (Energy balance equation)	9
1.4. 에너지 생성 속도 (Energy generation rate)	11
1.5. 에너지 손실 속도 (Energy loss rate)	13
1.6. 온도 변화 식 (Temperature change rate)	15
1.7. Noble-Abel 상태 방정식	18
1.8. 에너지 방출 성능 모델 (Energy performance model)	19
1.9. 모델 타당성 검증 (Model verification)	21

2. 파라미터 분석 (Parametric analysis)	24
2.1. 파라미터 분석	24
2.2. 반응 온도의 영향 (Effect of reaction temperature)	25
2.3. 에너지 생성 속도의 영향	29
2.4. 에너지 손실 속도의 영향	31
3. 혼합 물질의 에너지 방출 성능 모델링	33
3.1. 혼합 고 에너지 물질 모델링	33
3.2. 용융 산화제 층의 열 확산도	37
3.3. 모델에 사용된 파라미터 값	40
3.4. 시간 지연 분석 (Time delay analysis)	42
3.5. ZPP & THPP 실험 및 이론 데이터 비교	46
3.6. ZPP & BKNO ₃ 실험 및 이론 데이터 비교	49
III. 결론	52
IV. 사용기호	54
V. 참고문헌	56

List of Tables

Table 1. Parameter values of the system for calculating Biot number.	8
Table 2. Reaction Temperature of three types of energetic material calculated by Modified Dulong-Petit law.	27
Table 3. Parameter values of energetic materials used for model prediction.	41



List of Figures

- Figure 1. The schematic diagram of CBT (closed bomb test) experimental system. 6
- Figure 2. Temperature change as a function of time. The black solid line represents an overall temperature change. Blue and red dotted line represent temperature change due to energy generation at the adiabatic condition and temperature decrease due to energy loss, respectively. 17
- Figure 3. Comparison of the pressure histories derived from the Noble-Abel and the ideal gas equation of state. Solid lines represent the pressure derived from the Noble-Abel equation and the dotted lines represent that from the ideal gas equation, respectively. Black lines are for 260mg and red lines are for 130mg of energetic materials, respectively. 20
- Figure 4. Comparison between the model predictions and experiments. Solid lines represent a model prediction, and dotted lines represent experiments. (a) Pressure histories in a 4 cc spherical chamber using a different amount of ZPP (65 and 130 mg). (b) Pressure histories in a 10 cc spherical chamber using a different amount of ZPP (65 and 130 mg). 23
- Figure 5. Comparison of the energy release performance according to the reaction temperature, T_r . The characteristic time scale for energy generation and loss rate $t_1 = 0.45$ ms and $t_2 = 1.85$ ms, respectively. 28
- Figure 6. Comparison of the energy release performance according to the change of the characteristic time scale for energy generation rate t_1 . The characteristic time scale for energy loss rate $t_2 = 1.85$ ms. 30
- Figure 7. Comparison of the energy release performance according to the change of the characteristic time scale for energy loss rate t_2 . The characteristic time scale for energy generation rate $t_1 = 0.45$ ms. 32

- Figure 8. Schematics of a closed bomb experiment with mixed energetic materials combustion. 34
- Figure 9. (a) Thermal conductivity, and (b) diffusivity plot of the molten KNO_3 oxidizer layer according to temperature change. 39
- Figure 10. Temperature change of ZPP combustion obtained from the energy generation term of the model. 44
- Figure 11. Comparison of the energy release performance of the mixed energetic materials of (a) ZPP 55 mg & THPP 160 mg, and (b) ZPP 60 mg & BKNO_3 160 mg, when the time delay was considered (blue line), or not (black line). 45
- Figure 12. Comparison of the experimental results (orange line) and model predictions (black line) for ZPP & THPP mixed energetic materials combustion according to the amount of energetic material. (a) ZPP 55 mg & THPP 160 mg (83.7 atm, the maximum pressure of experimental data), (b) ZPP 65 mg & THPP 160 mg (89.3 atm), and (c) ZPP 65 mg & THPP 182 mg (99.9 atm). 48
- Figure 13. Comparison of the experimental results (orange line) and model predictions (black line) for ZPP & BKNO_3 mixed energetic materials combustion according to the amount of energetic material. (a) ZPP 60 mg & BKNO_3 160 mg (52.8 atm, the maximum pressure of the experimental result), (b) ZPP 70 mg & BKNO_3 160 mg (54.1 atm), and (c) ZPP 70 mg & BKNO_3 184 mg (57.4 atm). 51

Mathematical Modeling of Energy Release Performance for Single or Mixed Energetic Material

Tae Yeon Kong

Department of Chemical Engineering, the Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Modeling the energy release performance of energetic materials combustion in closed system is of fundamental importance for aerospace and defense application. However, because the complex unsteady heat transfer occurs when the energetic material combusting, it is difficult to theoretically predict the combustion performance. Here, we suggest a theoretical model to estimate the energy release performance of a single energetic material based on the energy balance equation and the one-dimensional unsteady heat transfer with lumped system analysis. Based on the law of energy conservation or the Dalton's law of partial pressure, the perspective of suggested model for a single energetic material is expanded to mixed energetic materials. The energy release performance of the mixed energetic materials is calculated by adding the energy release performance of each material without the time delay of the chain combustion. To validate the model, the model predictions for single and mixed energetic materials are compared with the experimental results, according to the amount and type of energetic materials. As a result of the comparison, a slight differences in maximum pressure are demonstrated, and the reliability of the model is validated. To confirm the independent effects of parameters on the model, and to gain

insight of the combustion characteristics of the energetic material, parametric analysis for reaction temperature and characteristic time scale of energy generation and loss is studied. This results will be able to predict the energy release performance of the energetic material before the experiment using the characteristics of energetic materials and bombs. Finally, we hope that the suggested model could predict the energy release performance of single or mixed energetic material for various types of materials, as well as the energetic materials used for validation.



I. 서 론

고 에너지 물질은 금 속연료와 산화제로 이루어진 복합체로 정전기와 같은 자극에 민감한 특성을 가지고 있기 때문에 예외부에서 에너지가 가해지면 짧은 시간 이내에 많은 양의 에너지를 방출하는 특징을 가지고 있다 [1]. 이러한 특징으로 인해 고 에너지 물질은 항공우주 분야 및 방위 산업에서 기폭 에너지를 기계 에너지로 전환시켜 서발 체계의 발사 구동, 제액 분리 등의 목적을 이루는 PMD (pyrotechnic mechanical device)의 필수 구성장치인 착화 장치에 주로 사용된다 [2-4]. 하지만, 착화 장치의 성능 편차가 크거나 재현성(reproducibility)이 부족할 경우 PMD의 오작동 및 안전을 확보에 어려움이 생기고 이로 인해 과도한 구조 설계가 요구되므로 에너지 방출 성능의 정밀화를 통한 신뢰도 확보는 상당히 중요한 과제이다.

닫힌계 (closed system) 에서 고 에너지 물질이 연소할 때 많은 양의 에너지가 방출되고 3000 K 이 상의 급격한 온도 상승으로 인해 서 시스템 내부에서는 복잡한 열 전달 현상이 발생한다. 또한 이러한 에너지 방출은 매우 짧은 시간 (수ms) 이내에 발생할 수 있으며 미시적 관점과 거시적 관점을 모두 고려해야 하기 때문에 이론적으로 시스템을 분석하는 것은 쉽지 않다. 이러한 복잡성과 어려움으로 인해 서 기존의 많은 연구자들은 고 에너지 물질의 연소 속도 (reaction rate)를 압력의 함수로 설명하는 Viellie's law (또는 Saint Robert's law, $R = aP^n$) 에 기반한 모델로 물질의 연소 성능을 설명하거나 계수 a 와 지수 n 의 값을 측정하는 연구를 진행했다 [3-5].

Viellie's law는 다양한 정압 (constant pressure) 조건에서 실험을 통해 고 에너지 물질의 연소 속도를 측정된 뒤 그래프를 그려서 계수와 지수의 값을 피팅하는 실험식이기 때문에 동일한 물질이라 하더라도 실험 조건에 따라 계수와 지수의 값이 달라지고 어떤 문헌의 파라미터 (parameter) 값을 채택하느냐에 따라서 모델의 성능 예측 값이 달라지는 문제점이 발생한다. 또한 고 에너지 물질의 화학적 조성 및 화학 반응과 같은 미시적인 정보들이 모두 거시적인 파라미터 a 와 n 에 집중되어 (lumped) 있기 때문에 물질의 종류나 상대적인 양이 바뀔 경우 매번 실험을 통해서 파라미터 값을 결정해야 한다. Viellie's law는 정압 조건의 열린계 (open system)에서 연소 속도를 측정하기 때문에, 압력이 변하는 닫힌계를 모사하는 미시적 관점의 이론적인 모델이 필요하다.

Yang은 분자적인 관점의 cubic unit cell model과 1차원 열 전달 해석(one-dimensional heat transfer)을 통해서 다양한 고 에너지 물질의 특성 열 전달 시간을 추정하고 이를 통해서 연소 속도를 이론적으로 결정하는 방법론을 제시하였다 [6-7]. 이 모델은 미시적인 관점에서 화학 반응의 열역학적 특성과 에너지 물질의 조성에 따른 특성을 포함하기 때문에 다양한 고 에너지 물질로 관점을 확장하고 적용할 수 있다. 하지만 이 모델은 고 에너지 물질 자체의 성능을 이론적으로 설명할 수 있음에도 불구하고, 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 실험적으로 측정하기 위해 고안된 CBT (closed bomb test)와 같은 특정한 시스템이 적용된 것이 아니기 때문에 이론 값을 실제 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능과 비교 검증하기 힘들다.

따라서 본 연구에서는 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 이론적으로 예측하기 위해서 cubic unit cell model과 CBT를 기반으로 단일 고 에너지 물

질의 에너지 방출 성능을 모사하는 수학적 모델을 제안한다. 또한 위치와 시간에 따른 온도의 변화를 고려해야 하는 비정상상태의 열 전달 문제를 보다 간단하게 해석하기 위해 집중계 해석 (lumped system analysis)을 적용하여 시간에 따른 온도 변화만을 고려하였다 [8-10]. 연소 시스템으로 CBT를 사용했기 때문에 보다 정확한 에너지 방출 성능을 측정하기 위해 열 손실 (heat loss) 역시 함께 고려하였다. 시간에 따른 온도 변화를 압력 변화의 형태로 나타내는 과정에서 단순히 시스템의 부피뿐만 아니라 고밀도 연소 기체가 차지하는 부피 역시 고려하기 위해서 Noble-Abel 상태방정식을 채택하였다. 모델의 타당성을 검증하기 위해서 ZPP (Zirconium Potassium Perchlorate, $ZrKClO_4$)의 에너지 방출 성능을 압력 vs. 시간 형태의 그래프로 나타내었고 CBT로 실험한 결과 데이터와 비교하였다. 또한 시스템의 부피 변화와 고 에너지 물질의 충전량 변화에 따른 모델의 신뢰성을 검증하기 위해서 다양한 조건의 실험 결과와 비교 검증하였다 [11]. 더불어 제시한 모델을 이용해서 ZPP 단일 물질뿐만 아니라 2가지 이상의 서로 다른 고 에너지 물질이 혼합하여 연소할 때의 에너지 방출 성능을 수학적으로 예측할 수 있도록 관점을 확장한다.

ZPP, THPP (Titanium Hydride Potassium Perchlorate, TiH_2KClO_4), $BKNO_3$ (Boron Potassium Nitrate)의 3가지 화약은 착화장치에 주로 사용되는 고 에너지 물질이다 [12-16]. 정전기에 민감해 작은 에너지에도 쉽게 연소하지만 에너지 방출 성능의 편차가 크다는 단점이 있는 ZPP와 달리 THPP와 $BKNO_3$ 는 상대적으로 안정성이 높고 성능 편차가 작기 때문에 착화기에 주로 사용된다. 하지만, 이들 두 물질은 상대적으로 높은 안정성으로 인해 점화시키는 것이 용이하지 않다. 따라서, 이들 물질은 ZPP와 혼합하여 ZPP/THPP 및 ZPP/ $BKNO_3$ 의 형태로 사용된다. 이 경우 용이한 연소 특성을 지닌 ZPP가 먼

저 연소하여 THPP와 BKNO_3 가 연소하는 것을 돕는다. 이처럼 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능의 편차를 줄이고 재현성을 높이기 위해서 2종 이상의 물질을 혼합하여 사용하기 때문에 2종 이상의 혼합 물질의 에너지 방출 성능을 예측하는 것 역시 중요한 과제이다.

따라서 본 연구에서는 단일 물질에 대해 제시된 모델을 바탕으로 2종 이상의 혼합 물질에 대한 에너지 방출 성능을 수학적으로 손쉽게 예측할 수 있는 방법을 제안한다. 혼합 물질의 에너지 방출 성능은 혼합된 각각의 물질의 에너지 방출 성능의 합을 통해 구할 수 있다. 혼합 물질의 에너지 방출 성능에 대한 예측 값은 CBT 실험 데이터와 비교되었다. 다양한 물질에 대한 적용 가능성과 혼합 물질에 대한 모델의 타당성을 검증하기 위해서 각 물질의 양을 변화시켜가며 비교하였다. 또한 고 에너지 물질의 화학적 조성 특성, 열역학적 특성, 그리고 시스템의 물리적 특성을 포함하는 모델 파라미터에 대해 파라미터 분석 (parametric analysis)을 수행하였다. 최소한의 실험을 통해서 고 에너지 물질의 특성을 이해하기 위해서 모델의 각 독립 변수가 에너지 방출 성능에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 또한 혼합 에너지 물질에서 발생할 수 있는 지연 시간 (time delay) 역시 모델과 실험 데이터의 비교를 통해 성능에 미치는 영향을 검증하였다. 결과적으로 본 연구에서 제안한 모델은 위에서 언급한 물질들뿐만 아니라 다른 형태의 단일 혹은 혼합 고 에너지 물질에도 적용될 수 있을 것으로 기대한다.

II. 에너지 방출 성능 모델링

1. 단일 물질의 에너지 방출 성능 모델링

1.1. CBT (Closed Bomb Test)

CBT는 일반적으로 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 평가하기 위해서 사용되는 실험 방법으로 Figure 1에 도식화되어 있다. 일정한 부피의 밀폐 용기 (closed bomb)에 고 에너지 물질이 담긴 카트리지를 충전하고 전류 펄스 발생기 (current pulser)를 이용해서 점화기 (initiator)에 전류 펄스를 가하면 고 에너지 물질이 점화 및 연소한다. 이 때, 밀폐 용기 내부에는 짧은 시간 이내에 큰 압력이 발생하는데, 발생한 압력 데이터는 ICP sensor signal conditioner를 통해서 전압 vs. 시간의 형태로 수집되고, 전압과 압력의 환산 인자를 통해서 압력 vs. 시간 형태의 그래프로 변환할 수 있다. 이 때 얻어지는 시간에 따른 압력의 변화를 통해 밀폐 용기 내부에서 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 평가 및 비교 할 수 있다.

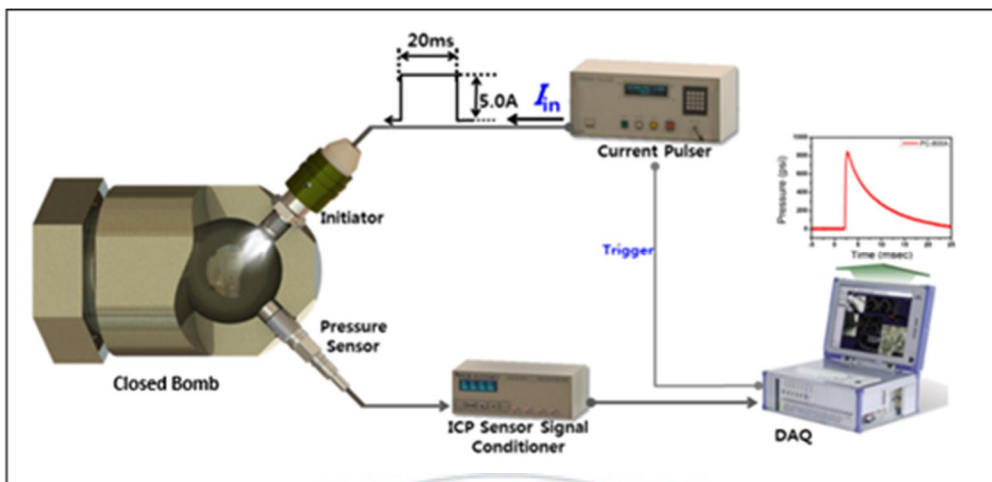


Figure 1. The schematic diagram of CBT (closed bomb test) experimental system.



1.2. 집중계 해석 (Lumped system analysis)

집중계 해석은 전도 (conduction)가 지배적인 열 전달 문제를 모델링 할 때 일반적으로 사용하는 접근법이다. 일반적으로, 고 에너지 물질이 대기 온도 (ambient temperature)에서 연소하기 시작하면 밀폐 용기 내부의 온도는 시간과 위치의 함수로 나타낼 수 있다. 하지만, 집중계 해석을 적용하면 용기 내부의 온도가 위치에 관계없이 균일 (uniform)하다고 가정하여 모델을 단순화할 수 있다. 이처럼 집중계 해석을 적합하게 적용한다면 합리적인 정확도로 고 에너지 물질의 시간에 따른 온도 변화를 예측하는 모델을 제안할 수 있다. 시스템 내부의 모든 영역이 균일한 온도라고 가정하는 집중계 해석은 일반적으로 Biot 수가 0.1 보다 작은 경우에 적용할 수 있도록 제한된다 [10]. 0.1 보다 작은 Biot 수는 시스템 내부의 열 전도가 표면에서 멀리 떨어진 열 대류 (convection) 보다 빠르게 일어나며, 시스템 내부의 온도 구배는 무시할 수 있음을 의미한다.

CBT 시스템에서는 빠른 산화-환원 반응에 의해 생성된 고압 연소 기체의 극히 빠른 분자 무작위 운동 (molecular random motion)으로 인해 용기 내부 온도가 균일하다고 가정할 수 있다. 이 균일한 온도는 용기 벽을 통해서 등방성 전도 (isotropic conduction)를 유도한다. 아래의 식 1과 Table 1의 파라미터 값으로부터 Biot 수를 계산해보면 약 0.02로 0.1 보다 훨씬 작기 때문에 CBT 시스템에 집중계 해석을 적용할 수 있다. 용기 벽을 통한 등방성 전도 과정은 아래에서 더욱 자세하게 고려된다.

$$Bi = \frac{hL_c}{k} = \frac{h(V/A)}{k} = \frac{(97.72)(0.00001)}{(0.00224)(24.9)} = 0.01752 < 0.1 \quad (1)$$

Table 1. Parameter values of the system for calculating Biot number

Parameter	Value
Heat transfer coefficient, h	97.72 W/m ² /K
Volume of bomb, V	0.00001 m ³
Surface area of bomb, A	0.00224 m ³
Thermal conductivity of bomb, k	24.9 W/m/K



1.3. 에너지 평형 방정식 (Energy balance equation)

CBT 시스템에서 밀폐 용기 내부의 에너지 변화는 2가지 단계를 포함한다: (1) 고 에너지 물질의 발열 반응 (exothermic reaction)으로 인한 에너지 생성 단계 (2) 밀폐 용기 벽을 통한 외부로의 열 손실 단계. 이러한 관측과 집중 계 해석을 바탕으로 CBT 시스템에서 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능에 대한 에너지 평형 미분 방정식 (differential energy balance equation)은 아래의 식 2로 나타낼 수 있다.

$$mC_v \frac{dT}{dt} = mC_v \frac{dT_a}{dt} - hA \frac{dT_s}{dt} \quad (2)$$

여기서 dT/dt 는 용기 내부의 온도 변화 속도, dT_a/dt 는 열 손실이 없을 때의 용기 내부의 온도 변화 속도, dT_s/dt 는 용기 외부 벽면의 온도 변화 속도를 나타낸다. 방정식의 좌변은 주어진 시간 t 에서 밀폐 용기 내부의 총 에너지 변화율을 나타낸다. 방정식의 우변 첫 번째 항은 에너지 손실을 무시하는 단열 조건에서 고 에너지 물질이 연소할 때 발생하는 에너지 생성 속도를 나타내고, 두 번째 항은 용기 벽을 통해서 외부에 전달되는 에너지와 뉴턴의 냉각 법칙 (Newton's law of cooling)에 따라 용기 외부 표면과 주변 대기 환경 (surrounding) 사이의 에너지 손실 속도를 나타낸다.

주어진 식 2의 지배 방정식 (governing equation)을 식 3과 4에 주어진 초기 조건 (initial condition) 및 경계 조건 (boundary condition)을 바탕으로 시간에 대해서 적분하면 아래의 식 5로 나타나는 에너지 평형 방정식 (difference energy balance equation)을 얻을 수 있다.

$$\int_0^t mC_v \frac{dT}{dt} = \int_0^t mC_v \frac{dT_a}{dt} - \int_0^t hA \frac{dT_s}{dt} \quad (3)$$

$t = 0 ; T = T_0$ (initial condition)

$$t = t ; \left\{ \begin{array}{l} T = T \\ T_a = T_a \\ T_s = T_s \end{array} \right\} \quad (4)$$

$$mC_v(T(t) - T_0) = mC_v(T_a(t) - T_0) - hA(T_s(t) - T_0) \quad (5)$$

여기서 우리는 외부 표면 온도 $T_s(t)$ 를 제외한 시스템 전체의 온도가 균일하며 오로지 시간만의 함수라고 가정하는 집중계 해석을 적용했다. 그 결과 시스템의 온도 변화 $T(t)$ 는 $T_a(t)$ 와 $T_s(t)$ 의 온도 변화를 구해서 얻을 수 있다.

1.4. 에너지 생성 속도 (Energy generation rate)

고 에너지 물질의 에너지 생성 속도는 고 에너지 물질을 구성하고 있는 연료와 산화제 간의 산화-환원 반응에 의해 설명할 수 있다. 에너지 생성 반응은 다음의 3가지 단계를 포함한다: (1) 산화제가 열에 의해 용융되어 연료 주위에 용융 산화제 층 (molten oxidizer layer)을 형성하는 단계, (2) 산화제로부터 분해된 자유 산소 원자가 용융 산화제 층을 통해 전달된 에너지로 연료와 반응해 연료 산화물 (fuel-oxide)을 형성하는 흡열반응 단계, (3) 연료 산화물이 이산화물 (fuel dioxide)로 전환함에 따라 에너지를 방출하는 발열반응 단계로, 이 3가지 단계가 연쇄적으로 발생하면서 시스템은 단열 조건에서 모든 연료가 이산화물이 되었을 때 최고 온도에 도달한다. 이 반응에서 2번째 흡열반응 단계는 총괄 반응의 속도 결정 단계 (reaction determining step)로 알려져 있다. Cubic unit cell model은 연료와 산화제의 복잡한 산화-환원 반응을 용융 산화제 층을 통한 단순한 에너지 전달 공정으로 설명한다. 즉, 총괄 반응 속도는 용융 산화제 층을 통한 열 확산 속도로 단순화된다. 따라서, 단열 조건에서의 산화-환원 반응에 의한 시스템의 온도 변화 $T_a(t)$ 는 용융 산화제 층을 통한 비정상 열 전도 (unsteady heat conduction)를 통해 설명할 수 있으며, 주어진 시간에서 평판으로부터 x 만큼 떨어진 위치의 온도 T_a 는 아래의 식 6과 같이 표현할 수 있다 [7].

$$T_a(t) = T_0 + (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4\alpha_1 t}} \quad (6)$$

여기서 T_r 은 반응 온도 (reaction temperature)로 반응이 완료된 지점에서 가장 높은 온도를 나타낸다. $\operatorname{erfc}()$ 는 상보 오차 함수 (complementary error

function)를, x 는 용융 산화제 층의 두께를, α_l 은 용융 산화제 층의 열 확산도 (thermal diffusivity)를 나타낸다.



1.5. 에너지 손실 속도 (Energy loss rate)

$T_s(t)$ 를 결정하기 위해서 $T_a(t)$ 을 결정하는 과정과 매우 유사한 접근법을 적용하였다. 밀폐 용기의 에너지 손실 속도는 다음의 2가지 단계로 설명된다: (1) 용기 내부에서 생성된 열 (에너지)이 벽을 통해서 용기 외부 표면으로 전달되는 단계, (2) 외부 표면으로 전달된 열이 대기 중으로 전달되는 단계. Cubic unit cell model과 유사하게 1번 단계의 열 전달 공정은 식 7-9에 나타난 반 무한 영역의 단순한 비정상 열 전도 (unsteady heat conduction in a semi-infinite domain)를 통해 공식화된다 [17]. 실제 시스템에서는 자연 대류 (natural convection) 및 복사 (radiation)와 같은 다양한 열 전달 메커니즘으로 인해 용기 외부 표면에서 대기로의 열 전달은 용기 벽을 통한 단순한 전도보다 높을 수 있다. 또한 누수 (leaking)와 같은 미지의 요인으로 인해 추가적인 열 손실이 발생할 수 있다. 따라서 용기의 열 확산도를 나타내는 α_2 는 용기의 실제 열 확산도와 다르게 이러한 모든 특징을 포함하는 집중 파라미터 (lumped parameter)인 유효 열 확산도 (effective thermal diffusivity)로 정의하였고 실험을 통해서 결정해야 한다. 이러한 집중 파라미터 접근 방식은 오차를 발생시킬 수 있다. 하지만 비정상 확산 과정의 보편적인 특성이 공식화 되었기 때문에 이러한 접근 방식은 뒷부분의 실험 데이터와 비교하는 과정에서 나타난 바와 같이 성공적이었음을 알 수 있다.

$$\frac{\partial T_s(t)}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_s(t)}{\partial z^2} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
T(t=0) &= T_0 \text{ (initial condition)} \\
T(z=0) &= T(t) \\
T(z=z) &= T_s(t) \\
T(z \rightarrow \infty) &= T_0
\end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
T_s(t) &= T_0 + (T(t) - T_0) \operatorname{erfc} \frac{z}{\sqrt{4\alpha_2 t}} \\
&\approx T_0 + (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \frac{z}{\sqrt{4\alpha_2 t}}
\end{aligned} \tag{9}$$

엄밀히 말하자면, 식 9에서 용기 내부의 온도는 열 손실로 인해서 지속적으로 변하지만, 반응 및 열 전달이 매우 짧은 시간 내에 일어나고 계산의 간소화를 위해서 용기 내부 온도가 T_r 로 유지된다고 가정하였다.

여기서 $4\sqrt{\alpha_2 t}$ 는 열 경계층 두께(thermal boundary layer thickness) 혹은 열 침투 두께 (thermal penetration thickness)를 나타내고 이 두께보다 먼 거리에 대해서는 온도가 $T_r - T_0$ 차의 1% 보다 작게 변한다는 것을 의미한다. 일반적으로 이 해 (solution)는 고체 평판이 무한한 경우에 적용하지만 열이 평판을 침투하기 불충분한 매우 짧은 시간 (이 모델의 경우, 수 ms)에 대해 해석하는 경우에는 두께가 유한한 평판 (finite slab)에 대해서도 좋은 근사해 (approximate solution)가 될 수 있다 [17].

1.6. 온도 변화 식 (Temperature change rate)

만약 식 6과 9에서 유도한 $T_a(t)$ 와 $T_s(t)$ 에 대한 모든 정보를 식 5의 에너지 평형 방정식에 대입한다면, 주어진 시스템인 밀폐 용기 내부의 에너지 변화는 식 10과 같이 시간에 따른 온도 변화의 형태로 나타낼 수 있다.

$$T(t) = T_0 + (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4\alpha_1 t}} - \frac{hA}{mC_v} (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \frac{z}{\sqrt{4\alpha_2 t}} \quad (10)$$

식 10의 좌변은 전체 시스템의 시간에 따른 총 온도 변화를 나타낸다. 만약 위의 식의 양변에 mC_v 를 곱해주면 에너지 균형 방정식이 된다. 따라서 이 식은 온도 변화의 형태로 에너지 변화를 보여준다. 우변의 두 번째 항은 cubic unit cell model에 따라 단열 조건에서 연료와 산화제의 발열반응으로 인해 생성되는 에너지의 시간에 따른 온도 변화를 보여준다. 세 번째 항은 뉴턴의 냉각 법칙과 반 무한 고체 열 전도에 근거하여 용기의 내부에서 외부로, 그리고 외부 표면에서 주변 대기 환경으로 손실된 에너지의 시간에 따른 온도 변화를 설명한다.

Figure 2는 전체 시스템 (검은색 실선), 단열 조건에서 생성되는 에너지 (파란색 점선) 및 손실되는 에너지 (빨간색 점선)의 시간에 따른 온도를 그래프로 보여준다. 초기에는 고 에너지 물질의 에너지 생성으로 인해 온도가 급격히 상승하고 에너지 손실이 영향을 미치지 않기 때문에 검은색 실선과 파란색 점선이 겹쳐져있다. 하지만 약 0.2 ms 이후부터는 시스템의 에너지 손실이 발생하기 때문에 두 선이 분리되기 시작하고 파란색 점선은 계속해서 증가하다가 고 에너지 물질의 반응이 완료됨에 따라 포화된다. 반면에 빨간색 점선은 꾸준히 증가하기 시작한다. 이 0.2 ms의 손실 지연 시간은 전도에 의해 밀

폐 용기 내부에서 외부 표면으로 에너지가 전달되는데 필요한 시간을 나타낸다. 여기서 전체 시스템의 최대 온도 $T(t)$ 는 에너지 손실 때문에 $T_a(t)$ 보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 전체 시스템의 최대 온도가 에너지 생성과 손실의 경쟁에 의해 결정되기 때문이다. 만약 손실 지연 시간이 0.2 ms 보다 짧아지면 에너지 손실이 더 빨리 시작되기 때문에 시스템의 최대 온도는 그래프의 최대 온도보다 더 낮아질 것이고 반대로 이 시간이 길어지면 최대 온도는 더 높아질 것이다. 이러한 이유로 에너지 방출 성능의 정확한 분석을 위해서는 에너지 손실을 고려해주어야 한다.

식 10의 x^2/α_1 및 z^2/α_2 를 t_1 및 t_2 로 치환하면, 식 11과 같이 에너지 생성 및 손실 속도를 보다 명쾌하게 나타낼 수 있다.

$$T(t) = T_0 + (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t_1}{4t}} - \frac{hA}{mC_v} (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t_2}{4t}} \quad (11)$$

여기서, t_1 과 t_2 는 각각 에너지 생성 및 손실 속도의 특성 시간 스케일 (characteristic time scale)을 나타낸다. Cubic unit cell model에서 산화-환원 반응을 통한 복잡한 에너지 생성은 용융 산화제 층을 통한 열 확산 과정으로 단순화된다. 따라서, 특성 시간 스케일 t_1 은 고 에너지 물질의 산화-환원 반응의 반응 속도 상수와 밀접한 연관이 있다. 마찬가지로 용기 벽면을 통한 복잡한 에너지 손실 과정 역시 t_2 를 이용해서 단순화 할 수 있다.

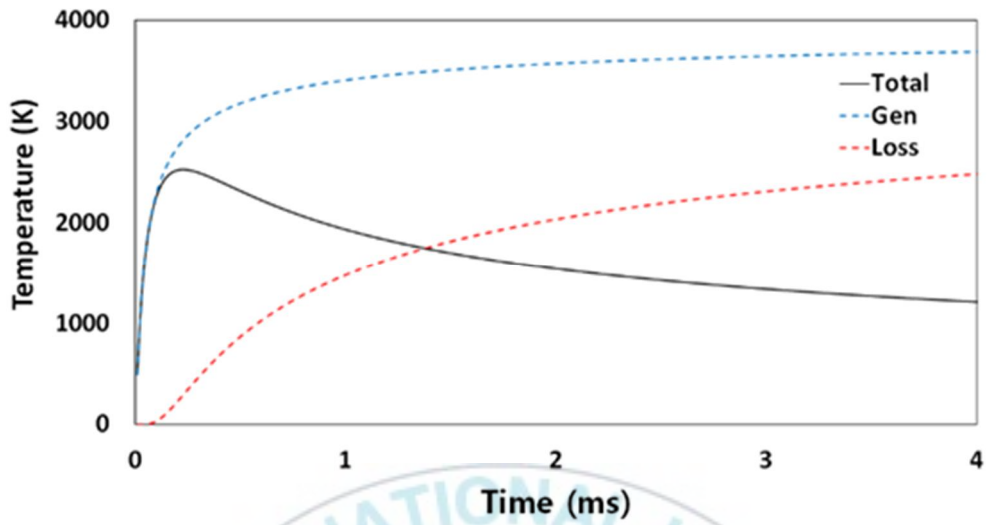


Figure 2. Temperature change as a function of time. The black solid line represents an overall temperature change. Blue and red dotted line represent temperature change due to energy generation at the adiabatic condition and temperature decrease due to energy loss, respectively.

1.7. Noble-Abel 상태 방정식

시간에 따른 온도 변화 식은 준 정상 상태 (quasi steady state) 가정을 바탕으로 상태 방정식 (equation of state)에 대입하여 시간에 따른 압력 변화 식으로 전환할 수 있다. 이러한 목적을 이루기 위해서 이상 기체 상태 방정식 (ideal gas equation of state)이 한 가지 선택지가 될 수 있지만, 고 에너지 물질이 연소할 때는 높은 밀도와 온도를 가진 연소 기체 (combustion gases)가 생성되기 때문에 이로 인해 발생하는 오차를 줄이기 위해서는 기체 분자가 차지하는 부피를 고려해주어야 한다. 따라서, 아래의 식 12의 Noble-Abel 상태 방정식을 이용하면 연소 기체의 부피가 미치는 영향을 함께 고려할 수 있고 보다 정확한 예측 값을 얻을 수 있다 [18].

$$P = \frac{R'T}{(v-b)} \quad (12)$$

여기서 R' 은 비기체 상수 (specific gas constant)로 기체 상수를 기체의 분자량으로 나눈 것을 의미하고, v 는 밀폐 용기의 비체적 (specific volume)으로 용기의 부피 V 를 용기에 충전된 고 에너지 물질의 총 질량으로 나눈 값을 의미한다. b 는 co-volume으로 연소 기체 혹은 미반응 고체 (unreacted solid)가 차지하는 부피를 나타낸다. 일반적으로 물질의 충전량이 많아질수록 연소 기체 및 미반응 고체의 값이 증가하기 때문에 b 의 값이 상대적으로 증가하고 이로 인해 압력이 증가하게 된다.

1.8. 에너지 방출 성능 모델 (Energy performance model)

앞서 구한 식 11의 시간에 따른 온도 변화 식을 식 12의 Noble-Abel 상태 방정식에 대입하면 시스템의 시간에 따른 압력 변화 식을 아래의 식 13과 같이 표현할 수 있다.

$$P(t) = \frac{R'}{(v-b)} \left[T_0 + (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t_1}{4t}} - \frac{hA}{mC_v} (T_r - T_0) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t_2}{4t}} \right] \quad (13)$$

위의 모델은 밀폐 용기에서 고 에너지 물질이 연소할 때 방출하는 에너지 성능을 시간에 따른 압력 변화의 형태로 보여준다.

Figure 3은 이상 기체 방정식과 Noble-Abel 상태 방정식을 통해 계산한 고 에너지 물질의 압력 변화 비교 그래프를 보여준다. Noble-Abel 상태 방정식을 사용한 경우의 압력은 이상 기체 방정식을 사용한 경우 보다 더 높게 나타나고 고 에너지 물질의 양이 증가할수록 차이도 더욱 증가한다. 이는 Noble-Abel 상태 방정식이 연소 기체가 차지하는 co-volume을 고려하고 이로 인해 실질적인 부피가 감소하는 영향을 미치기 때문에 압력이 증가한다. 또한 동일한 부피에서 고 에너지 물질의 충전량이 증가하는 경우 연소 기체 및 미반응 고체 역시 증가하기 때문에 실질적인 부피의 감소가 더욱 커지고 압력도 더욱 증가하게 된다. 따라서 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능의 보다 정밀한 분석을 위해서 Noble-Abel 상태 방정식을 사용하였다.

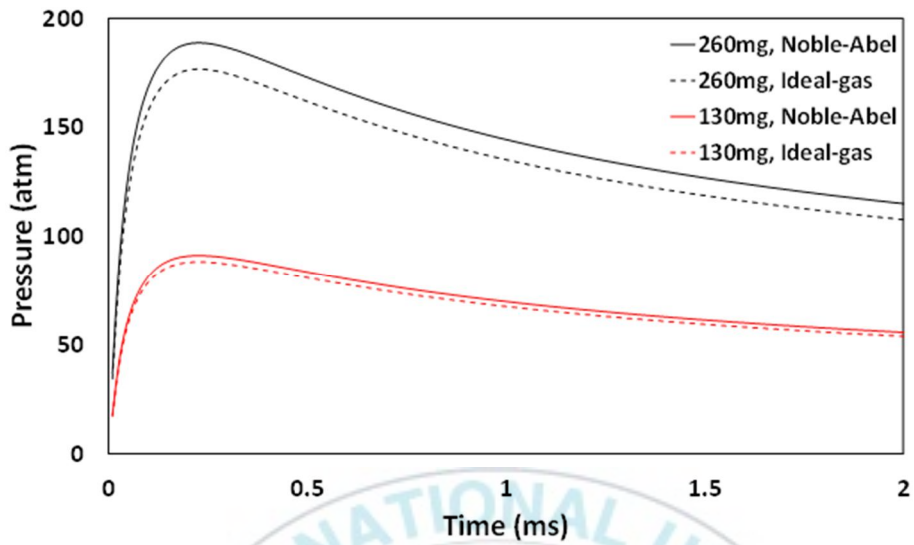


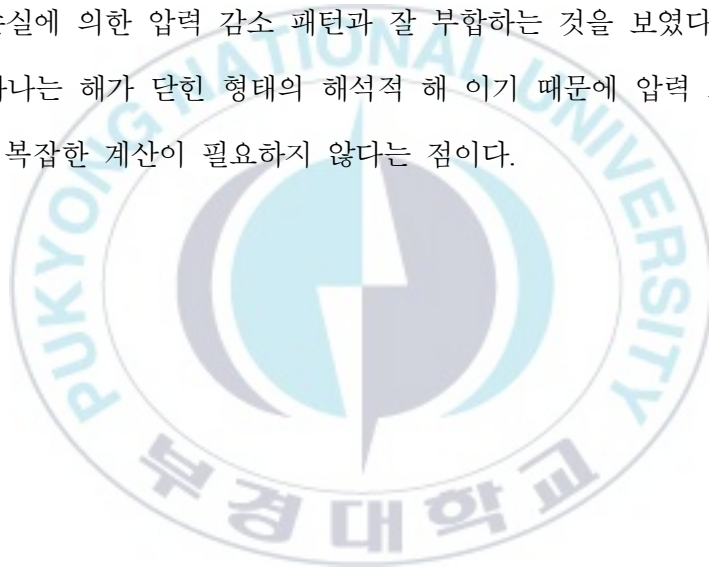
Figure 3. Comparison of the pressure histories derived from the Noble-Abel and the ideal gas equation of state. Solid lines represent the pressure derived from the Noble-Abel equation and the dotted lines represent that from the ideal gas equation, respectively. Black lines are for 260mg and red lines are for 130mg of energetic materials, respectively.

1.9. 모델 타당성 검증 (Model verification)

제안된 모델의 타당성을 검증하기 위해서 모델을 통해 측정된 이론 데이터 값을 CBT 실험 데이터 값과 비교하였다. 실험을 위한 고 에너지 물질은 한화에서 제작한 ZPP를 이용하였고, CBT 실험은 한화에서 직접 진행하였다. CBT 실험 데이터 값은 전압의 형태로 기록되기 때문에 압력 값으로 환산해주었다 (환산인자, 0.9997 mV/psi). CBT 시스템에서 연소를 개시하기 위해서는 전도성 와이어 (conductive wire)를 가열해서 시스템 온도를 ZPP의 점화 온도 (658 K)까지 증가시켜야 하기 때문에 점화를 위해 소요되는 지연 시간 (0.2 ms)은 실험 값에서 제거하였다. 일반적으로 ZPP의 특성상 실험 결과에 큰 편차가 존재하기 때문에 실험 데이터의 신뢰도를 높이기 위해서 각각의 실험은 3회 이상 실시하였고, 실험 데이터들의 평균 값을 사용하여 이론 값과 비교하였다.

Figure 4는 부피가 서로 다른 2개의 밀폐 용기 (4, 10 cc)에서 서로 다른 2가지 조건의 ZPP 충전량 (65, 130 mg)으로 실험한 압력 vs. 시간 결과 값과 그에 대응하는 이론적 예측 값을 그래프로 보여준다. ZPP의 비열 (specific heat, C_p)은 참고 문헌에 언급된 값에서 이상 기체 상수를 뺀 값으로 사용했다 [19]. Co-volume 값인 b 는 참고 문헌에 언급된 값들의 평균치를 사용하였다 [18, 20]. 반응 온도 (T_r)와 용융 산화제 층의 열 확산도 (α_l) 및 두께 (x)는 참고 문헌에 나온 값을 사용하거나 공식을 바탕으로 계산되었다 [6-7]. 밀폐 용기의 열 확산도 (α_2)는 유효 열 확산도 (effective thermal diffusivity)로 정의되었고, 전도 이외에도 복사 (radiation)와 같은 추가적인 열적 메커니즘 (thermal mechanism)들을 집중한 집중 파라미터 (lumped parameter)로 사용하였

다. 또한 열 전달 계수 (h)와 밀폐 용기 열 확산도 (α_2)는 미지 파라미터 (unknown parameter)이기 때문에 실험 결과를 바탕으로 이론적 예측에 맞게 조정하였다. 일단 미지 파라미터가 정해지면 나머지 3가지 사례에도 파라미터를 고정한 채로 이론적 예측 값을 측정하였다. 예측에 사용된 파라미터 값은 아래의 섹션 3.3의 표 3에 자세하게 나와있다. 이론적인 결과 값이 닫힌 형태의 해석적 해 (closed form analytic solution)라는 점을 감안했을 때 이론적인 예측 값과 실험 결과 값이 상당히 잘 일치하는 것을 보였다. 예측 값은 특히 열 손실에 의한 압력 감소 패턴과 잘 부합하는 것을 보였다. 본 모델의 장점 중 하나는 해가 닫힌 형태의 해석적 해이기 때문에 압력 거동을 예측하기 위해 복잡한 계산이 필요하지 않다는 점이다.



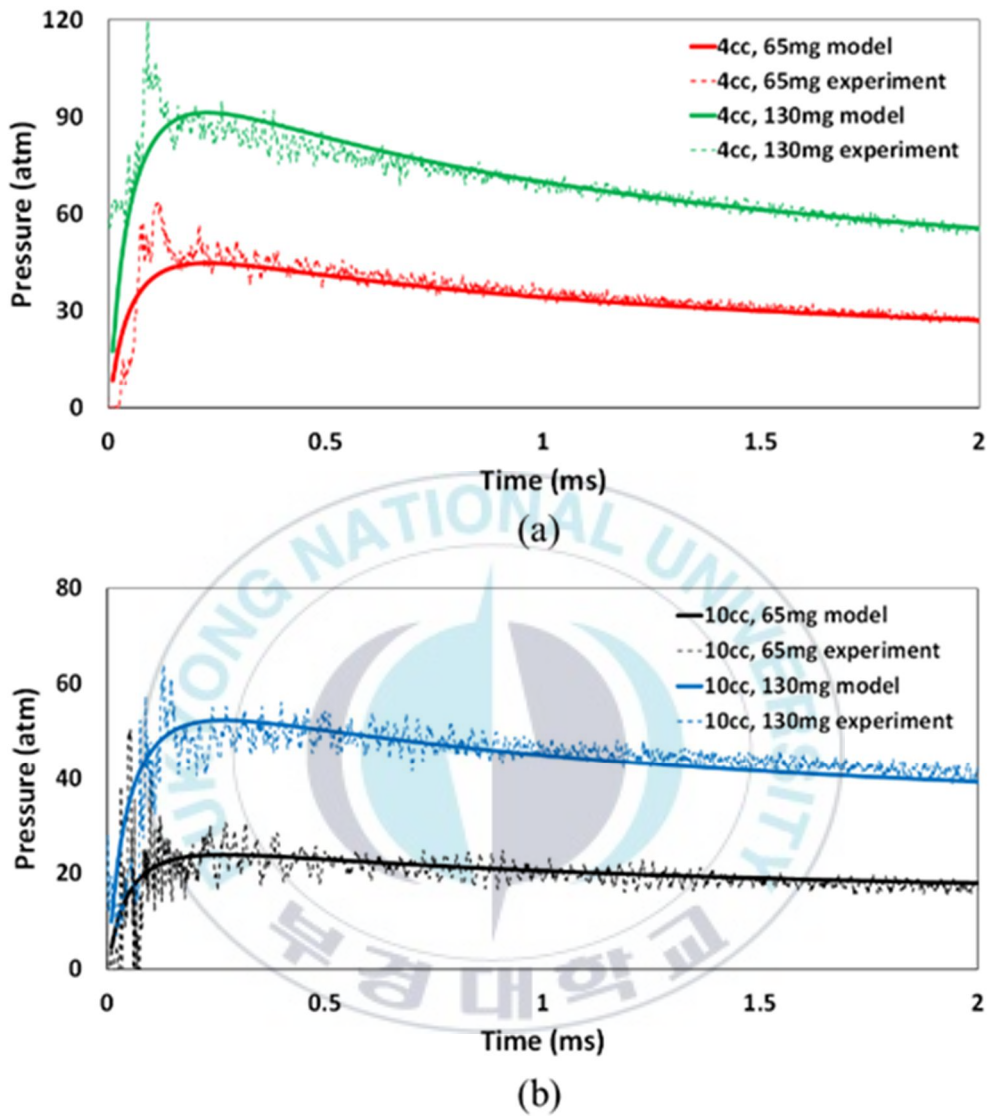


Figure 4. Comparison between the model predictions and experiments. Solid lines represent a model prediction, and dotted lines represent experiments. (a) Pressure histories in a 4 cc spherical chamber using a different amount of ZPP (65 and 130 mg). (b) Pressure histories in a 10 cc spherical chamber using a different amount of ZPP (65 and 130 mg).

2. 파라미터 분석 (Parametric analysis)

2.1. 파라미터 분석

CBT의 목적은 원하는 분야에 응용할 수 있도록 고 에너지 물질의 압력 변화, 특히 최대 압력을 추정하는 것이다. 여기서 압력 분포에 영향을 미치는 주요 요인은 에너지 함량 (energy contents), 에너지 생성 속도 (energy generation rate) 및 에너지 손실 속도 (energy loss rate)이다. 따라서 파라미터 분석을 통해서 각각의 요인에 중요한 영향을 미치는 파라미터가 무엇인지 그리고 이러한 요인이 압력 구배, 즉 에너지 방출 성능을 어떻게 결정하는지를 확인할 수 있다. 반응 온도는 고 에너지 물질의 에너지 함량을 나타낸다. 특성 시간 스케일 t_1 및 t_2 는 각각 에너지 발생 속도와 에너지 손실 속도를 나타낸다. 결과적으로 밀폐 용기에서 고 에너지 물질이 연소할 때 이러한 요인이 어떻게 압력 분포를 결정하는지에 대한 통찰력을 얻을 수 있을 것이다.

반응 온도와 특성 시간 스케일 t_1 및 t_2 와 같은 파라미터가 모델 성능에 미치는 영향을 분석하기 위해서 모든 조건이 동일한 경우에 대해 목표 파라미터 (target parameter) 값을 변화시키며 비교 분석하였다. 파라미터 분석을 위해 10 cc 용기에서 195 mg ZPP가 연소하는 경우를 기준 사례 (reference case)로 설정하고 아래의 Figure 5-7에 검정색 실선으로 나타내었다.

2.2. 반응 온도의 영향 (Effect of reaction temperature)

반응 온도는 반응이 완료된 지점에서의 가장 높은 온도를 의미하고 아래 식 14의 Modified Dulong-Petit law를 통해서 간단히 계산할 수 있다 [7]. 또한 반응 온도는 고 에너지 물질의 에너지 함량을 나타낸다.

$$T_r = T_0 + \frac{1}{9R} \times \frac{\Delta H}{N}$$

(14)

반응 온도는 화학적 조성 (chemical composition) 및 반응열 (heat of reaction)에 의해 추정되기 때문에 모델을 통해 다른 조성을 가진 다양한 고 에너지 물질을 고려할 수 있다. Table 2는 3가지 종류의 고 에너지 물질 ZPP [7], THPP, BKNO₃의 반응 온도를 조성 및 열역학적 정보에 따라 계산한 값을 나타내며 ZPP > THPP > BKNO₃ 순으로 온도가 높게 나타난다. 각 반응 온도 값은 참고 문헌의 값을 참고하거나 NIST chemistry webbook 웹사이트 [21]에서 생성 엔탈피 (enthalpy of formation) 데이터를 얻어서 식 14를 통해 계산하였다. Figure 5는 고 에너지 물질의 반응 온도에 따른 에너지 방출 성능의 비교 그래프를 보여준다. 실제로 고 에너지 물질이 바뀌면 다른 파라미터들도 물질에 맞게 변경되어야 한다. 하지만 반응 온도가 성능에 미치는 영향을 독립적으로 분석하기 위해서 반응 온도를 제외한 모든 변수는 기준 사례 (10 cc, 195 mg ZPP 연소)의 값으로 고정하였다. 별도로 언급하지 않는 한 아래의 모든 파라미터 분석은 다른 모든 조건이 기준 사례의 경우로 고정된 상태에서 목표 파라미터만 변경한다고 가정할 것이다. 반응 온도를 제외한 동일한 조건에서는 반응 온도가 높을수록 성능이 높아지는데 이는 반응 온도가 고 에

너지 물질이 얼마나 많은 에너지를 포함하고 방출할 수 있는지를 나타내기 때문이다. 따라서 고 에너지 물질의 에너지 함량이 클수록 반응 온도가 높아진다. 3가지 종류의 고 에너지 물질의 경우에는 ZPP가 가장 높은 에너지 함량을 가진 반면에 THPP와 BKNO₃는 상대적으로 낮은 에너지 함량을 보였다. 현재의 반응 온도는 간단한 식을 통해 계산되지만 분자 동역학 (molecular dynamics)과 열역학 계산 및 실험 등을 사용하여 보다 정확한 값을 적용할 수 있다.

또한 시간이 지남에 따라 수분이나 산소의 침투로 인해 고 에너지 물질이 변성될 수 있다. 이것은 고 에너지 물질로부터 방출되는 에너지를 감소시킬 수 있고 결과적으로 물질의 에너지 방출 성능 감소를 초래할 수 있기 때문에 고 에너지 물질의 수명을 예측하는 것은 중요한 과제 중 하나이다. 만약 노화로 인해 고 에너지 물질의 에너지 함량이 감소하면 반응열도 감소할 것이다. 따라서 노화된 물질의 반응열을 통해 반응 온도를 계산하면 물질의 성능 변화를 예측할 수 있다. 다시 말해 실험 또는 열역학 계산을 통해 반응열의 변화를 측정하면 노화 물질의 반응 온도를 계산할 수 있으며 제안된 모델을 이용하여 고 에너지 물질의 수명을 측정할 수 있을 것이다.

Table 2. Reaction Temperature of three types of energetic material calculated by Modified Dulong-Petit law

Material	ΔH (kJ/mol)	N	T_r (K)
ZPP	2198.3	8	3970
THPP	1601.6	12	2082
BKNO ₃	1554.8	14	1782



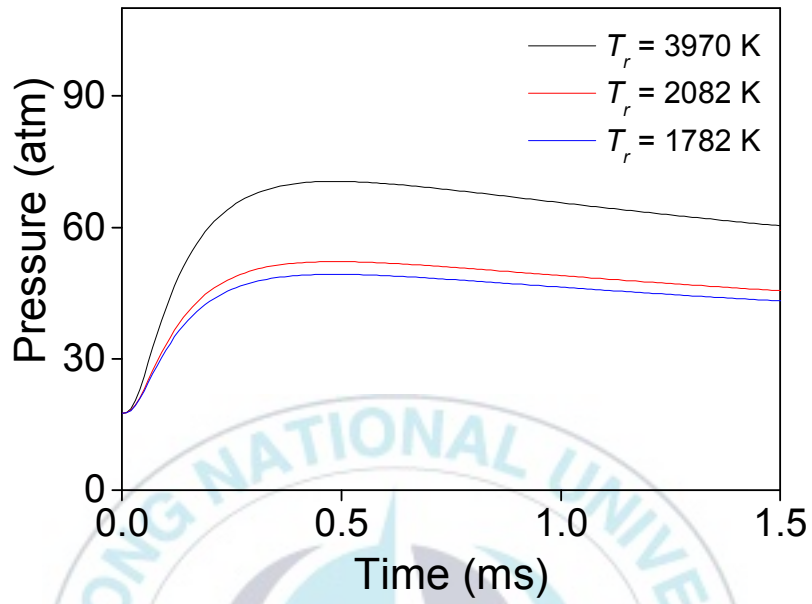


Figure 5. Comparison of the energy release performance according to the reaction temperature, T_r . The characteristic time scale for energy generation and loss rate $t_1 = 0.45$ ms and $t_2 = 1.85$ ms, respectively.

2.3. 에너지 생성 속도의 영향

용융 산화제 층의 열 확산도 및 두께는 하나의 단일 파라미터인 특성 시간 스케일 $t_l = x^2/a_l$ 을 통해 분석할 수 있다. 고 에너지 물질이 에너지를 방출하기 위해서는 연료가 산화제에서 생성된 자유 산소 원자와 결합하여 발열 반응인 연료-이산화물 (fuel-dioxide)을 형성해야 한다. 연료-산화물 (fuel-oxide)의 형성은 전체 반응의 속도 결정 단계이고 흡열 반응이기 때문에 연료는 용융 산화제 층을 통해 주변으로부터 에너지를 공급받고 산소 원자와 결합한다. 이 경우 용융 산화제 층의 열 확산도 및 두께는 주변 에너지가 연료에 얼마나 빨리 도달할 수 있는지를 결정한다. 따라서 시간 스케일 t_l 은 주변 에너지가 용융 산화제 층을 통해 연료에 도달하는데 걸리는 시간을 나타낸다. 즉 열 확산도가 크고 두께가 얇을수록 특성 시간 스케일 t_l 이 감소하기 때문에 에너지가 연료에 빨리 도달한다. 다시 말해 열 확산도가 증가하고 두께가 얇아질수록 연료로 에너지를 보다 빠르게 전달할 수 있고 연료-산화물의 형성 속도가 증가하여 에너지 손실이 진행되기 전에 고 에너지 물질이 더욱 많은 에너지를 방출할 수 있기 때문에 Figure 6에 나타난 것과 같이 최대 압력이 증가한다.

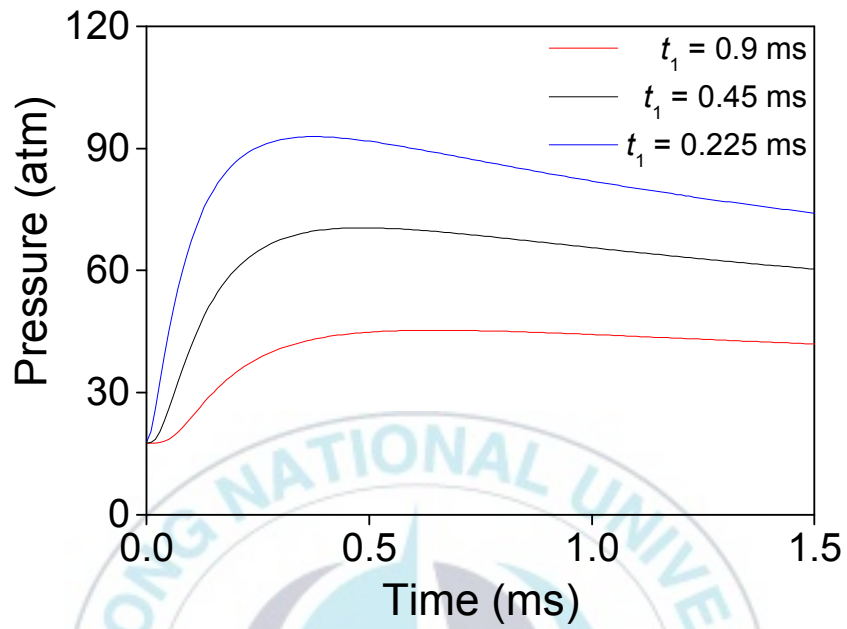


Figure 6. Comparison of the energy release performance according to the change of the characteristic time scale for energy generation rate t_1 . The characteristic time scale for energy loss rate $t_2 = 1.85$ ms.

2.4. 에너지 손실 속도의 영향

고 에너지 물질이 연소할 때 에너지는 용기 내부에 축적되고 에너지가 용기 벽을 통해 내부에서 외부로 전달되는 에너지 손실이 발생한다. 에너지 손실 속도에서 $t_2 = x^2/\alpha_2$ 는 에너지 손실이 얼마나 빨리 진행되는지를 나타내는 특성 시간 스케일이다. 용기 벽의 두께가 두꺼울수록 열 확산도가 작을수록 동일한 에너지 생성 속도에서 에너지 손실이 시작되는데 걸리는 시간이 길어진다. 이로 인해 시스템은 더 많은 에너지를 축적할 수 있기 때문에 Figure 7에서 볼 수 있듯이 최대 압력에 도달하는 속도가 느려지고 최대 압력의 크기가 증가한다. 여기서 주목해야 할 점은 에너지 생성 속도를 나타내는 t_1 과 에너지 손실 속도를 나타내는 t_2 가 에너지 방출 성능에 미치는 영향이 정반대라는 점이다. 에너지 방출 성능은 t_1 이 감소할수록 t_2 가 증가할수록 더 크게 나타난다.

동일한 고 에너지 물질을 사용하더라도 최대 압력은 용기의 조건에 의해 영향을 받는다. 그러므로 CBT 모델링에서 용기의 에너지 손실 특성을 고려하는 것은 실제 응용 분야로의 적용에 있어서 상당히 중요하다. 또한 실험을 진행하기 전에 모델을 이용하여 에너지 방출 성능을 예측하고 적합한 용기를 선택하는 것이 가능하며 실험 횟수를 최소화하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 이론적 결과를 실제로 적용하기 위해서 혼합 고 에너지 물질의 실제 연소에 대한 압력 분포의 타당성을 검증할 것이다.

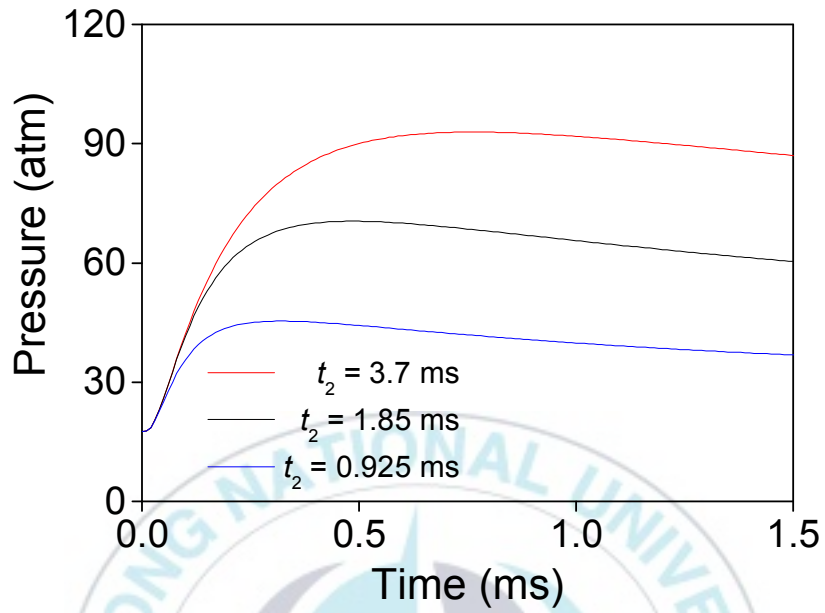


Figure 7. Comparison of the energy release performance according to the change of the characteristic time scale for energy loss rate t_2 . The characteristic time scale for energy generation rate $t_1 = 0.45$ ms.

3. 혼합 물질의 에너지 방출 성능 모델링

3.1. 혼합 고 에너지 물질 모델링

Figure 8은 서로 다른 2가지 종류의 혼합 고 에너지 물질이 동일한 밀폐 용기에서 연소하는 것을 보여준다. 에너지 보존 법칙 (the law of energy conservation)에 의해서, 시스템의 에너지의 합은 시스템에서 생성된 에너지와 시스템으로부터 주변으로 손실된 에너지로부터 얻을 수 있다. 만약 혼합된 고 에너지 물질들 사이에 상호 작용이 없다면, 시스템의 에너지 생성 $E_G(t)$ 및 에너지 손실 $E_L(t)$ 는 아래의 식 15에서 볼 수 있듯이 각각의 고 에너지 물질의 에너지 생성 및 에너지 손실의 합으로부터 얻을 수 있다. 여기서 첨자 1 및 2는 서로 다른 두 가지의 고 에너지 물질을 나타낸다. 따라서, 혼합된 고 에너지 물질의 시간에 따른 총 에너지 변화는 각각의 고 에너지 물질에 대한 에너지 변화를 더함으로써 표현할 수 있다.

$$E(t)=E_G(t)-E_L(t)=E_{1G}(t)+E_{2G}(t)-[E_{1L}(t)+E_{2L}(t)]=E_1(t)+E_2(t) \quad (15)$$

앞서 제시한 모델은 고 에너지 물질의 성능을 시간에 따른 압력 변화의 형태로 설명한다. 압력은 단위 부피 당 에너지의 양으로, 전체 시스템의 에너지를 부피로 나누어서 얻을 수 있다. 제안된 모델은 이상 기체 방정식 대신에 아래 식 16의 두 번째 항에 주어진 Noble-Abel 상태 방정식을 이용해서 압력을 계산한다.

$$P=\frac{R'T}{(v-b)}=\frac{mR'T}{m(v-b)}=\frac{mR'T}{(V-b')}=\frac{nRT}{(V-b')}=\frac{E}{(V-b')} \quad (16)$$

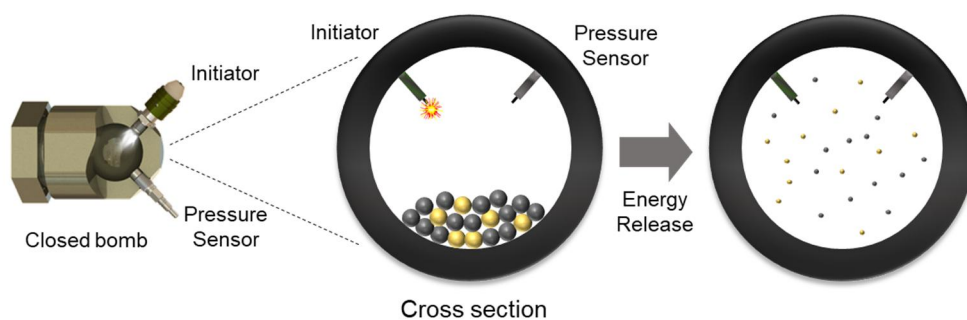


Figure 8. Schematics of a closed bomb experiment with mixed energetic materials combustion.



위 식에서 두 번째 항의 분자와 분모를 질량으로 곱하면 세 번째 항으로 나타낼 수 있다. 여기서 분자는 총 에너지를 의미하고, 분모는 밀폐 용기의 부피에서 연소 기체 분자가 차지하는 부피를 제외한 순수 총 부피 (net total volume)를 나타낸다. 기체 분자의 총 에너지는 식 16으로부터 순수 총 부피로 나누어서 시스템의 압력을 계산할 수 있다. 따라서 혼합 고 에너지 물질의 총 에너지 변화는 식 15 및 16에 의해 각각의 고 에너지 물질 성분의 에너지 변화의 합으로서 아래의 식 17과 같이 표현할 수 있다.

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t) = m_1 R'_1 T_1(t) + m_2 R'_2 T_2(t) \quad (17)$$

혼합 고 에너지 물질의 압력을 계산하기 위해서는 분모에 있는 혼합 물질의 b' 값을 결정하는 것이 중요하다. 각각의 고 에너지 물질로부터 생성된 연소 기체는 동일한 밀폐 용기 내부에 동시에 존재하게 된다. 즉, 혼합된 고 에너지 물질은 각각의 물질로부터 생성된 모든 연소 기체의 영향을 받는다. 이 때, 연소 기체들 사이에 반응이 없다고 가정한다면, 혼합된 고 에너지 물질로부터 생성된 기체의 부피는 각 물질로부터 생성된 기체 부피의 합인 $b' = m_1 b_1 + m_2 b_2 = b_1' + b_2'$ 으로 표현할 수 있다. 따라서, 식 18에서 볼 수 있듯이 혼합 고 에너지 물질의 압력 변화는 식 17으로부터 산출된 혼합 물질의 총 에너지 변화를 혼합 물질의 순수 총 부피인 $V-b'$ 으로 나누어서 얻을 수 있다. 그 결과 각각의 고 에너지 물질로부터 발생하는 연소 기체를 모두 고려한 순수 총 부피를 각각의 고 에너지 물질에 적용하면 혼합 물질의 총 압력 변화 $P(t)$ 는 각 성분 물질의 압력의 합으로부터 얻을 수 있다 $P_1(t) + P_2(t)$. 여기서, $E_1(t)/(V-b_1')$ 이 아니라 $P_1(t) = E_1(t)/(V-b')$ 라는 점을 유의해야 한다.

$$P(t) = \frac{E(t)}{V-b'} = \frac{m_1 R'_1 T_1(t) + m_2 R'_2 T_2(t)}{V-(b_1'+b_2')} = P_1(t) + P_2(t) \quad (18)$$

이 결과는 동일한 밀폐 용기 내에서 서로 반응하지 않는 혼합 기체의 총 압력은 각 성분 기체의 부분 압력의 합과 같다고 기술한 돌턴의 부분 압력의 법칙 (Dalton's law of partial pressure)에 의해 설명할 수 있다. 제안된 모델은 혼합 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 에너지 보존의 법칙 혹은 돌턴의 부분 압력의 법칙을 통해서 직관적이고 간단하게 설명할 수 있다. 또한 본 모델은 혼합 고 에너지 물질의 성능을 각각의 물질의 합으로부터 측정하기 때문에, 각각의 물질이 전체 성능에 미치는 영향을 독립적으로 분석할 수 있다는 장점이 있다.

본 모델은 이와 같은 장점을 가지고 있지만 혼합 고 에너지 물질의 성능 평가에 적용하기 위해서는 몇 가지 부분들에 대해 확인해야 한다. 우선 본 모델은 구성 기체들 사이에 상호 작용이 없다고 가정했기 때문에 이 부분에 대한 확인이 필요하다. 또한 혼합된 고 에너지 물질이 연소할 때 두 물질이 동시에 연소하는 것이 아니라, 보조 물질이 먼저 연소하고 이어서 주 물질이 연소하기 때문에 이 사이에 짧은 시간 지연 발생한다. 따라서 시간 지연이 혼합 고 에너지 물질의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 분석할 필요가 있다. 이러한 부분들은 실험 데이터와의 비교를 통해서 확인될 것이다. 또한 실험 데이터와 이론적 예측 데이터의 비교를 통해서 모델이 각각의 고 에너지 물질의 성능을 적절히 예측하는지에 대한 타당성도 검증할 것이다.

3.2. 용융 산화제 층의 열 확산도

고 에너지 물질이 점화 온도 (ignition temperature) 이상으로 열을 받으면, 산화제가 녹기 시작하고 연료 주위에 얇은 용융 산화제 층을 형성한다. 이 경우 앞에서 설명하였듯이 용융 산화제 층의 열 확산도 및 두께가 에너지 생성 속도를 결정하는데 있어서 중요한 역할을 한다. 하지만 고 에너지 물질이 연소할 때 밀폐 용기 내부에는 1,000 K 이상의 온도가 발생하기 때문에 용융 산화제 층의 열 확산도 값을 결정하는데 어려움을 야기한다. 열 확산도는 온도의 영향을 받기 때문에 모델에 적용하기 위해서는 고온에서의 열 확산도 값을 사용해야 한다. KClO_x 용융 산화제 층의 열 확산도는 문헌의 값인 $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 참조해서 사용한다 [7]. 하지만 고온에서 이용 가능한 KNO_3 용융 산화제 층의 열 확산도 값을 다룬 참고 문헌은 없다. 따라서 고온에서의 KNO_3 용융 산화제 층의 열 확산도는 문헌에 나와있는 KNO_3 의 열 전도도를 이용해서 도표를 그려 외삽 (extrapolation)을 통해 결정하였다.

Figure 9(a)는 문헌에 나와있는 주어진 온도에 따른 KNO_3 의 열 전도도 값을 그래프로 나타낸 것이다 [22]. 검은색 점은 문헌에 기록된 온도에 대응하는 열 전도도를 나타내며, 빨간색 실선은 데이터에 기초한 적합선 (fitted line)을 나타낸다. 열 확산도는 열 전도도를 밀도와 비열로 나누어서 계산할 수 있다. 실제로 밀도와 비열은 온도에 따라 변하지만, 기체 상태와 달리 액체 상태에서의 밀도와 비열은 온도에 따라 크게 변하지 않고 일정하다고 가정하였다. Figure 9(b)는 적합선과 ρ : 2,109 kg/m^3 , C_p : 940.23 $\text{J}/(\text{kgK})$ 를 바탕으로 계산한 KNO_3 용융 산화제 층의 열 확산도를 그래프를 보여준다. 하지만 산화제 KNO_3 가 연료 주위에서 용융 산화제를 형성할 수 있는 실제 온도는

600 ~ 810 K (KNO_3 의 용융점 ~ KNO_2 의 기화점)이며, 이를 바탕으로 KNO_x 용융 산화제 층의 열 확산도 값은 $2.07 \times 10^{-7} \sim 1.73 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이 범위의 평균 값인 $1.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 KNO_3 의 용융 산화제 층의 열 확산도로 채택하였다.



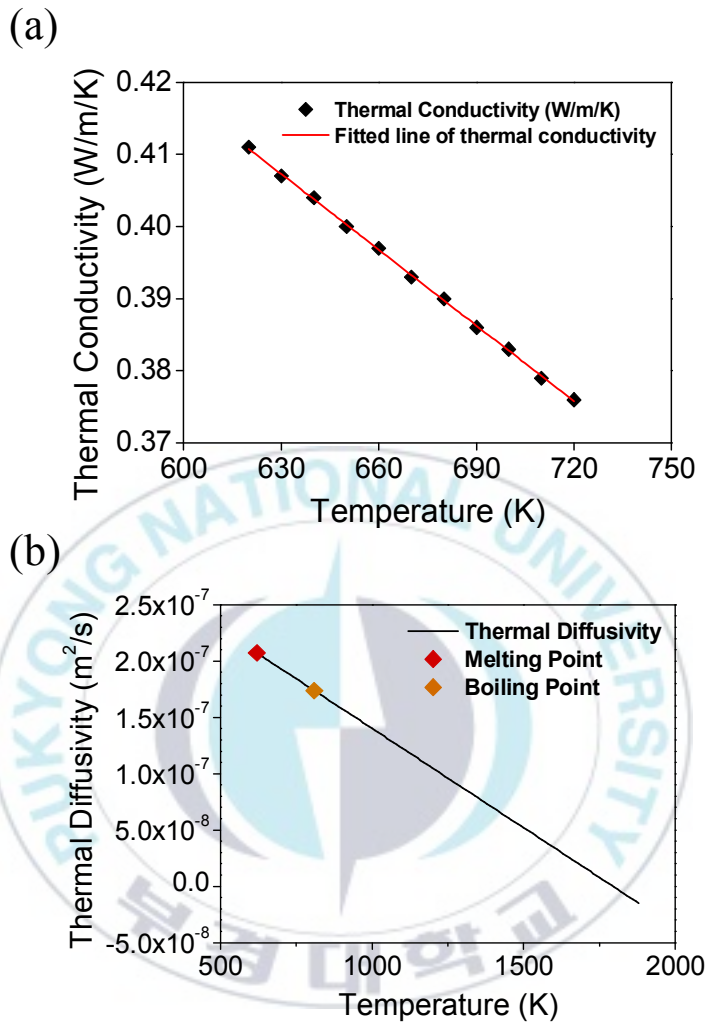


Figure 9. (a) Thermal conductivity, and (b) diffusivity plot of the molten KNO_3 oxidizer layer according to temperature change.

3.3. 모델에 사용된 파라미터 값

Table 3은 ZPP, THPP, BKNO_3 의 3가지 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능을 예측하기 위해 모델에 사용된 고 에너지 물질 및 밀폐 용기의 파라미터 값을 보여준다. 각각의 파라미터는 앞서 섹션 1.9에서 언급한 것과 동일한 방법론을 사용하여 계산하거나 참고 문헌의 값을 참조하였다. 문헌으로부터 값을 참조한 경우, 표의 파라미터 값 옆에 출처를 표기하였다.



Table 3. Parameter values used for model prediction

Parameter	Value
$C_{v,ZPP}$	241.7 J/(kgK) [19]
$C_{v,THPP}$	829.3 J/(kgK) [23]
$C_{v,BKNO3}$	951.7 J/(kgK) [24]
b	0.001 m ³ /kg [18, 20]
x_{KClO4}	9 x 10 ⁻⁶ m
x_{KNO3}	2.2 x 10 ⁻⁵ m
$\alpha_{1,KClO4}$	1.8 x 10 ⁻⁷ m ² /s [7]
$\alpha_{1,KNO3}$	1.9 x 10 ⁻⁷ m ² /s
z	8.6 x 10 ⁻³ m
α_2	4 x 10 ⁻² m ² /s

3.4. 시간 지연 분석 (Time delay analysis)

서론에서 언급한 바와 같이, ZPP는 용이한 점화 특성 때문에 THPP 또는 BKNO_3 와 같은 안정성이 높고 성능 편차가 작은 주 물질의 연소를 돕기 위한 보조 물질로 많이 사용된다. 혼합된 고 에너지 물질이 닫힌 시스템에서 연소 할 때, ZPP가 먼저 연소를 시작하고 ZPP로부터 방출된 에너지가 THPP 혹은 BKNO_3 의 연소를 돕는다. 다시 말해 보조 물질의 연소가 시작된 이후 주 물질의 연소까지 시간 지연이 발생하게 된다. 따라서 혼합 고 에너지 물질의 연소 시 보조 물질과 주 물질 사이의 시간 지연이 중요한 요인이 될 수 있다는 점을 감안할 때, 시간 지연이 혼합 물질의 에너지 방출 성능에 미치는 영향을 분석할 필요가 있다.

시간 지연을 고려하기 위해서는 각 고 에너지 물질이 연소를 시작하는 온도, 즉 점화 온도 (T_{ig})를 고려하는 것이 중요하다. 본 연구에서 제시한 3가지 종류의 고 에너지 물질의 점화 온도는 ZPP [6], THPP [25], BKNO_3 [26]에 대하여 각각 658, 773, 823 K이다. 따라서 THPP와 BKNO_3 의 연소가 시작되는 시간은 ZPP가 연소한 이후의 온도 변화를 바탕으로 계산할 수 있다. Figure 10은 제안된 모델의 에너지 생성 항을 통해 계산한 ZPP가 연소할 때의 전체 및 부분 온도 변화를 보여준다. 그래프에 표시된 파란색과 빨간색 점은 각각 BKNO_3 와 THPP의 점화 온도를 나타낸다. 0.1 및 0.106 ms에서 온도가 각각 773.3 및 825.8 K인 것을 확인할 수 있다. 따라서 2 경우 모두 주 물질의 연소는 약 0.1 ms에서 시작되며 시간 지연은 약 0.1 ms라고 가정할 수 있다. 따라서, 식 13에서 주 물질의 압력 변화 식에 시간 지연을 더해줌으로써, 시간 지연을 고려하는 경우와 고려하지 않는 경우에 혼합 고 에너지 물질의 에너

지 방출 성능이 어떠한 차이를 보이는지 비교할 수 있다.

Figure 10은 시간 지연을 고려한 경우와 그렇지 않은 경우에 대한 혼합 고 에너지 물질의 성능을 보여준다. Figure 11(a)는 ZPP와 THPP 혼합의 경우 시간 지연을 고려한 경우와 그렇지 않은 경우의 그래프를 보여주고 이 때 최대 압력이 각각 84.2 및 84.4 atm으로 0.2%의 차이를 나타냈다. 또한 Figure 11(b)는 ZPP와 BKNO_3 를 혼합하였을 때 시간 지연을 고려하거나 하지 않은 경우에 대한 그래프를 나타내며, 최대 압력은 각각 51.9 및 51.2 atm으로 1.3%의 차이를 보였다. 따라서 보조 물질의 연소 이후 주 물질이 연소하는 과정에서 발생하는 시간 지연은 혼합 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능에 있어서 중요한 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 각 고 에너지 물질의 압력을 더해서 혼합 물질의 에너지 방출 성능을 계산할 때 시간 지연을 고려하지 않더라도 결과와 계산의 편리성에 있어서 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

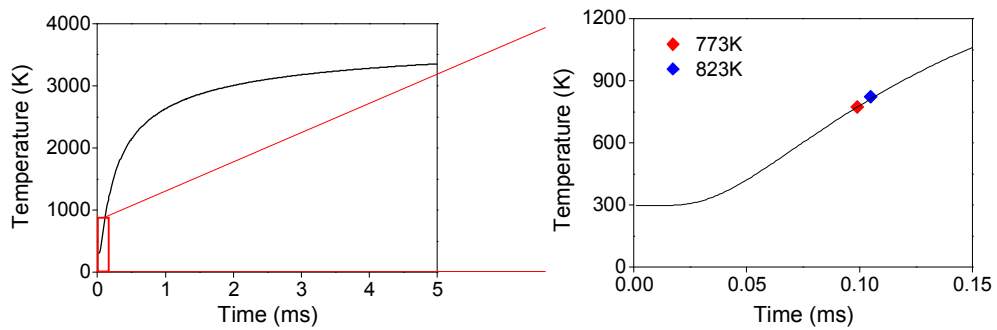
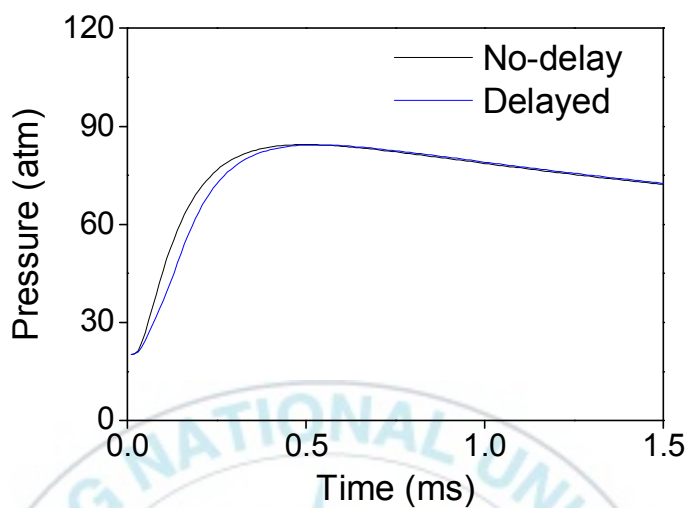


Figure 10. Temperature change of ZPP combustion obtained from the energy generation term of the model. The red and blue dots represent ignition temperature of THPP and BKNO_3 , respectively.



(a)



(b)

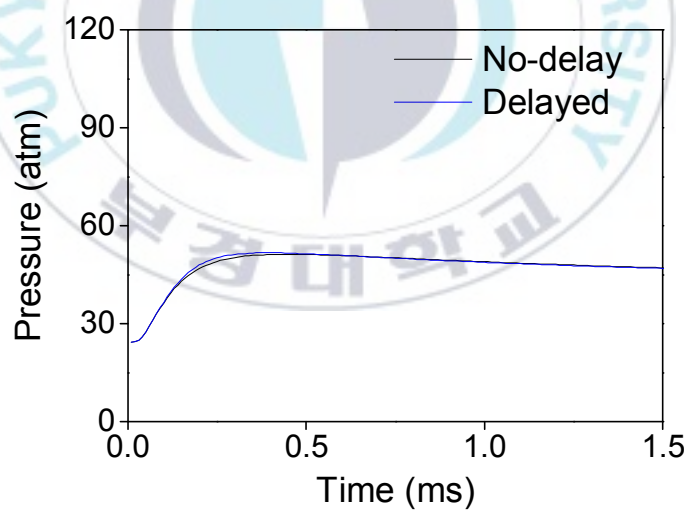


Figure 11. Comparison of the energy release performance of the mixed energetic materials of (a) ZPP 55 mg & THPP 160 mg, and (b) ZPP 60 mg & BKNO₃ 160 mg, when the time delay was considered (blue line), or not (black line).

3.5. ZPP & THPP 실험 및 이론 데이터 비교

혼합 고 에너지 물질의 에너지 방출 성능에 대한 모델의 타당성 검증을 위해서 먼저 ZPP와 THPP를 혼합하였다. 이 경우 Figure 11의 결과로 두 물질 사이의 연소가 시간 지연 없이 동시에 일어난다고 가정하였다. 모델 예측에 있어서 ZPP와 THPP의 충전량을 제외한 모든 파라미터 값은 정확한 비교를 위해 고정하였다. Figure 12는 10 cc 용기에서 ZPP 및 THPP 혼합 고 에너지 물질의 충전량에 따른 압력 변화를 보여준다. Figure 12(a)는 ZPP 55 mg 및 THPP 160 mg 연소 시 비교 그래프를 보여준다. 이 경우 실험 결과와 모델 예측 값 사이의 최대 압력 차이는 1.5%로 나타났다. Figure 12(b)는 ZPP의 양만 증가시켰을 때의 비교를 나타내며 차이는 1.6%로 나타났다. Figure 12(c)는 THPP의 양만 증가시켰을 때의 비교를 나타내며 그 차이는 0.7%로 나타났다. 고 에너지 물질의 충전량이 변하는 3가지의 경우에 있어서, 예측 값이 단힌 형태의 해석적 해임에도 불구하고 최대 압력의 차이는 2% 미만으로 이론적인 예측 값과 그에 상응하는 실험 결과가 상당히 잘 일치하는 것을 보였다.

실제로 착화 장치를 사용할 때, 착화 장치에 충전된 고 에너지 물질의 양을 변경해서 시스템에 필요한 압력을 조정한다. 따라서 동일한 시스템에서 고 에너지 물질의 양에 따른 성능을 예측하는 것은 매우 중요하다. Figure 12는 모든 파라미터를 고정한 상태로 한 가지 고 에너지 물질의 양을 고정하고 다른 물질의 양이 변할 때 모델의 예측 값이 실험 데이터에 잘 들어 맞다는 것을 검증한다. 다시 말해서 모델이 각각의 고 에너지 물질의 성능과 혼합 물질의 성능을 모두 설명할 수 있으며, 각각의 성능의 합을 통해서 혼합 물질의 성능을 계산하는 가정이 타당하다는 것을 의미한다.

ZPP와 THPP 혼합 고 에너지 물질의 압력 구배 형상은 Figure 6의 ZPP 단일 물질의 형상과 비슷한 것을 알 수 있다. 이는 앞서 설명하였듯이 복잡한 에너지 생성 속도는 용융 산화제 층을 통한 열 확산 과정으로 단순화 되었기 때문이다. ZPP는 Zr 연료와 KClO_4 산화제로 구성되고 THPP는 TiH_2 연료와 KClO_4 산화제로 구성되기 때문에 두 에너지 물질 모두 동일한 용융 산화제 층 특성을 적용할 수 있고, 이로 인해서 압력 구배 형상이 비슷하게 나타난다.



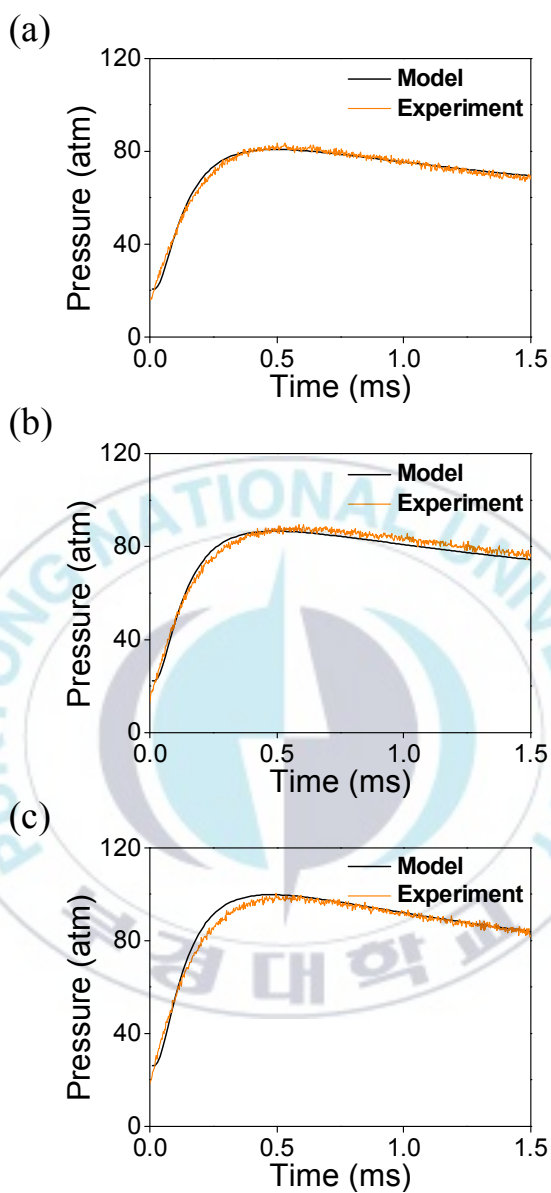


Figure 12. Comparison of the experimental results (orange line) and model predictions (black line) for ZPP & THPP mixed energetic materials combustion according to the amount of energetic material. (a) ZPP 55 mg & THPP 160 mg (83.7 atm, the maximum pressure of experimental data), (b) ZPP 65 mg & THPP 160 mg (89.3 atm), and (c) ZPP 65 mg & THPP 182 mg (99.9 atm).

3.6. ZPP & BKNO₃ 실험 및 이론 데이터 비교

ZPP와 BKNO₃ 혼합 고 에너지 물질에 대한 모델 예측 및 검증은 ZPP와 THPP의 혼합 물질에 적용된 것과 동일한 방법으로 시행하였다. Figure 13은 10 cc 용기에서 ZPP와 BKNO₃가 연소할 때의 압력 변화를 보여준다. Figure 13(a)는 ZPP 60 mg 및 BKNO₃ 160 mg가 연소하는 경우의 비교 그래프를 보여준다. 여기서 실험 결과 및 모델 예측 값 사이의 최대 압력 차이는 2.1%이다. Figure 13(b)는 ZPP의 양만 증가시켰을 때의 비교 그래프를 나타내며, 차이는 2.2%이다. Figure 13(c)는 BKNO₃의 양만 증가시켰을 때의 비교 그래프를 나타내고 차이는 1.9%이다. 3가지 경우 최대 압력의 차이는 약 2%로 고 에너지 물질의 양이 변화는 상황에 대해서 모델이 성능을 잘 예측하였음을 확인할 수 있다.

ZPP와 BKNO₃ 혼합 물질의 그래프 모양은 ZPP와 THPP 혼합 물질의 모양과는 다른 것을 확인할 수 있는데 ZPP와 BKNO₃의 경우 압력이 부드럽게 증가하며 에너지 손실은 1.5초까지 거의 발생하지 않는다. 또한 유사한 충전량이 사용되었음에도 불구하고 ZPP와 BKNO₃의 최대 압력은 ZPP와 THPP의 경우 보다 현저히 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 KNO₃의 용융 산화제 층의 두께 (2.2×10^{-5} m)가 KClO₄의 용융 산화제 층의 두께 (0.9×10^{-5} m)보다 두꺼워 BKNO₃의 에너지 발생 속도가 ZPP나 THPP보다 느리기 때문이다. 따라서 ZPP와 BKNO₃는 에너지 손실이 일어나기 전에 ZPP와 THPP 보다 적은 에너지를 생성하고 에너지 생성 속도와 에너지 손실 속도가 균형을 이룬다. 다시 말해 BKNO₃와 THPP는 반응 온도가 각각 1782 및 2082 K로 비슷하지만 BKNO₃와 THPP의 용융 산화제 층의 특성 차이가 ZPP와 BKNO₃ 연소의 낮

은 압력에 영향을 미친다. 따라서 이 모델은 고 에너지 물질의 연소 특성에 대한 통찰력을 제공하고 실험 결과를 해석하는데 사용할 수 있다.

ZPP와 THPP 혼합의 경우와 마찬가지로 이론적인 모델은 ZPP와 BKNO_3 의 경우에도 에너지 물질의 충전량의 변화에 따른 성능을 잘 예측했다. 이 모델은 단힌 형태의 해석적 해임에도 불구하고 각각의 고 에너지 물질의 충전량이 변하는 다양한 조건에서 혼합 물질의 에너지 방출 성능을 잘 설명하는 것으로 볼 수 있다. 이는 모델이 반응 온도와 용융 산화제 층의 특성과 같이 에너지 물질의 종류에 따라 달라지는 특성을 고려하기 때문이다. 이러한 특성은 에너지 함량, 에너지 생성 속도, 에너지 손실 속도와 같은 다양한 요인을 통해 모델이 고 에너지 물질의 성능 특히 최대 압력을 정확하게 예측할 수 있도록 한다. 또한 제안된 모델은 각각의 고 에너지 물질 성능을 더하는 간단한 접근 방법을 통해 혼합 물질에서 각각의 물질이 미치는 성능을 독립적으로 분석할 수 있음을 확인하였다. 이 경우 혼합 물질의 시간 지연이 매우 짧고 성능에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 시간 지연을 고려하지 않고도 혼합 물질의 성능을 편리하게 예측할 수 있다. 따라서 제안된 단일의 일반 모델 (general model)을 이용하여 다양한 종류의 단일 혹은 혼합 고 에너지 물질 연소에 대한 에너지 방출 성능을 추정할 수 있다.

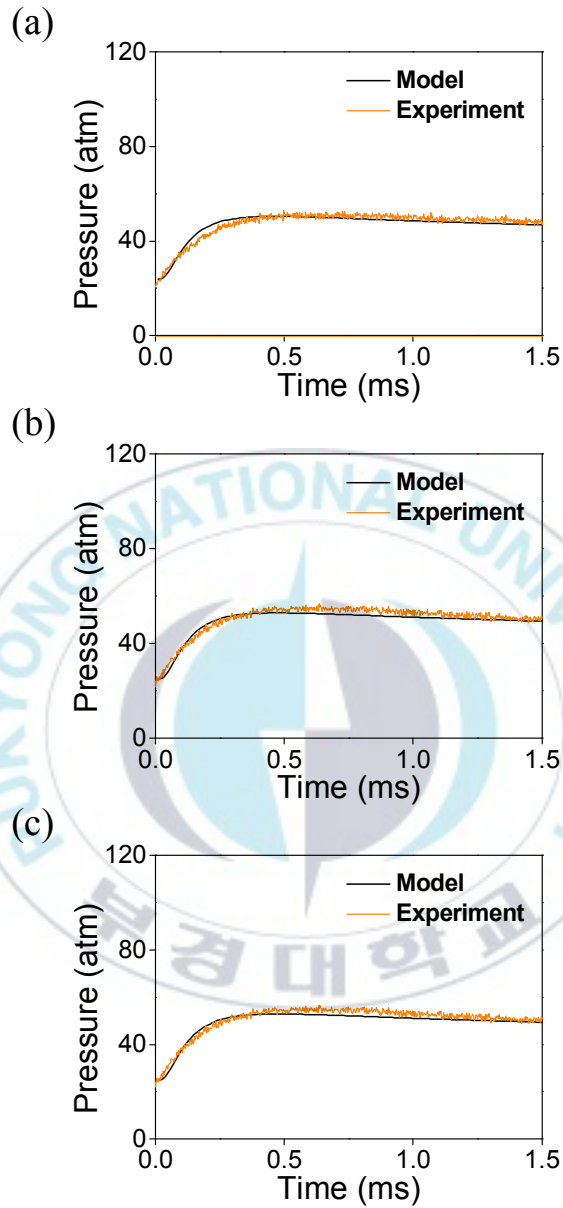


Figure 13. Comparison of the experimental results (orange line) and model predictions (black line) for ZPP & BKNO₃ mixed energetic materials combustion according to the amount of energetic material. (a) ZPP 60 mg & BKNO₃ 160 mg (52.8 atm, the maximum pressure of the experimental result), (b) ZPP 70 mg & BKNO₃ 160 mg (54.1 atm), and (c) ZPP 70 mg & BKNO₃ 184 mg (57.4 atm).

III. 결 론

단일 고 에너지 물질이 밀폐 용기에서 연소할 때 방출하는 에너지 성능을 정량적으로 설명하기 위해 에너지 균형 방정식과 집중계 해석을 기반으로 한 모델을 제안하였다. 고 에너지 물질의 산화-환원 반응을 통해 발생하는 에너지 생성 과정은 cubic unit cell model을 채택하여 물질의 화학적 조성 및 열역학적 특징이 에너지 생성 속도에 미치는 영향을 고려하였다. 특히 정확한 압력 변화 예측과 응용 분야에서 치명적인 영향을 줄 수 있는 최대 압력을 예측하기 위해서 에너지 손실을 고려하였고 다양한 용기에 손쉽게 적용할 수 있도록 용기의 물리적인 특성이 에너지 손실 속도에 미치는 영향을 고려하였다. 시스템의 온도를 압력으로 전환하는 과정에서는 고 에너지 물질이 연소할 때 발생하는 연소 기체의 부피를 고려하기 위해서 Noble-Abel 상태 방정식을 사용하여 정확도를 높였다. 제안된 모델을 통해 서로 다른 충전량 (65, 130 mg)과 용기 부피 (4, 10 cc)의 조건에서 ZPP가 연소할 때의 성능을 이론적으로 예측하였고 CBT 실험 결과와 비교했을 때 상당히 좋은 일치를 보였다.

실제 응용 분야에서는 성능 편차와 안정성 등의 이유로 2종류 이상의 고 에너지 물질이 혼합되어 사용하는 경우가 많기 때문에 단일 물질의 에너지 방출 성능을 바탕으로 혼합 물질의 성능을 설명할 수 있는 방법을 제시하였다. 혼합 물질의 에너지 방출 성능은 각 물질의 성능을 시간 지연 없이 더해서 계산한다는 직관적인 가정으로 쉽게 설명하였다. 이론적 결과에 대한 타당성을 검증하기 위해서 고 에너지 물질의 종류와 양이 변하는 조건 하에서

혼합 물질 (ZPP/THPP, ZPP/BKNO₃)의 CBT 실험 결과를 모델 예측 값과 비교하였다. 비교에서 모델 예측 값은 실험 결과와 잘 일치하는 것을 보였고 모델의 신뢰성을 확인했다.

추가적으로 모델을 통해 각 파라미터가 에너지 방출 성능에 독립적으로 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 밀폐 용기 내부에서 고 에너지 물질이 연소할 때 에너지 함량, 에너지 발생 속도, 에너지 손실 속도와 같은 요인에 의해 압력 구배가 어떻게 결정되는지 확인하였다. 연소 특성을 고려한 이론적인 모델을 통해 밀폐 용기에서 고 에너지 물질이 연소할 때의 에너지 방출 성능에 대한 통찰력을 얻고 실험 결과를 해석하는데 활용할 수 있었다. 이러한 결과는 특정한 용도에 적합한 고 에너지 물질과 용기를 선택하는데 도움을 줄 수 있다.

제안된 모델은 닫힌 형태의 해석적 해이기 때문에 다양한 응용 분야에 쉽게 적용할 수 있다. 또한 모델은 고 에너지 물질의 화학적 조성에 대한 정보를 포함하고 있기 때문에 상이한 화학식을 갖는 다양한 물질에 적용할 수 있다. 따라서 이 모델이 더 많은 종류의 고 에너지 물질에 대한 에너지 방출 성능을 예측하고 분석하는데 활용되기를 바란다. 마지막으로 이 모델이 고 에너지 물질의 노화를 분석하는데 이용될 수 있기를 바란다. 반응 온도에 따른 노화 물질의 성능 변화를 정량적으로 추정함으로써 노화 물질의 수명을 예측할 수 있을 것이다.

IV. 사용기호

A	=	Outer surface area of the bomb, m^2
b	=	Specific co-volume, m^3/kg
b'	=	Co-volume, the volume occupied by gas molecules produced from the energetic material, $b' = mb$, m^3
C_v	=	Specific heat at constant volume, $kcal/kg/K$
E	=	Total energy, J
$erfc$	=	Complementary error function
h	=	Heat transfer coefficient, $W/m^2/K$
m	=	Mass of energetic material, kg
N	=	The total number of atoms in the reaction formula
n	=	The number of moles of gases, mol
P	=	Pressure, Pa
R	=	Reaction rate, m/s
R	=	Gas constant, $J/K/mol$
R'	=	Specific gas constant, $J/kg/K/mol$
T	=	Temperature, K

T_0	=	Initial temperature, 298 K
T_a	=	Temperature at adiabatic condition, K
T_{ig}	=	Ignition temperature, K
T_s	=	The outer surface temperature of a closed bomb, K
T_r	=	Reaction temperature of the energetic material, K
t	=	Time, s
t_1	=	Characteristic time scale for energy loss rate, x^2/α_1 , s
t_2	=	Characteristic time scale for energy generation rate, z^2/α_2 , s
V	=	Total volume of the system, m ³
v	=	Specific volume, $v=V/m$, m ³ /kg
x	=	Thickness of oxidizer layer, m
z	=	Thickness of a closed bomb, m
α_1	=	Thermal diffusivity of the molten oxidizer layer, m/s ²
α_2	=	Thermal diffusivity of a closed bomb, m/s ²
ΔH	=	Heat of reaction, kJ/mol

V. 참고문헌

- [1] J.P. Agrawal, High Energy Materials: Propellants, explosives and pyrotechnics, John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [2] H.S. Lee, Unsteady gasdynamics effects in pyrotechnic actuators, J. Spacecraft Rockets, 2004, 41 (5), 877-886.
- [3] K.A. Gonthier, M. Powers, Formulation, predictions, and sensitivity analysis of a pyrotechnically actuated pin puller Model, J. Propul. Power 10 (4) (1994) 501-507
- [4] S. Jang, H. Lee, J. Oh, Performance modeling of a pyrotechnically actuated pin puller, Int'l J. of Aeronautical & Space Sci. 15 (1) (2014) 102-111.
- [5] B.H. Paul, K.A. Gonthier, Analysis of gas-dynamic effects in energetic materially actuated valves, J. Propul. Power 26 (3) (2010) 479-496
- [6] L.C. Yang, Effects of fuel particle size and impurity on solid-to-solid pyrotechnic reaction rate, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibition, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2011) paper AIAA 2011-5581.
- [7] L.C. Yang, Reaction rate analysis for selected solid-to-solid reaction pyrotechnic compositions, 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibition, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2012) paper AIAA 2012-3733.
- [8] C. R. Regis, R. M. Cotta, J. Su, Improved lumped analysis of transient heat conduction in a nuclear fuel rod, Int. Commun. Heat Mass Transf. 27 (3) (2000) 357-366.
- [9] S. Orieux, C. Rossi, D. Esteve, Compact model based on a lumped

- parameter approach for the prediction of solid propellant micro-rocket performance, *Sensors Actuator A* 101, 2002, 383-391.
- [10] F.P. Incropera, D.P. Dewitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*, sixth ed., John Wiley & Sons, 2007, 260–261.
- [11] T.Y. Kong, Y. Won, B. Ryu, G. Ahn, D.J. Im, Mathematical modeling of ZrKClO₄ nano particle energy release, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (11), 2017, 8372-8377.
- [12] K.M. Kim, J. Lee, S.I. Choi, G.H. Ahn, J.G. Paik, B.T. Ryu, Y.H. Kim, Y.S. Won, A combined study of TEM-EDS/XPS and molecular modeling on the aging of THPP, ZPP, and BKNO₃ explosive charges in PMDs under accelerated aging conditions, *Energies* 12 (1), 2019, 151.
- [13] K.M. Kim, S.I. Choi, K.H. Eom, G.H. Ahn, J.G. Paik, B.T. Ryu, Y.H. Kim, Y.S. Won, Thermodynamic analysis on the aging of THPP, ZPP and BKNO₃ explosive charges in PMDs, *Energies* 12 (2), 2019, 209.
- [14] K.H. Eom, H.Y. An, K.M. Kim, G.H. Ahn, J.G. Paik, B.T. Ryu, D.J. Im, Y.S. Won, Equilibrium analysis on the aging of a BKNO₃ igniter, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (10), 2017, 7685-7688.
- [15] J. Lee, T. Kim, S.U. Ryu, K. Choi, G.H. Ahn, J.G. Paik, B. Ryu, T. Park, Y.S. Won, Study on the aging mechanism of boron potassium nitrate (BKNO₃) for sustainable efficiency in pyrotechnic mechanical devices, *Sci. Rep.* 8 (1), 2018.
- [16] J. Lee, K. Choi, S.U. Ryu, G.H. Ahn, J.G. Paik, B. Ryu, Y.S. Won, Aging mechanism of zirconium potassium perchlorate charge in pyrotechnic mechanical devices, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 10 (5/6), 2018, 735-740.
- [17] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, second ed., Wiley, 2006, pp. 374-375.
- [18] I.A. Johnston, The Noble-Abel equation of state: Thermodynamic

- derivations for ballistics modelling, Weapons Systems Divison, Defence Science and Technology Organisation (2005) DSTO-TN-0670.
- [19]P.L. Varghese, Investigation of heat transfer in zirconium potassium perchlorate at low temperature: A study of the failure mechanism of the NASA standard initiator, (1989) NASA-CR-184774.
- [20]T. Manning, J. Wyckoff, C. Adam, E. Rozumov, K. Klingaman, V. Panchal, J. Laquidara, M. Fair, J. Bolognini, K. Luhmann, S. Velarde, C. Knott, S.M. Piraino, K. Boyd, Formulation development and characterization of cellulose acetate nitrate based propellants for improved insensitive munitions properties, Def. Technol. 10 (2014) 92-100.
- [21]National Institute of Standards and Technology website URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [22]Y. Nagasaka, A. Nagashima, The thermal conductivity of molten NaNO_3 and KNO_3 , Int. J. Thermophys. 12 (5) (1991) 769-781.
- [23]K.S. Chen, A simplified model of $\text{TiH}_{1.65}/\text{KClO}_4$ pyrotechnic ignition, (2009) SAND2009-1217.
- [24]S. Cha, J. Woo, Y. Kim, S. Oh, J.Y. Cho, J.H. Kim, S. Jang, H.W. Yang, T. Roh, Combustion modeling of explosive for pyrotechnic initiator, J. Korean Soc. Propuls. Eng. 21 (6) (2017) 39-48.
- [25]J.A. Holy, Burn Rates of $\text{TiH}_2/\text{KClO}_4/\text{Viton}$ and Output Testing of NASA SKD26100098-301 Pressure Cartridges (1993) NASA-CR-188357.
- [26]Y. Yano, Condensed phase reaction of boron with potassium nitrate, Propellants Explos. Pyrotech. 14 (1989) 187-189.