

# 용매를 매체로 한 Hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW)의 상전이 속도에 관한 연구

김준형\* · 임유진\*

## Study on Solvent Mediated Phase Transformation Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW)

Jun-Hyung Kim\* · Yoo-Jin Yim\*

### ABSTRACT

The crystal growth and dissolution rates were calculated by solving a model equation, which involved the dissolution of the metastable phase( $\beta$ -HNIW) and growth of the stable phase( $\epsilon$ -HNIW), together with the mass balance equation. The model has been successfully used to simulate available kinetic data for the  $\beta \rightarrow \epsilon$  polymorphic transformation via a solution phase. From the effectiveness factor based on the two-step model, it was found that the surface integration contribution to the process was comparatively small, and a diffusion dependency decreased with an increase of the mass fraction of chloroform in the mixed solvents of ethyl acetate and chloroform. Applying these kinetics in process simulation allowed for the prediction of the product size of  $\epsilon$ -HNIW.

### 초 록

준안정상인  $\beta$ 형 HNIW의 용해와 안정상인  $\epsilon$ 형 HNIW의 성장 특성을 고려한 모델식을 물질수지와 함께 계산하는 방법으로 결정성장 속도와 용해 속도를 계산하였다. 제시된 모델은 용액을 매체로 하여 진행되는  $\beta \rightarrow \epsilon$  전이 현상에 대한 속도론적 데이터를 모사 하는데 유용하였다. 2 단 모델을 이용한 유효 인수로부터, 결정성장 과정에서 표면 축적 단계의 영향은 작으며, 확산 의존성은 ethyl acetate와 chloroform의 혼합 용매 중 chloroform의 함량이 증가함에 따라 감소함을 보였다. 이들 속도론적 계수들을 이용한 수치모사를 통하여  $\epsilon$ -HNIW의 입자 크기를 예측하는 것이 가능하였다.

### 기 호 설 명

ao : size dependence exponent of overall

crystal growth rate

ar : size dependence exponent in Eq.(9)

br : size dependence exponent in Eq.(10)

\* 국방과학연구소(Agency for Defense Development)

$a_r$	: size dependence exponent in Eq.(9)
$b_r$	: size dependence exponent in Eq.(10)
$C$	: concentration [g/100g solvent]
$C_\beta$	: solubility of $\beta$ -HNIW [g/100g solvent]
$C_\epsilon$	: solubility of $\epsilon$ -HNIW [g/100g solvent]
$g$	: supersaturation dependence order of overall growth rate
$E_d$	: activation energy of diffusion step [J/mol]
$E_r$	: activation energy of surface integration step [J/mol]
$K_d$	: mass transfer coefficient [ $\mu\text{m}/\text{sec}$ ]
$K_r$	: surface reaction rate coefficient [ $\mu\text{m}/\text{sec}$ ]
$K_D$	: dissolution rate coefficient [ $\mu\text{m}/\text{sec}$ ]
$K_G$	: overall growth rate coefficient
$L_\beta$	: particle size of $\beta$ -HNIW [ $\mu\text{m}$ ]
$L_{\beta i}$	: initial particle size of $\beta$ -HNIW [ $\mu\text{m}$ ]
$L_\epsilon$	: particle size of $\epsilon$ -HNIW [ $\mu\text{m}$ ]
$L_{\epsilon f}$	: final particle size of $\epsilon$ -HNIW [ $\mu\text{m}$ ]
$r$	: surface reaction order
$R$	: gas constant, 8.314 J/mol K
$R_g$	: linear growth rate [ $\mu\text{m}/\text{sec}$ ]
$T$	: time [min]
$t$	: time [sec]
$T_p$	: temperature [K]
$X_\epsilon$	: mass fraction of $\epsilon$ -HNIW in crystals
$X_L$	: mass fraction of chloroform in mixed solvents of ethyl acetate and chloroform
$\eta_r$	: effectiveness factor
$\sigma$	: relative supersaturation
$\sigma_i$	: relative supersaturation which would exist if all solids were in solution
$\sigma_s$	: relative supersaturation at crystal surface
$\sigma_{\beta\epsilon}$	: $(C_\beta - C_\epsilon)/C_\epsilon$

## 1. 서 론

Hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW)은 일명 CL-20으로도 알려진 물질로서, 고체 로켓용 추진제나 폭약 등에서 산화제로 지금까지 널리 사

용되어지고 있는 cyclotrimethylene trinitramine (RDX)나 cyclotetramethylene tetranitramine(HMX)보다 고밀도와 고에너지를 갖는 특성으로 인하여 현재 새로운 산화제로서의 사용이 활발히 검토되어지고 있는 물질이다<sup>1)</sup>. HNIW는 현재까지  $\alpha, \beta, \gamma$  그리고  $\epsilon$  형의 4가지 동질이상체(poly morphs)가 상온 및 상압에서 존재하는 것으로 보고되고 있으며<sup>2)</sup> 이들 각 상들은 결정화되어지는 조건에 의존하여 각기 제조되는 것들이다. 이러한 동질이상체들은 고체의 밀도, 용해도 그리고 안정성 등에서 서로 상이한 특성을 가지게 되는데,  $\epsilon$  형의 결정이 열역학적 안정성 및 고충전을 위한 고밀도적인 측면에서 가장 적합한 결정 형태로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 본 논문의 저자들인 Kim 등<sup>4)</sup>은  $\epsilon$  형 HNIW의 결정화 특성이 그림 1에서 보여지는 것처럼 HNIW 용액을 chloroform 등과 같은 침전제로 처리하여 결정화시키는 경우  $\beta$  형 결정이 초반에 생성된 후 용액상에서 상전이 과정을 통해  $\epsilon$  형 결정이 생성됨으로써, 고체들 중  $\epsilon$  형 결정의 함량을 나타내는  $X_\epsilon$ 가 0에서 1로 증가하는 것을 밝힌바가 있으며, 이러한 전이 특성은 그림 2의  $\beta$  형과  $\epsilon$  형의 용해도에서 알 수가 있는 것처럼  $\beta$  형이 준안정상(metastable phase)이고  $\epsilon$  형 결정이 안정한 상(stable phase)이기 때문에 발생함을 보였었다.

본 논문은 이러한 HNIW의 결정화 현상을 보다 구체적으로 해석하기 위하여 수행된 연구 결과이다. 앞에서 언급한 것처럼 HNIW의 결정화 현상은 초기에 생성된  $\beta$  형 결정이 전이 현상을 통해 소멸되는 과정과  $\epsilon$  형 결정이 성장하는 과정으로 구성된다. 그러므로 이러한 특성을 해석하기 위하여 결정화 공정에 대한 물질수지와 결정의 성장과 용해 특성에 대한 모델 식을 설정하였고 이들로부터 도출된 결과들을 사용하여 입도 조절에 필요한 각종 결정화 특성과 결정 성장 특성을 해석하고자 하였다. 일반적으로 결정화 현상에 대한 특성을 해석하는데 필요한 과포화(supersaturation) 데이터들은 결정화 조업 중에 용액의 일부를 채취한 다음, 이들의 농도

Table 1. Median size of HNIW at various  $X_L$

$X_L$	0.80	0.75	0.67
$L_{\beta i}$ ( $\mu m$ )	3.33	3.41	3.69
$L_{\epsilon f}$ ( $\mu m$ )	18.40	15.80	14.75

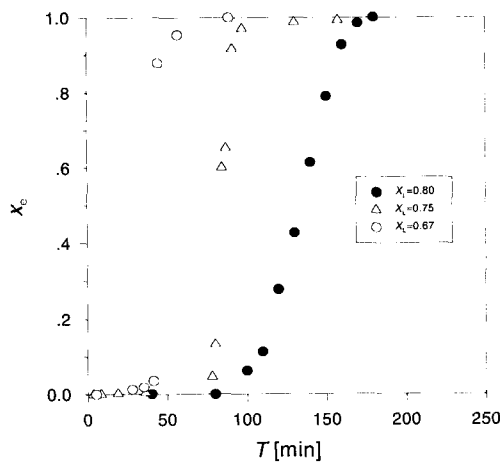


Fig. 1 Dependence of  $X_\epsilon$  on elapsed time( $T$ ) in crystallization<sup>4)</sup>

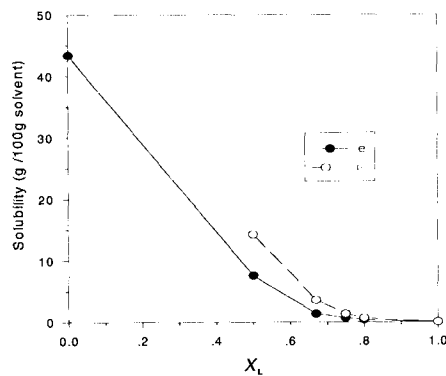


Fig. 2 Relationship between the solubilities of the polymorphs and  $X_L$ <sup>4)</sup>

를 분석하고 이로부터 용액의 과포화도를 계산하여 사용한다. 그러나 그림 2에서 보여지는 것처럼 용액 중 침전제의 함량이 높은 경우 HNIW의 용해도가 매우 낮기 때문에 실험 결과 사이에는 많은 차이가 발생할 수 있게 된다. 그러므로 본 연구에서는 결정화 조업 중에 채취된 고체들로부터  $\epsilon$ 형 결정의 함량을 측정하여 그림 1의  $X_\epsilon$  값을 해석에 이용하도록 하였고, 이를 위하여 초기의  $\beta$ 형 결정의 입자 크기와 최종  $\epsilon$ 형 결정의 크기를 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

### 2. 실험

HNIW의 결정화 실험은 본 저자들이 문헌[4]에서 FTIR을 사용하여  $X_\epsilon$ 를 측정하여 동일 조건 하에서 실험되었다. 즉  $X_L$ 값이 0.8, 0.75 그리고 0.67이 되도록 ethyl acetate와 chloroform의 양을 사용하였고, HNIW 2g을 ethyl acetate 5g에 녹인 용액을 사용하여 25℃가 유지되는 50 ml의 자켓형 비이커에서 실험하였다. 실험중 일부 고체 시료를 샘플링하여 FTIR로  $X_\epsilon$ 를 측정하여 결과, 그림 1의 결과와 일치하였다. 결정화 초기에 생성된  $\beta$ 형 결정과 전이가 완결된  $\epsilon$ 형 결정의 입자크기를 레이저 입도분석기(FRITSCH, Model: Analysette 22)를 사용하여 입자의 크기 평균값 (median size)을 측정하였다. 또한 모델화로 예측된 결과를 확인하기 위한 실험은  $X_L$ 값이 0.8인 조건에서 250ml 결정화기를 사용하여 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HNIW의 입도 특성

결정화 조업을 통해 운전 초기에 제조된  $\beta$ 형과 전이가 완결된 상태 하에서의  $\epsilon$ 형 결정들의 입도특성 값을  $X_L$  값에 따라 표 1에 정리하였고, 대표적으로  $X_L$ 값이 0.8인 상태 하에서 제조

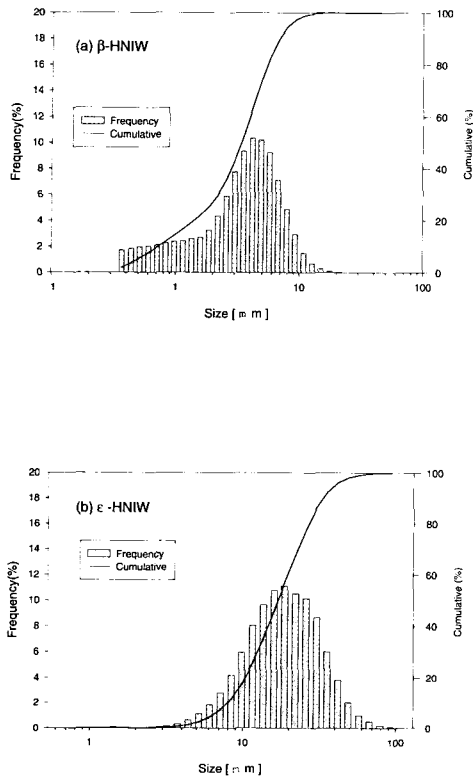


Fig. 3 Particle size distributions of HNIW ( $X_L=0.8$ )

된  $\beta$ 형 결정과  $\epsilon$ 형 결정들의 입도분포를 그림 3에 나타내었다. 본 연구에서 실험된 결정화 조건하에서는  $\beta$ 형 결정들의 입도는 약  $3\mu\text{m}$ 대의 평균 크기를 갖고 생성되었고  $X_L$ 값이 감소함에 따라  $\beta$ 형의 결정크기는 약간씩 증가하는 반면  $\epsilon$ 형 결정들은 조금씩 감소되는 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 용액의 조성에 따른 용해도 차이로 인해 발생한 것으로 생각할 수가 있다. 즉  $X_L$ 값이 감소하는 경우,  $\beta$ 형과  $\epsilon$ 형 HNIW의 용해도는 증가하므로 과포화의 감소로 인해  $\beta$ 형의 핵발생 속도가 감소하여  $\beta$ 형 입자 크기는 증가하는 반면  $\epsilon$ 형 결정의 크기는 감소하는 것으로 해석될 수가 있다.

### 3.2 전이 특성

결정들이 용해되거나 성장하는 것은 대상으로 하는 물질의 용해도와 현재 용액 조성간의 차이에 의해 발생된다. 즉 현재의 용액 조성이 결정의 용해도보다 낮은 경우 결정들은 용해되어 소멸되며, 그 반대인 경우 결정들은 성장하게 된다. 과포화를 표현하는 방식은 여러 가지가 사용될 수 있지만 본 연구에서는 식 (1)로 정의되는 상대 과포화,  $\sigma$ ,를 사용하였다.

$$\sigma = (C - C_\epsilon) / C_\epsilon \quad (1)$$

여기서  $C$ 는 용액의 현재 조성이고,  $C_\epsilon$ 는  $\epsilon$ 형 결정의 용해도이다. 결정화 조업에서 초기에  $\beta$ 형 결정이 생성된 후의 용액 조성은 단사적으로  $\beta$ 형 결정의 용해도,  $C_\beta$ ,에 해당되므로 운전 초기의 상대 과포화는 식 (2)와 같이 된다.

$$\sigma = \sigma_{\beta\epsilon} = (C_\beta - C_\epsilon) / C_\epsilon \quad (2)$$

결정화기 내에 존재하는  $\beta$ 형과  $\epsilon$ 형 결정의 크기를 각각  $L_\beta$ 와  $L_\epsilon$ 로 나타내면, 결정들의 속도론적 특성들은 다음과 같은 식으로 표현할 수가 있다.

$$dL_\beta / dt = -K_D (\sigma_{\beta\epsilon} - \sigma) \quad (3)$$

$$dL_\epsilon / dt = K_G L_\epsilon^{a_0} \sigma^g \quad (4)$$

여기서  $K_D$ 는  $\beta$ 형 결정의 용해 계수이고  $K_G$ 는  $\epsilon$ 형 결정의 총괄 성장 계수(overall growth rate coefficient),  $g$ 는 총괄 성장속도에서 과포화에 대한 지수, 그리고  $a_0$ 는 입자크기에 대한 의존지수이다. 이러한 결정의 전이현상을 해석하는 방법은 Cardew와 Davey<sup>5)</sup>의 방법과 유사하지만 이들의 모델식은 결정의 성장특성의 해석에서 입도 크기에 대한 의존성을 고려하지를 않았고 과포화에 대한 지수인  $g$ 를 1이나 2의 값으로 가정하여 수행하는 방법이었다. 그러나 입자의 성장 특성은 일반적으로 입자크기의 의존성을 가지며, 또한 지수  $g$ 를 1이나 2로 가정하는 것은 어

면 근거가 없기 때문에 본 연구에서는 이들의 계수 값들을 최적화법을 사용하여 실험 결과와 일치하는 값들을 계산하도록 하였다. 식(3)과 식(4)를 시간에 따라 해석하기 위해서는 상대 과포화,  $\sigma$ , 값을 알아야 하는데 앞서 언급한 것처럼 본 연구에서는 이를 추정하지 않고 다른 실험 값들과 물질수지를 이용하여 식(5)로부터 계산하도록 하였다.

$$\sigma = \sigma_i - (\sigma_i - \sigma_{\beta\epsilon})(L_{\beta}/L_{\beta i})^3 - \sigma_i(L_{\epsilon}/L_{\epsilon f})^3 \quad (5)$$

여기서  $\sigma_i$  는 결정화기에 존재하는 용질의 양이고,  $L_{\beta i}$  와  $L_{\epsilon f}$  는 각각 실험을 통해 측정된  $\beta$ 형 결정의 초기 크기와  $\epsilon$ 형 결정의 최종 크기이다. 결정중의  $\epsilon$  결정의 함량,  $X_{\epsilon}$ ,는 정의에 의하여

$$X_{\epsilon} = \frac{\text{mass of } \epsilon}{(\text{mass of } \epsilon) + (\text{mass of } \beta)} \quad (6)$$

이므로, 식(3)과 식(4)로부터 계산된 결정의 크기를 사용하여  $X_{\epsilon}$  값을 계산할 수 있고 이 값이

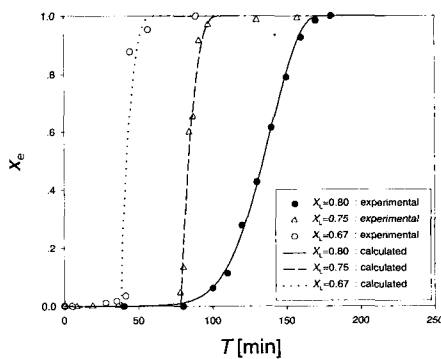


Fig. 4 Experimental and calculated  $X_{\epsilon}$  values at different  $X_L$

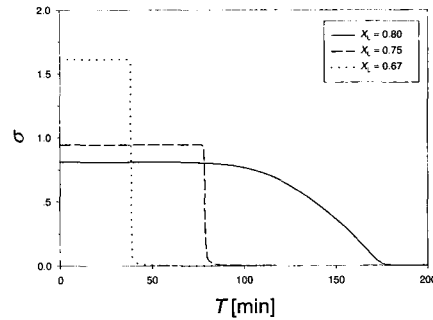


Fig. 5 Relationship between relative supersaturation( $\sigma$ ) and time( $T$ )

Table 2. Kinetic parameters in Eqs.(3) and (4)

$X_L$	$K_D$	$K_G$	$g$	ao
0.80	2.146E-3	9.873E-4	1.456	0.779
0.75	2.334E-3	5.270E-3	1.408	2.555
0.67	1.876E-3	4.375E-3	1.292	2.435

실험으로 측정된 값과 일치하도록 결정의 용해와 성장 계수들을 계산하였다.

그림 4는 다른  $X_L$  값에서 실험된  $X_{\epsilon}$  값들과 최적화기법으로 계산된 결과를 비교한 그림이고, 표 2는 식(3)과 식(4)에서 사용된 계수들의 값을 정리한 결과이다. 추론된 계수들과 모델식을 사용하여 계산된 결과들은 실험값들을 잘 표현하고 있음을 보여주고 있다.

그림 5는 위와 같은 방법으로 계산된 각종 계수들을 사용하여 도출된 조업시간에 따른 상대과포화의 관계를 보이는 결과이다. 그림에서 보면 결정화 운전이 진행되는 초반부에는 과포화도 값이  $\sigma_{\beta\epsilon}$ 로 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수가 있다. 이는  $\epsilon$ 형 결정의 성장 속도가  $\beta$ 형 결정의 용해속도보다 느리기 때문에 용액

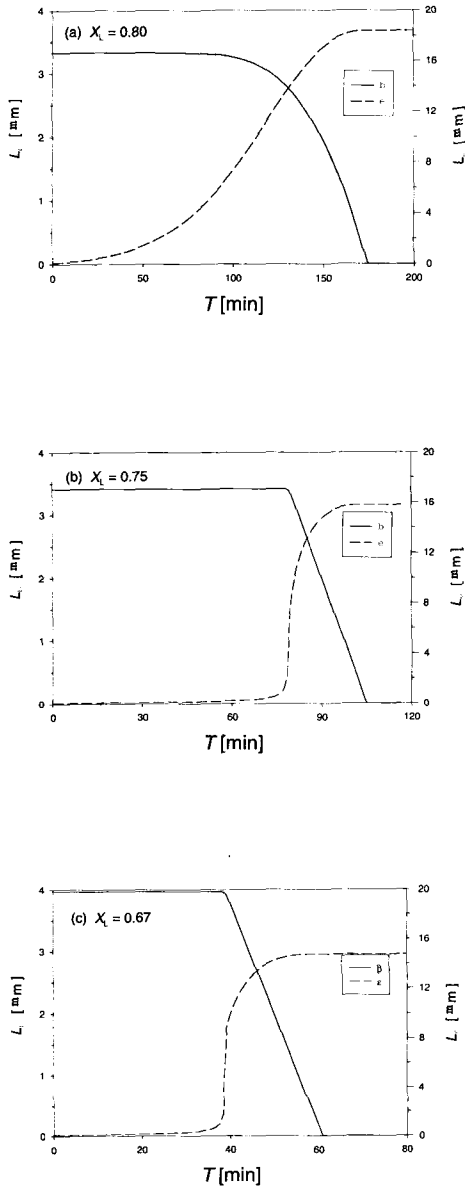


Fig. 6 Relationship between particle size and time(T)

의 조성이 그대로 유지되는 것을 의미하는 결과로, 이는 결정화 조업에서 ε형 결정의 성장 특성이 전이 과정을 통제한다고 말할 수 있다. 그

림 6은 준안정상인 β형의 시간에 따른 입자 크기의 감소 특성과 안정상인 ε형 결정의 성장에 따른 입자크기의 증가를 보여주는 그림으로,  $X_L$  값이 큰 경우에 ε형 결정 성장속도가 훨씬 완만히 증가됨을 나타내고 있다. 결정의 질, 즉 표면상태나 용액의 포집(inclusion)과 같은 내부 특성은 결정의 성장 특성과 밀접한 관계를 가지고 있는데, 일반적으로 성장 속도가 빠른 경우 결정의 표면이 거칠고 포집액이 증가하는 특성을 보이므로 HNIW의 결정화에서  $X_L$  값이 큰 상태 하에서 운전하는 것이 전체적인 조업시간은 길어지지만 결정의 질은 더 좋을 것으로 판단할 수 있다.

### 3.3 결정 성장 특성

결정들의 성장특성을 해석하는 한 방법으로 two-step 모델이 많이 사용되어지고 있다. 즉 결정의 성장 단계를 그림 7에서와 같이 용질이 결정 표면으로 이동하는 확산단계와 결정 표면에 결합하면서 결정이 성장하는 2단계로 구성하는 개념이다. 결정 표면에서의 농도를  $\sigma_s$ 라 할 때 확산단계와 결합단계는 다음과 같은 식으로 표현할 수가 있다<sup>6)</sup>.

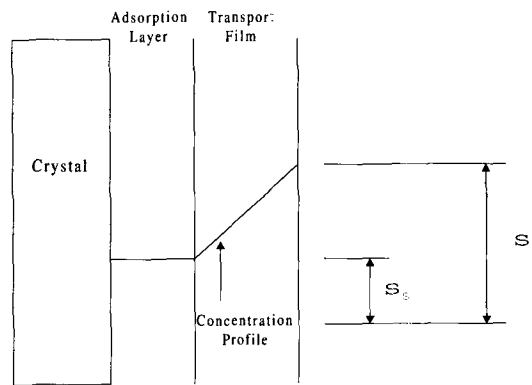


Fig. 7 Schematic diagram of two-step model for crystal growth

$$R_g = K_d (\sigma - \sigma_s) : \text{확산단계} \quad (7)$$

$$R_g = K_r \sigma^r : \text{표면결합단계} \quad (8)$$

여기서  $K_d$ 와  $K_r$ 은 각 단계에서의 계수로 일반적으로 다음 식(9)와 식(10)과 같이 온도와 입자 크기에 대한 의존성을 가지게 표현된다. 또한  $R_g$ 는 총괄 성장속도로 식(4)에 의해 나타내어진 것이며, 지수  $r$ 은 농도 의존 특성을 표현하는 값이다.

$$K_r = K_r^o L_\varepsilon^{ar} \exp(-E_r / RT_p) \quad (9)$$

$$K_d = K_d^o L_\varepsilon^{br} \exp(-E_d / RT_p) \quad (10)$$

결정 표면에서의 농도는 측정하기가 어려우므로 식(7)과 식(8)에서  $\sigma_s$ 를 소거하면 식(11)을 얻을 수 있다.

$$R_g / K_d + (R_g / K_r)^{1/r} = \sigma \quad (11)$$

본 연구에서는 실험 온도를 25°C로 하였기 때문에 식(9)와 식(10)에서 온도( $T_p$ ) 의존성은 제거한 상태 하에서 총괄 성장속도  $R_g$ 와  $\sigma$ 를 대입해  $K_d$ 와  $K_r$ 을 계산할 수 있다. Nývlt와 Vaclavů<sup>7)</sup>의 연구에 의하면  $r$ 값과  $g$ 의 상관 관계로부터  $r$  값을 결정할 수가 있는데, 총괄성장 속도로부터 얻어진  $g$ 값은 1에서 2사이의 범위를 갖고 있으므로 이는  $r=2$ 일 때의 경우에 해당되는 것이다.  $R_g$ 와  $\sigma$  그리고 식(11)에  $r=2$ 를 갖고 two-step 모델에 대한 계수들을 계산하였고 그 결과를 표 3에 정리하였고, 그림 8은 이들 계수들을 사용하여 계산된 결정화 과정중의 상대 과포화와 결정 표면에서의 과포화와의 관계를 보이는 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼  $X_L$  값이 적은 조건에서 운전되는 경우, 표면에서의 농도가 더 낮음을 보여주고 있는 것으로서, 그 만큼 확산 단계의 정도가 큼을 의미한다. 이러한 특성은 effectiveness factor,  $\eta_r$ 를 사용하여 표시할 수가 있는데 이는 식(12)로 정의된 값이다<sup>8)</sup>.

Table 3. Kinetic parameters in Eqs.(9) and (10)

$X_L$	$K_r^o$	$K_d^o$	ar	br
0.80	6.752E-3	1.513E-3	0.613	0.833
0.75	3.330E-2	8.623E-3	2.670	2.510
0.67	7.508E-2	6.313E-3	2.547	2.419

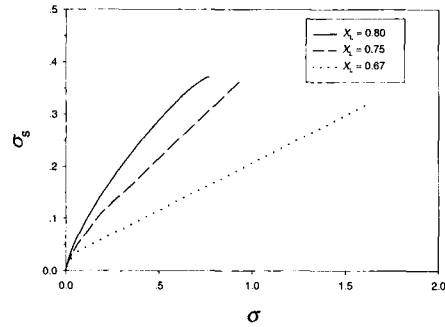


Fig. 8 Relationship between  $\sigma$  and  $\sigma_s$

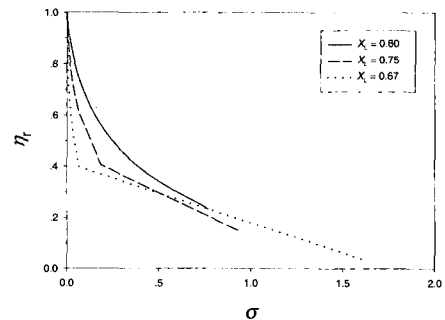


Fig. 9 Dependence of effectiveness factor( $\eta_r$ ) on relative supersaturation( $\sigma$ )

$$\eta_r = R_g / K_r \sigma^r \quad (12)$$

즉 이 값이 1인 경우 결정의 성장과정은 완전히 표면 결함에 의해 지배되는 것이다. 그림 9는 상대 과포화에 따른  $\eta_r$  값을 나타낸 것으로서 상대 과포화가 높은 경우, 즉 결정화 조업 전반부는 확산단계가 결정 성장과정을 대표함을 나타내고 과포화가 적어지는 후반부는 표면 결함 단계가 중요한 특성을 가지는 것을 보이는 결과이다.  $X_L$  값이 적은 조건에서 운전되는 경우,  $\eta_r$  값이 더 낮음을 보여주고 있기 때문에 그 만큼 확산단계가 공정을 좌우함을 나타내고 있다. 용질의 확산 속도는 용액의 조성, 온도, 교반 속도, 불순물의 함량 등에 주로 의존하게 된다.  $X_L$  값이 낮은 경우 확산단계의 의존성이 더 크므로, 운전과정의 주변 변수에 더욱 민감한 특성을 가지게 되므로  $X_L$ 의 값이 큰 조건으로 운전하는 것이 보다 제품의 재현성에 더 유리할 것으로 생각된다.

3.4 입도 제어

모델화를 통해 얻어진 결정화 특성 계수들은 궁극적으로 원하는 입도를 얻기 위한 조업 조건의 예측에 사용되어 질 수가 있다. 이러한 특성을 보이기 위해 전이 실험에서 얻어진 18.4 $\mu$ m의  $\epsilon$ 형 HNIW를 종(seed)으로 사용하고  $X_L$ 이 0.80인 조건에서 50 $\mu$ m의 제품을 얻기 위한 조건을 모사하였다. 그 결과를 그림 10에 나타내었는데 용매 100g 당 0.4g의  $\epsilon$ 형 HNIW를 종으로 사용하면 약 100분의 운전을 통해 과포화 값이 거의 0이면서 50 $\mu$ m의 결정 크기를 갖는 제품을 제조할 수 있음을 나타내고 있다. 그림에서 보여지는 것처럼 종을 사용하여 결정을 성장시켜 목적으로 하는 크기가 되도록 조업할 경우 운전시간은 종이 성장하면서 용질을 빠르게 소모하기 때문에 운전시간이 단축되는 것을 보여주고 있다. 그림 11은 그림 10에서 예측된 조업조건으로 실험한 결과를 나타내는 그림으로, 제조된 결정들은 48.4 $\mu$ m의 평균 크기를 갖고 제조되었으며 이

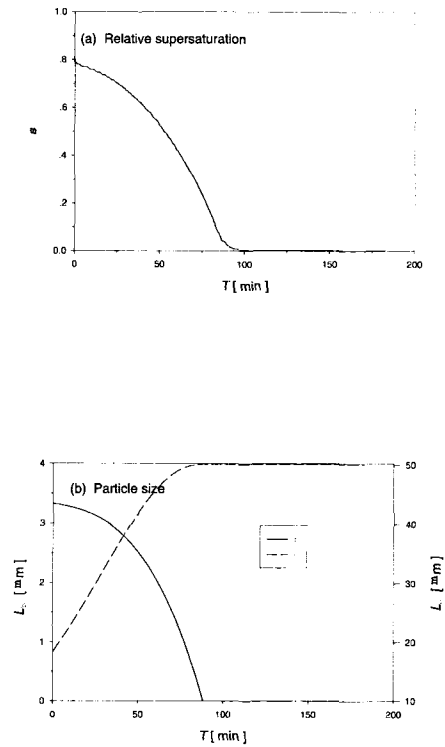


Fig. 10 Simulation results for  $\epsilon$ -HNIW of 50 $\mu$ m at  $X_L=0.80$ (seed size: 18.4 $\mu$ m)

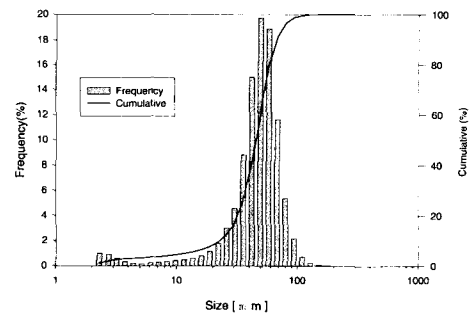


Fig. 11 Experimental particle size distribution of  $\epsilon$ -HNIW



는 예측치와 잘 일치하는 결과를 보이고 있다. 이와 같은 실험과 모델화를 통해 얻어진 결과들은 궁극적으로 입도 조절을 위한 기본 데이터로 사용될 수 있기 때문에 HNIW의 재결정화 공정을 개선하거나 조업 조건을 유추하는데 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 HNIW의 결정화 특성을 해석하기 위하여 HNIW의 전이현상과 결정 성장 특성에 대한 모델화 작업을 수행하였고, 그 결과들은 다음과 같다.

1) 준안정상인  $\beta$ 형 HNIW가  $\epsilon$ 형 결정으로 전이되는 결정화 과정은  $\epsilon$ 형 HNIW의 성장단계가 전체적인 조업특성을 결정하였다.

2)  $\epsilon$ 형 HNIW의 성장 특성은 용질이 용액에서 결정으로 확산되는 단계에 의해 결정되며 그 정도는 XL 값이 낮은 경우 의존성이 더 큰 특성을 보였다.

3) HNIW의 결정화에서 전이 현상에 대한 모델화는 입도조절을 위한 조업 조건을 예측하는데 유용하게 사용될 수 있음을 보였다.

#### 참고 문헌

1. Borman, S., "Advanced Energetic Materials Emerge for Military and Space Applications," Chem. Eng. News, Vol. 72, No. 3, 1994, pp.18~22
2. Foltz, M.F., Coon, C.L., Garcia, F., and Nichols, A.L., "The Thermal Stability of the Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I," Propellants, Explos., Pyrotech., Vol. 19, 1994, pp.19~25
3. Foltz, M.F., Coon, C.L., Garcia, F., and Nichols, A.L., "The Thermal Stability of the Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part II," Propellants, Explos., Pyrotech., Vol. 19, 1994, pp.133~144
4. Kim, J.H., Park, Y.C., Yim, Y.J., and Han, J.S., "Crystallization Behavior of Hexanitrohexaazaisowurtzitane at 298K and Quantitative Analysis of Mixtures of Its Polymorphs by FTIR," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31, 1998, pp. 478~481
5. Cardew, P.T., and Davey, R.J., "The Kinetics of Solvent-Mediated Phase Transformations," Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 398, 1985, pp.415~428
6. Tai, C.Y., and Lin, C.H., "Crystal Growth Kinetics of the Two-Step Model," J. Crystal Growth, Vol. 82, 1987, pp.377~384
7. Nývlt, J., and Vaclavů, V., "Rate of Growth of Citric Acid Crystals," Coll. Cze. Chem. Commun., Vol. 37, 1972, pp.3664~3668
8. Garside, J., "The Concept of Effectiveness Factors in Crystal Growth," Chem. Eng. Sci., Vol. 26, 1971, pp.1425~1431