



공학석사학위논문

Zr 기반 고 에너지 물질의 노화 원인 규 명 및 노화에 의한 연소 성능 저하

Chemical/Physical Aging of Zr-based Energetic Material by the Moisture and Combustion Failure

2020년 2월

서울대학교 대학원 기계항공공학부 한 병 헌

Zr 기반 고 에너지 물질의 노화 원인 규 명 및 노화에 의한 연소 성능 저하

Chemical/Physical Aging of Zr-based Energetic Material by the Moisture and Combustion Failure

지도교수 여 재 익

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2019년 12월

서울대학교 대학원 기계항공공학부 한 병 헌

한병헌의 공학석사 학위논문을 인준함 2019년 12월

위 원 장 : <u>윤 영 빈</u>

부위원장 : <u>여 재 익</u>

위 원:<u>이복직</u>

초 록

본 연구에서는, 군에서 사용되는 지연관의 노화 특성과 그로 인한 연소 성능 저하 및 연소 실패에 대하여 논하였다. 지연관은 Zr 을 원료로 사용하는 점화제와 Zr-Ni allov 를 원료로 하는 지연제로 구성되어 있으며, 점화제와 지연제 각각 4 종류의 서로 다른 노화 특성을 지닌 샘플에 대해 분석이 수행되었다. 열 분석 및 화학 반응식(reaction kinetics)를 구하기 위하여 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 와 Thermogravimetry Analysis (TGA)를 사용하였다. Peak deconvolution 을 통해 각 샘플 별 발열량 값을 추적하였으며, X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용하여 화학적인 분석을 수행하였다. Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy(SEM-EDS)와 Transmission Electron Microscopy Energy Dispersive x-ray Spectroscopy(TEM-EDS)를 사용하여 Zr 과 Zr-Ni 의 표면 분석을 수행하였다. 연소 실험은 연소 절심현상을 극명하게 보여주었다.

주요어: 지연관(Pyrotechnic device), 점화제(Igniter), 지연제 (Pyrotechnic delay), 노화(Aging), 절심 (Ignition failure)

학번: 2018-27519

목 차

초	록 i
목	차 ········ii
표	목차 iv
ユ	림 목차iv
제	1 장 서 론 1
제	2 장 실 험 3
	2.1 시료 준비 3
	2.2 노화 조건
	2.3 실험 방법
	2.3.1 열분석에 기반한 열 및 중량 분석 7
	2.3.2 픽 디컨볼루션(Peak deconvolution)과 발열량 추적
	2.3.3 XPS를 통한 화학 분석 7
	2.3.4 SEM-EDS, TEM-EDS를 통한 표면 분석 7
	2.3.5 점화 실험 7
제	3 장 실험 결과 8
	3.1 열분석에 기반한 열 및 중량 분석
	3.2 픽 디컨볼루션(Peak deconvolution)과 발열량 추적12
	3.3 XPS를 통한 화학 분석
	3.4 SEM-EDS, TEM-EDS를 통한 표면 분석 18

제	4	장	결	론					24

참고문헌	26
Abstract	30

표 목차

표	1	점화제와 지연제 시료 조성, 질량 함량, 순도, 입자 크기
표	2	점화제와 지연제의 노화 조건별 표기 9
표	3	점화제 Zr 의 FFT 를 통해 검출한 표면 구조와 산소 침투
		깊이 ~~~~ 24
표	4	자연노화 점화제 D2-2 의 표면 층별 결정 구조 24

그림 목차

그림 1 점화제 I1 의 DSC 와 TGA 열분석도1
그림 2 지연제 D1 의 DSC 와 TGA 열분석도1
그림 3 지연제 D1 에 대한 3 step 열 분석 결과1
그림 4 점화제의 노화 타입별 DSC 결과
그림 5 지연제의 노화 타입별 DSC 결과
그림 6 점화제의 노화 타입 별 평균 발열량 및 발열량 분포 …18
그림 7 지연제의 노화 타입 별 발열량 변화
그림 8 점화제 Zr 과 Fe 에 대한 XPS 결과
그림 9 지연제 Zr, Ni 과 Cl 에 대한 XPS 결과
그림 10 점화제 Zr 단면의 TEM, EDS line analysis 결과외
자연노화 점화제 Zr 의 표면 FFT 결과
그림 11 지연제 Zr, Ni 과 Cl 에 대한 XPS 결과
그림 12 (좌)점화제 I3-1, I3-3, (우)점화제 D2-1, D2-2 의 지연초시
그림 13 (좌)지연제 D3-1, D3-3, (우)지연제 D2-1, D2-2 의 지연초시27

제1장서 론

고에너지물질이란 반응성이 뛰어난 금속들로 짧은 시간안에 많은 에너지를 방출하는 민감성 물질을 의미하며, 폭약, 추진제, 파이로테 크닉(pyrotechnics), 에어백, 조종사 탈출 시스템 등 주요한 적용분 야에 지난 수 십년간 활용되어 왔다 [1].

고에너지물질은 그 목적에 따라 Zirconium, Aluminum, Titanium 등 다양한 금속물질이 연료로 사용되며, 연료의 종류에 따라 적절한 산화제와 함께 혼용해서 사용하게 된다 [2-6]. Zr은 단위시간당 열 방출량이 뛰어난 물질로, 산화철(III)(Fe₂O₃)와 사용될 경우 에너지 효율이 극대화될 수 있다 [6]. 한편 비교적 느린 연소 시간을 목표 로 하는 경우 Zr-Ni alloy를 연료로 하여 2종류의 산화제를 혼합하 여 사용하는데, 여기에는 KClO₄와 BaCrO₄가 주로 사용된다 [7].

일반적으로, 고에너지물질-산화제의 혼합물은 상온상태에서는 안 정된 물질이며 반응을 시작하지 않으며 외부 충격 등 외부에서 에 너지가 가해질 경우 반응을 시작한다. 하지만, 오랜 기간 보관되거 나, 수분에 의한 노출이 있을 경우 성능이 급격히 감소하는 노화현 상을 보이게 된다. 노화현상은 발열량 감소, 반응성 감소, 연소 지연, 연소 성능 저하, 불발 등의 원치 않는 성능 저하를 유발하며 [8,9], 노화현상의 원인으로는 온도, 습도, 진동 등 다양한 요소들이 지적 되어 왔었다 [10-13]. 따라서, 성능에 대한 신뢰성을 확보하기 위 한 노화의 특성에 대한 연구는 중요한 연구 분야 중 하나이다.

직접적인 노화현상에 대한 연구는 많은 시간을 소요하게 되어, 기 존의 연구들은 노화현상을 모사하기 위하여 다양한 기법의 가속노 화를 통한 실험을 수행하여 왔다. 과염소산 암모늄(ammonium perchlorate)을 기반으로한 추진제를 온/습도 조건으로 노화를 시 켜 추진제의 연소 성능 저하는 습도환경에 노출된 시간에 비례한다 는 연구가 있었으며 [8], 사이클로트리메틸렌 트리니트라민 (cyclotrimethylene-trinitramine)을 등온가속 노화를 시켜 보관수 명에 대한 연구가 진행되기도 하였다 [14]. 35년간 자연적으로 노 화시킨 추진제를 통해 상온에서도 성능 저감이 일어난다는 연구 보 고도 있었다 [15].

본 연구에서는 군에서 사용되는 지연관 장치 시료의 노화에 대한 연구를 수행하였다. 지연관 장치는 Zr을 원료로 하는 점화제와, Zr-Ni을 원료로 하는 지연제로 구성이 되어있다. 점화제는 초기 작은 에너지를 증폭시켜 지연제로 에너지를 전달해주는 역할을 하며, 지 연제는 상대적으로 느린 연소를 통해 지연관 장치의 연소 시간을 조절하는 역할을 하게 된다. 따라서 점화제는 Zr과 Fe₂O₃, SiO₂로 구성이되며, 지연제는 Zr-Ni, KClO₄, BaCrO₄로 구성이 된다. 각 점 화제와 지연제는 노화 종류에 따라 4그룹의 샘플이 준비되었다. 4그 룹은, 노화되지 않은 그룹, 열에 의해 가속 노화된 그룹, 열과 수분 에 의해 가속 노화된 그룹, 자연적으로 노화된 그룹이다.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)와 Thermogravimetry Analysis(TGA)를 통해 반응 키네틱스(reaction kinetics)를 구하 였고, Peak deconvolution을 이용하여 노화의 특징 별로 키네틱스 변화를 규명하였다. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)와

제시된 reaction kinetics를 통해 노화의 원인을 분석하였으며, Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (SEM-EDS)와 Transmission Electron Microscopy Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (TEM-EDS) 를 통해 이를 확인하고 증명하였다. Nichrome wire를이용하여 수행 된 연소 실험은 수분노화 샘플에서 다수의 연소 지연, 연소성능 저 하, 불발 현상을 확인할 수 있었다.

노화에 따라 점화제와 지연제 모두에서 발열량이 저하하였으나 수분 노화에서 발열량 저감이 뚜렷하였으며, 자연노화도 발열량 저 하를 보였다. 한편, 같은 조건에서 노화된 점화제와 지연제에서, 점 화제 보다는 지연제에서 엔탈피(enthalpy)감소, 반응성 감소, 불발 등이 더 뚜렷했는데, 이는 함께 사용된 산화제인 KCIO4가 Fe₂O3보 다 열과 수분에 더 취약하기 때문인 것으로 나타났다. 따라서, 고에 너지물질의 노화로 인한 성능저감은, 연료보다는 함께 사용되는 산 화제의 수분에 대한 안정성이 가장 큰 요인인 것으로 나타났다.

제2장실 험

2.1 시료 준비

본 논문에서 실험에 사용된 시료는 Zr이 에너지원인 점화제와 Zr-Ni이 에너지원인 지연제로 나뉜다. 점화제는 Zr 41.0wt.%, Fe₂O₃ 49.0wt.%, SiO₂ 10.0wt.% 로 구성되었으며, 모두 고체파우더 형태로 혼합된 물질이다. 지연제는, Zr₇Ni₃, 8.0wt.%, Zr₃Ni₇ 25.0wt.%, KClO₄ 15.0wt.%, BaCrO₄ 52.0wt.%로 구성되며, 고체파우더를 혼합하여 사용하였다. Zr7Ni3과 Zr3Ni7은 지연초시 결정을 위하여 적절한 비율이 혼합된 것이다. 초기 수분함량은 연료(Zr, Zr-Ni)의 경우 0.2wt.%를 넘지 안도록 하였고, 산화제의 경우(Fe2O3, KClO4, BaCrO4) 1.0wt.%를 넘지 않도록 하였다. 사용된 각 시료의 함량, 사이즈, 순도는 아래 표 1에 나타내었다.

그브	ス서	질량 함량	순도	사이즈
ገቲ	2.8	(%)	(%)	(um)
	Zr	41.0	97.5	53
현	Fe_2O_3	49.0	98.0	45
四	SiO_2	10.0	87.0	111
	Zr ₇ Ni ₃	8.0	96.0	45
포	Zr ₃ Ni ₇	25.0	96.0	45
거입	KClO ₄	15.0	99.5	75
	$BaCrO_4$	52.0	98.5	45

*Mass fraction error $\pm 3.0\%$, **Purification lower limit, ***Size lower limit for 90% particles.

표 1 점화제와 지연제 시료 조성, 질량 함량, 순도, 입자 크기

2.2 노화 조건

준비된 점화제와 지연제는 총 4종으로 구분이 되며, 점화제와 지연제의 이니셜(initial)을 따서 명기하였다. 노화를 시키지 않은 점화제, 지연제를 I1-1, D1-1, 7년과 8년간 자연노화 된 점화제와 지연제를 각각 I2-1에서 I2-2, D2-1에서 D2-2로 표기하였다. 열 가속 노화 샘플은 95 °C, RH 0%에서 8주동안 2주 간격으로 열 노화가 진행되었으며, 점화제와 지연제를 각각 I2-1에서 I2-4, D2-1에서 D2-4, 수분가속노화 샘플은 95 °C, RH 98%에서 8주동안 2주 간격으로 노화가 진행되었으며, 각각 I4-1에서 I4-4, D4-1에서 D4-4로 표기하였다. 노화 조건과 점화제와 지연제 별로 사용된 표기는 아래 표 2와 같다.

			노화조건			
종류	표기	온도 [ºC]	상대습도 [% RH]	노화기간	노화 종류	
	I1	-	-	-	-	
	I2-1	Seasonal	Seasonal	7 years	지어드성	
	I2-2	change	change	8 years	지연도와	
	I3-1			2 weeks		
	I3-2	05	0	4 weeks	. a	
학	I3-3	95		6 weeks	2	
미지	I3-4			8 weeks		
	I4-1		98 %	2 weeks		
	I4-2	95		4 weeks	수분	
	I4-3			6 weeks		
	I4-4			8 weeks		
	D1	-	-	-		
	D2-1	Seasonal	Seasonal	7 years	자여노하	
	D2-2	change	change	9 years	시 한도되	
	D3-1			2 weeks		
꾀	D3-2	95	0	4 weeks	Q	
ਪੁ	D3-3)5		6 weeks	2	
К	D3-4			8 weeks		
	D4-1			2 weeks		
	D4-2	95	98 %	4 weeks	스부	
	D4-3	25	20 /0	6 weeks	十正	
	D4-4			8 weeks		

표 2 점화제와 지연제의 노화 조건별 표기

한편, 열 가속 노화 샘플의 경우, 상온에서 노화된 상응하는 기간으로 치환을 할 수 있는 다양한 방법이 있다. 그중 van't Hoff

equation[14]을 사용하여, 8주간 열 노화된 점화제와 지연제의 상온에서 상응하는 기간을 구하였으며 사용된 식은 아래 식2.1과 같다.

$$t_n = t_A \cdot F^{\frac{(T_A - T_n)}{\Delta T_F}} / 365.25$$
 (2.1)

여기에서 tn은 상응하는 자연노화에서의 기간, Tn은 자연노화 온도(25 °C), tA는 가속노화 기간(8주), TA는 가속노화 온도(95 °C)가 되며, F는 온도 10도 변화당 reaction rate변화율을 의미하며 아래 식2.2와 같다.

$$F = \exp\left(+\frac{Ea}{R} \cdot \frac{\Delta T_F}{T_A^2}\right) \tag{2.2}$$

식 2에서 Ea는 활성화 에너지를 의미하고, R은 가스상수를 의미한다. 위의 식을 통해 구한 점화제 I3-4는 상온에서 약 149.70년에 해당하는 기간동안 노화된 것으로 나타났고, 지연제 D3-4의 경우 131.60년에 해당하는 기간동안 노화된 값이다. 따라서 열 가속 노화 샘플의 경우 충분히 열에 의해 오랜 기간 노화된 샘플로, 열에 의한 효과에 대해 언급할 수 있는 타당성을 가진다.

2.3 실험 방법

2.3.1 열분석에 기반한 열 및 중량 분석

열량 분석과 중량 분석 실험은 METTLER TOLDEO 사의 DSC 3+와 TGA2 를 이용하여 수행되었다. 시료의 양은 약 2~4mg 을

사용하였다. 다른 기본 실험 규정은 ASTM E698-18 [15]을 따라 수행하였다. ASTM E698-18 은 일반적으로 열 분석 실험에 사용되는 실험 기법과 조건들을 규정하고 있다.

2.3.2 픽 디컨볼루션(Peak deconvolution)과 발열량 추적

일반적으로, 열 분석 기법 중 발생하는 화학반응은 단일한 반응에 의해 발열을 낼 수도 있지만 여러 반응에 의해 발열 또는 흡열 반응을 형성한다. 이 경우 peak deconvolution 을 사용하여 개별 반응에 대한 깊은 분석이 가능하다. 따라서 본 연구에서도, AKTS software 를 사용하여 peak deconvolution 을 수행하였다.

2.3.3 XPS 를 통한 화학 분석

점화제와 지연제의 화학적인 조성 변화 추적을 위해 XPS 를 수행하였다. 사용된 장비로는 Kratos Electron Spectroscopy for Chemical Analysis II(ESCA II)이며, 0.48 eV 이하의 분해능을 가진다.

2.3.4 SEM-EDS, TEM-EDS 를 통한 표면 분석

점화제의 Zr 단면 분석을 위해 TEM-EDS 를 활용하였고, TEM-EDS 를 통해 확인된 단면구조의 각 층에 대해 Fast Fourier Transform(FFT)를 수행하여 표면 구조에 대한 연구를 하였다. 지연제는 Zr-Ni 의 표면 분석만을 수행하였고 SEM-EDS 를 사용하였다.

2.3.5 점화 실험

최종적인 노화 효과는 점화제와 지연제의 연소 성능 저하이다. 따라서, 연소 특징과 성능 변화를 확인하기 위하여 니크롬선을 통한 점화실험을 수행하였다. 니크롬선의 길이는 60 mm, 직경은 0.3mm 이고, DC 파워서플라이를 통해 에너지를 공급하였다. 점화제는 약 40mg 의 시료를 알루미늄 도가니(crucible)에 넣어 점화하였고, 지연제는 100mg 의 시료를 알루미나 도가니(crucible)에 넣어 점화하였다. 초고속 카메라 Phantom V711를 통해 100 fps, 노출시간 10 μs 로 연소 과정을 측정하였다. 카메라와 파워서플라이는 하나의 파워 트리거를 사용하여 촬영과 에너지 공급이 동시에 이루어지도록 하였으며, 점화 시간은 트리거 작동시간~초기 발열이 측정된 시간으로 하였다. 각 노화된 샘플에 대해 동일한 실험을 수행하여, 연소 성능 등에 대한 정성적인 비교를 수행하였다.

제3장실험 결과

3.1 열분석에 기반한 열 및 중량 분석

점화제와 지연제의 열분석 기반의 반응식을 확인하기 위하여, DSC와 TGA실험을 수행하였으며 모두 10 °C/min으로 동일한 조건에서 실험이 수행되었고, 점화제와 지연제 모두 동일한 spline baseline을 사용하였다. 점화제 I1에 대한 결과는 그림 1에, 지연제 D1에 대한 결과는 그림 2에 나타내었다.





점화제는 약 389 °C에서 질량이 증가하기 시작하면서, 발열을 시작하게 된다. 발열은 389 °C에서 시작하는 작은 발열 피크와

480 °C 에서 시작하는 큰 발열 피크로 구성된다. DSC 결과의 일차 미분 형탱니 1st derivative 곡선의 변곡이 있는 부분에서 명확한 2개의 발열 반응을 보여준다. 하지만, Zr과 Fe₂O₃의 반응은 ZrO₂와 Fe를 생성물로 형성하는 단일한 반응으로 알려져 있으며 아래 반응식 (3.1)과 같다고 보고가 되어있다 [16].

$2Fe_2O_3 + 3Zr \rightarrow 3ZrO_2 + 4Fe$ (3.1)

따라서, 초기 발열 반응이 2개로 나누어 진 것은 Zr이 ZrO₂를 형성 할 때, 더 낮은 온도 범위에서 ZrO_x (0<x<2)의 형태를 한번 거치기 때문으로 확인이 된다 [17]. 여기서, 질량 증가는 95%의 질소를 사용한 것에서 기인한다.

지연제의 경우 점화제와 달리 Region A와 Region B로 구분된 두 개의 발열 반응과 약 303 °C 의 흡열반응으로 구분이 되며, Region B에서만 질량이 감소하는 형상을 보인다. 특히 첫 번째 Region A도 1차 미분 곡선이 변곡을 보이는 것으로 보아 두 개의 발열 반응으로 나뉘는 것으로 확인이 된다. 점화제 보다 복잡한 반응을 이해하기 위하여 동일한 지연제 D1샘플에 대해 DSC실험이 수행 되었고, 그림 3에 나타내었다. 실험 방식은, 동일한 샘플에 대해 첫 번째 발열구간까지 가열을 하고(1st step), 이후 상온으로 식힌 후 전체 범위에 대해 재 가열을 2회 수행하였다 (2nd step, 3rd step).



그림 3 지연제 D1 에 대한 3 step 열 분석 결과

그림 3에서, 303 °C의 흡열반응은 KClO₄의 결정구조 변화에 기인한다 [18]. 해당 흡열반응은 가역반응으로 상온으로 돌아올 경우 재 가열 시 다시 흡열한다 [19]. 이는 1st step과 2nd step에서는 KClO₄가 여전히 존재하지만 3rd step에서는 KClO₄가 모두 분해 되었음을 의미한다. 따라서 2nd step의 두 번째 발열 반응, 즉 Region 2 발열반응은 KClO₄가 KCl+O₂가 되며 발열하는 반응으로 해석이 된다. TGA 또한 질량 감소를 보여 이를 잘 보완해준다. 한편 Region 1의 발열반응도 그림 2와같이 변곡점을 보여 2개의 발열반응으로 나뉘는데, 이는 Zr과 Ni이 각각 발열하는 것으로 해석이 된다. Ni은 Zr에 비해 산소와의 반응성이 현저하게 떨어져, Zr이 모두 반응을 끝낸 후에야 반응을 비로소 시작한다고 알려져 있다 [20, 21]. 따라서 지연제는 Zr이 먼저 반응하고, 이후 Ni, 마지막으로 반응에 참여하지 않은 KClO4가 분해되며 발열하는 반응으로 나타낼 수 있다.

3.2 픽 디컨볼류션(peak deconvolution)과 발열량 추적

3.1에서 구한 각 원소의 노화에 따른 발열반응 변화를 추적하기 위하여 AKTS software을 활용한 peak deconvolution을 수행하였다. 사용된 DSC signal은 노화 종류별 가장 노화된 샘플에 대하여 수행하였고, 점화제의 경우 단일한 발열원이기 때문에 별도의 peak deconvolution없이 그래프를 나타냈다. 결과는 각각 그림 4와 그림 5에 나타냈다.





그림 4 점화제의 노화 타입별 DSC 결과

그림 5 지연제의 노화 타입별 DSC 결과

그림 4에서 점화제는 노화가 진행됨에 따라 단일 발열픽의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 사용된 baseline은 모두 동일하게 spline을 사용했다. Peak 감소는 점화제 I4-4인 수분노화 샘플에서 가장 크게 나타났으며, 자연노화, 열 노화 순서였다.

그림 5에서 지연제는 총 3개의 발열반응으로 나뉘는데, 첫 번째 픽(peak)은 Zr에 의한 발열반응, 두 번째 픽(peak)은 Ni에 의한 발열반응, 세 번째 픽(peak)은 KClO₄에 의한 발열 반응이다.

각 발열 반응에 대한 엔탈피(heat of enthalpy)는 각각 그림 6과

그림 7에 각각 나타냈다. 점화제의 경우 수차례 반복 실험하여 나타난 발열량 분포를 표기하고, mean값과 error범위로 나타냈다. 지연제는 각 peak별 노화 기간에 따른 발열량 변화를 표기하였다. 따라서, 0주는 지연제 D1에 해당하는 발열량이 된다. Peak total은 1st ~ 3rd peak의 합을 보여주며 지연제 전체 발열량이 된다.



그림 6 점화제의 노화 타입 별 평균 발열량 및 발열량 분포



그림 7 지연제의 노화 타입 별 발열량 변화

그림 6에서 점화제 I1에서 발열량이 1,370 J/g, 열 가속노화 점화제인 I3-4에서는 1,280 J/g이 나왔는데, 이는 약 6.5%감소한 양으로 미미하다. 반면에 수분가속노화 점화제인 I4-4에서는 870 J/g을 보였는데, 이는 초기대비 36.5%만큼 발열량이 감소한 값이다. 따라서 단순히 수치적인 비교로 보았을 때, 수분에 의한 발열량 감소 효과가 약 30%로 열에 의한 노화보다 더 치명적임을 알 수 있다.

그림 7에서 열 가속노화 샘플은 Zr에서 크게 감소한 반면, 수분가속노화 지연제의 경우 Zr과 Ni모두 발열량이 크게 감소한 것으로 확인이 된다. 따라서, 수분에 의한 영향은 Zr과 Ni모두 발열량을 저조하게 하는 반면, 열에 의한 노화는 Zr의 발열량에만 미미하게 영향을 미쳤다. 또한 자연노화의 경우 수분가속노화와 비슷한 거동을 보이는 것으로 확인이 되어, 자연노화의 핵심 요인은 수분임을 보여주는 결과이다.

3.3 XPS를 통한 화학 분석

그림 8과 그림 9는 점화제와 지연제에 대하여 수행된 XPS 결과를 보여준다. 점화제는 Zr을 기준으로 ZrO_x (O<x<2)에 대하여 조성 검출이 되었고, 산화제 Fe₂O₃에 대하여서는 Fe를 기준으로 Fe₂O₃와 Fe₃O₄에 대한 조성 검출을 수행하였고 결과는 그림 8에 나타냈다. 지연제는 Zr과 Ni, K에 대한 조성 검출을 수행하였고 그 결과를 그림 9에 나타냈다. ESCAII 기기에서 자체적으로 peak deconvolution을 수행하였고, peak를 할당하여, 별도의 처리 없이 결과값을 사용하였다.



그림 8 점화제 Zr 과 Fe 에 대한 XPS 결과



그림 9 지연제 Zr, Ni과 Cl에 대한 XPS 결과

그림 8의 점화제 연료 Zr의 경우, binding energy가 높아질수록 산화 정도가 심해지는데, 자연노화 I2-2와 수분노화 I4-4에서 ZrO₂에 해당하는 186.0~187.0 eV으로 peak이 이동하는 것이 관찰되었다. 동시에 ZrO_x에 해당하는 peak의 intensity가 노화되지 않은 I1에 비해 감소한다. 반면에 열노화 I3-4에서는 ZrO₂형성이 확인되지 않았고 위는 calorimetry결과(그림 6)와 잘 일치하는 결과를 보여준다.

점화제의 산화제인 Fe에 대한 조성 분석으로 노화에 따른 산화제의 분해 정도를 추적할 수 있다. 산화제는 초기 Fe₂O₃와 Fe₃O₄로 존재하는데, Fe₂O₃는 초기 710.9 eV에서 710.6 eV으로 binding energy가 옮겨갔는데, 산화도가 적어질수록 낮은 binding energy영역으로 이동한다. 따라서, 노화에 따른 Fe₂O₃의 산화도가 작아지는 것으로 확인이 되며 이런 현상은 I2-2와 I4-4에서 두드러지게 나타난다. Fe₃O₄도 동일한 현상을 보인다.

그림 9에서 지연제 연료인 Zr과 Ni에서는 점화제보다 뚜렷한 변화를 확인할 수 있다. ZrO2에 해당하는 186.0eV는 D2-2와 D4-4에서 뚜렷하게 신호의 세기가 크다. Ni의 경우, 열 노화에서는 뚜렷한 intensity증가가 없으나 수분이 관여된 D2-2와 D4-4에서 크게 intensity가 증가해 NiO가 자연노화와 수분가속노화에서 선별적으로 형성되었음이 확인된다.

KClO₄에 해당하는 binding energy는 D1일 때 208.3 eV에서 D4-4에서 208.1 eV로 이동하게 되는데, 산소의 결합 정도가

 $1 \ 7$

약해진 것으로 해석할 수 있다. KClO₃에 해당하는 Cl의 binding energy는 D1에서 205.8eV였으나, D2-2에서 205.5 eV, D4-4에서 205.4 eV로 자연노화와 수분가속노화에서 결합정도가 약해지는 것으로 나온다. KClO₄와 KClO₃의 peak intensity 또한, D1>D3-4>D2-2>D4-4 순으로 나타나 산화제가 수분이 개입될 경우 분해 정도가 심해짐을 나타냈다.

따라서, 점화제와 지연제 모두 노화에 의해 ZrO2또는 ZrO2와 NiO가 형성이 되었으며, 그 정도는 산화제의 분해 정도와 유사한 수준이었다. 순수한 Zr과 Ni은 쉽게 수분에 의해 ZrO2와 NiO를 형성하지 않기 때문에, ZrO2와 NiO는 산화제 분해의 영향을 지대하게 받는다고 결론 내릴 수 있다. 한편, KCIOx는 다른 금속과 함께 보관시에 수분의 영향에 의해 금속물질을 부식시킨다고 알려져 있다 [22]. 따라서 금속 연료의 표면 확인을 위해 점화제는 TEM-EDS, 지연제의 Zr-Ni에 대해 SEM-EDS실험이 수행되었다.

3.4 SEM-EDS, TEM-EDS를 통한 표면 분석

그림 10은 점화제 Zr에 대하여 표면의 단면을 분석한 결과를 보여준다. TEM image의 노란 선을 따라 EDS line analysis를 수행했고, 이때 분석된 원소는 Zr과 O(oxygen)이다. 결과는 아래 그래프에 붉은색은 Zr, 파란색은 O신호로 나타냈고, 표 3에는 산소 침투 깊이를 수치적으로 나타냈다. 또한 자연노화 샘플 I2-2에서 TEM 이미지상 여러 개의 층 구조를 확인하여, 각 층별로 FFT 분석을 수행하였고, 확인된 이미지를 가장 아래 행에 나열하였다. 분석된 FFT image의 결과를 표 4에 나열하였다.

지연제의 SEM-EDS결과는 그림 11에 나타내었고 SEM 이미지에 해당하는 Zr, Ni, O EDS 미지는 각 SEM 이미지 옆에 나열하였다.



그림 10 점화제 Zr 단면의 TEM, EDS line analysis 결과와 자연노화 점화제 Zr 의 표면 FFT 결과

Sample type	Layer	Depth	Oxygen diffusion	
점화제 D1	Alpha-Zirconium, Zr ₃ O	8.8 nm	8.8 nm	
	Monoclinic Zirconia, m-ZrO ₂	16.4 nm		
점화제 D2-2	Alpha-Zirconium, Zr ₃ O	17.2 nm	47.8 nm	
	Oxygen	14.2 nm		
저히게 52.4	Alpha-Zirconium, Zr ₃ O	16.1 nm	22.4 mm	
	Oxygen	7.3 nm	23.4 mm	

표 3 점화제 Zr의 FFT를 통해 검출한 표면 구조와 산소 침투 깊이

Layer	d-spacing (nm)	(h , k , l)	Phase	Crystal structure	
Δ	0.1677	(1, 1, 0)	Zr	Hevagonal	
Π	0.2556	(0, 0, 2)	ZI	Tiexagonai	
	0.1704	(1, 2, 1)			
В	0.1398	(2, 2, 0)	Zr ₃ O	Hexagonal	
	0.2561	(0, 0, 2)			
	0.3888	(0, 1, 1)		Monoclinic	
С	0.5079	(1, 0, 0)	ZrO_2		
	0.3313	(1, 1, 1)			

표 4 자연노화 점화제 D2-2 의 표면 층별 결정 구조



그림 11 지연제 Zr, Ni과 Cl에 대한 XPS 결과

그림 10과 표 3에서 산소침투 깊이는 자연노화 샘플에서 47.8nm로 가장 깊었다. 또한 자연노화 샘플에서 Zr표면에 내부로부터 Zr-Zr₃O-ZrO₂-oxide layer 순으로 층이 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이는 열적으로 가장 안정적인 형태로 내부의 Zr이 ZrO₂로 반응하기에 힘든 구조이다 [23].

그림 11은 지연제의 ZrNi 표면을 보여준다. 그림에서 보듯이 D2-

2와 D4-4샘플에서 뚜렷한 표면의 crack을 관찰할 수 있었다. 이는 수분에 의해 KCl의 분해로 인하여 유발된 crack으로, 산화를 촉진하는 원인이 되기도 한다.

3.5 점화 실험

자연노화 점화제 I2-1, I2-2와 열가속노화 점화제 I3-1, I3-3에 대하여 니크롬선을 이용한 점화실험을 수행하고, 점화 지연 시간을 그림 12에 표시하였다. 왼쪽의 그래프는 열가속노화 점화제의 결과에 해당하고, 오른쪽의 그래프는 자연노화 점화제에 해당한다.

지연제 D2-1, D2-2와 열가속노화 지연제 D3-1, D3-3에 대하여 동일하게 점화지연에 대한 실험을 수행하였고, 그 결과는 그림 13에 나타내었다.



그림 12 (좌)점화제 I3-1, I3-3, (우)점화제 I2-1, I2-2 의 지연초시





그림 12에서 열노화에 따라 지연초시가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 고온에서는 노화에 따른 지연초시 증가가 미미하나, 저온부로 갈수록 노화에 따라 반응이 더디게 진행됨을 확인할 수 있다. 따라서 초기 온도가 낮은 영역에서도 온도노화가 상당히 진행된다면 불발이 일어날 수 있음을 알 수 있다. 한편, 이러한 노화에 따른 지연초시 증가는 자연노화에서 더 심하게 나타난다. 가령 1000 °C에서 노화되지 않은 점화제의 경우 약 0.97초뒤 점화가 일어나지만, 7년 노화된 점화제 D2-1 에서는 1.47초 뒤에 점화가 일어나며, 8년 노화된 점화제 D2-2의 경우에는 불발이 일어남을 확인할 수 있었다. 2주와 6주 열가속노화된 D3-1, D3-3은 각각 1.27, 1.33초에 점화를 확인할 수 있었다.

노화에 따른 점화 지연은 지연제에서 더 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 노화되지 않은 지연제 D1은 1.76초 후에 점화가 되었으나 2주 6주간 열가속노화된 지연제는 점화되지 않았다. 또한 점화제 D2-1, D2-2와 동일하게 7년, 8년간 자연노화된 지연제에서 점화제보다 더 큰 점화지연 현상이 확인되었다. 이는 지연제에 사용되는 산화제인 KCIO4가 점화제에 사용되는 산화제 Fe₂O3보다 수분에 더 취약하기 때문인 것으로 여겨진다.

제4장결 론

Zr과 Zr-Ni을 원료로 하는 점화제와 지연제의 노화에 대한 분 석을 수행하였다. 열분석에 기반한 엔탈피 분석과 질량 분석을 통해 점화제는 단일한 반응이며, Zr과 Fe₂O₃가 반응하여 ZrO₂와 Fe를 형성하는 반응임을 확인했고, 지연제는 총 3가지 발열 반응으로 구 성되며, 첫 번째 발열은 ZrO2형성 반응, 두 번째 발열은 NiO형성 반응, 마지막 발열과정은 반응에 참여하지 않은 KClO4가 분해되며 발열하는 반응임을 확인했다. DSC결과를 토대로 하여 픽 디컨볼루 션 기법으로 각 발열반응의 노화에 따른 변화 양상을 추적하였다. 점화제의 경우 단일 발열이기 때문에 전체적으로 발열피크가 줄어 들었고, 그 정도는 수분가속노화에서 가장 발열량 감소가 심하게 나 타났다. 반면에 열가속노화 점화제에서는 뚜렷한 발열량 감소를 확 인하지 못해. 발열량 감소의 원인이 대부분 수분에 있음을 알 수 있 었다. 지연제의 경우 3개의 발열반응으로 구성되어 있기 때문에, 노 화 기간에 따른 각 발열 피크의 변화를 추적하였으며, 열에 의한 노 화는 첫 번째 발열반응, 즉 Zr의 발열량을 저해하는 반면, 수분은 Zr과 Ni의 발열량을 저해한다는 것을 밝혀냈다. XPS로 노화에 따른 조성성분 분석은, 발열량 저하는 ZrO2와 NiO형성에 있음을 확인할

수 있었으며, ZrO₂와 NiO의 형성은 산화제의 분해와 비례함을 확인 했다. 따라서 산화제의 분해가 ZrO2와 NiO의 형성에 영향을 끼친다. SEM-EDS와 TEM-EDS연구를 통해 살펴본 Zr과 ZrNi 표면은 노화에 의한 직접적인 영향을 확인할 수 있었다. 점화제의 원료인 Zr표면에는 노화로 인해 산소가 더 깊이 침투함을 확인할 수 있었 고 표면 구조도 내부로부터 Zr-Zr₃O-ZrO₂-oxide laver순으로 발 달된 것이 확인되었다. 이는 열적으로 가장 안정된 구조이기 때문에, 이러한 구조의 발달은 점화지연에 영향을 끼쳤다. 지연제의 경우 KClO₄의 수분에 의한 취약성으로 인해 표면에 많은 crack이 발달 된 것을 볼 수 있었는데, 수분가속노화 지연제와 자연노화 지연제에 서 이러한 경향이 뚜렷이 나타났다. 마지막으로 수행된 점화실험은 노화에 따라 점화지연이 일어나는 것을 뚜렷하게 보여주었으며, 자 연노화에 따라 더 큰 점화지연이 일어남도 확인했다. 따라서, 본 연 구를 통해, 함께 보관되는 산화제의 수분에 대한 안정성이 에너지 물질의 수명과 성능에 지대한 영향을 미침을 보고할 수 있었다.

참고문헌

- J.P. Agrawal, High Energy Materials: Propellants, explosives and pyrotechnics; John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [2] Yen NH, Wang LY, Reactive metals in explosives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 37(2): 143-155, (2012).
- [3] Berger B, Charsely E, Warrington S, Characterization of the Zirconium/Potassium Perchlorate/Nitrocellulose pyrotechnic system by simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 20(5): 266-272, (1995).
- [4] Pourmortazavi SM, Hajimirsadeghi SS, Kohsari I, Fathollahi M, Hosseini SG, Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel. Fuel 87(2): 244-251, (2008).
- [5] Kubota N, Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion, John Wiley & Sons, (2015).
- [6] Hosseini SG, Eslami A, Thermoanalytical investigation of relative reactivity of some nitrate oxidants in tin-fueled pyrotechnic systems. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 101(3): 1111-1119. (2010).
- [7] H. Ellern, Military and civilian pyrotechnics, Chemical Publishing, New York, 1968.
- [8] A.M. Brian, R.R. Jeremy, W.K. Mark, Humidity induced

burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammonium perchlorate/HTPB composite propellant, Combust. Flame 161 (2014) 363-369.

- [9] G. Prasad, K. Kishore, V.R. Pai Verneker, Effect of ageing on ballistic and mechanical properties of propellants having various oxidizer loadings, Combust. Flame 37 (1980) 197-199.
- [10] Brown SD, Charsley EL, Goodall SJ, Raye PG, Rooney JJ, Griffiths TT, Studies on the ageing of a magnesiumpotassium nitrate pyrotechnic composition using isothermal heat flow calorimetry and thermal analysis techniques, Thermochimica Acta 401(1): 53-61, (2003).
- [11] Wang L, Shi X, Wang W, The influences of combinative effect of temperature and humidity on the thermal stability of pyrotechnic mixtures containing strontium nitrate as oxidizer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 117(2): 985-992, (2014).
- [12] Keizers HLJ, Brouwer GCR, Weijl J, Weterings F, Evaluation of rocket motor safelife based on condition monitoring and ageing modelling, presented on the AVT-089 specialist meeting: Advances in Rocket Propellant Performance, Life and Disposal for Improved System Performance and Reduced Costs, (2002).
- [13] Klerk WPC, Colpa W, Ekeren PJ, Ageing studies of magnesium-sodium nitrate pyrotechnic compositions,

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 85(1): 203-207, (2006).

- [14] Trache D, Khimeche K, Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time, Fire and Materials 37(4): 328-336, (2013).
- [15] ASTM, Standard test method for Arrhenius Kinetic constants for thermally unstable materials, American Society for Testing and Materials, American Society for Testing and Materials Philadelphia, (1979).
- [16] Wang Q, Sun J, Deng J, Wen H, Y Xu, Combustion behaviour of Fe2O3-coated zirconium particles in air, Energy Procedia 66: 269-272, (2015).
- [17] Chun M, Moon MJ, Park J, Kang YC, Physical and chemical investigation of substrate temperature dependence of zirconium oxide films on Si (100), Korean Chem. Soc 30(11): 2729-2734, (2009).
- [18] R. Furuichi, T. Ishii, Z. Yamanaka, M. Shimokawabe, SEM observation of the thermal decomposition processes of KClO4, KClO3, KBrO3, KlO4 and KIO3 in the presence of a-Fe2O3 and Al2O3, Thermochim. Acta 51 (1981) 199–224.
- [19] H. Kambe, P.D. Gam, Thermal Analysis: Comparative studies on materials, Kodansha, Tokyo, 1974.
- [20] V.G. Chuprina, Oxidation processes for alloys in the Ni-Zr system. I. structure of Ni-Zr alloys. oxidation kinetics for

Ni7Zr2, Powder. Metall. Met. Ceram. 43 (2004) 187-194.

- [21] K. Asami, H.M. Kimura, K. Hashimoto, T. Masumoto, High temperature oxidation behavior of amorphous Zr-Ni alloys in air, Mater. Trans. 36 (1995) 988-994.
- [22] J.H. Ryu, J.H. Yang, J.J. Yoh, A non-calorimetric approach for investigating the moisture-induced ageing of a pyrotechnic delay material using spectroscopies, Sci. Rep 9, (2019) 15228.
- [23] Ma W, Initial oxidation of zirconium: chemistry, atomic structure, transport and growth kinetics, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts Institute of Technology, (2016).

Abstract

Chemical/Physical Aging of Zr-based Energetic Material by the Moisture and Combustion Failure

Byugnheon Han Department of Mechanical and Aerospace Engineering The Graduate School Seoul National University

In this study, the aging characteristics, the combustion performance deterioration and the combustion failure of the pyrotechnic delay used in the army are discussed. The pyrotechnic delay consists of a igniter which mainly composed of Zr and a pyrotechnic delay which composed of Zr-Ni alloy. The analysis was performed on four different aging characteristics samples. Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA) were used to obtain thermal analysis. The calorific value of each sample was tracked through peak deconvolution, and chemical analysis was performed using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Surface analysis of Zr and Zr-Ni was performed using Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (TEM-EDS). Combustion experiments showed the burning failure clearly.

Keywords: Pyrotechnic device, Igniter, Pyrotechnic delay, Aging, Ignition failure

Student Number: 2018-27519