



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](#)

공학석사 학위논문

다양한 노화 조건에 따른 금속 연료  
의 특성 변화의 이해

Understanding changes in characteristics of  
metal fuels subjected to hygrothermal aging

2023년 02월

서울대학교 대학원

항공우주공학과

이 예 준

# 다양한 노화 조건에 따른 금속 연료의 특성 변화의 이해

Understanding changes in characteristics of  
metal fuels subjected to hygrothermal aging

지도 교수 여 재 익

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2023년 02월

서울대학교 대학원  
항공우주공학과  
이 예 준

이예준의 항공우주공학 석사 학위논문을 인준함

2023년 02월

위 원 장 \_\_\_\_\_ (인)

부위원장 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

# 초 록

마그네슘은 다양한 분야에서 널리 사용되는 물질이다. 특히, 마그네슘은 화합물이나 혼합물의 형태로 많이 사용된다. 다양한 보관 조건에 노출되었을 때 성능 저하가 예상되나, 아직까지 분명한 노화 특성은 규명되지 않았다. 열수분 노화는 마그네슘을 산화 마그네슘 및 마그네슘 수산화물로 변화시켜, 마그네슘 입자 표면에 산화막을 생성한다. 열 노화는 열수분 노화보다 얇은 산화막을 형성하여 상대적으로 높은 반응성을 가진다. 또, 노화가 장기화되어 산화막이 마그네슘 입자를 전부 둘러싸면, 마그네슘은 오직 코어 산화만 발생하게 된다. 이 결과는 마그네슘이 수분에 취약함을 보이고, 장기 노화는 마그네슘의 특성을 완전히 변화시킴을 보인다. 마그네슘이 수분에 취약한 성질을 MTV로 확장해보면, 열수분 노화로 인해 생성된 마그네슘 수산화물이 MTV의 발열 반응을 약화시켰다. 또한, 고온의 환경으로 인한 테플론의 열화 현상도 MTV의 발열 반응을 약화시키는 역할을 했다. 그러므로, 본 연구는 열수분 노화에 노출된 마그네슘의 반응성 향상 및 MTV 성능 저하 메커니즘을 확인했다.

**주요어 :** 금속 연료 (Metal fuel), 열수분 노화 (Hygrothermal aging), 열 분석 (Thermal analysis), 반응 키네틱스 (Reaction kinetics)

**학 번 :** 2021-26364

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 실험 .....	3
2.1 시료 준비 .....	3
2.1.1 순수 마그네슘 .....	3
2.1.2 MTV .....	4
2.2 FE-SEM.....	5
2.3 DSC .....	5
2.4 TGA .....	6
2.5 키네틱스 계산 .....	6
제 3 장 실험 결과 .....	7
3.1 순수 마그네슘 .....	7
3.1.1 형상 분석 .....	7
3.1.2 DSC 결과.....	8
3.1.3 TGA 결과 .....	9
3.1.4 Kinetics .....	10
3.2 MTV .....	12
3.2.1 형상 분석 .....	12
3.2.2 DSC 결과 .....	13
제 4 장 결론 .....	20
참고문헌.....	21
Abstract .....	23

## 표 목차

[표 1] .....	4
[표 2] .....	5
[표 3] .....	5
[표 4] .....	11

## 그림 목차

[그림 1] .....	2
[그림 2] .....	8
[그림 3] .....	9
[그림 4] .....	10
[그림 5] .....	10
[그림 6] .....	12
[그림 7] .....	13
[그림 8] .....	13
[그림 9] .....	15
[그림 10] .....	16
[그림 11] .....	18
[그림 12] .....	19

# 제 1 장 서 론

금속 연료는 고에너지물질로 많은 에너지를 짧은 시간 안에 방출하는 물질이며, 추진제의 첨가물, 폭발물, 파이로테크닉 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다 [1-9]. 마그네슘은 산화-환원 반응을 통해 이산화탄소의 배출이 없고, 재사용이 가능하다는 점에서 화석 연료의 대체재로 연구 또한 진행되고 있다 [1, 2]. Julien et al.은 다음과 같은 4가지 제약 조건을 만족하는 7가지 금속들 (i.e. Mg, Ti, Fe, Zn, B, Al, 그리고 Al)을 제시했다: 1) 대기 중의 산소와 반응할 수 있어야 한다; 2) 화석 연료만큼 높은 에너지 밀도를 가져야한다; 3) 독성, 방사성 물질이 아니어야 한다; 그리고 4) 이산화탄소 배출 없이 반응해야 한다 [1]. Bergthorson et al.은 화석 연료의 대체재를 찾으려고 시도했고, 환경적 요인과 에너지 성능 측면에서 금속 연료가 좋은 대안임을 보였다 [2]. 일반적으로 마그네슘은 단독으로 사용하기 보다는 혼합물이나 화합물의 형태로 많이 사용된다 [6-9].

그림 1은 다양한 물질들의 에너지 밀도와 비에너지를 보여준다. 마그네슘은 높은 에너지 밀도를 가지고 가격이 저렴하여 많이 사용된다. 마그네슘의 반응 특성은 입자 크기에 따라 변화하기 때문에, 마그네슘 입자 크기와 산화 반응의 연관성에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다 [3-5]. Cordova et al.은 마그네슘의 입자 크기에 따른 화학반응인자의 변화를 조사했다. 또, 그들은 등전환법과 비등전환법으로 계산한 화학반응인자를 비교했고 입자 크기와 활성화 에너지 사이의 상관 관계를 발견했다 [3]. Nie et al.은 마그네슘의 입자 크기와 산화 특성 사이의 상관 관계를 조사했다. 그들은 마그네슘 산화 반응이 입자 크기가 미세할수록 빨라지는 것을 Thermogravimetric analysis를 통해 확인했다 [4]. Guillaume et al.은 마그네슘의 입자 크기와 화학반응인자 사이의 상관 관계를 연구했고, 특히 작은 직경을 가지는 마그네슘 입자가 낮은 온도에서 빠르게 탄다는 것을 발견했다 [5]. 또한, 마그네슘 혼합물/화합물의 반응 키네틱스를 조사한 연구들도 존재한다 [6-9]. Liu et al.은 TGA를 사용하여 마그네슘 합금 (AZ31, ZE10, WE43)의 열적 거동과 반응 키네틱스를 조사했고, ZE10이 셋 중에서 가장 높은 활성화 에너지를 가짐을 발견했다 [6]. Soltani et al.은 비등온 방법에 기반하여 Al-Mg 혼합물 파우더의 산화 과정을 연구했다. 그들은 반응이 진행될수록, 계산된 활성화 에너지가 감소함을 보였다

[7]. Peretz는 Magnesium-Teflon-Viton (MTV) 연소의 열화학을 실험을 통해 규명했다 [8]. Koch는 MTV의 발전 과정과 다양한 적용을 조사했다 [9].

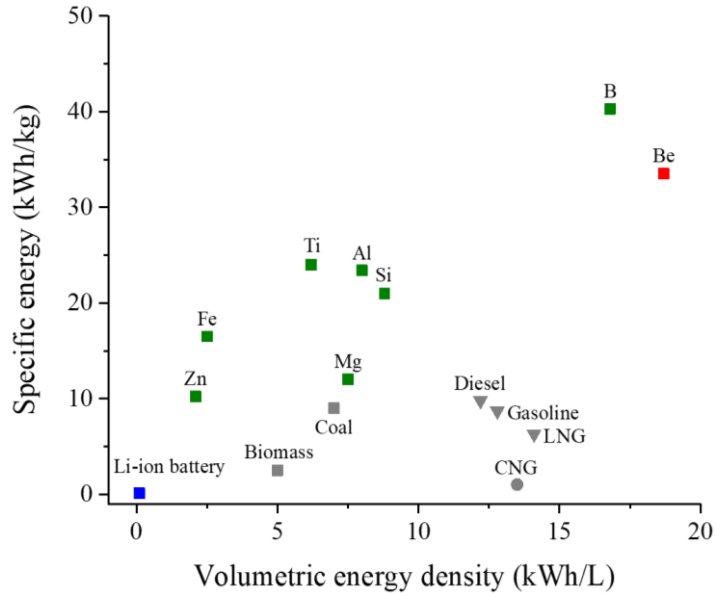


그림 1 다양한 물질들의 에너지 밀도 vs 비에너지 [5]

마그네슘을 보다 잘 활용하기 위해서는 마그네슘의 산화 온도, 열분해 경향 및 반응 키네틱스에 대한 정확한 노화 효과를 잘 이해해야 합니다. 이런 이유로, 우리는 열수분 노화된 마그네슘의 반응 특성을 이해하기 위해 다양한 열화학 분석과 형상 분석을 수행했고, 이를 통해 연을 특성을 MTV로 확장했다.

열수분 노화는 마그네슘의 표면에 산화 마그네슘과 마그네슘 수산화물을 생성했다. 마그네슘 수산화물은 분해됨으로써 산화 과정을 가속했지만, 산화 마그네슘은 산화 과정을 지연시켰다. 수행된 열량 측정은 단기 (5주 이하) 노화 샘플들은 감소한 on-set 온도를 가짐을 보였다. 게다가, 단기 노화 샘플들은 표면 산화와 코어 산화가 모두 발생했다. 하지만 장기 (25주 이상) 노화 샘플들은 코어 산화만 발생했고, 이것이 반응 초기에 높은 활성화 에너지로 나타났다.

노화 과정에서 수분은 마그네슘 수산화물을 생성했고, 고온의 환경은 테플론의 열화 현상을 유발했다. 노화로 인해 생성된 마그네슘 수산화물은 MTV의 종류에 상관없이 테플론 분해 반응과 Pre-ignition 반응을 약화시켰다. 게다가, 테플론의 열화는 상대 습도와 상관없이



condensed phase에서 MTV의 연소 반응을 약화시켰다. 따라서, 본 연구는 열수분 노화에 노출된 마그네슘이 어떻게 행동하는 지에 대한 통찰력을 제공하고, 마그네슘 혼합물 중 하나인 MTV로 확장했다.

## 제 2 장 실 험

금속의 자연 노화는 상당한 시간이 소요되기 때문에, 샘플을 고온의 환경에서 보관하는 가속 노화 기법이 사용됐다 [10, 11]. 게다가, 수분이 금속 연료의 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해서 열수분 노화가 진행됐다. 금속의 열화학적 특성에 대한 노화의 영향을 파악하기 위해, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) 표준에 따라 Differential Scanning Calorimetry (DSC)와 Thermogravimetric analysis (TGA)를 사용했다 [12]. 게다가, Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)을 사용하여 노화로 인한 금속의 형상 변화를 확인했다. 그 다음에, ICTAC 표준을 따라, 키네틱스를 계산하는데 DSC 데이터를 사용했다 [13].

### 2.1 시료 준비

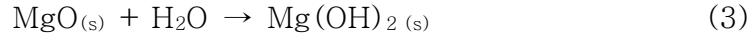
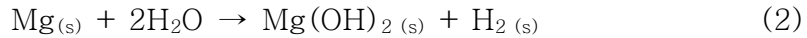
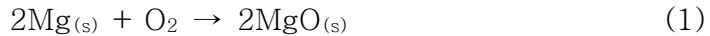
#### 2.1.1 순수 마그네슘

본 연구에 사용된 마그네슘은 고순도 (99.9%)와 40  $\mu\text{m}$  (US Research Nanomaterials Inc.)의 크기를 가진다. 샘플들은 다음과 같이 번호를 매겼다: #0 비노화; #1 3-week aged; #2 5-week aged; #3 25-week aged; #4 3-week aged; #5 5-week aged; #6 25-week aged. 샘플 #1-3는 열수분 노화에 해당하고 샘플 #4-6은 열 노화에 해당한다. 실험에 사용된 노화 조건들과 시리얼 번호는 표 1에 요약되어 있다. 비노화 샘플을 제외한 모든 샘플들은 가속 노화를 위해 71°C 오븐에서 보관됐다. 노화 온도는 'Criteria for explosive systems and devices on space and launch vehicles' 를 참고하여 설정했다 [14]. 추가로, 열 노화 샘플들은 실리카 겔과 함께 보관하여 상대 습도 (RH)를 약 0%로 유지했다.

표 1. 마그네슘 파우더의 노화 조건들

Sample #	노화 조건		노화 타입
	습기	기간	
#0	-	-	비노화
#1	대기 조건 (RH 50~60%)	3 weeks	열수분 노화
#2		5 weeks	
#3		25 weeks	
#4	건조 조건 (RH 0%)	3 weeks	열 노화
#5		5 weeks	
#6		25 weeks	

노화 기간 동안, 마그네슘은 식 (1) ~ (3)을 따라 산화 마그네슘과 마그네슘 수산화물을 생성했다.



### 2.1.2 MTV

본 연구에 사용된 모든 MTV는 마그네슘 60%-테플론 24%-Viton A 16%로 구성되어 있다. 모든 노화 샘플들은 표 2에 정리된 노화 조건들이 적용됐다. 모든 샘플들은 그래놀 및 펠렛 두 종류를 사용했고, 상대 습도 (RH)는 건조 환경과 습한 환경을 사용했다. 또한, 노화 기간은 10일, 20일, 그리고 60일을 사용했다.

표 2. MTV의 노화 조건들

	종류	온도	RH	기간
비노화		-	-	-
노화	그래놀, 펠렛	50°C	0%, 70%, 80%, 95%	10일, 20일, 60일

실험에 사용된 모든 샘플들은 표 3과 같이 번호를 매겼다. 비노화 시료는 #T-P로 나타냈고, 노화 시료는 #T-m-n으로 나타냈다. 비노화 시료에서 T는 샘플 타입, P는 Pristine을 의미한다. 노화 시료에서 T는 샘플 타입, m은 상대 습도, n을 노화 기간을 의미한다.

표 3. MTV 샘플 시리얼 넘버

Pristine	#T-P	#G-P #P-P
Aged	#T-m-n	#G-0-10, #G-0-20, #G-0-60, #G-70-10, #G-70-20, #G-70-60, #G-80-10, #G-80-20, #G-80-60, #G-95-10, #G-95-20, #G-95-60, #P-0-10, #P-0-20, #P-0-60, #P-70-10, #P-70-20, #P-70-60, #P-80-10, #P-80-20, #P-80-60, #P-95-10, #P-95-20, #P-95-60

## 2.2 FE-SEM

두 실험 모두 샘플의 표면을 분석하기 위해서 FE-SEM (JSM-7800F Prime, JEOL Ltd, Japan)에서 얻은 SEM 이미지를 사용했다. SEM 이미지의 분해능은 15 kV에서 0.7 nm, 1 kV에서 0.7 nm, 그리고 5 nA 및 5 kV에서 3.0 nm이다. 게다가, Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)가 장치에 부착되어 있어 샘플의 성분 분석하는 데 사용됐다.

## 2.3 DSC

DSC 실험은 DSC-3+ (Mettler Toledo)를 사용하여 진행됐다. 실험에 들어가기 앞서, 각 샘플은 standard 40- $\mu$ L aluminum crucibles에 나뉘었고, crucible 내부에 열이 집중되는 것을 막기 위해 0.5-

mm 직경의 구멍을 낸 뚜껑으로 밀봉했다. 순수 마그네슘 실험은 1, 2, 3, 4, 그리고 5°C/min의 승온 온도를 사용하여 30°C에서부터 640°C까지 가열했고, 100ml/min의 산소를 공급했다. MTV 실험은 3, 4, 그리고 5°C/min의 승온 온도를 사용하여 30°C에서부터 600°C까지 가열했으며, 100ml/min의 질소를 공급했다.

반응열은 DSC 그래프와 베이스라인 사이 영역을 적분하여 계산했다. 베이스라인은 sigmoidal tangential type으로 반응 시작점과 끝점 사이에 그렸다. 시간  $t$ 에서 반응률  $\alpha$ 는 아래의 식들을 사용하여 계산했다.

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t [Q(t) - B(t)] dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} [Q(t) - B(t)] dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q(t) - B(t)}{\int_{t_0}^{t_{end}} [Q(t) - B(t)] dt} \quad (5)$$

위 식에서,  $Q(t)$ 은 시간  $t$ 에서 열 흐름,  $B(t)$ 은 시간  $t$ 에서 베이스라인을 의미한다. 유사하게, 식 (5)를 사용하여 온도 ( $T$ ) vs 반응률 ( $\alpha$ ) 관계도 계산됐다.

또한, Advanced Kinetics and Technology Solutions (AKTS) – thermo-kinetics 소프트웨어에 내장된 Fraser-Suzuki 함수를 기반으로 한 피크 분리 방법을 순수 마그네슘 실험에 적용하여, 산화 반응에 대한 구체적인 정보를 얻었다.

## 2.4 TGA

TGA 실험은 TGA 2 (Mettler Toledo)를 사용하여 진행했다. DSC와 마찬가지로 1, 2, 3, 4, 그리고 5°C/min의 승온 온도를 사용하여 30°C에서부터 1100°C까지 가열했고, 100ml/min의 산소를 공급했다. 각 샘플은 70  $\mu$ L alumina crucible에 약 0.3-0.5mg 나눠 실험을 진행했다.

## 2.5 키네틱스 계산

선형 온도 프로그램에서 사용되는 미분 등전환법들 중에서, Friedman 등전환법은 반응률  $\alpha$ 의 함수로서 활성화 에너지 ( $E_a$ )와

빈도 인자 ( $A_\alpha$ )와 같은 키네틱스를 계산하는데 사용된다 []. Friedman 등전환법은 아래 식들과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (7)$$

식 (6)은 Arrhenius 식을 기반으로 한 반응 속도식으로, 등전환 원리를 적용하면 식 (7)을 얻을 수 있다. 이 때, 일정한 승온 속도를 사용한다고 가정하면, 식 (7) 대신 식 (8)을 사용할 수 있다. 본 연구는 일정한 승온 속도를 사용하기 때문에, 식 (8)을 사용했다.

$$\ln\left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

여기서,  $E_\alpha$ 는  $1/T_{\alpha,i}$  vs  $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$  그래프의 기울기를 통해서 얻을 수 있고,  $A_\alpha$ 는 y절편을 통해 얻을 수 있다.

## 제 3 장 실험 결과

### 3.1 순수 마그네슘

#### 3.1.1 형상 분석

그림 2는 마그네슘의 SEM-EDS 결과를 보여준다. 그림 2(b)는 그림 2(a)에 비해 마그네슘 입자의 표면이 상당히 거칠어 진 것을 확인할 수 있다. 이것은 노화 과정에서 대기 중에 존재하는 산소와 수분이 마그네슘과 결합하여 산화 마그네슘과 마그네슘 수산화물로 이루어진 산화막을 형성하기 때문이다. 또한, 그림 2(b)의 산소 신호는 그림 2(a)의 것보다 상당히 증가한 것을 통해, 산화막이 많이 형성됐음을 알 수 있다.

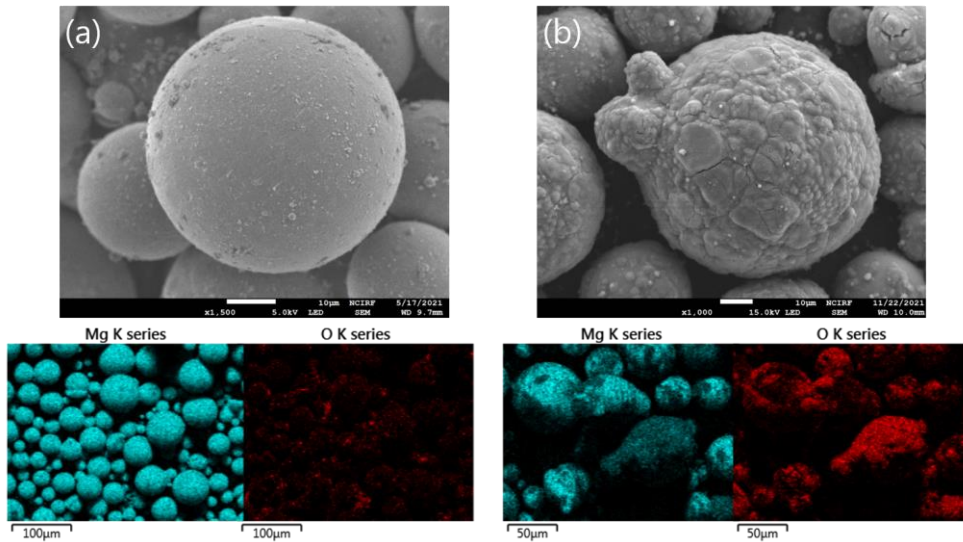


그림 2 마그네슘 파우더의 SEM 및 EDS (a) 비노화 (샘플 #0), 그리고 (b) 25 weeks aged (샘플 #3)

### 3.1.2 DSC 결과

마그네슘의 산화 반응은 표면 산화와 코어 산화로 나눌 수 있다. 먼저, 완만한 기울기를 가지는 표면 산화가 먼저 발생한다. 그 이후로, 급격한 기울기를 가지고 코어 산화가 발생한다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이, 비노화 마그네슘의 발열 반응은 표면 산화와 코어 산화로 피크 분리됐다. 마그네슘의 표면 산화가 590°C에서 완만하게 시작된 반면에, 코어 산화는 더 높은 온도인 608°C에서 급격하게 시작됐다.

산화 과정에 대한 지식을 기반으로, 마그네슘 입자에 미치는 열수분 노화의 주된 영향을 설명할 수 있다. 그림 3(b)에 나타났듯이, 열수분 노화 샘플들 (#1-3)은 시간이 길어질수록 피크 온도가 감소하는 경향을 보였다. 특히, 단기 노화 샘플들 (#1, 2)은 비노화 시료와 유사하게 발열 반응이 점진적으로 시작됐다. 이 결과는 단기 노화 샘플들에서는 코어 산화 뿐만 아니라 표면 산화도 발생함을 나타낸다. 그러나, Mg이 25주 이상 노화되면, 산화 반응이 급격한 기울기를 가지고 발생했다. 그림 2(b)를 통해, 장기 노화 샘플은 산화막이 Mg 입자의 표면을 완전히 뒤덮은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 표면 산화가 거의 완료됐음을 의미하며, 이로 인해 장기 노화 샘플은 코어 산화만 발생한다.

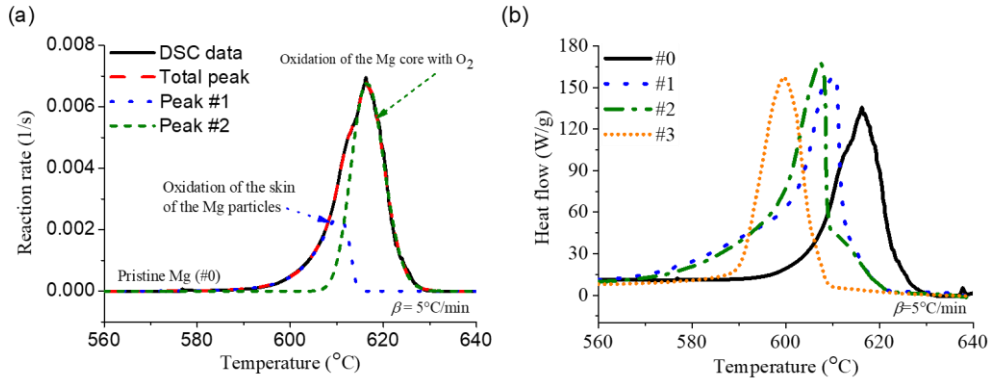
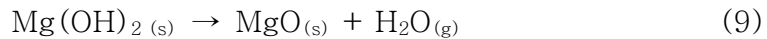


그림 3 (a) 마그네슘 산화 반응의 피크 분리 결과, 그리고 (b) DSC 결과에서 관측된 열수분 노화 효과

### 3.1.3 TGA 결과

Mg 산화 과정은 식 (1)~(3)와 같다 [15]. 노화가 진행될수록, Mg는 대기 중의 산소 및 수분과 반응하여 MgO와  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 생성한다. TGA 실험은 산화나  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 분해 같은 질량 변화를 확인하기 위해 진행됐다. 식 (1)과 (2)는 마그네슘이 주변 대기 중의 산소/수분과 반응하여 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>로 변화하는 과정이다. 식 (3)은 식 (2)로부터 생성된 MgO의 일부가 수분과 반응하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 생성하는 과정이다. 그림 4는 3°C/min에서 수행된 TGA 결과를 보여준다. 그림 4의 붉은 박스 안에서 볼 수 있듯이, 300°C 부근에서 수분의 증발로 인해 Mg의 질량이 서서히 감소했고, 300°C 이상에서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 분해로 인한 급격한 질량 감소가 발생했다 [16]. 식 (9)에서 보여지는 분해 과정은 장기 노화 샘플에서 두드러지게 나타났다 (#3, #6).



온도가 600°C에 도달하면, Mg 산화로 인한 질량의 급격한 증가가 발생한다. 또, 노화로 인한 Mg 산화물의 양 증가 때문에 질량 상승률이 감소하는 경향을 가졌다. 게다가, 단기 노화 샘플들 (#2, #5)은 생성된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 양이 적어 열수분 노화와 열 노화가 큰 차이가 발생하지 않았다. 반면에, 장기 노화 샘플들 (#3, #6)은 풍부한  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 형성으로 열수분 노화가 열 노화보다 적게 질량이 상승했다.

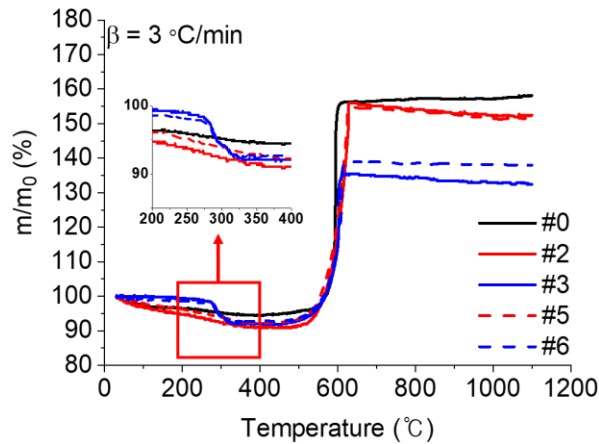


그림 4 3°C/min에서 Mg 파우더의 TGA 결과

### 3.1.4 Kinetics

본 연구에서 키네틱스는 DSC 결과에 Friedman 등전환법을 적용하여 계산했다. 실험 오차를 고려하여, 0.05~0.95의 반응률 범위만 고려했다 [13].

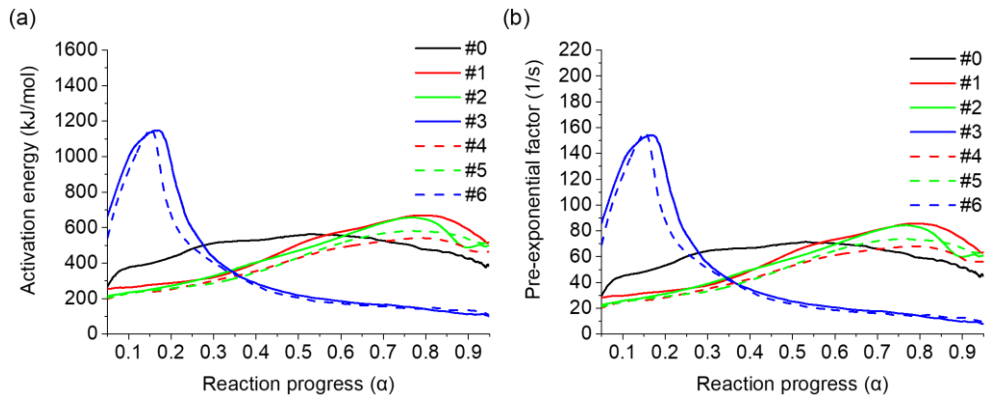


그림 5 (a) 100ml/min의 산소 유량에서 활성화 에너지 그리고 (b) 빈도 인자

그림 5(a)와 5(b)에서 볼 수 있듯이, 활성화 에너지와 빈도 인자는 “보상 효과”에 의해 유사한 경향을 가진다 [17, 18]. “보상 효과”는 전체 빈도 인자가 활성화 에너지의 변화를 보상하는 효과로



식 (10)로 주로 표현된다. 이 식은 Arrhenius 식으로 계산된 활성화 에너지가 빈도 인자와 독립적인 값이 아님을 말하며, 이는 빈도 인자가 활성화 에너지와 유사한 경향을 가짐을 의미한다.

$$\log A_{\alpha} = aE_{\alpha} + b \quad (10)$$

Mg가 열 노화될 때, Mg이 주변 수분과 반응하는 과정 (i.e. 식 (7), (8))이 줄어든다. 이것은 마그네슘 수산화물의 생성이 감소하고, Mg 입자 주변에 생성된 산화막이 얇아짐을 의미한다. 그 결과로, 더 얇아진 산화막은 화학 반응에 필요한 에너지를 감소시킨다. 그러므로, 열 노화 샘플들은 열수분 노화 샘플들에 비해 낮은 활성화 에너지를 가진다.

그림 5(a)에서 장기 노화 샘플들은 낮은 반응률 (약 0.15)에서 상당히 높은 활성화 에너지를 가진다. 이것은 그림 2(b)와 그림 3와 함께 장기 노화 샘플은 표면 산화가 거의 발생하지 않음을 보여준다. 마찬가지로, 단기 노화 샘플은 비노화 샘플에 비해 표면 산화가 일부 진행된 상태이기 때문에 더 높은 반응률에서 최대 활성화 에너지에 도달한다.

표 4. 산소 유량 100ml/min에서 최대 활성화 에너지

노화 타입	Sample #	활성화 에너지(kJ/mol)
비노화	#0	563.79
	#1	669.13
열수분 노화	#2	657.71
	#3	1147.88
	#4	541.39
열 노화	#5	581.99
	#6	1154.38

본 연구에서 비노화 시료들의 분포와 유사하게, Moser *et al.*에 의해 계산된 활성화 에너지는 반응률이 0.55에서 186 kJ/mol을 가졌다 []. 이것은 본 연구의 비노화 시료의 값에 비해 거의 70% 감소한 수치로, 공급 가스 조건에 기인한 결과이다. Moser *et al.*은 합성 공기 (O<sub>2</sub> : 20%, N<sub>2</sub> : 80%)를 60ml/min으로 공급한 반면에 본 연구는 순수 산소

가스만을 사용했다. 이것을 통해 마그네슘-산소 반응 뿐만 아니라 마그네슘-질소 반응도 전반적인 활성화 에너지를 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

## 3.2 MTV

### 3.2.1 형상 분석

그림 6은 그래놀 타입 MTV의 SEM 이미지이고, 그림 7은 펠렛 타입 MTV의 SEM 이미지이다. 그래놀 타입의 SEM 이미지에서는 비노화 시료와 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었다. 하지만, 펠렛 타입은 상대 습도에 따른 변화가 존재했다. 샘플 P-0-60은 샘플 P-P에 비해 실타래 같은 형상이 많이 관측됐고, 상대 습도가 높아질수록 MTV의 구성 성분끼리 결합한 듯한 형상이 관측됐다.

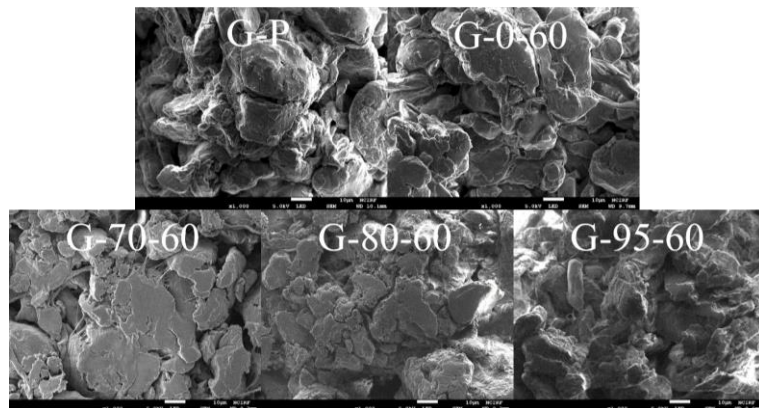


그림 6 그래놀 타입 MTV의 SEM 이미지

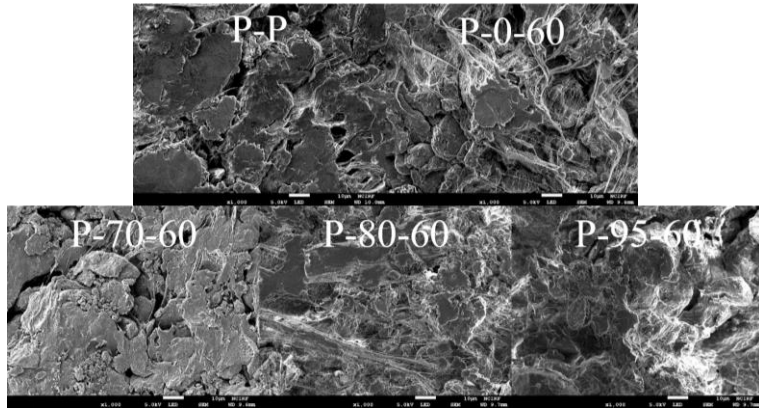


그림 7 펠렛 타입 MTV의 SEM 이미지

그림 8은 그레놀 및 펠렛 타입의 EDS 결과이다. 건조한 환경에서 노화된 샘플은 원자 신호가 비노화 시료와 큰 차이가 없었다. 하지만 다습한 환경 (RH 70%, 80%, 95%)에서 노화된 샘플들은 마그네슘 수산화물의 형성으로 인해 산소 비율이 상당히 증가했고, 이에 따라 마그네슘 비율이 감소했다. 또한, 테플론의 열화 현상이 발생하여 탄소 비율의 감소도 발생했다.

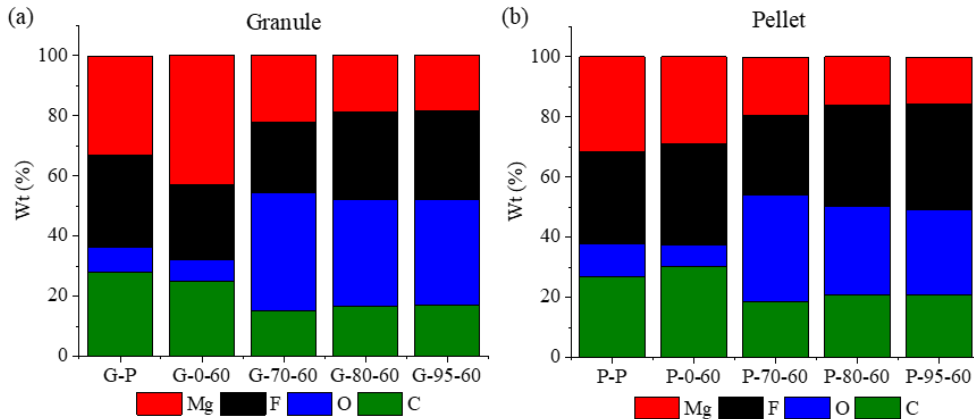


그림 8 MTV의 EDS 결과 (a) 그레놀 타입 (b) 펠렛 타입

### 3.2.2 DSC 결과

MTV는 600°C 이전에 하나의 흡열 반응과 두 개의 발열 반응을 가진다. 먼저, 식 (11)로 나타낼 수 있는 테플론 용융에 의한 흡열 반응이 발생한다. 다음으로, 식 (12)로 나타낼 수 있는 pre-ignition

reaction (PIR)이 발생한다. 마지막으로 condensed phase에서 MTV 연소가 발생하고, 이것은 식 (13)과 (14)로 나타낼 수 있다. 아래 식들을 살펴보면 PIR은 마그네슘과 연관성을 가지고, condensed phase에서 MTV 연소는 마그네슘 및 테플론과 연관성을 가진다.

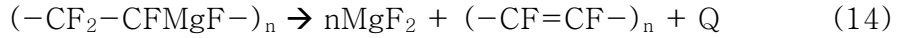
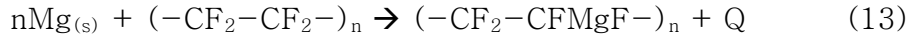
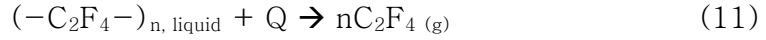


그림 9와 그림 10은 각각 그래놀 타입과 펠렛 타입의 테플론 용융에 의한 흡열 반응이다. 다습한 환경에서 노화된 샘플들은 비노화 샘플에 비해 흡열 반응이 증가한 것을 확인할 수 있다. 순수 마그네슘 실험 결과를 통해, 마그네슘을 다습한 환경에서 노화를 진행하면 마그네슘 수산화물이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이 때 생성된 마그네슘 수산화물은 약 300°C 부근에서 분해 반응이 발생한다. 따라서 다습한 환경에서 노화된 샘플들은 마그네슘 수산화물의 분해로 인해 흡열 반응이 크게 증가한다. 반면에, 건조한 환경에서 노화된 샘플은 마그네슘 수산화물의 생성이 거의 없기 때문에 비노화 시료와 유사한 흡열 반응을 보였다. 또, 노화 기간이 10일에서 20일로 변화할 때보다 20일에서 60일로 바뀔 때, 흡열 반응이 크게 증가했다. 이것은 해당 기간 동안 생성되는 마그네슘 수산화물의 양이 상당히 증가했기 때문이다.

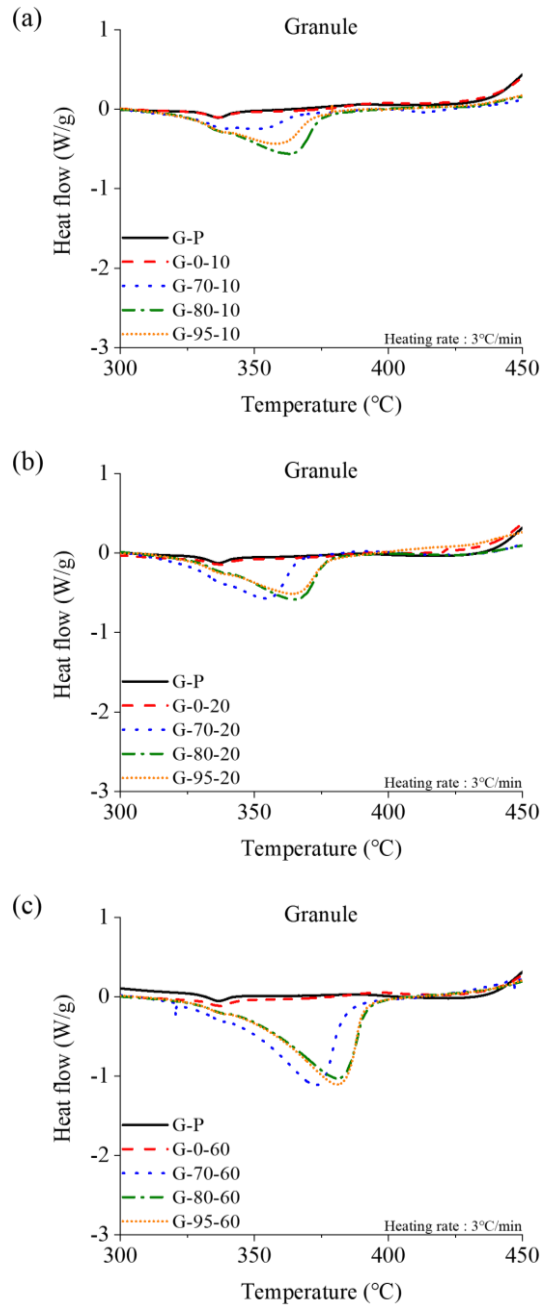


그림 9 그래놀 타입 MTV의 테플론 용융 (a) 노화 기간 10일 (b) 노화 기간 20일 (c) 노화 기간 60일

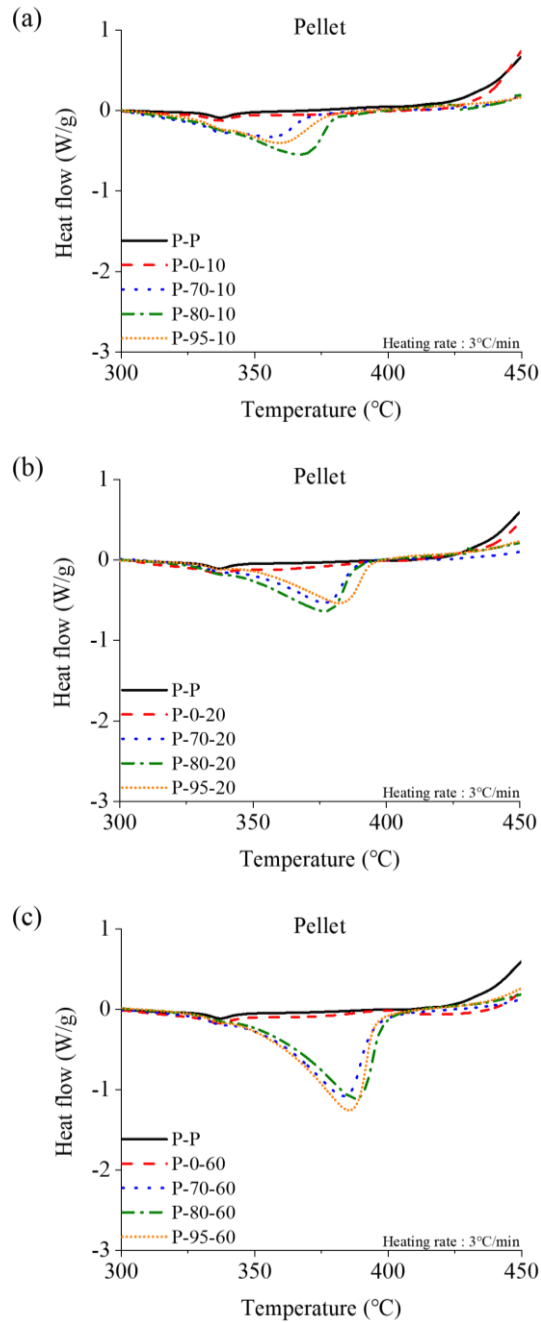


그림 10 펠릿 타입 MTV의 테플론 용융 (a) 노화 기간 10일 (b) 노화 기간 20일 (c) 노화 기간 60일

그림 11과 12는 각각 그래놀 타입과 펠릿 타입 MTV의 PIR과 연소 반응을 나타낸다. MTV의 발열 특성 변화는 건조 환경과 다습한 환경에서 차이를 가졌다. 건조 환경에서 노화된 그래놀 타입의 PIR은 마그네슘 수산화물이 거의 생성되지 않았기 때문에, 비노화 샘플의

PIR과 큰 차이가 존재하지 않았다. 하지만, 다습한 환경에서 노화된 MTV는 마그네슘 수산화물이 많이 형성되어 PIR을 약화시켰다. 펠렛 타입도 그래놀 타입과 유사한 변화를 가졌지만, 노화 기간이 20일이 넘어가는 순간부터 테플론의 열화 현상이 두드러져 건조 환경에서 노화된 샘플들이 비노화 샘플보다 PIR이 약해졌다.

샘플 타입에 상관없이, condensed phase에서 MTV 연소 반응은 마그네슘 수산화물의 생성과 테플론의 열화 현상 모두의 영향을 받았다. 먼저, 건조한 환경에서 노화된 샘플은 마그네슘 수산화물이 거의 생성되지 않았지만, 테플론의 열화 현상이 두드러지게 나타나서 비노화 샘플에 비해 발열 반응이 약해졌다. 또한, 다습한 환경에서 노화된 샘플들은 테플론의 열화 현상 뿐만 아니라 풍부한 마그네슘 수산화물의 양으로 인해 발열 반응이 거의 발생하지 않았다.

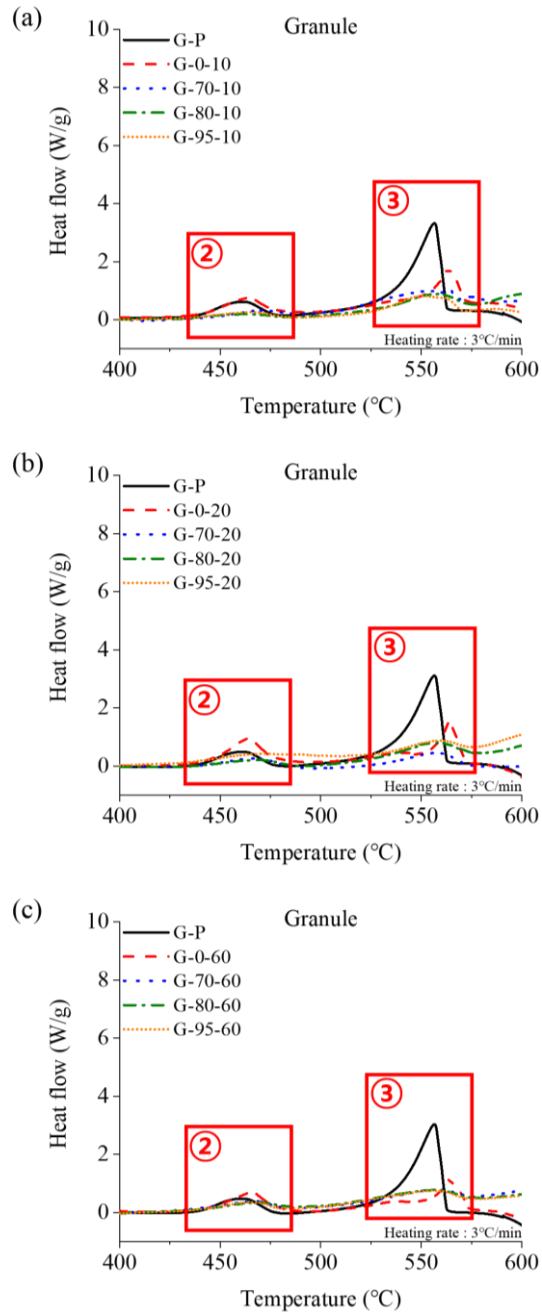


그림 11 그래놀 타입 MTV의 PIR 및 condensed phase에서 연소 (a) 노화 기간 10일, (b) 노화 기간 20일, 그리고 (c) 노화 기간 60일



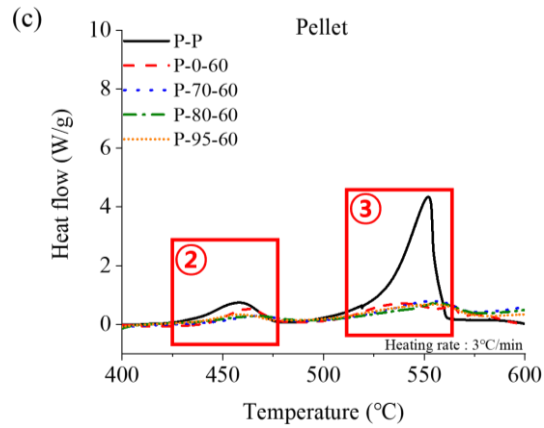
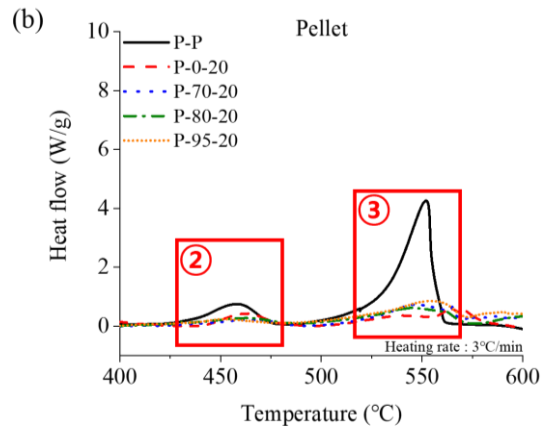
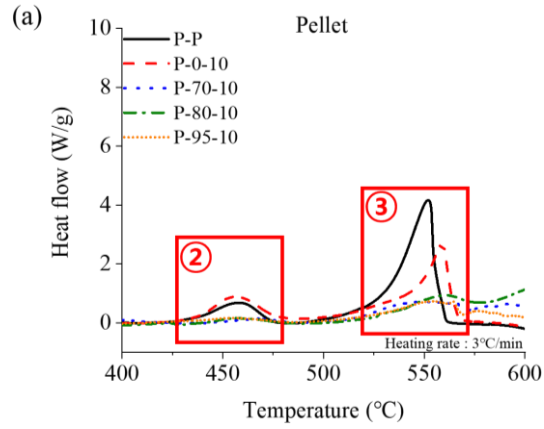


그림 12 펠릿 타입 MTV의 PIR 및 condensed phase에서 연소 (a) 노화 기간 10일, (b) 노화 기간 20일, 그리고 (c) 노화 기간 60일

## 제 4 장 결 론

본 연구는 열수분 노화가 마그네슘 및 마그네슘 혼합물 중 하나인 MTV에 어떻게 영향을 미치는 지에 대한 정보를 제공한다. 마그네슘은 2가지 습도 조건 (대기 조건, 건조 조건)과 3가지 노화 기간 (3주, 5주, 그리고 25주)을 가지고 노화됐다. 또한, MTV는 4가지 습도 조건 (RH 0%, 70%, 80%, 그리고 95%)과 3가지 노화 기간 (10일, 20일, 60일)을 가지고 노화됐다. 마그네슘과 MTV의 열적 거동은 비등온 키네틱 연구들을 수행하여 확인됐다. 등전환법 중에서 가장 많이 사용되는 Friedman 등전환법은 활성화 에너지나 빈도 인자 같은 Arrhenius 매개변수를 계산하는데 적용됐다. 열수분 노화는 마그네슘 입자에 산화 마그네슘과 마그네슘 수산화물로 이루어진 산화막을 형성했고, 이는 열 노화에 의한 것보다 두꺼워 더 높은 활성화 에너지를 유발했다. 또한, 노화가 장기화됨에 따라 표면 산화가 생략되었고, 이로 인해 낮은 반응률에서 높은 활성화 에너지를 가졌다. MTV에서는 이것 뿐만 아니라 테플론의 열화 현상이 발생하여 연소 반응을 약화시켰다. 따라서, 마그네슘은 수분에 취약한 성질을 가짐을 보였고, 이것은 마그네슘 혼합물이 MTV에서도 똑같았다. 게다가, 고온의 환경은 MTV의 테플론의 열화 현상을 유발해 연소 성능을 저하시킨다.

## 참고 문헌

- [1] P. Julien, J.M. Bergthorson, Enabling the metal fuel economy: green recycling of metal fuels, *Sustainable Energy & Fuels*, 1, 3 (2017) 615–625.
- [2] J.M. Bergthorson, Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power, *Progress in Energy and Combustion Science*, 68 (2018) 169–196.
- [3] S. Cordova, K. Estala-rodriguez, E. Shafirovich, Oxidation kinetics of magnesium particles determined by isothermal and non-isothermal methods of thermogravimetric analysis. *Combustion and Flame*, 237 (2022) 111861.
- [4] H. Nie, M. Schoenitz, E. L. Dreizin, Oxidation of magnesium: implication for aging and ignition, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 2 (2016) 974–983.
- [5] G. Moser, V. Tschamber, C. Schönnenbeck, A. Brillard, J. F. Brilhac, Non-isothermal oxidation and kinetic analysis of pure magnesium powder, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136, 5 (2019) 2145–2155.
- [6] C. Liu, S. Lu, Y. Fu, H. Zhang, Flammability and the oxidation kinetics of the magnesium alloys AZ31, WE43, and ZE10, *Corrosion Science*, 100 (2015), 177–185.
- [7] M. Soltani, A. Seifoddini, S. Hasani, P. Rezaei-Shahreza, Non-isothermal kinetic analysis of the oxidation of Al-50Mg powder mixture, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131,1 (2020), 367–381.
- [8] A. Peretz, Investigation of pyrotechnic MTV compositions for rocket motor igniters, *Journal of Spacecraft and Rockets*, 21, 2 (1984) 222–224.
- [9] E. Koch, Metal-Fluorocarbon-Pyrolants: III. Development and Application of Magnesium/Teflon/Viton (MTV), *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 27, 5 (2002) 262–266.

- [10] J. Oh, S.G. Jang, J.J. Yoh, Towards understanding the effects of heat and humidity on ageing of a NASA standard pyrotechnic igniter, *Scientific Reports*, 9, 1 (2019) 1–12.
- [11] J. Oh, J.J. Yoh, Critical changes in the ignition and combustion characteristics of aged titanium– based initiators, *Combustion and Flame*, 221 (2020) 74–85.
- [12] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L.D. Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Sunol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochimica Acta*, 590 (2014) 1–23.
- [13] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez–Maquedac, C. Popescud, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*, 520, 1–2 (2011) 1–19.
- [14] American Institute of Aeronautics and Astronautics, Standard: Criteria for Explosive Systems and Devices on Space and Launch Vehicles (AIAA S–113A–2016), (2016).
- [15] M. Karimpour, S.R. Eatezadi, S. Hasani, A. Ghaei, The oxidation mechanism of pure magnesium powder particles: a mathematical approach, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50, 4 (2019) 1597–1607.
- [16] P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rothon, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick, Thermal decomposition behaviour of polyamide fire–retardant compositions containing magnesium hydroxide filler, *Polymer Degradation and Stability*, 51, 3 (1996) 235–249.
- [17] W.V. Meyer, H. Neldel, Relation between the energy constant and the quantity constant in the conductivity–temperature formula of oxide semiconductors, *Zeitschrift für Physik*, 18, 12 (1937) 588–593.
- [18] J. Zsako, The kinetic compensation effect, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 9, 1 (1976) 101–108.

## Abstract

# Understanding the change in properties of metal fuels under various aging conditions

Yejun Lee

Aerospace Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Magnesium is a widely used material in various fields. In particular, magnesium is widely used in the form of a compound or mixture. While its performance degradation when exposed to various storage condition is expected, the clear aging characteristics have not been explained in the past. Hygrothermal aging changes magnesium into magnesium oxide and magnesium hydroxide, forming an oxide film on the surface of the magnesium particles. Since thermal aging forms a thinner oxide film than hydrothermal aging, it has relatively high reactivity. In addition, if aging is prolonged, the oxide film completely surrounds magnesium particles, which makes only core oxidation occur. These results show that magnesium is vulnerable to moisture, and long-term aging completely changes the characteristics of magnesium. Extending the vulnerability of magnesium to moisture to MTV, magnesium hydroxide formed by hygrothermal aging weakened the exothermic reaction of MTV. In addition, the deterioration of Teflon due to the high temperature environment also weakened the

exothermic reaction. Thus, the present study identified the enhancement of reactivity of Mg subjected to hygrothermal aging and mechanism of MTV performance degradation.

**Keywords :** Metal fuel, Hygrothermal aging, Thermal analysis, Reaction kinetics

**Student Number :** 2021–26364