

Research Paper

DOI: <https://doi.org/10.6108/KSPE.2020.24.2.001>

Zr과 ZrNi로 구성된 고체연료의 노화 연구 Part 1: 열/화학/분광학적 분석

한병현^a · 류지훈^a · 양준호^a · 오주영^a · K. Gnanaprakash^a · 여재익^{a,*}

Aging of Solid Fuels Composed of Zr and ZrNi Part 1: Thermal/Chemical/Spectroscopic Analysis

Byunghyeon Han^a · Jihoon Ryu^a · Junho Yang^a · Juyoung Oh^a ·
K. Gnanaprakash^a · Jai-ick Yoh^{a,*}

^aMechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Korea

*Corresponding author. E-mail: jjyoh@snu.ac.kr

ABSTRACT

The characterization of aging of the pyrotechnic device is conducted thermally, chemically, and spectroscopically. The device is comprised of two parts: (i) igniter composed of Zr and (ii) pyrotechnic delay composed of ZrNi alloy. The thermally induced chemical reaction is identified through Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA). The peak deconvolution of the thermo-chemical data is used to estimate the enthalpy change of each metallic fuel component. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) are used for chemical species analysis. The decomposition of oxidants by moisture significantly affected the fuel aging, and the formation of oxide film and metal oxide on the fuel surface gave rise to the thermal energy decrease.

초 록

Zr을 원료로하는 점화제와 ZrNi를 원료로 하는 지연제로 구성된 파이로테크닉스의 노화현상을 열적/화학적/광학적으로 분석하였다. 열적 분석에는 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 와 Thermogravimetry Analysis(TGA)를 통해 열 기반의 반응식을 규명했다. DSC의 결과로 수행한 피크 분석기법 (peak deconvolution)을 통해 각 연료의 노화에 따른 열적 변화를 분석하였다. 화학종 변화 분석에는 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)와 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 사용하였다. 수분에 의한 산화제의 분해가 연료의 노화에 크게 영향을 미쳤으며, 열에너지 감소의 원인은 연료 표면의 산화막 형성과 산화금속의 형성으로 나타났다.

Key Words: Pyrotechnics(파이로테크닉스), Solid Fuel(고체연료), Aging Effect(노화), Initial Burn Time Delay(점화 지연), Ignition Failure(절심)

Received 10 February 2020 / Revised 12 March 2020 / Accepted 15 March 2020

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

1. 서 론

고체 금속 에너지물질은 높은 에너지 밀도를 가지며, 액체나 기체상에 비해 반응에 대한 안정성이 뛰어난 물질이다. 또한 초기의 작은 에너지로 점화를 시작 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이런 특징들은 고체 금속 에너지 물질이 폭약, 파이로테크닉(Pyrotechnics), 고체추진기관, 폭죽, 에어백, 조종사 탈출 장치 등과 같은 시스템에 사용 될 수 있는 조건을 제공한다.

대표적인 금속 에너지 물질은, 알루미늄(Al) 지르코늄(Zr), 보론(B), 텅스텐(W), 니켈(Ni), 티타늄(Ti)등 다양하며, 함께 사용되어 반응 시 산소를 제공해주는 산화제에는 과염소산칼륨($KClO_4$), 바륨크로메이트($BaCrO_4$), 다이크로뮴산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 산화철(III)(Fe_2O_3) 등으로 동일하게 고체 파우더 형태의 산화제가 주로 사용된다. 고체 형태의 연료와 산화제를 함께 사용할 경우 다른 형태에 비해 오랜 기간 보관 할 수 있다는 장점이 있으며, 그럼에도 즉시 사용할 수 있다는 장점을 가진다.

위의 다양한 에너지 물질과 산화제는 각각 다른 반응성을 가지고 있어, 목적에 따라 다양하게 조합되어 사용된다. 예를 들어 반응속도(reaction rate)이 뛰어난 Al과 Zr은 주로 폭약 등 단기간에 많은 에너지가 필요한 영역에서 사용된다. 또 다른 형태의 고체 에너지 물질인 아자이드화 나트륨(NaN_3)은 에어백 시스템에서 가장 먼저 반응하는 물질로 충격이 가해지면 고체→가스화 반응을 0.05초 이내로 빠르게 시작한다[1]. 반면에, Ti, Ni, W처럼 상대적으로 반응속도가 떨어지는 물질의 경우 오랫동안 반응해야 하는 가스 생성기나 추진제, 수류탄 지연제로 사용된다[2].

한편, 빠르고 급격한 반응성을 가진 물질과 느린 반응성의 에너지 물질을 함께 사용한 장치도 있다. 지연관 장치는 초기의 작은 충격에 반응하는 primer와 그 에너지를 증폭시켜주는, Zr으로 이루어진 점화제, 점화제로부터 에너지를 전달받아 상당 시간 반응을 지연을 시켜주는, ZrNi로 이루어진 지연제로 구성 되어있다. 즉, 지연관 장치는 다음 2가지 목적을 가진 장치이다: 1. 반

응 시간 지연, 2. 충분한 에너지 전달

이러한 고체 금속 에너지 물질의 다양한 적용 분야는 안전, 생명과 직접적으로 연결된 중요한 분야이다. 따라서, 사용된 연료(고체 에너지 물질)와 산화제는 오랜 시간 보관이 가능해야 하며, 장시간 보관 후에도 성능저하가 적어 작동에 대한 신뢰성 확보가 필연적이다. 따라서 그 간의 연구들은 이런 물질들의 보관 기간(shelf life)과 성능 변화에 대한 연구를 활발히 진행해 왔었다.

Brian 등[3]은 $KClO_4$ 와 HTPB로 구성된 추진제의 burning rate 감소가 수분에 노출된 시간에 비례함에 대하여 보고했다. 해당 논문에서 주 원인은 $KClO_4$ 의 형상 변화로 인하여 표면적이 줄어들어 반응성이 저하된다고 보고하였다. Brown 등[4]은 질산 칼륨(KNO_3)과 마그네슘(Mg)로 구성된 파이로테크닉스의 노화는 수분에 대한 산화제의 노출이 주요 원인임을 밝혔다.

본 연구에서는 Zr, Fe_2O_3 , SiO_2 로 구성된 점화제와 ZrNi, $KClO_4$, $BaCrO_4$ 로 구성된 지연제의 열과 수분에 의한 노화 현상과, 그로 인한 열적 파라미터, 화학적 변화, 물리적 변화, 노화의 원인에 대해 다루었다. 점화제 (igniter)와 지연제 (pyrotechnic delay)로 구성된 지연관의 개요도는 Fig. 1과 같다. 열과 수분에 의해 노화된 샘플을 포함하여 총 4종의 샘플에 대하여, Differential Scanning Calorimetry (DSC)와 Thermogravimetry Analysis (TGA)분석을 통해 반응 방식(Reaction kinetics)을 밝혔으며, 열량 변화를 추적하였다. 도출된 Reaction kinetics를 통해 노

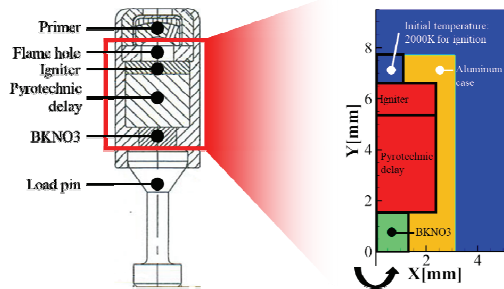


Fig. 1 Pyrotechnic device comprised of Igniter and Pyrotechnic delay.

화의 원인을 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)와 Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) 분석을 통해 화학적으로 추정하였다. 이 연구를 통해 Zr기반의 에너지 물질의 성능저하가 수분과 큰 관련이 있음과, 산화제와 금속 에너지 물질을 함께 보관할 경우 노화가 더 급격히 진행 될 수 있음을 밝혔다. 또한, 산화제의 종류가 노화의 핵심 요소이며, 점화제와 지연제의 노화 정도가 다를 수 있음도 보였다.

2. 샘플 준비

2.1 샘플 조성 및 노화 조건

점화제와 지연제의 조성은 아래 Table 1과 같다. 점화제는 주로 Zr과 Fe₂O₃로 대부분 구성되었으며, 지연제는 ZrNi alloy와 KClO₄, 그리고 BaCrO₄로 구성되었다. 사용된 재료는 모두 금속 입자를 사용하였으며, 초기 수분 함량은 연료 (Zr, ZrNi)의 경우 0.2wt.% 이상을 넘지 않도록 조절하였고, 산화제의 경우 1.0wt.% 이상을 넘지 않도록 하였다.

한편 준비된 샘플은 노화별 효과를 확인하기 위하여 총 3종류로 노화가 진행 되었으며, 노화

되지 않은 샘플(Pristine)을 비교군으로 하여, 총 4종의 샘플이 준비 되었다. 자연노화 샘플의 경우 9년간 완제품으로 저장고에 비치되었으며, 노화 후 분해하여 측정된 초기 수분 함량은 점화제와 지연제 모두 전체 무게의 2.0~3.0wt.% 증가 하였다. 초기 지연 장치의 기밀유지를 확인하나 노화 중 수분이 침투한 것으로 추정된다. 열가속 노화 샘플의 경우 98°C에서 8주간 가속노화시켰으며, 수분가속노화의 경우 98°C, RH 98%에서 8주간 가속노화시켰다. Table 2에서는 샘플별 노화 조건과 기간을 명시하였다.

8주간 열 노화된 샘플에 대하여서는, van't Hoff equation을 통해 상응하는 상온에서의 노화 기간을 계산하였다. 사용된 계산식은 아래 Eq. 1과 같다.

$$t_n = t_a \cdot F^{\frac{(T_A - T_n)}{\Delta T_A}} / 365.25 \quad (1)$$

여기서 t_n 은 자연노화 기간, T_n 은 자연노화 온도, t_a 는 가속노화 기간, T_A 는 가속노화 온도, F 는 온도 10도당 변화하는 reaction rate의 변화를

Table 1. Composition ratio of Igniter and Pyrotechnic delay.

Class	Component	Mass fraction*	Purification**	Size***
		(%)	(%)	(um)
Igniter	Zr	41.0	97.5	53
	Fe ₂ O ₃	49.0	98.0	45
	SiO ₂	10.0	87.0	111
Pyrotechnic delay	Zr ₇ Ni ₃	8.0	96.0	45
	Zr ₃ Ni ₇	25.0	96.0	45
	KClO ₄	15.0	99.5	75
	BaCrO ₄	52.0	98.5	45

*Mass fraction error ±3.0%, **Purification lower limit, ***Size lower limit for 90% particles.

Table 2. Aging conditions for Igniter and Pyrotechnic delay.

Class	Sample type	Temp.	Relative Humidity	Period
		(°C)	(%)	(weeks)
Igniter	Pristine	-	-	-
	Naturally aged	Seasonal change		ab. 470
	Hygrothermally aged	95	98	8
	Thermally aged	95	-	8
Pyrotechnic delay	Pristine	-	-	-
	Naturally aged	Seasonal change		ab. 470
	Hygrothermally aged	95	98	8
	Thermally aged	95	-	8

의미한다. F값은 아래 Eq. 2와 같이 계산 될 수 있다.

$$F = \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{10}{T_A^2}\right) \quad (2)$$

E_a 는 활성화 에너지(activation energy), R은 가스 상수에 해당한다.

위의 Eq. 1과 Eq. 2에 의해 도출된 8주간 열 가속노화 점화제와 지연제의 상온에서 상응하는 노화 기간은 점화제의 경우 149.70년 지연제는 131.60년에 해당한다. 이는, 열가속노화의 경우 열에 의한 노화가 충분히 반영이 된 샘플임을 의미한다. 따라서, 열 가속노화 샘플과 수분 가속노화 샘플의 비교를 통해 수분의 영향을 극명하게 볼 수 있다.

3. 열 분석 및 화학 반응식

3.1 열 분석 기법에 기반한 점화제와 지연제의 반응식 분석

화학물질의 열 분석을 통해 반응식을 도출하는 방법은 일반적으로 사용되는 신뢰성 있는 기법이다. Mei et al.[5]과 Wang et al.[6] 등은 테르밋(Thermite)과 Zr으로 구성된 에너지 물질의 화학 반응식을 DSC와 TGA로부터 도출하기도 했다. 또한 DSC로부터 도출된 heat flow signal을 이용해 kinetics parameter, 즉 활성화 에너지(activation energy), E_a ,와 전지수인자(pre-exponential factor), A,를 구하는 방식도 널리 사용되며 신뢰성 있는 방법으로 알려져 있다[7].

따라서, 점화제와 지연제의 열분석에 기반한 화학 반응식을 도출하기 위하여, 노화되지 않은 점화제와 지연제 샘플에 대한 열분석 실험을 수행하였다. 아래 Fig. 2(a)는 점화제, Fig. 2(b)는 지연제에 대해 수행된 DSC와 TGA결과를 보여 준다. DSC 결과는 kinetics 해석에 중요한 근거가 되기 때문에 heat 값을 구하기 위한 baseline과, 피크(peak)를 구분하기 위한 1st derivative line 또한 함께 표기하였다.

점화제는 약 388°C부터 발열을 시작하는데 이는 질량이 증가하기 시작하는 영역과 잘 일치한다. 점화제의 경우 2단계의 발열을 보이는데, 1st derivative line에서 변곡점을 보이는 것으로 더 뚜렷이 구분 할 수 있다. Wang et al.[6]의 연구에 따르면, 두 발열반응 모두 ZrO_2 가 형성되는 발열로 알려져 있다.

Fig. 2(b)에서 보듯, 지연제는 약 303°C에서 1개의 흡열 반응과 이후 큰 2개의 발열 (Region A, Region B)로 이루어져 있다. 초기 흡열 구간은 $KClO_4$ 의 결정 구조 변화로 인한 것으로 알려져 있다[8]. Region A은 ZrNi와 $KClO_4$, $BaCrO_4$ 가 반응하며 발열하는 구간이다. 1st derivative line은 Region A에서 변곡점을 보여, Region A도 2개의 발열 반응이 중첩된 반응임을 보인다.

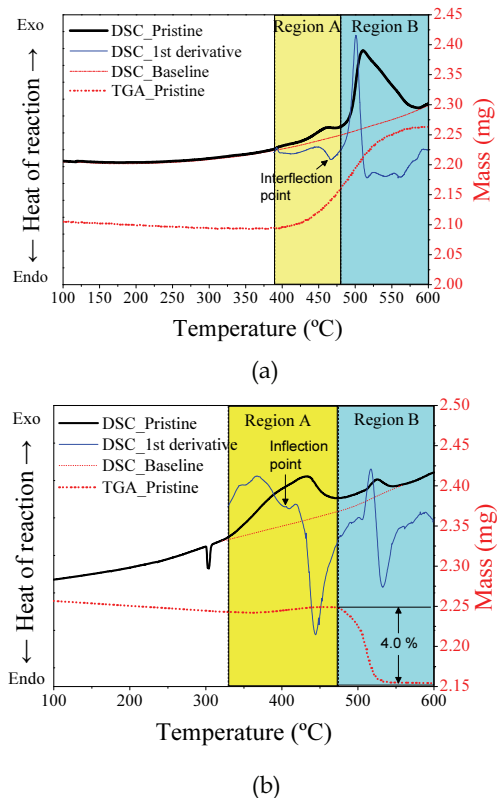


Fig. 2 DSC and TGA results for Igniter (a) and pristine Pyrotechnic delay (b). DSC baseline and 1st derivative line are marked.

이는 Zr의 산소 친화도가 Ni에 비해 월등히 높기 때문에 Zr이 먼저 산화되며 첫 번째 발열을 구성하고, 바로 뒤이어 Ni의 산화 반응이 일어나는 것이다[9]. 한편 Region B의 발열 반응은 반응하지 않은 KClO₄의 분해로 발생한 것으로 결론 내릴 수 있으며 TGA결과는 KClO₄→KCl+O₂(↑) 반응에서 질량 감소를 보여 이를 잘 뒷받침 해준다.

두 종의 산화제, KClO₄와 BaCrO₄의 온도에 따른 반응을 확인하기 위하여, 니크롬 와이어(nichrome wire)를 사용하여 연소 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. KClO₄가 있는 지연제의 경우(Fig. 4(a)) 빠르게 반응을 시작한 반면, KClO₄가 없는 지연제의 경우(Fig. 4(b)) 약 1,400°C까지 연소 반응을 확인 할 수 없었다. 따라서 KClO₄는 ZrNi과 초기에 반응을 하며, 이후 충분히 온도를 높여 주면 BaCrO₄가 반응을 시작 하는 것으로 확인이 된다. Nakamura et al.[10]은 텅스텐(W)과 KClO₄, BaCrO₄의 연소는, luminescence zone, melting zone, bulk reaction zone으로 총 3단계로 나뉜다고 보고했다. 처음 luminescence zone의 연소는 KClO₄와 W의 반응에 의해 형성이 되고, 이후 melting zone에서는 KCl이 분해되는 구간, 뒤이어 bulk reaction zone에서는 BaCrO₄와 잔여 W이 반응하는 구간으로 이루어진다고 보고했다. 비록 본 연구의 연료가 ZrNi로 다르긴 하지만, 산화제의

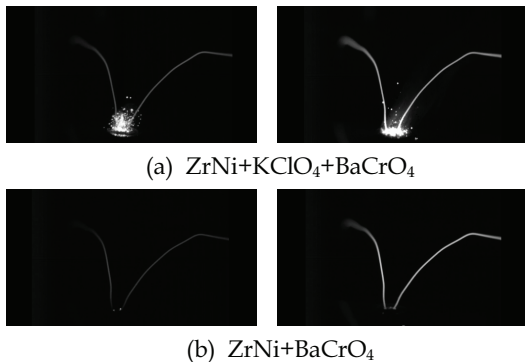


Fig. 3 Combustion experiment with nichrome wire. Pyrotechnic delay with KClO₄ (a) and without KClO₄ (b).

역할은 동일 할 것으로 예상이 되며, Fig. 3과 같은 연소 실험도 이를 잘 뒷받침 한다. 따라서 지연제에서 초기에 반응하는 KClO₄의 역할이 매우 중요하다. KClO₄의 노화는 열 생성물을 저조하게 하여 luminescence zone을 발달시키지 못해 불발로 이어질 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서 사용된 지연제의 연소 형태도 Fig. 4와 과 같다. 점화제와 지연제의 반응 단계별 반응물과 생성물을 정리하면 아래 Table 3과 같다.

Fig. 5는 점화제와 지연제의 노화샘플의 대표적인 DSC curve를 보여준다. (a)~(d)는 점화제를 (e)~(h)는 지연제이며 순서대로, Pristine, Naturally aged, Hygrothermally aged, Thermally aged이다. 점화제의 경우 Zr의 발열만 있는 단일한 reaction kinetics를 보여주었기 때문에 별도의 peak deconvolution을 수행하지 않았으며, 지연제의 경우 3개의 다른 reaction kinetics를 보였기 때문에, peak deconvolution을 수행하였다.

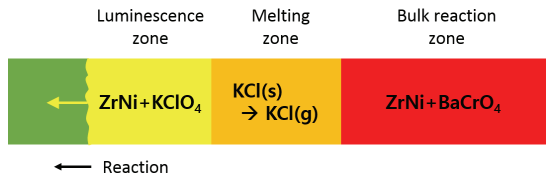


Fig. 4 Combustion phases of Pyrotechnic delay.

Table 3. Aging conditions for Igniter and Pyrotechnic delay.

Class	Reaction	Reaction products by the reaction step		
		1 st	2 nd	3 rd
Igniter	Zr		ZrO _x	
	Fe ₂ O ₃		FeO _y	
Pyrotechnic delay	Zr		ZrO _x	
	Ni		KClO _z	NiO
	KClO ₄		BaCrO _z	KClO _z
	BaCrO ₄		BaCrO _z	KCl+O ₂ (↑)

* x becomes (0<x≤2), y becomes (0≤y<3/2), and z becomes (0≤z<4).

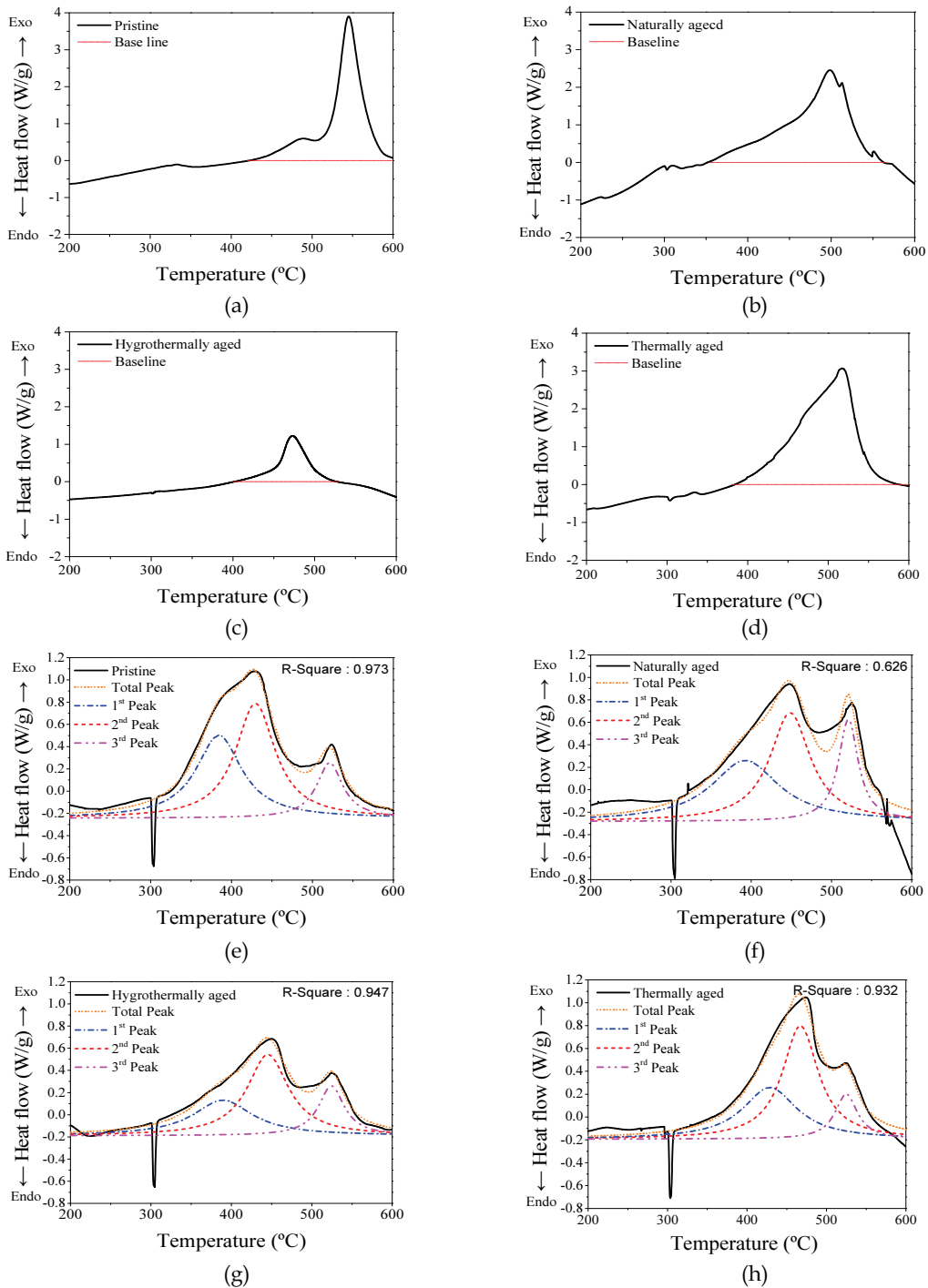


Fig. 5 DSC results of Igniter (a) pristine, (b) 9 years naturally aged, (c) 8 weeks hydrothermally aged, (d) 8 weeks thermally aged, and of Pyrotechnic delay (e) pristine, (f) 9 years naturally aged, (g) 8 weeks hydrothermally aged, (h) 8 weeks thermally aged.

각 peak는 적분하여 Fig. 6과 같이 샘플 종류별 발열량을 표기 하였다.

Fig. 6(a)는 점화제의 발열량 변화를 보여준다. 각 데이터는 DSC실험이 수행된 결과의 발열량을 의미하며, 평균값과 error bar로 발열량 범위를 함께 표기 하였다. 샘플별로 약 20회씩 DSC 실험이 수행되었다. 발열량의 넓은 분포는 DSC 내의 error와, SiO₂의 안정제로서의 역할, 95% nitrogen gas를 활용한 것에서 기인한다. 8주간 열가속노화된 샘플은 평균 발열량 값이 약 1,280J/g으로 나왔는데, 이는 pristine sample의 1,370J/g에 비해 약 6.5%감소한 양으로 미미하다. 위에서 언급된 8주 열가속노화 샘플이 약

149.70년 노화된 것에 근거하면, 열에 의한 충분한 노화는 점화제의 성능을 크게 저감하지 않음을 의미한다. 반면에 8주 수분가속노화된 샘플은, 가장 낮은 발열량 값인 870J/g을 보였는데, 이는 초기대비 36.5%만큼 발열량이 감소한 값이다. 감소 정도를 단순히 수치적으로 비교했을 때, 수분에 의한 발열량 감소가 30.0%로 열에 의한 저하보다 치명적임을 알 수 있다. 따라서 점화제의 성능 저하는 대부분 수분에 의해 일어남으로 추정함이 타당하다.

지연제의 경우, 단일 peak가 아니므로, 각 peak별로 노화 기간에 따른 적분값을 Fig. 6(b)와 같이 나타내었다. 가장 위의 peak total은 지연제 전체 발열량을 의미하며, 607.3J/g으로 나왔다. 각 피크 별 발열량은 아래에 발열량 별로 표기 하였다. Pristine 샘플의 경우 0주의 발열량에 해당한다. 9년 자연노화의 경우 약 470주에 해당하며, 상세한 분석을 위해 중간 단계인 7년 노화된 지연제를 추가하여 분석하였다.

9년간 자연노화된 샘플과 8주간 가속노화된 샘플 모두 노화이후에 전체적인 발열량이 감소하였다. 열가속노화샘플의 전체 발열량은 493.2 J/g으로 pristine 대비 18.7%감소하였으며 대부분이 첫 번째 피크(peak)의 발열량 감소에서 기인한 것으로 나타나지만, 수분가속노화 지연제는 401.9J/g으로 전체 발열량 대비 34.2%감소하였으며, 이는 첫 번째와 두 번째 발열량 감소에 의한 것으로 나타난다. 따라서, 수분에 의한 노화는 Zr과 Ni의 발열량 저하에 영향을 끼치는 것으로 해석되며, 반면 열에 의한 노화는 Zr의 발열량 저하에 영향을 미친다고 할 수 있다. 특히, 자연노화의 경우, 수분노화와 유사하게 전체적인 발열량 감소가 첫 번째와 두 번째 엔탈피 감소의 영향을 받았다.

발열량 저하의 원인은 크게 2가지가 있는데, 하나는 연료의 감소이고, 또 다른 하나는 산화제의 분해이다. 고체 연료에서는 연료가 감소하는 현상이 중요한 노화의 하나이며, 연소가 아닌 다른 반응에 의해 연소 생성물이 형성되는 것을 의미한다. 따라서, 연료와 산화제의 화학적인 변화를 관찰하기 위하여 LIBS와 XPS에 기반한 분

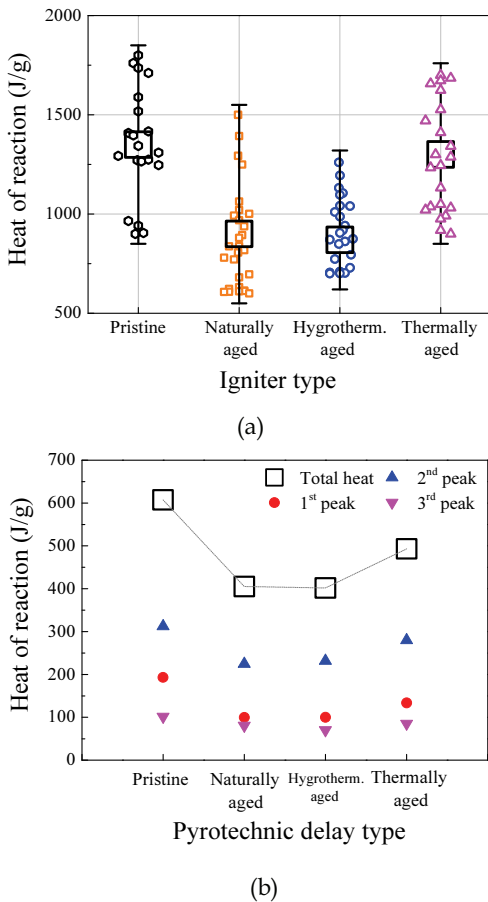


Fig. 6 Heat of reaction values for varied aging conditions: (a) Igniter and (b) Pyrotechnic delay.

석을 수행하였다.

4. 화학 분석을 통한 조성 성분 변화 추적

4.1 LIBS에 기반한 점화제 및 지연제의 연료산화량 추정

4.1.1 LIBS setup 및 샘플 준비

본 연구에서는 분광분석을 위해, 1064 nm Q-switched Nd:YAG laser source (RT250-Ec, Applied Spectra Inc.)를 활용하였다. 이 때, 각 레이저 샷은 5ns의 레이저 펄스 및 10mJ의 에너지로 구성하였다. 빔 영역의 발산을 줄이기 위해 beam expander를 두었으며, 색수차를 줄이며 포커싱 하기 위해 15x magnification objective (LMM-15X-P01, Thorlabs)를 설치하였다. 각 레이저 샷마다 레이저 펄스 (5ns), 레이저 에너지 (10mJ), 샘플에 조사된 레이저 크기 (100 μ m) 및 조사에너지 (2.54 $\times 10^{12}$ W/m²)를 일정하게 설정하였다. 한편, 분광부의 경우 198~1050nm 플라즈마 파장대를 계측할 수 있는 6-channel charge coupled device spectrometer (CCD, Applied Spectra Inc.)를 활용하였다. 샘플은 일정한 초점 거리를 유지하는 xyz-stage 위에서 측정되었다. 각 스펙트럼은 nanosecond laser에서 발생하는 thermal effect에 대한 영향을 최소화하기 위해 약 1mm의 간격을 가지고 샘플에 조사된 100번의 레이저 샷으로부터 획득한 스펙트럼을 평균하여 구성하였다.

점화제와 지연제의 샘플 양의 제한으로 인하여, 열가속노화와 자연노화 샘플에 대한 분석은 수행하지 않았다.

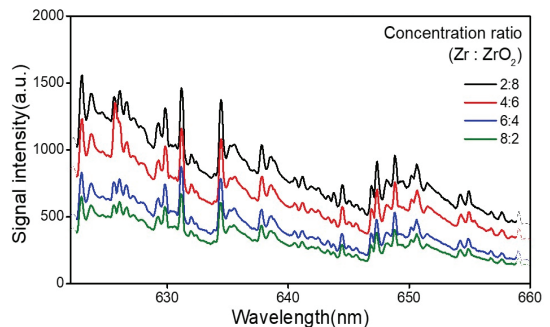
4.1.2 점화제 연구

수분가속노화된 점화제와 이를 위한 standard sample에 대하여 ZrO 분자신호를 통한 검출방식이 적용되었다. Fig. 7은 점화제의 LIBS 스펙트럼에 대한 ZrO 신호의 결과이다. $b^3\Phi - a^3\Delta$ system에 대한 3가지 subsystem에 해당하는 신호가 성공적으로 확인되었다. Fig. 7(a)에서 ZrO₂의 함량이 증가함에 따라 ZrO의 신호가 점진적으로 증가함을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 7(b)에

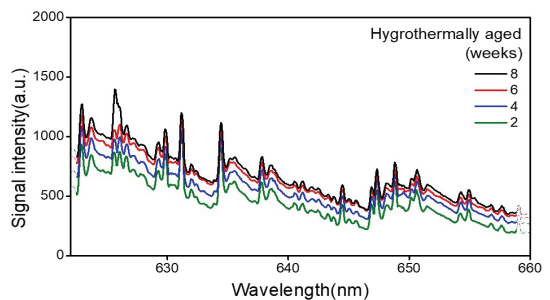
서 노화가 진행됨에 따라 ZrO의 신호가 점차 커짐을 파악할 수 있다. 결국, 둘을 매칭시켰을 때 점화제의 노화는 Zr의 ZrO₂로의 산화에 기인함을 알 수 있다.

4.1.3 지연제 연구

수분가속노화가 진행된 지연제에 대한 LIBS 연구 역시 점화제와 동일한 접근법을 통한 분석이 진행되었다. Fig. 8은 LIBS를 통해 2~8주간 수분가속노화가 진행된 지연제의 산화를 추정하는 순서를 나타내었다. Fig. 8(a)는 standard sample과 aging sample에 대한 ZrO 신호를 획득하는 과정이다. 점화제 분석과는 달리 623~634, 634~647 nm에 해당하는 ZrO α (1,0) bands의 $b^3\Phi_4 - a^3\Delta_3$, $b^3\Phi_3 - a^3\Delta_2$ sub-system인 두 transition에서 구별되는 신호가 계측되었다. 수분가속노화가 진행됨에 따라 ZrO 신호가 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 8(b)는 AUC method를 통해 적분형태로 변환

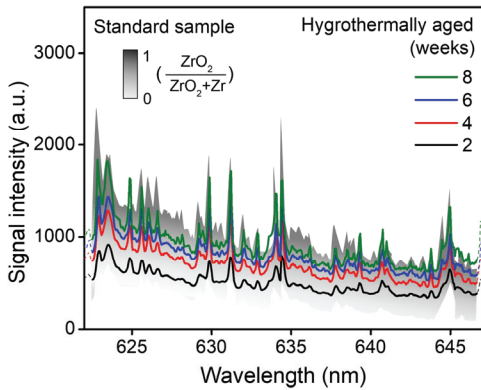


(a)

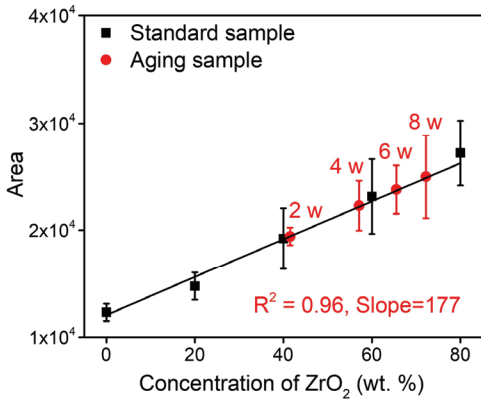


(b)

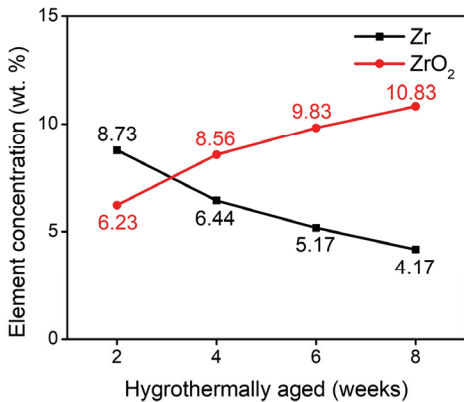
Fig. 7 ZrO molecular signals by LIBS analysis for (a) standard sample, (b) hydrothermally aged sample.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Tracing process for the oxidation state of hydrothermally aged sample by the LIBS. (a) ZrO₂ molecular signal acquisition, (b) the calibration curve and oxidation state estimation, and (c) Zr and ZrO₂ contents variation by aging.

하는 과정이다. 이 때, x축은 $ZrO_2/(Zr+ZrO_2)$ 의 함량으로써 물질 내 Zr 대비 ZrO₂의 비율을 나타낸다. 검량곡선은 $y=177x+12057$ ($R^2=0.96$)의 선형 직선으로 나타났다. 이를 수분가속노화 샘플에 대한 결과와 매칭시킴으로써 그 함량을 추정하였다. Fig. 8(c)는 노화 수준에 따른 Zr과 ZrO₂ 두 원소의 함량 변화를 나타내었다. 수분에 노출이 됨에 따라 연료가 산화되는 것과 함께 그 정량적인 수치를 확인할 수 있다. 이는 높은 수분 및 산화제 조건하에서 금속 산화막의 성장에 의한 것이라 판단된다.

4.2 XPS를 통한 점화제와 지연제의 조성 성분 분석

점화제와 지연제의 연료와 산화제의 노화에 따른 조성 성분 변화 분석을 위해서 XPS를 활용하였다. 사용된 장비는 Kratos 사의 Electron Spectroscopy Chemical Analysis II(ESCA II)를 사용하였으며, 0.48eV 이하의 분해능을 가진다. 점화제와 지연제 모두 2mg 내외의 샘플을 사용했으며 점화제의 Zr분석 결과는 Fig. 9(a)에, 산화제 분석을 위한 Fe binding energy 분석 결과는 Fig. 9(b)에 나타내었고, 지연제의 연료는 Fig. 10(a), 산화제는 Fig. 10(b)에 나타냈다. 그림에 나타난 분해된 피크(deconvoluted peak)은 모두 ESCAII에서 자체적으로 분석해준 결과를 별도의 처리 없이 그대로 표기하였다.

Fig. 9(a)에서 점화제의 연료 Zr은 pristine sample에서 Zr과 ZrO_x의 상태로 존재하는 것으로 나타났다. 177.7eV에서 나타나는 Zr/3d5의 경우 노화가 진행됨에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 자연노화나 수분노화에서는 ZrO_x보다 높은 binding energy 영역에서 두드러진 ZrO₂ peak을 발견 할 수 있었다. 또한 동시에, ZrO_x의 시그널 세기가 감소한 것으로, Zr이 시간이 지남에 따라 ZrO_x 그리고 ZrO₂로 변화된 것으로 나타났다. 반면에, 열노화의 경우 ZrO_x가 ZrO₂로의 노화가 진행되지 않는 것으로 나타났다.

한편, Zr이 ZrO_x보다 시그널이 작은 이유는, XPS가 표면 분석 장비이기 때문이다. 내부로 갈수록 Zr의 시그널은 강해질 것이지만, 화학적 반응이 금속 표면에서부터 발생하기 때문에, 표면

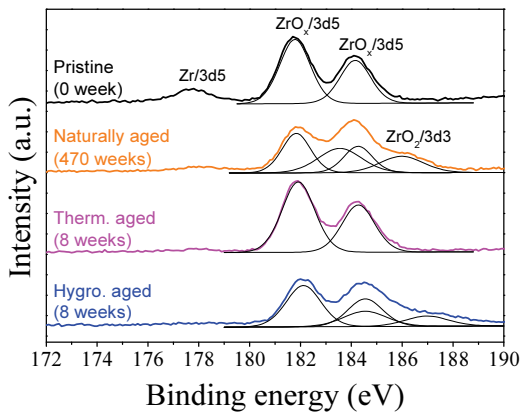
성분 분석으로 점화제와 지연제의 성능 변화를 논하는 것은 합리적이다.

Fig. 9(b)의 산화제 경우, 초기 점화제 합성에 사용된 Fe_2O_3 외에 Fe_3O_4 가 함께 관찰이 되었다. 이는 Fe_2O_3 의 구조적인 문제에서 찾을 수 있는데, Fe_2O_3 는 분자 구조적으로 불완전한 구조를 가지고 있기 때문에, 소량의 수분과 반응해 Fe_3O_4 로 쉽게 변화된다고 알려져 있다[11,12]. 따라서, Fe_3O_4 의 형태로 쉽게 변화되는 특징에 의한 결과 때문으로 설명된다. Fe_2O_3 는 710.9eV에서 검출 되었으나, 자연노화에서는 710.4eV, 수분노화에서는 710.6eV로 Fe와 O의 binding energy가 감소하는 특징을 보였으며, Fe_3O_4 의

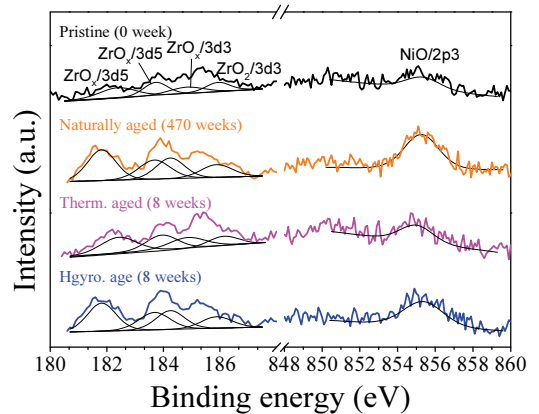
signal intensity가 증가하는 특징을 보였다. 반면, 열노화에는 Fe_2O_3 의 뚜렷한 피크 이동(peak shift)나, Fe_3O_4 의 signal intensity가 증가하는 특징을 보이지 않았다.

결론적으로, 연료인 ZrO_2 의 증가와 산화제의 낮은 binding energy영역으로 Fe_2O_3 의 피크 이동하는 현상, 그리고 Fe_3O_4 의 signal intensity 증가 특징은 서로 연관되어 나타났다. 따라서 ZrO_2 형성에서 산소의 출처는 산화제이며, 이러한 산화제 분해, 그리고 연료 산화 특징은 수분과 관련이 있다.

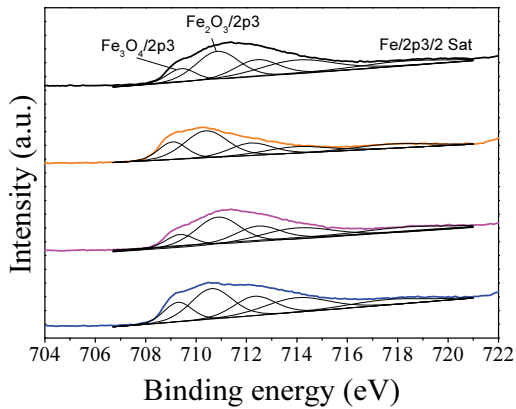
이러한 특징은 Fig. 10 지연제의 결과에서 더 뚜렷하게 확인되었다. 점화제와 달리 지연제에서



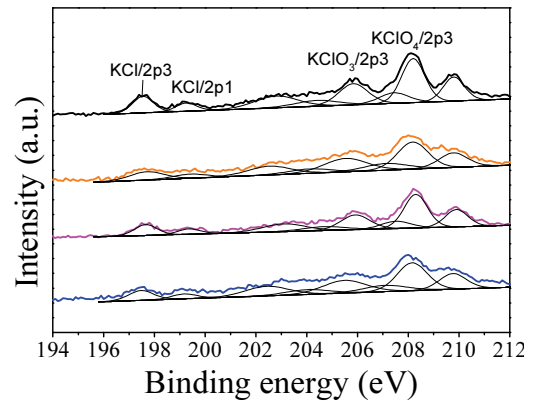
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 9 Igniter XPS results and detected chemical species for (a) fuel and (b) oxidizer.

Fig. 10 Pyrotechnic delay XPS results and detected chemical species for (a) fuel and (b) oxidizer.

는 Zr, ZrO_x , ZrO_2 가 모두 검출되었으며, NiO 또한 pristine 지연제에도 존재하는 것으로 확인되어 intensity비교를 통한 상대적인 비교 분석(qualitative analysis)를 수행했다.

자연노화와 수분가속노화 지연제에서 Zr과 Ni의 전체적인 signal intensity 증가가 관찰되었다. 산화제도 $KClO_4$, $KClO_3$, KCl 모두 관찰이 되었는데, 자연노화와 수분가속노화 지연제에서 전체적인 signal intensity가 감소하였으며, 이는 Cl과 O의 결합에너지가 약해진 것을 의미한다. 일반적으로 Ni은 Zr과 함께 존재할 경우, Zr이 완전히 산화된 후에 Ni이 산화되기 시작한다고 알려져 있다[13,14]. 하지만 자연노화와 수분가속노화 지연제의 결과는 Zr과 Ni가 동시에 산화된 결과를 보여준다. 따라서, 이는 산소에 의한 단순한 산화보다는 산화제의 영향에 의한 부식 또는 노화의 결과로 볼 수 있다. $KClO_4$ 로 구성된 피로테크닉스의 노화 연구 사례 중 $KClO_4$ 와 금속의 보관 중 수분에 의한 금속의 부식의 원인을 $KClO_4$ 로 소개한적 있다[15].

결론적으로, 점화제와 지연제의 금속 연료 노화는 산화제의 분해정도가 관련이 있으며, 수분이 개입될 경우 산화제의 분해와 금속연료의 산화가 강해진다. 따라서, 수분에 비교적 약한 $KClO_4$ 에 의한 연료의 산화정도가 Fe_2O_3 에 의한 연료의 산화정도보다 클 것이라는 추정된다.

5. 결 론

5.1 점화제 연료(Zr)의 노화

노화되지 않은 점화제의 Zr표면은, 총 2개의 층, Zr층과 산소와 일부 결합한 Zr_3O 층으로 구성이 된다[16]. XPS에서 초기 Zr의 표면에서 ZrO_x 가 검출된 결과와 잘 일치하며, Zr은 반응성이 뛰어나서 일반 대기 조건에서 수분 이내에 표면에 산화막이 형성된다는 기존의 보고와도 잘 일치하는 결과이다[17].

자연노화 점화제의 경우, 내부에서부터 Zr-Zr₃O-ZrO₂-oxide layer 순서로 층이 형성되며, 이는 열적으로 가장 안정된 형태로 알려져 있다[18].

즉, 이러한 형태의 표면층 발달은 산화제와 Zr의 반응을 어렵게 한다.

열가속노화 점화제의 경우, pristine 점화제와 동일하게 Zr과 ZrO_x 층이 형성되나, ZrO_x 층이 pristine 점화제에 비해 더 두껍게 형성된다. 본 연구의 결과 또한 ZrO_2 가 형성되지 않고, ZrO_x 의 signal intensity가 증가하는 XPS결과를 잘 보여준다.

수분이 포함된 자연노화에 의해 ZrO_2 가 형성이 되었으나 열에 의한 노화는 ZrO_2 를 형성하지 못하며, 표면에 oxide layer만 형성되는 특징을 보였다. 따라서, 열에 의한 노화보다 수분에 의한 노화는 Zr의 반응성을 현저히 저하시키는 방향으로 노화를 진행시켰다. 또한, 수분이 개입된 경우 산소가 Zr표면에서 더 깊게 침투하게 된다. 수분은 Zr에 두 가지 방향으로 작용할 수 있는데, 표면 density를 떨어트려 산소가 더 깊게 침투하게 돕는 것과[19], 수분이 직접적으로 분해되어 ZrO_2 에 산소를 제공하는 방향이다[20]. 본 연구와, 광학현미경을 통해 동일한 시료를 연구한 결과[16]를 종합하면, 수분의 표면 밀도를 떨어트려 산소침투를 깊이 도와주는 방향으로의 노화였다. 또한 이 과정은 산화제의 분해 정도와 유사한 경향을 띄었다.

5.2 지연제 연료(ZrNi)의 노화

Pristine 지연제의 ZrNi는 매끈한 표면을 보이는 반면, 노화된 샘플에서는 표면의 크랙, 거친 표면, 부식 등이 있다고 보고되었다[21]. 특히 자연노화와 수분가속노화에서 크랙의 발달이 두드러지며, 열 노화에서는 이런 현상이 약하게 나타난다. 일반적인 노화과정은, Zr이 먼저 산화되지만, $KClO_x$ 에 의한 표면 크랙, 거친 표면, 부식 등은 화학종을 가리지 않고 일어나기 때문에 이러한 물리적인 노화가 Zr과 Ni을 동시에 산화시키는 조건을 형성한다.

결과적으로, 수분에 의한 지연제의 노화는 표면에 크랙을 형성하고 부식시키는 물리적인 형태의 노화로 진행이 되며, 산화제의 분해에 의한 원인이 때문이다. 이러한 물리적인 노화로 인해 기존 보고되었던 것과는 다르게 Zr과 Ni가 동시

에 산화되었으며(Figs. 5, 10) 전체적인 발열량을 저감시키고 연료의 산화 정도를 증가시키며 노화가 일어났다.

5.3 결론

점화제와 지연제 모두 열보다는 수분에 의한 노화에 더 크게 영향을 받으며, 발열량으로 본 노화의 정도는 비슷한 수준이다. 노화에는 함께 사용되는 산화제의 분해가 연료의 산화와 관련이 있으며, 노화의 결과는 금속연료 표면에 산화막 또는 산화금속의 형성으로 인한 반응 억제이다. 노화가 크게 진행될 경우 반응성 저하와 발열량 감소로 인한 불발의 큰 원인이 될 수 있다.

후 기

본 연구는 Hanwha Yeosu Grant(2018)에서 제공한 지연제와 점화제로 수행된 연구입니다. 연구에 도움을 주시어 감사의 말씀을 전합니다.

References

- Stein, J.D., Jeager, E.A., and Jeffer J.B., "Air Bags and Ocular Injuries," *Transactions of the American Mathematical Society*, 97, pp. 59-86, 1999.
- Klapötke, T.M., *Chemistry of High Energy Materials*, 4th ed., Walter de Gruyter., Berlin, Germany, 2009.
- Brian, A.M., Jeremy, R.R., and Mark, W.K., "Humidity Induced Burning Rate Degradation of an Iron Oxide Catalyzed Ammonium Perchlorate/HTPB Composite Propellant," *Combustion and Flame*, 161, pp. 363-369, 2014.
- Brown, S.D., Charsley, E.L., Goodall, S.J., Raye, P.G., Rooney, J.J., and Griffiths, T.T., "Studies on the Ageing of a Magnesium-potassium Nitrate Pyrotechnic Composition Using Isothermal Heat Flow Calorimetry and Thermal Analysis Techniques," *Thermochimica Acta*, Vol. 401, No. 1, pp. 53-61, 2003.
- Mei, J., Halldearn, R.D., and Xiao, P., "Mechanisms of the Aluminum-Iron Oxide Thermite Reaction," *Scripta Materialia*, 41, 541, 1999.
- Wang, Q., Sun, J., Deng, J., Wen, H., and Xu, Y., "Combustion Behavior of Fe₂O₃-coated Zirconium Particles in Air," *Energy Procedia*, 66, pp. 269-272, 2015.
- ASTM, Standard ASTM, Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia., U.S.A., 1979.
- Furuichi, R., Ishii, T., Yamanaka, Z., and Shimokawabe, M., "SEM Observation of the Thermal Decomposition Processes of KClO₄, KClO₃, KBrO₃, KIO₄ and KIO₃ in the Presence of α -Fe₂O₃ and Al₂O₃," *Thermochimica Acta*, 51, pp. 199-224, 1981.
- Song, Z., Bao, X., Wild, U., Muhler, M., and Ertl G., "Oxidation of Amorphous Ni-Zr Alloys Studied by XPS, UPS, ISS and XRD", *Applied Surface Science*, 134, pp. 31-38, 1998.
- Nakamura, H., Akiyoshi, M., and Hara, Y., "The Combustion Mechanism of Tungsten-Potassium Perchlorate-Barium Chromate Delay Powder", *Journal of the Industrial Explosives Society Japan*, Vol. 61, No. 1, pp. 7-12, 2000.
- Nguyen, M.T., Seriani, N., and Gebauer, R., "Water Adsorption and Dissociation on α -Fe₂O₃ (0001): PBE+ U Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 138, No. 19, 194709, 2013.
- Parkinson, G.S., "Iron Oxide Surfaces," *Surface Science Reports*, Vol. 71, No. 1, pp. 272-365, 2016.
- Chuprina, V.G., "Oxidation Processes for Alloys in the Ni?Zr System. I. Structure of Ni?Zr Alloys. Oxidation Kinetics for Ni₇Zr₂,"

- Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 43, pp. 187-194, 2004.
14. Aoki, K., Masumoto, T., and Suryanarayana, C., "Crystallization of Amorphous Zr-Ni Alloys in the Presence of H₂, CO, O₂, N₂ and Argon Gases," *Journal of Materials Science*, Vol. 21, pp. 793-798, 1986.
 15. Massis, T.M., Healey, J.T., Huskisson, D.H., and Perkins, W.G., "Corrosion Problems in Ti/KClO₄ Loaded Devices When Subjected to Humidity Environments," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 5, No. 4, pp. 335-351, 1982.
 16. Han, B.H., Kim, Y., Jang, S., and Yoh, J.J., "Thermochemical Characterization of Fe₂O₃-Coated Zirconium Particles Under Natural Aging Conditions," *Journal of Applied Physics*, Vol. 126, 105113, 2019.
 17. Lyapin, A., Jeurgens, L.P.H., Graat, P.C.J., and Mittemeijer, E.J., "The Initial, Thermal Oxidation of Zirconium at Room Temperature," *Journal of Applied Physics* Vol. 96, No. 12, 7126-7135, 2004.
 18. Ma, W., Initial Oxidation of Zirconium: Chemistry, Atomic Structure, Transport and Growth Kinetics, Ph.D. Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, 2016.
 19. Murase, Y., and Kato, E., "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal? Monoclinic Phase Transformation of ZrO₂," *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 66, No. 3, pp. 196-200, 1983.
 20. Lugh, V., and Sergio, V., "Low Temperature Degradation-Aging-of Zirconia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry," *Dental materials*, Vol. 26, No. 8, pp. 807-820, 2010.
 21. Ryu, J.H., Yang, J.H., and Yoh, J.J., "A non-calorimetric approach for investigating the moisture-induced ageing of a pyrotechnic delay material using spectroscopies," *Nature Scientific Reports*, Vol. 9, 15228, 2019.