

노화에 따른 Zr-Ni계 지연관의 열 특성 및 화학적 구조 변화에 관한 연구

박병찬 · 장일호 · 김선태¹ · 황택성² · 이승호¹ ★

국방기술품질원, ¹한남대학교 화학과, ²충남 대학교 화학공학과
(2009. 4. 7. 접수, 2009. 6. 11. 승인)

A Study on change in thermal properties and chemical structure of Zr-Ni delay system by aging

Byung Chan Park, Il Ho Chang, Sun Tae Kim¹, Taek Sung Hwang² and Seungho Lee¹ ★

*Ammunition Center 1st Team, Defense Agency for Technology and Quality, Bocksu-dong 275-18,
Seo-gu, Daejeon 302-840, Korea*

¹Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

²Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 7, 2009; Accepted June 11, 2009)

요 약: 장기 저장된 탄약은 화공품의 노화에 따른 절심현상(연소 중단)으로 인해 불발 등의 악작용이 발생하게 된다. 탄약에 주로 사용되는 화공품은 초기 에너지를 부여하는 뇌관 화약과 뇌관 화약의 에너지를 받아 지연제를 점화시켜주는 점화제, 일정 시간 동안 연소를 지연시켜주는 지연제 등을 사용한다. 이러한 형태의 탄약에는 뇌관화약, 점화제, 지연제의 순으로 충전되는데 충전된 순서대로 에너지가 전달되어 기능을 발휘하게 된다. 탄약의 절심 현상은 점화제의 연소중단, 점화제로부터 지연제로의 불충분한 에너지 전달, 지연제의 연소 중단 등에 의해 발생하는데, 이러한 현상이 나타나는 요인으로는 각 구성 성분의 낮은 순도, 부적절한 혼합비, 입자성 성분의 입자 크기 및 분포, 바인더의 종류, 각 구성 성분의 혼합방법, 장기저장시 흡입된 수분에 의한 구성성분의 가수분해 및 고온에 의한 구성 성분의 화학적 변화 등이 의심된다. 본 연구의 목적은 Zr-Ni계 지연관 결합체를 장기 보관했을 때 점화제 및 지연제에서 나타나는 연소중단현상의 원인을 규명하는 것이다. 이를 위해 본 연구에서는 현장에서 일어나는 절심현상과 일치하는 시험법을 개발하였고, 장-흐름 분획법(field-flow fractionation, FFF)을 이용하여 입자성 성분의 입자 크기와 분포를 조사하였으며, 장기보관에 의한 점화제와 지연제의 화학적인 변화 메커니즘을 조사하기 위하여 열분석(differential scanning calorimetry) 및 XRD, XPS(X-ray diffractometry, X-ray photoelectron Spectroscopy)분석을 수행하였다. XPS 와 XRD data 에 의하면, 점화제의 경우 산소의 1s 결합에너지 위치에서 M-O, M-OH 피크들이 관찰되었다. 이는 산화에 의한 새로운 생성물이 생성되었음을 의미한다. 즉 점화제의 산화에 의해 방출 열량이 감소하여 절심(연소 중단) 현상이 야기된다는 사실을 확인할 수 있었다.

Abstract: It has been observed that, after long term storage, some ammunitions are misfired by tamping (combustion-stopping) due to aging of the chemicals loaded in the ammunitions. Used in ammunitions are percussion powder

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8822 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : slee@hnu.kr

which provides the initial energy, igniter which ignites the percussion powder, and a delay system that delays the combustion for a period of time. The percussion powder is loaded first, followed by the igniter and then the delay system, and the ammunitions explode by the energy being transferred in the same order. Tamping occurs by combustion-stopping of the igniter or insufficient energy transfer from the igniter to the delay system or the combustion-stopping of the delay system, which are suspected to be caused by low purity of the components, inappropriate mixing ratio, size distribution of particulate components, type of the binder, blending method, hydrolysis by the humidity penetrated during the long term storage, and chemical changes of the components by high temperature. Goal of this study is to find the causes of the combustion-stopping of the igniter and the delay system of the ammunitions after long term storage. In this study, a method was developed for testing of the combustion-stopping, and the size distributions of the particulate components were analyzed with field-flow fractionation (FFF), and then the mechanism of chemical change during long term storage was investigated by thermal analysis (differential scanning calorimetry), XRD (X-ray diffractometry), and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). For the ignition system, M (metal)-O (oxygen) and M-OH peaks were observed at the oxygen's 1s position in the XPS spectrum. It was also found by XRD that Fe_3O_4 was produced. Thus it can be concluded that the combustion-stopping is caused by reduction in energy due to oxidation of the igniter.

Key words : Igniter; delay system, field-flow fractionation (FFF), X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 서 론

다양한 무기 혼합물들은 혼합화약(폭약)으로 응용되는데, 이러한 혼합물을 구성하고 있는 화합물들간의 물리화학적 특성 및 상호작용으로부터 각 성분들의 장단점과 적합성 여부가 결정된다. 따라서 다양한 목적을 만족시키는 유용한 파이로테크닉(pyrotechnic) 물질 들을 개발하기 위해서는 폭약으로 사용이 가능한 여러 가지 무기화합물들의 점화 및 열화학적 성질들을 규명하기 위한 연구가 선행되어야 한다.

폭약의 연료로는 $Zr/KClO_4$ 와 같은 Zirconium 분말을 혼합한 파이로테크닉 물질들이 다 방면에서 응용되고 있다.¹ 점화 지연제로는 Zr/MoO_3 , $Zr/MoO_3/CrO_3$ 및 $Zr/Ba(NO_3)_3$ 등이, 그리고 고체추진제의 점화제 성분으로 Zr/KNO_3 가 이용되기도 한다.^{2,3}

제조 초기에는 정상적인 기능을 발휘하던 탄약들이 장기저장 후에는 점화제의 연소중단, 점화제와 지연제 사이의 경계에서의 연소중단 및 지연제의 연소중단 등의 악작용이 발생하는데, 그 이유로는 습도, 진동, 충격 및 여러 가지 환경적인 요소들로 의심된다. 탄약의 악작용을 방지하거나 감소시키기 위해서는 악작용의 원인규명이 필요하다. 악작용의 원인으로 추측되는 파라미터로는 점화제 및 지연제 구성성분의 농도, 순

도, 평균 입자크기, 입자 크기분포, 바인더의 종류, 점화제와 지연제 성분의 혼합방법, 장기저장 시 흡입된 수분에 의해 구성성분의 분해 정도, 점화제로부터 지연제로 전달되는 에너지의 약화, 고온에 의한 화공품의 변화 등이 있다.⁴

특히 수분은 금속 표면에 수산화물을 형성시킴으로써 부분적으로 금속 표면을 비활성화시키고 금속연료를 산화시켜, 지연신관의 지연초시 변화 및 노화를 촉진하고 지연제의 절심을 야기시킬 수 있다. 즉, 탄약 제조 초기에 잔존하는 내부 수분과 장기 저장 중 침투한 외부 습기가 절심현상의 주원인으로 지목되고 있다.

본 연구에서는 Zr-Ni계 지연관의 노화를 유발하는 환경인자에 대한 시험을 통하여 현장에서 발생하는 절심현상을 재현할 수 있는 시험법을 개발하고, 개발된 재현 시험법을 기반으로 가속노화 시험을 추진하고자 한다. 또한 점화제와 지연제의 악작용의 화학적 원인을 규명하기 위해 field-flow fractionation (FFF), optical microscopy(OM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractometry (XRD), 및 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 입자 크기 분포도, 초기 시료와 노화된 시료의 열화학적 특성 규명과 시료의 구조적 특성변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

Zr-Ni계 지연관의 구성물질과 혼합시료인 점화제와 지연제의 구성성분은 Table 1에 수록하였다(<주> 한화 제공).

2.2. 절심 테스트

Zr-Ni계 점화제와 지연제를 다양한 조건으로 노화시켜 현장에서 일어나는 절심 현상을 재현하기 위한 사전 테스트(pre-test)를 수행하였다. 첫 번째로는 외부로부터의 수분침투(흡습)에 의한 불폭 현상을 배제하고 화학적인 노화현상만을 유도 하기 위하여 내부 압력과 수분을 유지할 수 있는 내압용기를 이용하여 고온에서 노화시키는 고온노화방법(High temperature method)을 시도하였으며, 두 번째로는 온도 사이클링 방법(Temperature cycling method)을, 마지막으로 외부 습기의 침투를 허용하는 방법(Highly accelerated temperature/Humidity method)을 시도하였다. 본 연구에서

Table 1. Components of ignition and delay systems

Ignition system	Delay system
Zr powder	BaCrO ₄
Fe ₂ O ₃	KClO ₄
SiO ₂	Zr/Ni mixture (7:3)
VAAR	Zr/Ni mixture (3:7)
	Rareox #14

Table 2. Aging conditions applied to ignition and delay systems in this study

Aging method	Aging condition (temperature (°C), humidity(%))	Total aging time (days)
High Temperature Method	195 °C	15
Temperature Cycling Method	195 °C for 15 days	30
	+ 245 °C for 15 days	
HAST ^a Method	130 °C, 85%	5
	130 °C, 85% for 5 days	
HAST ^a Method	+ 140 °C, 85% for 5 days	10
	130 °C, 85% for 5 days	
	+ 140 °C, 85% for 5 days	
HAST ^a Method	+ 150 °C, 85% 5days	15

^aHighly Accelerated temperature/Humidity test

실현한 세 가지 노화방법을 Table 2에 요약하였다.

2.3. 실험 기기 및 방법

혼합물 구성 성분 중 입자성 물질의 입자크기 및 입자크기분포를 확인하기 위하여 중력 장-흐름 분획법(gravitational field-flow fractionation, GrFFF)과⁵ 광학 현미경(optical microscopy, OM)을 이용 하였다. GrFFF 시스템은 본 연구를 위하여 특별히 제작 조립 하였다. 채널은 두 장의 유리판에 사이에 Mylar spacer를 끼우고, 두 장의 아크릴 블록(acryl block)으로 양면을 덮은 후 조임으로써 제작하였다. GrFFF 채널의 길이, 두께, 폭은 각각 51, 0.02, 2 cm로 제작하였다. 용매의 운반을 위해서는 영린 M720 HPLC 용 펌프(Anyang, Korea)를 사용하였고, 용리하는 입자는 254 nm에서 영린 M930 UV/VIS 검출기를 이용하여 모니터링 하였다. 폴리스티렌 라텍스 6.0, 20.0, 40.0, 50.3 μm 표준입자는 Duke Scientific Corporation (Palo Alto, CA, USA)에서 구입하였다. 모든 GrFFF 실험에서 이 동상은 증류수를 이용하였으며, 시료 간 불필요한 상호작용을 방지하기 위하여 0.1% (w/v) FL-70 (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)를, 그리고 박테리아의 생성을 방지하기 위하여 0.02% (w/v) sodium azide (NaN₃)를 첨가하였다.

열화학적 특성분석을 위한 DSC 측정은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 시료의 양은 5~6 mg을 취하였고, 전기로(furnace)의 내부는 질소 (N₂) 기체로 동적 분위기를 만들어 주었으며, 20 °C/min의 속도로 가열하였다.

시료의 화학구조는 XPS와 XRD를 이용하여 확인 하였다. XPS 측정을 위해서는 ESCALAB 250, VG (Thermo-Fisher, USA)를 사용하였고, XRD 측정을 위해서는 모델 RINT1400 (Rigaku, Japan)을 사용하였다.

결과 및 고찰

3.1. 점화제, 지연제의 입자 크기 분포도 및 모양 관찰

우선 GrFFF 채널을 검정하기 위하여 6.0, 20.0, 40.0, 50.3 μm의 직경을 가지는 폴리스티렌 라텍스 구형 표준입자를 사용하여 유속 3 mL/min에서 검정곡선을 얻었다. 검정함수는 $\text{Log } t_r = -1.027 \text{ log } d + 1.6979$, 상관 계수 (R^2)는 0.9953으로 비교적 양호한 직선형의 검정 곡선을 얻었다. 본 연구에서는 이 검정곡선을 이용하여 GrFFF에서 용리되어 나오는 점화제와

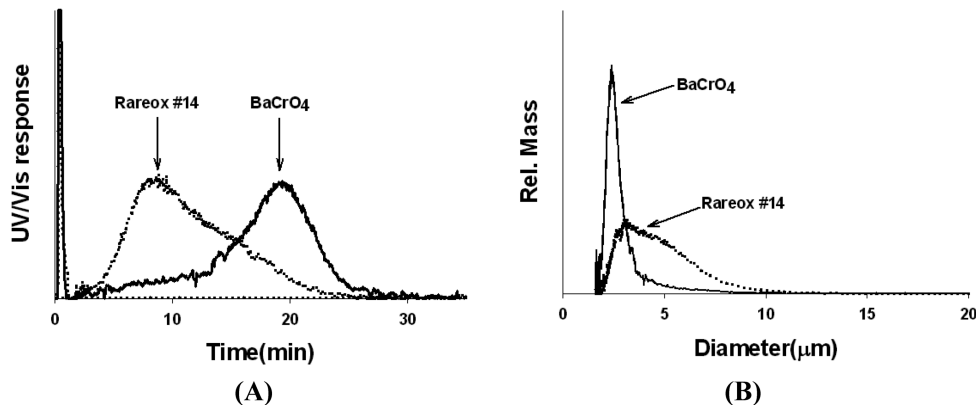


Fig. 1. GrFFF fractograms (A) and size distributions (B) of BaCrO₄ and Rareox # 14.

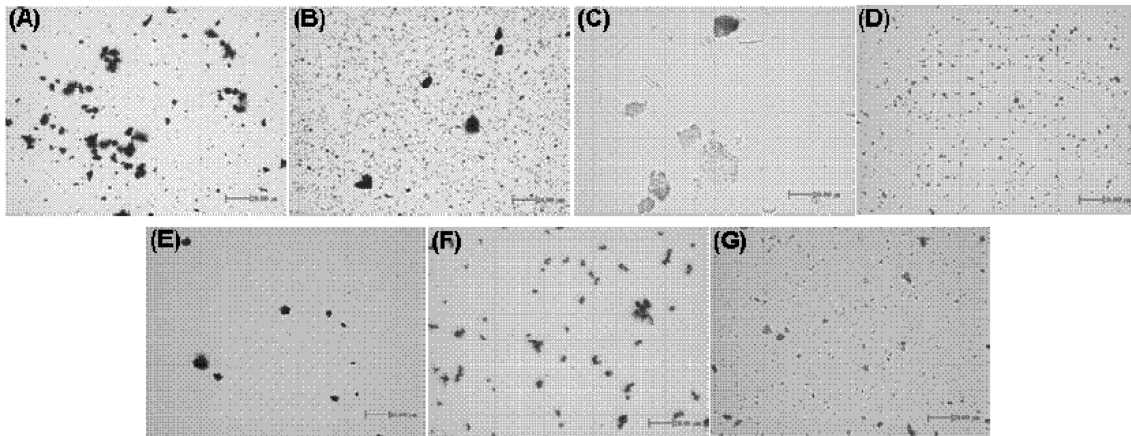


Fig. 2. OM images of components of ignition and delay systems; (A) Zr power, (B) Fe₂O₃, (C) SiO₂, (D) BaCrO₄, (E) Zr/Ni mixture (30/70), (F) Zr/Ni mixture (70/30), and (G) Rareox #14.

지연제 성분 중 입자성 물질들의 입자크기 및 크기 분포를 결정하였다. 각 성분들의 모양 및 크기 분포 결정을 위한 또 다른 방법으로 OM을 이용하였다. 성분물질 중에서 입자 모양 및 크기 분석이 가능한 물질은 Zr 파우더, Fe₂O₃, SiO₂, BaCrO₄, Zr-Ni (7:3), Zr-Ni (3:7), Rareox #14으로 총 7종이다. VAAR은 겔 상태(gel condition)이고 KClO₄는 물에 용해되므로 입자 모양 및 크기 측정이 불가능하였다. Fig. 1(A)는 Rareox #14와 BaCrO₄의 GrFFF fractogram들을, Fig. 1(B)는 크기 분포들을 보여준다. Fig. 1(B)에서 나타난 것처럼, BaCrO₄와 Rareox #14는 각각 약 2~5 μm와 2~10 μm의 크기범위를 가진다. 여기에서 유의할 점은 GrFFF로부터 얻은 입자크기 결과가 절대값이 아니라 상대값이라는 점이다. 이는 폴리스티렌 라텍스 표준입자와 각 성분시료의 밀도가 다르기 때문인데, 정확한

입자크기 정보를 얻기 위해서는 밀도보정이 필요하다. FFF에서 밀도보정을 위해서는 주로 외부장의 세기를 변화시키는데, GrFFF에서는 장치의 특성 상, 외부장의 세기가 1G로 고정되어 있으므로 외부장세기의 변화가 용이하지 않다.

Fig. 2는 각 구성성분의 OM 이미지들을 보여준다. Fig. 2에서 보인 것처럼, 각 구성성분들은 불규칙한(구형이 아닌) 모양과 다양한 크기 분포를 가진다. 특히 Zr과 Zr/Ni 혼합물의 경우에는 입자들의 뭉침(aggregation) 현상이 발견되었다. GrFFF로 부터 얻은 각 구성성분의 크기분포는 Fig. 2의 OM 이미지와 비교적 잘 일치하는 경향을 보여준다. GrFFF로 부터 얻은 각 성분의 입자크기 분포 결과를 Table 3에 나타내었다. Zr/Ni 혼합물의 경우, 3:7 혼합물에서의 입자 간 뭉침 현상이 7:3 혼합물에서보다 더 심각하여 크기범

Table 3. Particle size distributions of ignition and delay systems obtained by GrFFF

Ignition system			Delay system		
Component	Size range (μm)	Mean size (μm)	Component	Size range (μm)	Mean size (μm)
Zr power	3~30	2.8	BaCrO ₄	2~5	2.6
Fe ₂ O ₃	1~30	3.6	Zr-Ni (7:3)	1~20	-
SiO ₂	1~80	7.0	Zr-Ni (3:7)	1~40	-
			Rareox #14	2~10	3.7

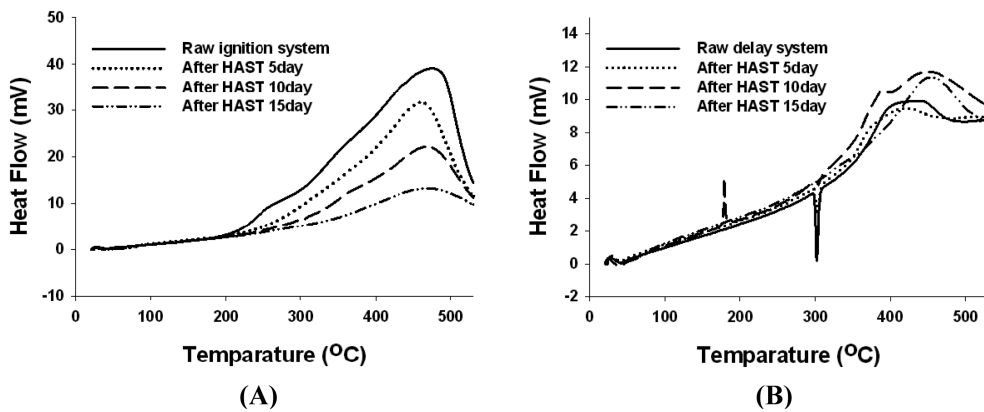


Fig. 3. DSC thermograms of ignition system (A) and delay system (B) aged by HAST method.

위가 더 큰 쪽으로 확장되었음을 볼 수 있다. 일반적으로 입자성 구성 성분들의 입자크기 분포는 각 성분의 반응성에 영향을 미치는데, 입자크기 분포가 좁을수록(입자크기가 고를수록) 반응성이 증가할 것으로 예상된다.

3.2. Zr-Ni계 점화제와 지연제의 열적 특성 평가

실제 현장에서 발견되는 절심현상을 재현하기 위해 여러 가지 가속노화 방법을 테스트하였다.

먼저 내부에 수분을 유지하면서 고온에서 노화시키는 고온 노화 방법(High temperature method)에서는 일부 점화제가 흑색으로 변색되는 현상이 발견되었다. 전체 시료의 절심율은 55%(총 20개 중 11개)이다. 그 중에서 원래의 갈색을 유지한 점화제의 절심율은 38%(총 13개 중 1개)이고, 흑색으로 변색된 점화제의 절심율은 86%(총 7개 중 6개)이다.

두 번째로 온도 cycling 조건(temperature cycling method)에서는 지연초시(입력에 대한 출력 시간)가 증가하는 노화현상이 발견되었으나 절심 현상은 발견되지 않았다. 이와는 반대로 외부 습기 침투 조건(HAST method)에서는 시료 전체에서 절심 현상이 발견되었다.

Fig. 3은 HAST 방법으로 5, 10, 15일 동안 노화시킨 점화제와 지연제의 DSC 열분석도이다. Fig. 3(A)에서 보듯이, 점화제의 경우 동일한 형태의 열분석도를 보이며(같은 위치에서 발열 Peak를 나타냄), 노화시간이 증가함에 따라 발열량이 점차 감소함을 알 수 있다. 지연제의 경우, Fig. 3(B)에서 보듯이 노화시간이 변화함에 따라 열 분석도 형태가 약간 변함을 알 수 있다. 이러한 현상은 지연제의 경우 노화가 진행됨에 따라 화학적 변화가 일어남으로써 점화제의 발열량이 감소함을 보여준다.

가속 노화를 통하여 탄약의 절심현상을 유도하는 과정에서 점화제의 경우에는 원래의 갈색이 흑색으로 변색되는 현상이 발견되었다. 결과적으로 볼 때, 이러한 변색이 열적 특성의 측정으로부터 얻어지는 발열량의 감소와 관련됨을 간접적으로 확인 할 수 있었다. 지연제의 경우, 육안으로 관찰되는 변색은 발생하지 않았다.

3.3. XPS와 XRD를 이용한 노화 점화제와 지연제의 구조분석

온도 사이클링 방법으로는 절심현상을 유도할 수 없었으며, HAST 방법으로는 시료의 전량이 절심되었

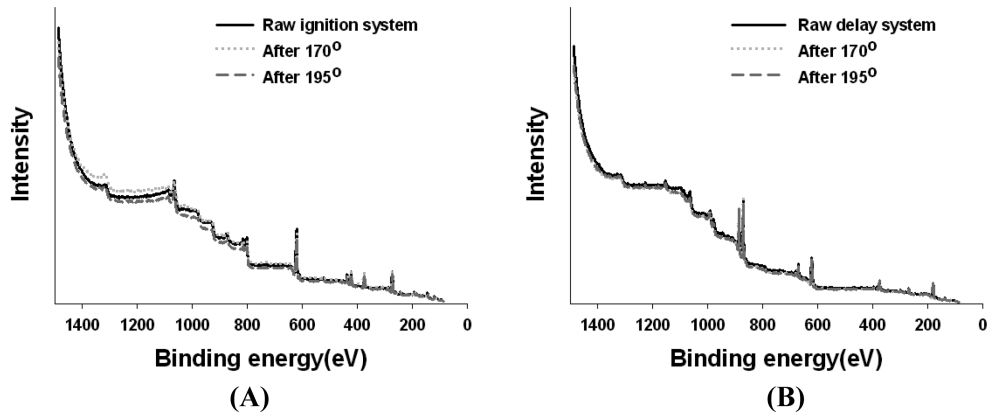


Fig. 4. XPS Spectra of ignition system (A) and delay system (B) aged by high temperature method.

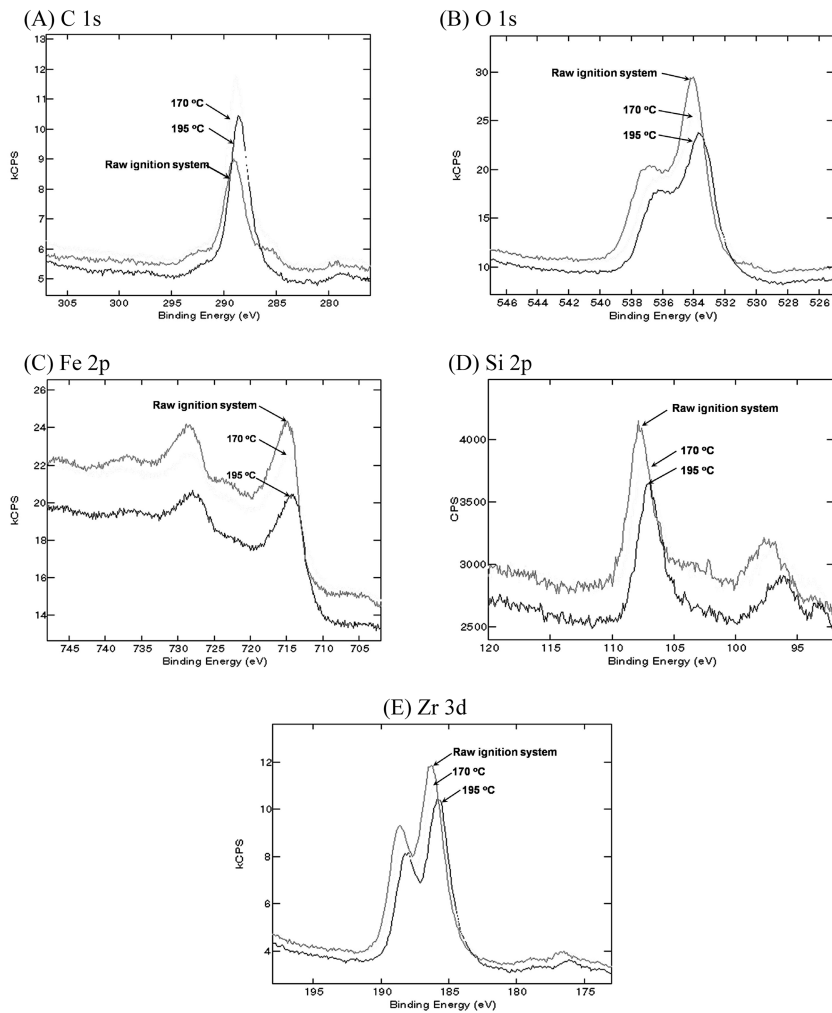


Fig. 5. XPS Spectra of ignition system; (A) C 1s, (B) O 1s, (C) Fe 2p, (D) Si 2p, and (E) Zr 3d.

으므로 이들 두 방법은 실제 상황을 재현한다고 볼 수 없다. 그러나 고온 노화 방법(High temperature method)에서는 시료의 일부만 절심되므로 실제 현장에서 발견되는 탄약의 악작용을 가장 잘 재현한다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 시료의 가속노화를 위하여 고온노화방법을 선택하였고, 245 °C에서는 시료의 노화가 너무 빠르다고 판단되어 노화온도는 170 °C와 195 °C를 선택하였다.

170 °C와 195 °C에서 고온 노화된 점화제와 지연제의 구조를 조사하기 위하여 XPS를 이용하여 표면분석을 시도하였다. Fig. 4(A)와 (B)는 고온 노화된 점화제와 지연제의 XPS 스펙트럼을 보여준다. 점화제 내 각 전자들의 스펙트럼은 Fig. 5에 나타내었다. 통상적으로 XPS에서는 C-C와 C-H 결합의 결합에너지인 284.5 eV를 기준선으로 선택한다.⁶ Fig. 5(A)의 C 1s 스펙트럼을 보면 약 5 eV 정도의 positive charging이 발생하였음을 알 수 있다. Fig. 5(B)는 산소의 1s 전자들의 스펙트럼을 보여준다. 초기 점화제와 비교할 때 노화된 시료에서 금속-수산기(M-OH) 결합의 Peak 면적이 금속-산소(M-O) 결합 Peak 면적보다 상대적으로 크다. 이는 수산기(OH)의 증가를 의미한다. 또한 금속-수산기(M-OH) 결합의 Peak와 SiO₂상태의 산소 Peak가 가까워서 겹치는 것으로 보인다. 일반적으로 금속산화물(Metal oxides)은 528~531 eV, SiO₂는 533 eV의 결합에너지를 가진다.^{7,8} 즉, 점화제의 XPS 결과를 요약하면, 초기 점화제와 비교할 때 노화 점화제에 탄소의 오염이 많음을 확인할 수 있었다. Fig. 5(E)에서 보이듯이 Zr의 3p 전자 봉우리는 전형적인 ZrO₂ Peak를 보여준다. 이 스펙트럼을 분석한 결과, Zr시료에는 ZrO₂의 피막이 형성되었음을 알 수 있었다. Fe의 2p 봉우리는 Fe₂O₃가 대부분이며, 수산화물(OH)이 혼재하고 있을 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

지연제의 경우, DSC 분석 결과 열특성그래프의 형태가 변화하여 화학적 구조에 변화가 일어남을 확인하였으나, XPS 혹은 XRD 결과에서는 산화 등 새로운 물질의 생성을 증명할만한 Peak는 발견되지 않았다. 이러한 결과를 완전히 이해하기 위해서는 추가로 정밀 연구가 필요한 것으로 판단된다.

XPS 분석으로부터 화학적 구조 변화가 검출된 점화제의 결합상태를 조사하기 위하여 XRD (X-ray diffractometry)를 이용하였다. Fig. 6은 초기 점화제와 170 °C, 190 °C에서 가속노화시킨 점화제의 XRD 스펙트럼을 보여준다. Fig. 6에서 보여주는 특징을 간단히 요약하면 다음과 같다. (1) 노화가 진행됨에 따라

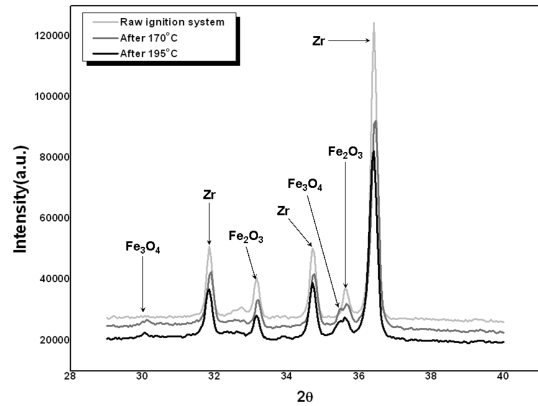


Fig. 6. XRD Spectra of ignition system.

Fe₂O₃ 결정의 양이 감소하면서 Fe₃O₄의 결정이 생성된다. (2) Zr peak의 세기가 노화 후에는 현저하게 감소한다. Zr peak 세기가 감소하는 이유는 Zr이 산화되어 Zr의 결정격자가 비결정성인 ZrO₂ 격자구조를 형성하기 때문인 것으로 보인다(ZrO₂가 비결정성이므로 XRD 스펙트럼에 나타나지 않음).⁹

점화제의 XPS와 XRD 결과를 종합해 보면, XPS data에서 발견된 M-O, M-OH의 peak들이 FeO와 Fe₃O₄와 같은 결정들이 생성되었음을 보여주는 것으로 판단된다. 일반적으로 Fe₂O₃가 산화되면 FeO와 Fe₃O₄가 생성되며, 이들의 색깔은 검은색이다. 이는 노화시험에서 발견된 갈색에서 흑색으로의 변색이 FeO와 Fe₃O₄의 형성에 의한 변색임을 간접적으로 나타내는 것이다.

결론적으로, 점화제의 산화로 인하여 FeO와 Fe₃O₄가 생성되며 이는 발열량의 감소를 초래하여 절심현상(연소중단)을 야기함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 점화제와 지연제 사이의 연소중단 현상을 규명하기 위하여 가속노화방법을 개발하였다. 또한 FFF와 OM을 이용하여 점화제와 지연제의 입자성 성분물질의 입자크기 및 입자크기 분포를 결정하였다. BaCrO₄와 Rareox #14는 매우 좁은 크기 분포를 보여준 반면, Zr, Fe₂O₃, SiO₂, Zr/Ni 혼합물은 매우 넓은 크기분포를 가지며 심지어 일부 입자들은 뭉침 현상을 보여주었다. 넓은 크기 분포와 입자 간 뭉침 현상은 각 성분의 반응성을 낮추는 역할을 할 것으로 예상된다.

가속노화된 점화제는 노화가 진행됨에 따라 발열량이 감소함을 알 수 있었다. XPS와 XRD를 이용하여 점화제와 지연제의 화학적 및 구조적 변화를 조사하였다. 점화제의 경우, 산소의 1s 전자의 결합에너지 영역에서 금속-산소 (M-O), 금속-수산화기(M-OH)의 peak를 확인하였으며, 이러한 구조는 XRD를 통하여 FeO와 Fe₃O₄의 생성을 확인할 수 있었다. 이들 산화물은 높은 온도에서 산소와의 급격한 반응 때문에 생성되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국방기술품질원과 <주>한화에서 추진하는 “충격신관, K510 저장수명 예측 및 화공품 노화기구 연구”사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김소미, “Zirconium/Potassium Perchlorate의 열화학적

- 성질 분석”, 제 7회 한화기술심포지엄, 130-136(2007).
2. A. J. Beardell, A. D. Kirshenbaum, C. Camphbell and U. S. NTIS, AD734311(1971).
3. A. A. Shidlovsky, Principles of pyrotechnics, 3rd Ed., Moscow, 1964.
4. F. R. Taylor, L. R. Lopez, P. L. Farnell, 15th IPS, 1990.
5. M. R. Park, D. Y. Kang, J. Chmelik, N. Kang, J. S. Kim and S. Lee, *J. Chromatography A*, **1209**, 206-211(2008).
6. J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. deVries and R. A. Dickie, *Corrosion Sci.*, **21**, 239-253(1981).
7. M. S. Hegde, A. Srinivasan, D. D. Sarma and C. N. R. Rao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25**, 231-236(1982).
8. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, in J. Chastain (Ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.
9. H. Nakamura, Y. Ban, Y. Hara and H. Osada, “Oxidation of metallic Powder”, *Kogyo Kayaku*, **48**, 151-159(1987).