

가속노화에 따른 백색 연막수류탄(M8)의 화학적 구조 변화에 관한 연구

A Study on Chemical Structure of White Smoke Grenade by Aging

박 장 호* 조 민 수** 김 영 대* 이 병 택* 장 일 호***
 Jang-Ho Park Min-Su Cho Young-Dae Kim Byung-Teak Lee Il-Ho Chang

Abstract

Composition which was used as a white smoke grenade consists of Aluminium(Al), Hexachloroethane(HCE) and Zinc Oxide(ZnO), etc. there is a possibility of misfire due to long term storage and there are very few reports on the mechanism behind misfire. In this study, an experimental method known as accelerated degradation testing is used to investigate the chemical mechanism resulting in misfire. The mechanism of chemical change during long term storage was analyzed with XRD and FT-IR. Analysis results suggest that a part of HCE consisting of the white smoke grenade disappeared and the other part was combined into $ZnCl_2$, $AlCl_3$, as a recycled intermediate product under closed system.

Keywords : White smoke grenade, Accelerated Degradation Testing, Chemical Structure

1. 서론

전쟁 필수 및 긴요 물자인 다양한 무기 혼합물은 장기 저장 후 사용되는 특성으로 저장시의 안정성, 신뢰성 및 성능의 확보가 매우 중요하다. 따라서 다양한 목적을 만족시키는 탄약을 제조하기 위해서는 사용가능한 다양한 화합물들의 화학적 성질을 규명하기 위한 연구는 매우 중요하다. 연막탄의 경우 제조 초기에

는 정상적인 기능을 발휘하던 탄약들이 장기저장 후에는 연막 지속 시간의 변화, 연소 중단 등 악작용이 발생하는데, 이는 장기 저장에 따른 습도, 온도, 충격 및 여러 가지 환경 요소들로 의심된다. 탄약의 악작용을 방지하거나 감소시키기 위해서는 악작용의 원인 규명이 필요하다. 백색 연막 수류탄의 악작용 원인으로 추측되는 인자는 연막제 및 착화제의 구성성분의 농도, 순도, 및 장기 저장에 따른 화학변화, 흡입된 수분에 의해 구성성분의 분해 등이 있으나 아직까지 정확한 노화 메카니즘은 밝혀지지 않았다.

백색 연막 수류탄의 경우 장기 저장 시 악작용으로 연막 방출시간의 변화가 보고되고 있으며, 이러한 연막 방출 시간의 변화에 원인으로는 연막제를 구성하는 알루미늄(Al)의 비활성화의해 알루미늄의 함량 비

† 2011년 8월 9일 접수~2011년 11월 25일 게재승인

* 전남대학교(Chonnam National University)

** (주)한화 여수사업장 품질개선 TFT

*** 국방기술품질원(DTaQ)

책임저자 : 장일호(ihchang610@hanmail.net)

율이 감소함에 따른 연막시간의 증가^[1,2], 헥사클로로에탄(HCE, C₂Cl₆)의 비활성화 또는 분해에 의해 산화아연(ZnO)과의 함량비율이 달라짐에 따른 연소시간의 변화^[3]가 주된 원인으로 예측되고 있다.

내부 알루미늄이 분해될 수 있는 가능성 있는 요인으로는 헥사클로로에탄에 포함된 불순물인 염소성분에 의해 알루미늄을 비활성화 시킨다는 것으로써, 이러한 메카니즘은 발생 가능하지만 아직까지 증명되지 않았다^[1~4]. 또 다른 연막 지속 시간 변화의 원인으로 예측되는 구성 성분의 물리적 변화는 소결된 Powder 입자가 장기 저장 중 뭉쳐서 조대화, 내부 입자의 부피 증가로 인해 충전압력이 상승(탄체의 부풀어 오름 수반 가능) 등에 의한 반응속도 감소, 유기물 바인더의 노화 등이 발생 가능한 원인으로 예측되고 있으나, 아직까지는 증명되지 않아 정확한 악작용의 원인 규명은 어려운 실정이다.

본 연구에서는 백색연막 수류탄의 장기 저장 시 구성물질인 화공품의 경시변화를 유발하는 원인을 규명하기 위해 다양한 조건에서 가속 노화를 진행한 시료와 장기저장 군보유탄을 분석하고자 한다. 또한 연막제의 악작용의 화학적 원인을 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD), Fourier transform-Infrared spectroscopy (FT-IR)을 이용하여 시료의 화학적 특성 변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험

가. 시약

백색 연막 수류탄의 연막제의 구성물질은 산화아연(ZnO), 알루미늄(Al), 헥사클로로에탄(HCE)으로 각 성분의 조성은 Table 1에 수록하였다(주)한화 제공). 가속노화 시료와 비교 분석용 시료로 저장기간이 5, 10, 14, 20, 25년인 군보유탄을 이용하여 화학분석을 실시하였다.

Table 1. 백색 연막 수류탄의 연막제 조성

성분	화합식	중량비(%)
헥사클로로에탄(HCE)	C ₂ Cl ₆	00±0.5
산화아연	ZnO	00±0.5
알루미늄분말	Al	0

나. 실험 방법

백색 연막 수류탄을 다양한 조건으로 노화시켜 현장에서 일어나는 연막 지속 시간의 변화를 재현하기 위해 기존 연구 결과 조사와 병행하여 그동안 연막 수류탄에 대하여 수행한 환경시험과 가속 노화 시험을 조사하였다. 백색 연막 수류탄의 경우 연막제와 착화제로 구성되는데, 연막제 성분의 Al의 함량 변화 및 HCE와 ZnO의 화학적 변화가 주된 원인으로 예상되고 있다. 따라서 백색 연막제의 화학적 변화를 관찰하였다. 기존 실험 결과 자료를 참조 시 온도는 -45.5℃ ~71℃, 습도는 10~85% 수준이 stress 범위로 적용 가능함을 확인하였고, 가장 영향을 미치는 조건은 고온·고습 조건임을 확인할 수 있었다^[5]. 따라서 가속노화 실험은 고온·고습 조건을 온도 및 습도 변수로 나누어 실험을 진행하였다. 또한 실제 현장에서 사용하는 연막탄 자체를 가속노화 챔버에 넣어 실험을 진행하였으며, HCE의 변화를 관찰하기 위해 밀폐 용기인 바이올을 이용하여, 백색 연막제 및 HCE 1g을 80℃ 조건으로 가속노화시켜 노화 전 후의 무게 변화 및 화학적 특성을 분석하였다. 시료의 화학 구조를 분석하기 위해 D/MAX Ultima III(Rigaku, Japan)모델의 XRD를 사용하였고, FT-IR 측정을 위해 IRPrestige-21 (Shimadzu, Japan) 모델을 사용하였다. 본 연구에서 실험한 노화 방법을 Table 2에 요약하였으며, 표기를 간단히 하기 위해 순서대로 Main-test인 A, B, C 시료와 헥사클로로에탄의 거동시험인 D, E로 표기하였다.

Table 2. 백색 연막 수류탄의 연막제 가속노화 조건

시료명	노화방법 온도(℃), 습도(%)	총 노화 시간(일)
(A)	80℃, 85%	90
(B)	80℃, 70%	90
(C)	65℃, 70%	90
(D)백색연막제 (E)헥사클로로에탄	80℃	4

3. 결과 및 고찰

가. 장기저장 군보유탄

Fig. 1은 저장기간이 5, 10, 14, 20, 25년인 군보유탄

각각의 백색 연막제 XRD 관찰 결과를 보여준다. XRD 결과에서는 HCE, ZnO, Al 분말의 peak이 관찰되고 있다. 그러나 보유 기간이 증가할수록 관찰되던 HCE (311) peak이 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 저장 기간이 20년 이상인 시료에서는 HCE의 peak이 관찰되지 않았다. XRD 결과로 저장기간이 길어질수록 HCE의 변화가 있었음을 나타내는 결과로 사료된다.

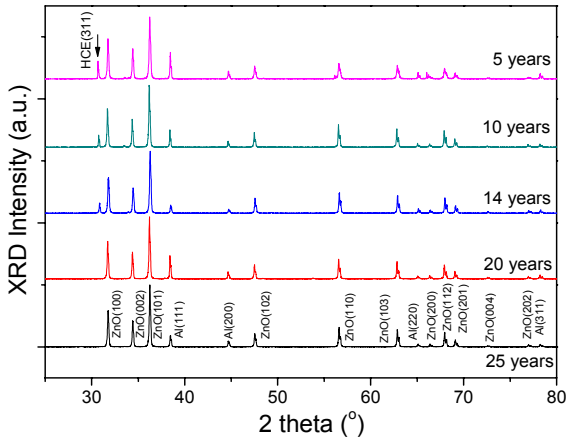


Fig. 1. 장기 저장 군보유탄 백색연막제 XRD 관찰 결과

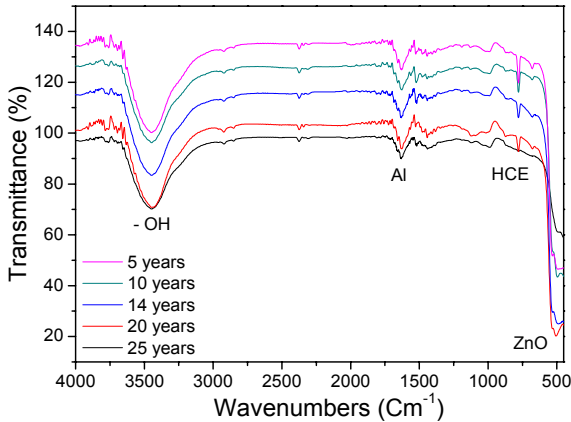


Fig. 2. 장기 저장 군보유탄 백색연막제 FT-IR 관찰 결과

Fig. 2는 저장기간이 5, 10, 14, 20, 25년인 군보유탄 각각의 백색 연막제 FT-IR 관찰 결과를 보여준다. 각각의 결과를 구별하기 위해 각각의 transmittance 값에 정수배를 하였다. 백색 연막제 시료의 FT-IR 결과에서는 XRD에서 관찰되었던 성분인 $\sim 3430\text{cm}^{-1}$ 의 -OH기,

$\sim 1625\text{cm}^{-1}$ 의 Al, $\sim 777.3\text{cm}^{-1}$ 의 HCE, $\sim 490\text{cm}^{-1}$ 의 ZnO peak이 관찰되었다. 그러나 보유 기간이 증가하여 저장기간이 25년인 시료에서는 HCE의 peak이 관찰되지 않았다. 이는 XRD 결과에서와 마찬가지로 가속노화에 의해 HCE의 변화가 있었음을 관찰 할 수 있었다.

나. Main test

Fig. 3은 각각의 가속노화 조건에 따른 노화 전, 후의 백색 연막제의 XRD 관찰 결과를 표준화 하여 그린 그래프이다. 가속 노화 전 시료(Base)의 XRD 결과에서는 HCE, ZnO, Al 분말의 peak이 관찰되고 있다. 그러나 노화 후 시료인 A, B, C의 XRD 결과를 보면 노화 전 시료에서 관찰되던 HCE(311)의 peak이 관찰되지 않았다. 이는 가속 노화에 의해 HCE의 변화가 있었음을 나타내는 결과로 사료되며, 장기저장 군보유탄의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

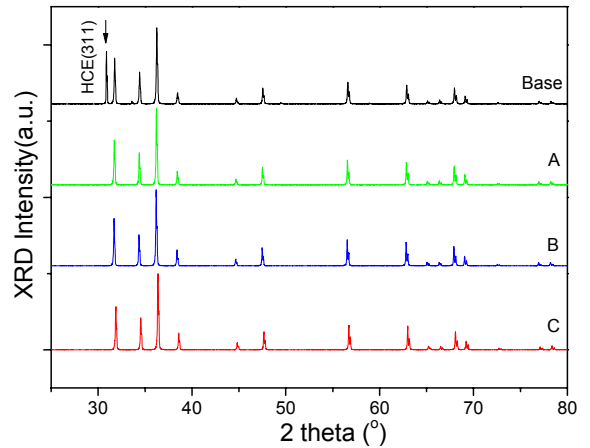


Fig. 3. 노화 전, 후의 백색 연막제 XRD 결과

Fig. 4는 각각의 가속노화 조건에 따른 노화 전, 후 백색 연막제의 FT-IR 관찰 결과를 보여준다. 노화 전 백색 연막제 시료에서는 XRD 결과와 같이 연막제의 구성 성분인 Al, HCE, ZnO peak을 관찰 할 수 있었다. 세 조건의 노화 진행 후의 FT-IR의 결과에서는 노화 전 관찰되었던 $\sim 777.3\text{cm}^{-1}$ 의 HCE의 peak이 관찰되지 않았다. 이는 XRD 결과에서와 마찬가지로 가속노화에 의해 HCE의 변화가 있었음을 관찰 할 수 있었으며, 장기저장 군보유탄의 결과와 일치함을 관찰 할 수 있었다.

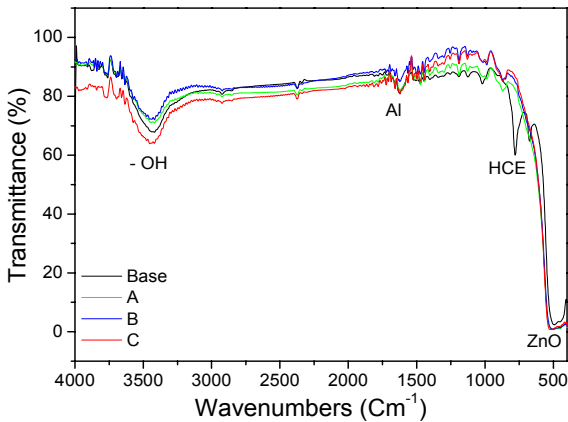


Fig. 4. 노화 전, 후의 백색 연막제 FT-IR 결과

다. HCE 거동 실험

장기저장 균보유탄 및 가속 노화 전 후의 백색연막제의 화학적 변화로 장기저장 균보유탄에서는 20년 이상 시료에서 HCE가 관찰되지 않았으며, 가속 노화 시료의 경우 노화 전 base 샘플에서 관찰되던 HCE의 peak이 노화 후 A, B, C 시료에서는 관찰되지 않았다는 것이다. 즉 HCE가 화학적으로 상의 변화가 생겨 비정질로 변화하거나, 상온에서도 잘 기화하는 특성을^[4] 고려할 때 기체나 액체 상태로 탄 속에서 존재하다 시료 채취의 과정에서 대기 중으로 확산되는 것으로 가정해 보고 이를 확인하기 위하여 추가 실험을 진행하였다.

1) 백색연막제 내에서 HCE 거동실험

백색연막제 내부에서 HCE의 거동을 확인하기 위한 실험으로 열린계(밀폐용기 뚜껑을 열음)와 밀폐된 용기(바이엘)로 닫힌 계를 만들고 백색 연막제 1g을 80℃의 고온 조건으로 4일간 노화한 후 무게 변화 및 화학적 변화를 관찰해 보았다. Table 3은 닫힌계 및 열린계에서 백색 연막제를 80℃의 고온 조건으로 4일간 노화한 후 측정된 무게 변화 및 생성물을 보여준다. 표기를 간단히 하기 위해 순서대로 닫힌계 시료를 D-1, 열린계 시료를 D-2, 닫힌계의 생성물을 D-3으로 표기 하였다. 닫힌계에서는 무게변화가 거의 관찰 되지 않았다. 그러나 닫힌계를 뚜껑을 열고 일정시간(1분)후 무게를 재측정 하였을 경우 약 20%의 무게손실을 관찰 할 수 있었다. 또한 밀폐용기 벽에 생성물이 생긴 것을 관찰 할 수 있었다. 열린계로 노화한 시료에서는 약 45%의 무게 손실을 측정할 수 있었다.

Table 3. 닫힌계 및 열린계에서 백색 연막제 1g을 80℃의 고온 조건으로 4일간 노화한 후 무게 변화 및 생성물 사진

	초기무게 (g)	4일 후 무게 (g)
닫힌계 (D-1)	1	0.988
닫힌계 (뚜껑열고 측정)	1	0.792
열린계 (D-2)	1	0.552

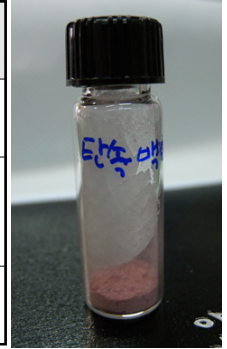


Fig. 5는 닫힌계(D-1) 및 열린계(D-2)에서 백색 연막제를 고온 조건으로 4일간 노화한 후 측정된 XRD 및 FT-IR 결과이다. 가속 노화를 진행한 후 측정된 XRD, FT-IR 결과와 같이 D-1, D-2시료 모두 HCE peak이 관찰되지 않았다. HCE는 매우 승화성이 강한 물질로 알려져 있다^[4]. 또한 닫힌계(D-1)에서는 무게 변화가 거의 없으며 생성물(D-3)이 관찰 되었고, 뚜껑을 열고 무게를 측정하였을 경우 약 20% 무게 손실이 관찰되었다. 또한 열린계(D-2) 시료의 무게 변화량이 45%로 백색연막제를 제조 시 HCE의 중량비와 같은 무게의 감소이며, XRD 및 FT-IR 측정 결과에서 확인 할 수 있듯이 ZnO, Al의 peak은 잘 관찰되나 HCE peak이 관찰되지 않는 것으로 보아 노화 중 HCE가 기화 되었다고 사료된다.

Fig. 6은 닫힌계에서 백색 연막제를 고온 조건으로 4일간 노화한 후 생성된 생성물을 측정된 XRD 및 FT-IR 결과이다. Fig. 6(a)의 XRD 결과에서는 HCE 및 ZnCl₂, AlCl₃의 peak이 관찰되었다. 이는 HCE가 ZnO 및 Al 분말과 반응하여 새로운 중간 생성물을 형성하는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6(b)의 FT-IR 결과에서도 새로운 생성물에서 HCE의 peak이 관찰되어 진다. 이러한 결과를 종합하여 보면 HCE가 고온의 노화 조건에서 기화, 분해되어 생성되어진 염소기(Cl)가 ZnO 및 Al 분말과 결합하여 중간 생성물인 ZnCl₂, AlCl₃을 형성하는 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 앞의 질량 변화와 연계해 보면 닫힌계에서의 질량변화가 열린계에서보다 작은 이유는 HCE와 ZnO, Al의 화학적 변화에 의한 중간생성물이 원인인 것으로 사료된다.

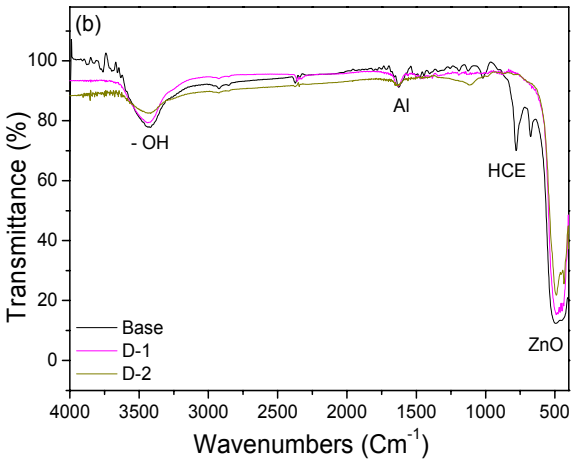
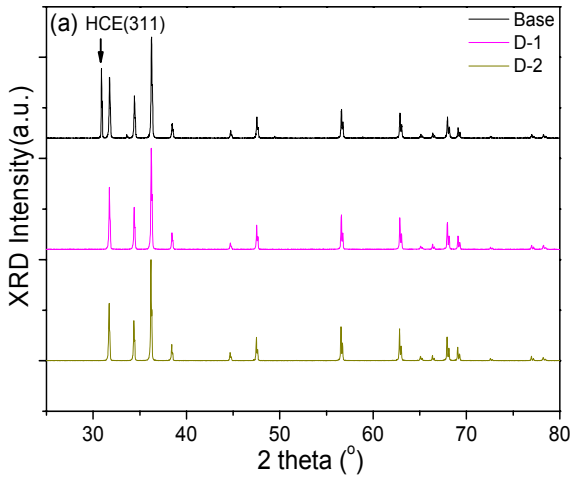


Fig. 5. 닫힌계 및 열린계에서 백색 연막제를 고온 조건으로 4일간 노화한 후 측정된 (a) XRD 및 (b) FT-IR 결과

2) 고온에서의 HCE 거동 실험

백색 연막제 내에서 HCE의 거동 실험을 통하여 고온 노화 후 HCE의 peak이 XRD 상에 관찰되지 않음을 관찰하였다. HCE가 분해 및 기화하여 ZnO 및 Al 과 중간 생성물을 형성하는 것으로 가정하였는데 정확한 원인을 확인하고자 고온에서 HCE의 변화를 관찰하였다. Fig. 7은 HCE의 노화 전 기준 시료와 닫힌계에서 HCE를 고온(80°C)으로 4일간 노화한 후 측정된 XRD 결과 및 노화 후 사진을 보여준다. Fig. 7(a) HCE 노화전 시료에서는 (311)면이 강하게 측정된 다결정 분말의 측정결과를 보여준다. 그러나 80°C로 4일간 노

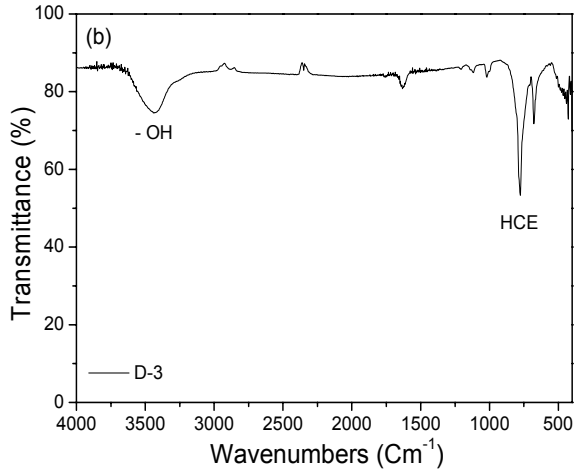
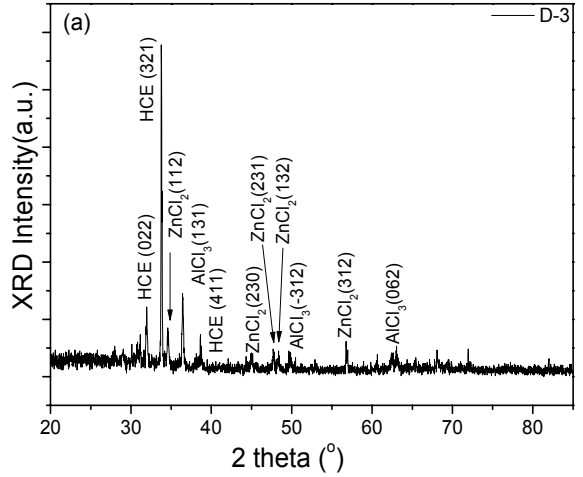


Fig. 6. 닫힌계에서 생성된 물질을 측정된 (a) XRD 및 (b)FT-IR 결과

화한 시료의 경우 비정질화가 된 것을 관찰 할 수 있었고, 비정질화 후 재결정화 되어 다결정의 peak이 매우 약하게 관찰되었다.

또한 노화 후 사진을 살펴보면 바이엘 벽면에 생성물이 보이며, 액화의 흔적을 관찰 할 수 있다. 이러한 결과는 시료가 노화에 의해 액화 및 기화 되어 비정질화 되었다가 노화실험 종료 후 재결정화 된 것으로 사료된다. 따라서 '3.가.1'절의 백색연막제 내에서의 HCE 거동실험의 결과와 종합해 보면 즉 HCE는 고온에서 액화 된 후 기화 되어, 분해되며 이때 생성되는 염소기가 ZnO, Al 등과 반응하여 중간생성물을 형성하는 것으로 사료된다.

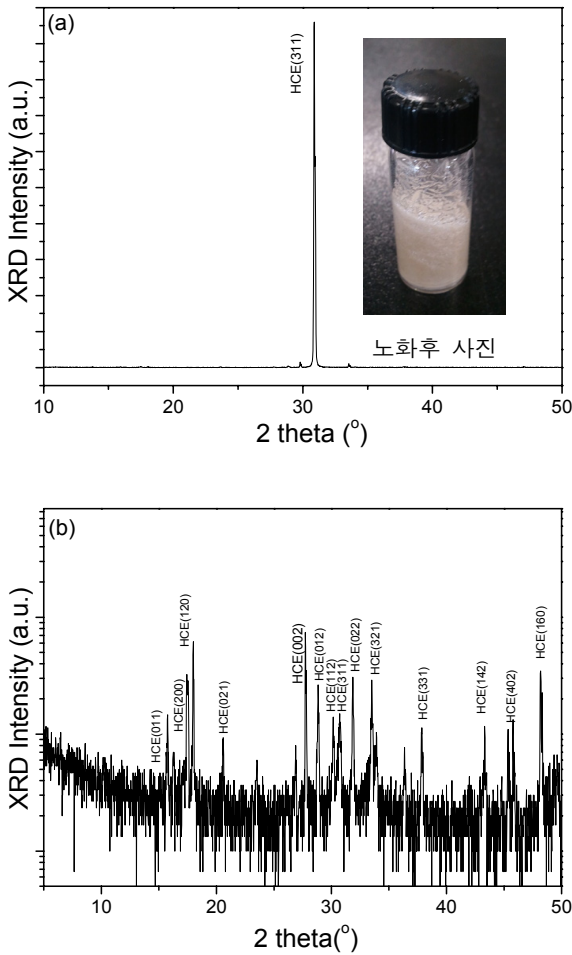


Fig. 7. 고온에서 노화한 HCE의 (a) 노화 전 (b) 노화 후 XRD 결과 및 노화 후 사진

4. 결론

백색 연막탄의 연막지속시간의 변화의 원인을 규명하고자 장기저장 군보유탄의 화학분석 및 다양한 조건으로 백색 연막제를 가속 노화하여 화학적 변화를 관찰하였다. XRD 및 FT-IR의 결과에서 장기저장 군보유탄 및 가속노화 후 백색 연막제의 화학적 변화는 백색 연막제의 구성성분인 HCE가 관찰되지 않음을 확인하였다. 이러한 HCE의 변화를 분석하기 위해 백색연막제 안에서의 HCE의 변화를 밀폐된 닫힌 계와

밀폐되지 않은 열린계에서 고온(80℃) 노화하여 관찰하였다. 열린계에서는 노화 후 45% 무게 변화와 HCE를 XRD 및 FT-IR에서 관찰 할 수 없었고, 닫힌계에서는 무게변화가 거의 없으며, 새로운 생성물이 생기는 것을 관찰 하였다. 생성물을 분석한 결과 HCE의 염소(Cl)기가 ZnO 및 Al과 반응하여 중간생성물을 형성하는 것을 확인하였다. 또한 HCE가 고온에서 변화하는 것을 관찰하기 위해 고온(80℃)에서 HCE의 변화를 관찰한 결과, 고온에 의해 비정질화 되며 재결정화하는 것을 관찰 할 수 있었다. 종합하면 백색연막제의 구성성분인 HCE가 노화됨에 따라 분해 되어 비정질화 되며, HCE의 염소기와 ZnO, Al등이 반응하여 ZnCl₂, AlCl₃를 형성함으로써 연막탄의 경시변화가 생기는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 국방기술품질원과 (주)한화에서 추진하는 “연막수류탄 저장 수명 예측 및 노화메카니즘 연구” 사업 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] Guillaume Clet, Jean-Ivlichel Goupil, Daniel Cornet, Bull Sot Chim fi, Vol. 134, pp. 223~233, 1997.
- [2] Jerome J. Cichowicz, “Programmatic Life Cycle Environmental Assessment For Smoke/Obscurants” Part 4 of 5. HC Smoke, Environmental Technology Division for Project Manager for Smoke/Obscurants, July 1983.
- [3] Herbert Ellern, “Military and Civilian Pyrotechnics”, Chemical Publishing Company INC. New York 1968.
- [4] Sidney Katz, Ph.D., Principal Inverstigator Alan Snelson, Ph.D., Raleigh Farlow, Roger Welker, Scephan Mainer, “Physical and Chemical Characterization of Fog Oil and Hexachloroethane Smokes Part 1”, January, 1980.
- [5] “Proceedings Third International Pyrotechnics Seminar”, 21 August 1972.