



발포제의 화재·폭발 위험성평가



차 례

I. 서 론	5
1. 배경 및 목적	5
2. 대상 시료	5
3. 평가 항목	6
II. 시험 장비 및 방법	7
1. 열분석(DSC, TGA)	7
2. 자연발화점(Auto-ignition Temperature)	12
3. 축열저장(BAM Heat Accumulation Test)	17
4. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer Test)	21
5. 마찰감도(BAM Friction Test)	25
III. 결과 및 고찰	29
1. 열분석(DSC, TGA)	29
2. 자연발화점(Auto-ignition Temperature)	35
3. 축열저장(BAM Heat Accumulation Test)	38
4. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer Test)	42
5. 마찰감도(BAM Friction Test)	43
6. 발포제 주성분(Azodicarbonamide)의 화재·폭발 특성	44
IV. 결 론	48
참고문헌	50

I. 서론

1. 배경 및 목적

화학물질 및 공정의 안전성 평가 사업은 사고원인 물질 또는 잠재위험물질에 대한 위험성평가를 실시하여 동종재해 예방과 근로자 안전에 기여하고자 추진하고 있는 사업으로 다음과 같이 위험성평가를 수행하였다.

2009년 8월 (주) OO (의뢰 사업장)에서 생산된 제품이 출고된 이후 창고 보관 중에 화재가 발생하여 사고원인 물질로 추정되는 발포제 2종에 대한 화재·폭발 위험성평가를 의뢰하였고,

화학물질의 화재·폭발 관련 시험·평가는 국내 유관기관에서 수행하고 있으나, 열 축적에 의한 화재·폭발 위험성에 대한 시험인 축열저장 시험은 유일하게 우리 연구원에서 운용되는 시험장비이며, 최근 사회적으로 문제가 되는 창고 화재에 대한 위험성을 평가하여 사고원인 추정물질의 열적 특성을 제시함으로써 화재사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 대상 시료

(주)OO에서 의뢰한 사고원인 물질로 추정되는 발포제 2종 CELLCOM-AC400, CELLCOM -ACPW의 구성성분은 <표 1>과 같으며 분말 혼합물로 상온에서 서로 반응성이 없고 안정한 물질로 알려져 있다.

〈표 1〉 위험성평가 대상 시료

제품명(시료명)	주성분	CAS No.	함량
CELLCOM-AC400 (AC400)	Azodicarbonamide	123-77-3	50 %
	Magnesium hydroxide	1309-42-8	10 %
	Magnesium stearate	557-04-0	40 %
CELLCOM-ACPW (ACPW)	Azodicarbonamide	123-77-3	40 %
	Sodium hydrogen carbonate	144-55-8	15 %
	Surface treated urea	51-13-6	30 %
	Calcium carbonate	471-34-1	15 %

3. 평가 항목

화재사고 원인물질로 추정되는 발포제의 발열특성 및 열적 안정성을 중심으로 위험성평가를 실시하였다.

- 시험·평가 항목 : 열분석(DSC, TGA), 자연발화점, 축열저장 시험, 낙추타격감도 시험, 마찰감도 시험

II. 시험 장비 및 방법

1. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 2>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 2〉 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지양으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡

열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. DSC



b. Cooler

[그림 1] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 Pan과 표준물질로 사용되는 빈 Pan이 들어가는 Measuring cell, Sample pan을 자동으로 Cell에 투입해주는 Sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 Cooler로 구성되어 있다.

〈표 3〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E537-07

(Standard test method for the thermal stability of chemicals by differential scanning calorimetry)

나) 적용 대상 : 고체, 액체, 슬러리 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

라) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질로 Piercing kit를 이용해 Lid에 약 50 μ m의 Pinhole을 낸 후 Sealing tool로 Pan을 밀봉하였다.

시료량은 약 2 mg로 하여, 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 승온속도 5 °C/min로 (20 ~ 300) °C의 온도범위로 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo gravimetric analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발

(Vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, Microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석할 수 있다.

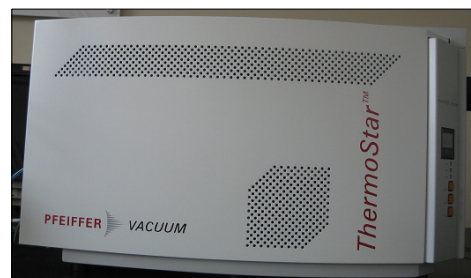
(1)시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 2] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA Sensor로 구성된 본체 Module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 Circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있다.

〈표 4〉 TGA 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 10 mg을 분취하여 Alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 500) °C 온도범위에서 측정하였다. 측정 과정 중에 분해되면서 생성되는 가스는 Mass Spectrometer로 분석하였다.

2. 자연발화점(Auto-ignition Temperature)

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition), 자동발화(Auto ignition), 자기발화(Pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화 온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.¹⁾

1) 시험장비

본 장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm³)의 시료컵(Cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(Furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

나) 제작사 : Petrotest(독일)

1) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기 중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

(2) 구성 및 역할

- 가) Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 Control parameter 설정
- 나) 오븐 : Controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열, 온도센서 및 발화감지 센서의 설치
- 다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(Pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection oven 타입으로 최대 90 °C 까지 Pre-heating 가능하나, 반응이나 상변화 등 본래의 샘플 상태에 영향을 줄 수 있는 경우는 사전 가열을 실시하지 않는다.



[그림 3] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

(3) 시험 중 주의사항

- 가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 주변의 환경에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험 중에는 후드 등의 동작을 정지시켜야 한다.
- 나) 유독성 열분해 가스가 발생될 수 있기 때문에 사전에 유해성 정보를 확인하여 적절한 보호구를 착용해야 한다.
- 다) 고체(분체) 시료의 자연발화점은 1) 시험장비에서도 언급하였듯이 일정크기의 Cube에 시료를 투입하여 측정하는데, 시료 컵은 노와의 열전달을 용이하고 컵내 시료와 산소의 접촉을 용이하게 하기 위하여 체(Mesh)로 제작되어 있다.
- 라) 따라서 승온과정 중에서 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 Cube로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 사전에 TGA 등의 열분석 결과를 수행할 필요가 있다.

2) 시험 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 값이 변화될 수 있다. 본 시험 평가에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

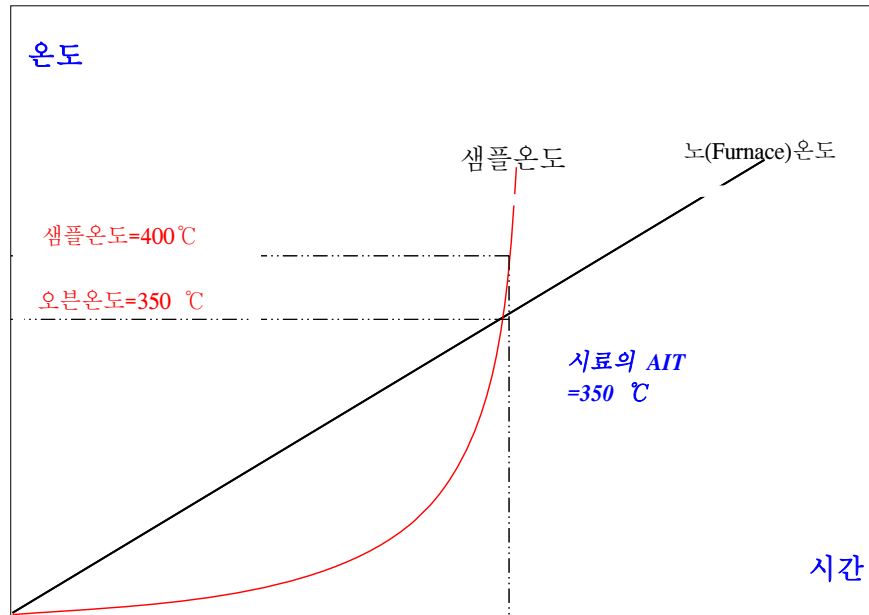
(1) 시험 규격 : NF T 20-036(1985)

"Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids"

- (2) 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)
- (3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 시에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 (1)-(3)에서 언급한 바와 같이 시험 대상 시료는 망(Mesh, 45 μ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 흐름성이 발생되어 시료컵으로부터 시료의 이탈 가능성을 판단하기 위하여 시험적용 여부를 사전에 판단해야 한다.
- (4) 시험 절차
- 가) TGA 및 DSC등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
 - 나) 입력된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 °C/min 속도 가열하여 샘플온도가 400 °C를 초과하는 시점에서의 노(Furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 4] 참조
 - 다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

〈표 5〉 측정된 AIT값에 따른 반복허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (°C)
300 °C 미만	5
300 °C 이상	10



[그림 4] 고체 자연발화점의 결정

(5) 결과 평가

반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

3. 축열저장(BAM Heat Accumulation Test)

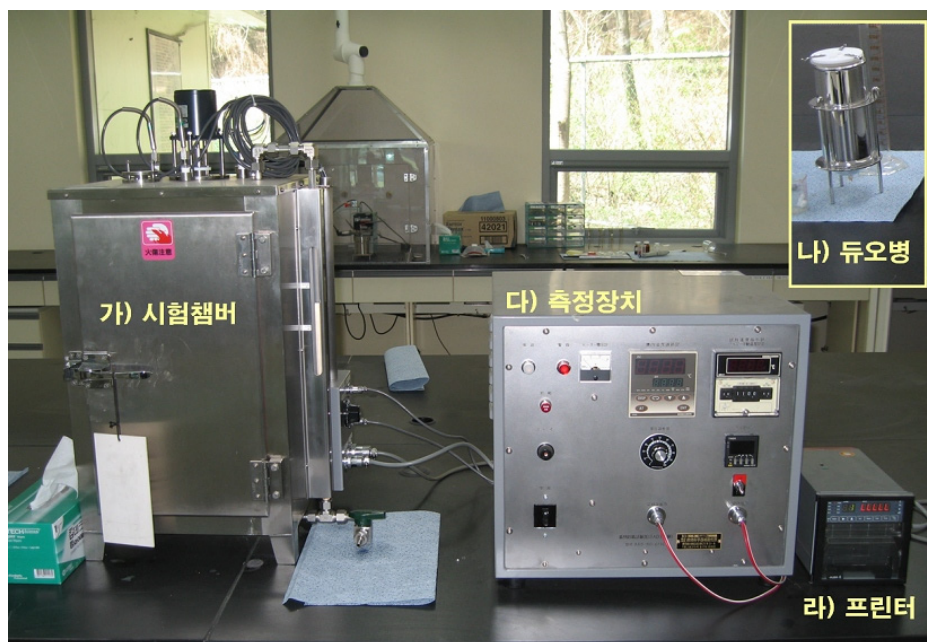
운송용 포장의 조건에서 열적으로 불안정한 물질이 발열 분해하는 최소의 일정한 대기 환경온도를 측정하는 장치로 화학물질의 저장, 운송의 안전온도 기준을 제시한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM heat accumulation tester, KRS-RG-6116

나) 제조사 : Kant co. (일본)



[그림 5] 축열저장 시험장치

(2) 구성 및 역할

- 가) 시험 챔버 : 듀어병을 넣는 항온조로 화염과 과압에 견딜 수 있으며, 압력배출장치가 있는 오븐이다.
- 나) 듀어병 : 마개 시스템을 구비하고, 운송용 포장의 최대 크기를 갖는 열손실 특성을 갖고 있다. 500 ml 듀어병에 400 ml의 시료를 넣고 듀어병 중앙에 열전대를 넣어 시험을 수행한다.
- 다) 측정장치 : 온도제어를 담당하는 장치로, 시험챔버(오븐)의 온도 및 타이머 설정, 듀어병 내부 온도 모니터링, 프린터로 온도 데이터 출력 등을 할 수 있는 장치이다.
- 라) 프린터 : 시험챔버의 온도, 듀어병 내부 온도를 기록하는 장치이다.

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 축열저장 시험기는 자기가속분해온도 (SADT; Self-accelerating decomposition temperature)를 측정하는 장치로서 자기분해할 경우 화재 및 폭발의 위험성이 있으며, 이차적으로 연료-공기 혼합물의 점화로부터 유해성 가스와 독성적인 분해생성물이 생겨날 가능성이 있으므로 안전에 유의해야 한다.
- 나) 특히, 불안정하고, 민감한 변화가 보이는 시료의 경우 시료 취급에 유의해야 하며, 시험 후 즉시 시료를 폐기해야 한다.
- 다) 시험 특성상 장시간(7일 이상) 시험이 진행됨에 따라 주기적인 모니터링을 실시하여 시험장치가 정상적으로 작동하는지 확인해야 한다.

2) 시험 방법

500 ml 듀오병에 400 ml의 시료를 넣고 듀오병을 시험챔버에 넣어 시험을 실시하여 시료가 열적으로 불안정하여 발열이 일어나 시험챔버 온도보다 6 °C 이상 초과하는 온도를 측정한다. 온도 상승이 없을 경우 7일간 시험을 계속하고 다음 온도를 재설정 후 시험을 실시한다.

(1) 시험규격 : UN Transport of Dangerous Goods 28.4.4 Test H.4 "Heat accumulation storage test"

(2) 적용 대상 : 통상적으로 시료 원형대로 시험해야 하나, 습윤식 물질은 운송용으로 제공되는 최소한의 습윤제 함량으로 시험되어야 하며, 풀이나 겔 모양의 물질 외의 고형물의 경우는 다음과 같다.

가) 가루로 된 물질의 경우 0.5 mm 체를 통과해야 하며,

나) 압축, 주조 및 고형화 된 물질은 잘게 부수어 0.5 mm 이하의 체로 체질한 것을 시험한다.

다) 충전형으로만 운송되는 물질은 10 mm³(최소직경 4 mm)의 디스크 또는 칩의 형태로 된 것을 시험한다.

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행한다.

(4) 시험절차

가) 듀어병(500 ml)에 시료 400 ml를 넣고 시료의 무게를 측정한 다음 시험챔버 내 중앙에 있는 열전대 센서를 듀어병 중앙에 삽입하고 시험챔버를 닫는다.

나) 시험챔버의 온도를 설정한다.

다) 타이머의 하한설정은 - 2.0 °C, 상한은 6.0 °C로 설정하고 시

간은 168 hr(7일)으로 설정한다.

- 라) 전원을 넣으면, 시험챔버가 설정온도까지 올라가며 듀오병의 온도가 설정온도보다 - 2.0 ℃까지 올라가면 타이머가 작동하고, 168 hr 동안 시험이 실시되며, 듀오병의 온도가 설정온도보다 6.0 ℃ 이상 올라가면 시험은 중단된다.

(5) 결과 및 판정

- 가) 듀오병 온도(시료온도)가 시험챔버 온도보다 6.0 ℃ 이상 상승하면 자기가속분해가 있는 것으로 최고 온도와 도달시간, 항온조 온도를 기록하고, 이때 시험챔버 설정온도를 SADT 라고 한다.
- 나) 온도 상승이 없으면 168 hr(7일) 동안 시험은 계속되며, 이때 SADT는 최고저장온도 이상으로 기록한다. 이후에 새로운 시료로 다음의 높은 온도로 시험을 실시한다.

4. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer Test)

낙하추의 충격에 대한 고형물과 액체물질의 민감성을 결정하고 당해 물질이 시험된 형태로서 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM fall hammer, 782-0000

나) 제조사 : R&P(Reichel & Partner사, 독일)



a. 장비 전체 모습



b. 5 kg 낙하추



c. Centering disk

[그림 6] 낙추타격감도 시험기

(2) 구성 및 역할

- 가) Retaining & Releasing device [그림 6] a-① : 낙하추를 정해진 높이에 고정시키고 낙하시키는 장치
- 나) 낙하추(Drop weight) [그림 6] a-② : 1 kg, 5 kg, 10 kg 3종의 낙하추
- 다) Big anvil & Centering disk [그림 6] a-③ : 시료를 위치시키고, 낙하 시 폭발이 발생하는 장치

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety guard를 설치하여 안전에 유의해야 한다.
- 나) 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 조심스럽게 다루어야 한다.

2) 시험 방법

시료를 시험기의 받침쇠 위에 둔 가이드링 사이에 끼우고 낙하 추를 그 위에 떨어뜨려 그 낙하 높이와 폭발 상태의 관계에서 화약류의 감도를 조사한다.

(1) 시험규격 : KS M 4802 : 2006 (화약류 성능 시험 방법)

4.2.1 낙추 감도 시험

(2) 적용 대상 : 액체 또는 고체인 폭발성 물질

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행한다.

(4) 시험절차

- 가) 흡습되지 않을 것을 사용하며 분말형 또는 반교질형의 것은

부피 (0.10 ~ 0.12) ml의 반구형 스푼으로 가득히 한 스푼으로 한다.

나) 시험에 사용하는 실린더와 가이드링은 기름 등을 충분히 제거한다.

다) 채취한 시료를 강철실린더와 가이드링 사이의 홈통에 넣는다.

라) 충격장치를 중앙에 위치시키고 낙하 추(5 kg)를 적당한 높이에서 떨어뜨려 폭발 상태를 조사한다.

(5) 결과 및 판정

가) 동일 낙하 높이에서 연속 6회 시험하고 1회만 폭발하거나 또는 1회만 폭발한다고 추정되는 낙하 높이를 구하고 이것을 1/6 폭발점으로 한다.

※ 폭발·불폭발 판정은 <표 6>에 따른다.

나) 시험은 (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50) cm 중의 적당한 낙하 높이에서 하고, 1/6 폭발점을 표에서 나타내는 낙하 높이의 범위에서 <표 7>와 같이 낙추감도의 등급을 구한다.

〈표 6〉 낙추 타격 감도 폭발·불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	완폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 완전히 없어진다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	반폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 다소 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	분해 : 대개 폭음, 연기를 내지 않고 시료는 거의 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 검은 선 모양의 폭발 흔적이 약간 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
불폭발	불폭발 : 폭음, 연기를 내지 않고 시료에 변화가 없다. 원통 베어링 면에 검은 선 모양의 폭발 흔적과 같은 것이 남아 있을 때가 있으나, 수건으로 가볍게 닦으면 없어진다.

〈표 7〉 낙추 감도 등급

낙구감도(등급)	1/6 폭발점의 낙하높이(cm)
1급	5 미만
2급	5 이상 ~ 10 미만
3급	10 이상 ~ 15 미만
4급	15 이상 ~ 20 미만
5급	20 이상 ~ 30 미만
6급	30 이상 ~ 40 미만
7급	40 이상 50 미만
8급	50 이상

5. 마찰감도(BAM Friction Test)

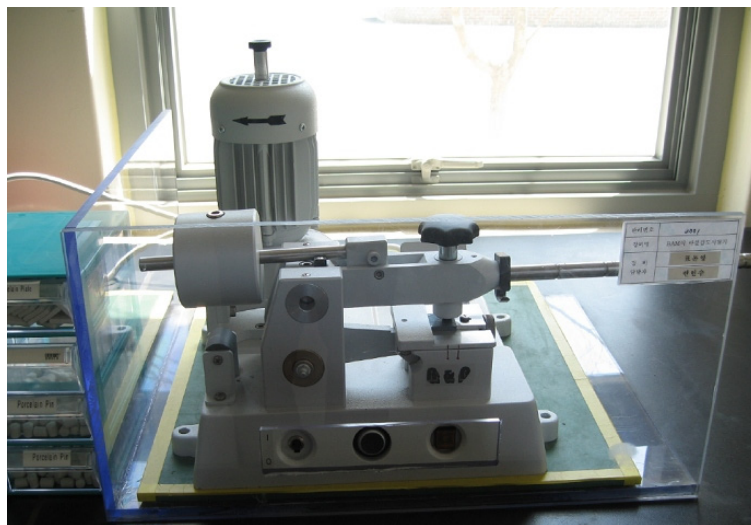
마찰충격에 대한 물질의 민감성을 측정하고 당해 물질이 시험된 형태로서 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM friction tester, 781-0000

나) 제조사 : R&P(Reichel & Partner 사, 독일)



[그림 7] 마찰감도 시험기

(2) 구성 및 역할

가) Friction tester : 마찰 시험기는 주철을 기반으로 구성되고, 그 위에 마찰 장치를 적절하게 놓는다. 자기제 편과 자기제 플레이트가 있으며 플레이트는 두개의 가이드로 움직이는 운

반대에 위치한다. 운반대는 전기모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 플레이트는 핀의 10 mm 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 되어 있다.

나) 포셀린 플레이트와 핀 : 평탄형의 플레이트(25×15×5 mm)와 핀(지름 10 mm, 길이 15 mm)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용할 수 있다.

다) 추 : 마찰충격에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 높이의 너트(0.5 ~ 36) kg 까지 설정할 수 있다.

(3) 시험 중 주의사항

가) 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety guard를 설치하여 안전에 유의해야 한다.

나) 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 조심스럽게 다루어야 한다.

2) 시험 방법

시료를 10 mm³ 채취하여 자기제 플레이트와 핀 사이에 넣어 마찰에너지에 따른 추를 설정한 다음 자기제 플레이트를 움직여 폭발여부를 관측한다.

(1) 시험규격 : KS M 4802 : 2006(화약류 성능 시험 방법)

4.2.3 마찰 감도 시험

(2) 적용 대상 : 고체인 폭발성 물질

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행한다.

(4) 시험절차

- 가) 고형 물질은 시험 전 반드시 건조시키고 가루로 된 물질은 눈금 0.5 mm의 체로 체질하고, 단단한 물질은 분쇄하여 눈금 0.5 mm 이하의 체로 체질한다.
- 나) 분말 형태의 물질은 10 mm³ 용량의 스푼으로 시료를 채취하여 사용한다.
- 다) 채취한 시료를 자기제 플레이트 위에 핀의 아래와 앞쪽에 놓는다. 즉, 플레이트가 움직일 때 마찰에 노출될 수 있을 만큼 충분한 양의 시료가 앞쪽에 있어야 한다.
- 라) 추를 적재용 암에 위치시키고 하중을 정한 다음 시험하여 폭발 상태를 조사한다.

(5) 결과 및 판정

- 가) 동일 하중으로 연속 6회 하고, 1회만 폭발하거나 또는 1회만 폭발한다고 추정되는 하중의 범위를 구하여 1/6 폭발점으로 한다.

※ 폭발 · 불폭발 판정은 <표 8>에 따른다

- 나) 1/6 폭발점을 <표 9>에 나타난 하중의 범위에 마찰 감도의 등급을 구한다.

〈표 8〉 마찰 감도 폭발 · 불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	폭음 : 폭음을 발생한다.
	발화 · 발연 : 폭음은 들을 수 없으나, 불꽃 또는 연기가 보인다.
불폭발	부분변화 : 시료가 용융 또는 변색하지만, 폭음 · 불꽃 · 연기 등을 볼 수 없다.
	무반응 : 폭음 · 불꽃 · 연기를 내지 않고, 시료에 변화가 보이지 않는다.

〈표 9〉 마찰 감도 등급

마찰감도(등급)	1/6 폭발점(N)
1급	9.8 미만
2급	9.8 이상 ~ 19.6 미만
3급	19.6 이상 ~ 39.2 미만
4급	39.2 이상 ~ 78.5 미만
5급	78.5 이상 ~ 156.9 미만
6급	156.9 이상 ~ 353.0 미만
7급	353.0 이상

〈표 10〉 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계

추의 위치 추의 번호	I	II	III	IV	V	VI
1	4.9	5.9	6.9	7.8	8.8	9.8
2	9.8	11.8	13.7	15.7	17.7	19.6
3	19.6	23.5	27.5	31.4	35.3	39.2
4	29.4	35.3	41.2	47.1	53.0	58.8
5	39.2	47.1	54.9	62.8	70.6	78.5
6	58.8	70.6	82.4	94.1	105.9	117.7
7	78.5	94.1	109.8	125.5	141.2	156.9
8	117.7	141.2	164.8	188.3	211.8	235.4
9	176.5	211.8	247.1	282.4	317.7	353.0

III. 결과 및 고찰

1. 열분석(DSC, TGA)

대상 시료에 대하여 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 사용하여 실시하였으며 온도 범위 설정에 따라 개시온도, 발열량, 중량변화율 등이 달라질 수 있기 때문에 실제값과는 차이가 있을 수 있다.

1) 시험 조건

〈표 11〉 DSC 및 TGA 시험 조건 요약

항목	시료명	분위기	승온속도	온도범위	시료량
DSC	CELLCOM-AC400, CELLCOM-ACPW	질소	5 °C/min	(20 ~ 300) °C	약 2 mg
TGA	CELLCOM-AC400, CELLCOM-ACPW	아르곤	10 °C/min	(30 ~ 500) °C	약 10 mg

2) 시험 결과

(1) 결과요약

〈표 12〉 DSC 시험 결과

시료명	발열 peak 요약			
	T ₀	T _E	T _P	ΔH
	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
CELLCOM-AC400	182.17	209.28	212.24	393.17
CELLCOM-ACPW	157.08	158.38	170.31	190.21

※ T₀ : 발열개시(onset)온도 / T_E : 외삽된(Extrapolated) 발열개시온도

T_P : 구간내 발열최대(peak)온도 / ΔH : 반응 엔탈피

〈표 13〉 TGA 시험 결과

시료명	step ^{a)}	중량변화 개시온도	중량변화구간	중량감소율
		[℃]	[℃]	[%]
CELLCOM-AC400	1	74	74 ~ 187	2
	2	188	188 ~ 236	35
CELLCOM-ACPW	1	116	116 ~ 222	35
	2	223	223 ~ 304	18
	3	305	305 ~ 478	18

※ a) SDTA(Single differential temperature analysis) curve의 발열 및 흡열 peak에 기준하여 구간 설정

(2) 결과 및 고찰

가) DSC

[그림 8]에서 CELLCOM-AC400은 두 개의 흡열 Peak와 한 개의 발열 Peak를 보이며 전체적으로 발열 반응을 나타내고 있다. 첫 번째 및 두 번째의 흡열 Peak는 CELLCOM-AC400의 구성성분인 Magnesium stearate의 흡열로 인한 전이현상으로 추정되며, (182 ~ 214) ℃ 온도범위에서 나타나는 발열 Peak는 발열량이 393 J/g으로 Azodicarbonamide의 열분해에 기인한 것으로 보인다. CELLCOM-ACPW는 4가지 물질로 구성된 혼합물로 [그림 9]의 DSC 결과에서 보듯이 각 물질의 흡열 및 발열 등이 연속적으로 일어나면서 Peak의 적분값을 정확하게 계산하기는 어려우나, 크게 세 개의 Peak로 나누어 두 개의 흡열 Peak와 한 개의 발열 Peak로 범위를 설정하여 열량을 계산하였다. (123 ~ 134) ℃ 범위의 흡열 Peak는 Urea의 용융에 기인한 것으로 보이며, 이후 분해가 연속적으로 일어난 것으로 추정된다. (235 ~ 258) ℃의 흡열 Peak는 NaHCO₃의 용융 및 분해로 인한 것으로 추정된다. (157 ~ 189) ℃ 범위의 발열

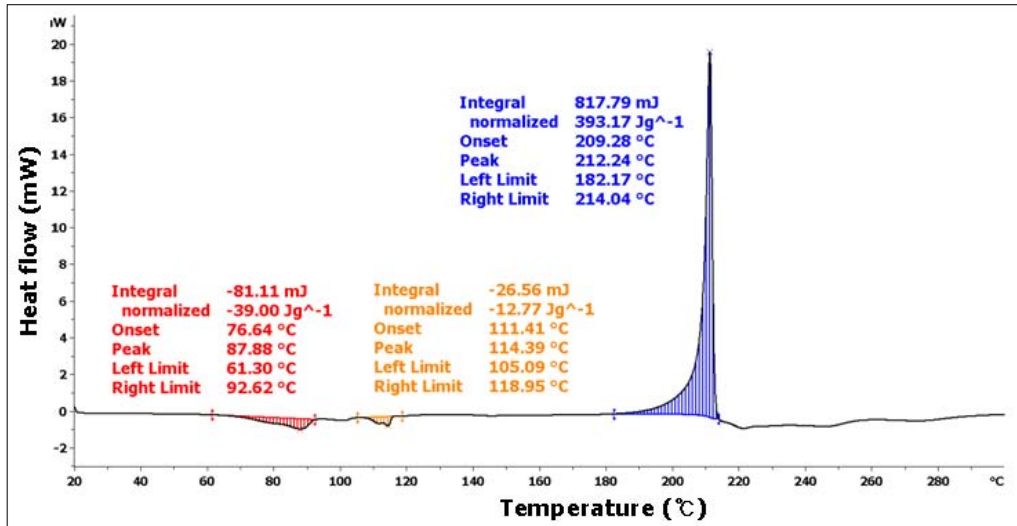
Peak는 Azodicarbonamide의 열분해로 인한 것으로 보이며, 분해에 이어 흡열이 연속적으로 일어났다.

나) TGA

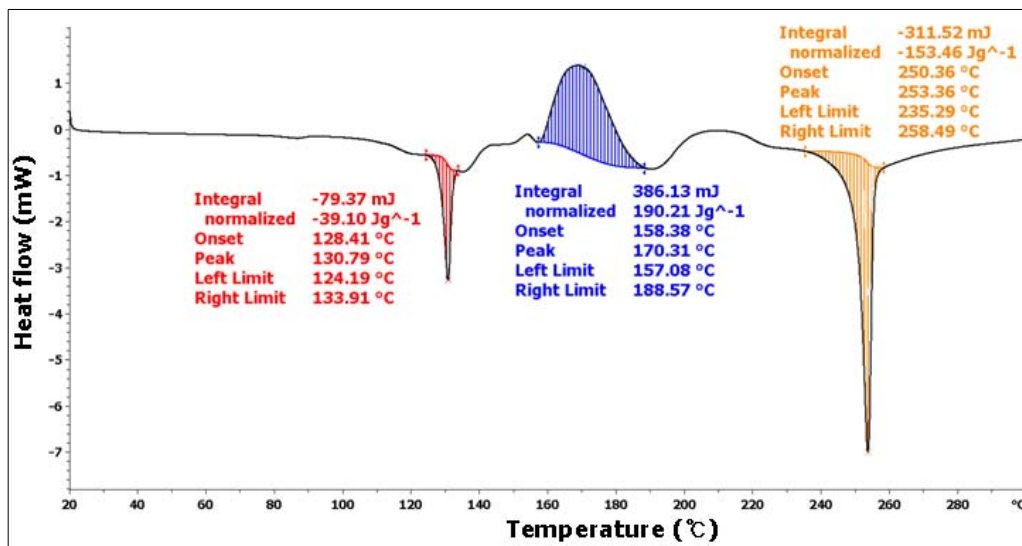
[그림 10]과 [그림 11]는 CELLCOM-AC400과 CELLCOM-ACPW 각각 아르곤 분위기 하에서 온도상승에 따른 중량감소변화를 관찰한 결과로, CELLCOM-AC400은 87 °C 부근에서 약 2 %의 질량감소를 보였으며, (188 ~ 236) °C 범위 내에서 약 35 %의 급격한 질량감소를 나타냈으며 210 °C에서 가장 급격하게 나타났다. 이는 순수한Azodicarbonamide의 문헌상 분해온도 및 [그림 8]의 DSC 결과상 발열최대온도와 유사한 결과이며, 이후 지속적으로 분해가 일어나면서 질량감소가 관찰되었다. [그림 11]의 CELLCOM-ACPW의 경우, [그림 13] SDTA curve의 흡열 및 발열 peak를 기준으로 총 3단계로 구간을 나눈 결과, (116 ~ 222) °C 범위에서 약 35 %, (222 ~ 304) °C 범위에서 약 18 %, (305 ~ 478) °C 범위에서 약 18 %의 질량감소를 보였다.

Azodicarbonamide이 분해될 경우 방출되는 가스는 주로 CO, CO₂, N₂, NH₃이며 메커니즘에 따라 urazole, cyanuric acid, biurea이 분해 생성물이 될 수 있다.²⁾ 본 평가의 MS spectrometry 측정은 mass m/z = 12(CO, CO₂), 14(N₂), 15(NH₃), 43(HNCO), 44(CO₂)를 기준으로 측정하였다. 분해가스의 분자량은 이온화 과정에서 여러 개의 분자량을 가진 이온으로 나뉘는 과정에서 나올 수 있는 분자량이 중복될 수 있어 [그림 12], [그림 13]의 MS 그래프의 세로축의 높이로 발생하는 가스의 상대적인 양을 비교하는 것은 정확하지 않을 수 있다.

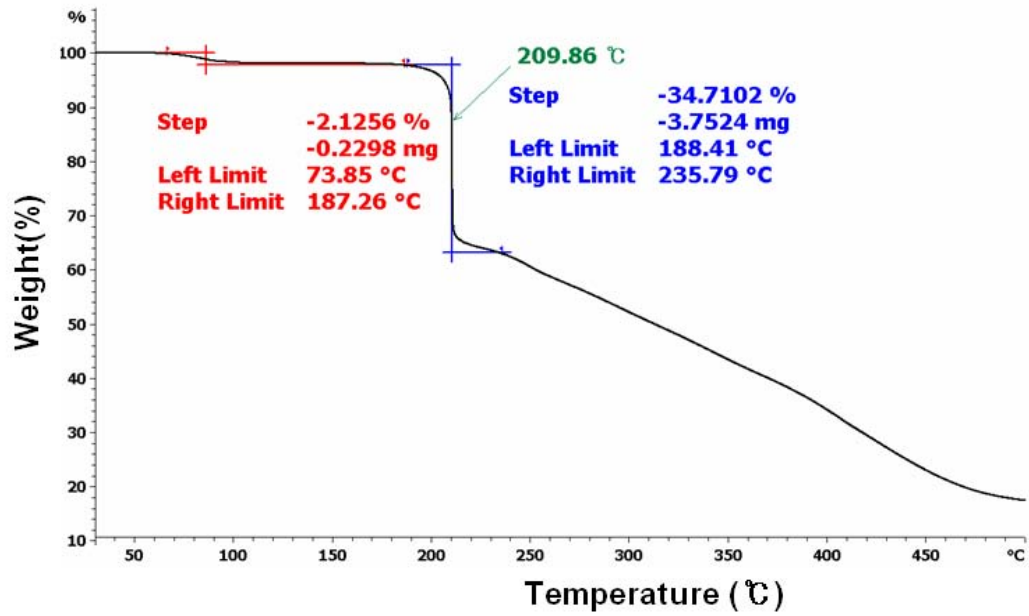
2) J.A. Reyes-Labarta, A. Marcilla, J.Appl.Polm.Sci. 107(2008) 339-346



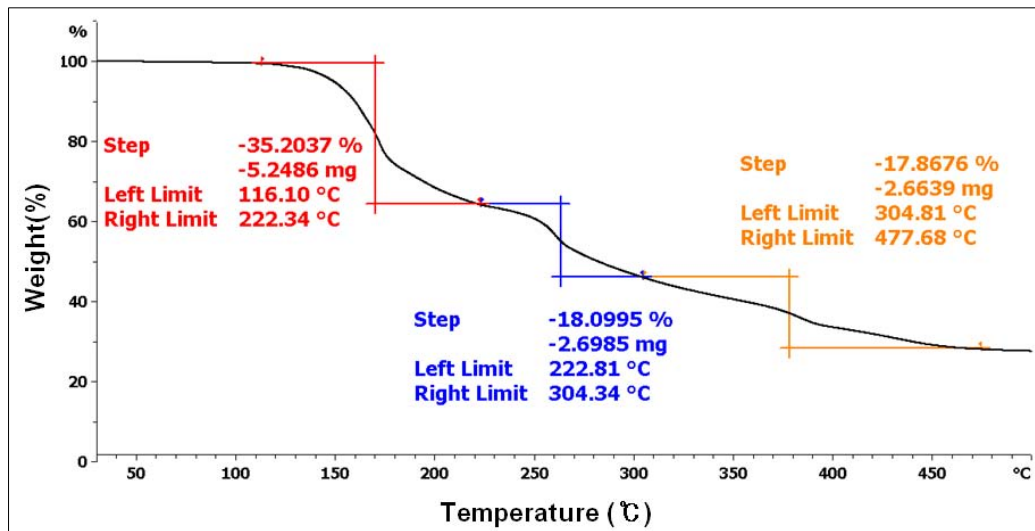
[그림 8] CELLCOM-AC400 DSC 결과



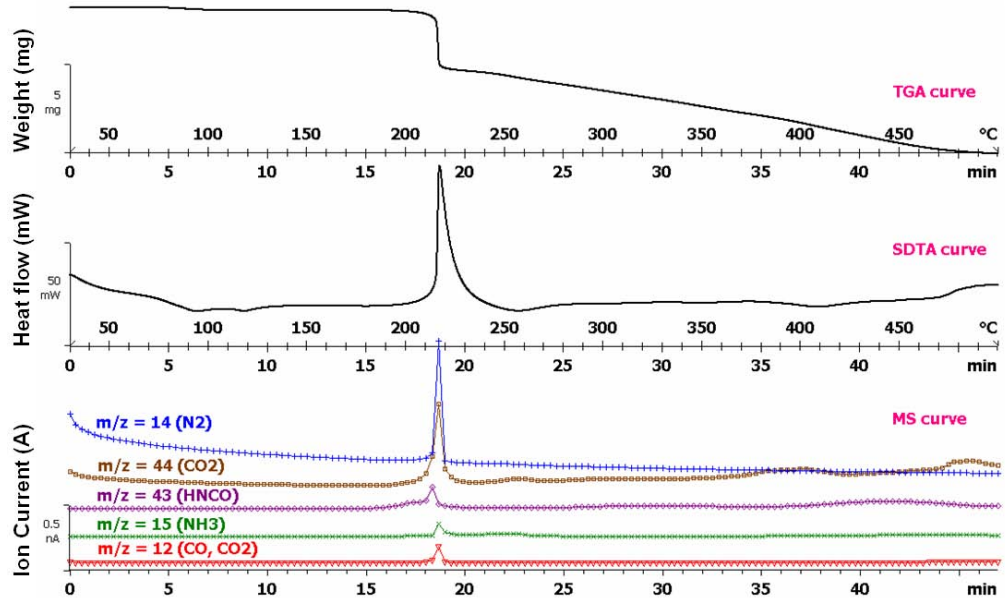
[그림 9] CELLCOM-ACPW DSC 결과



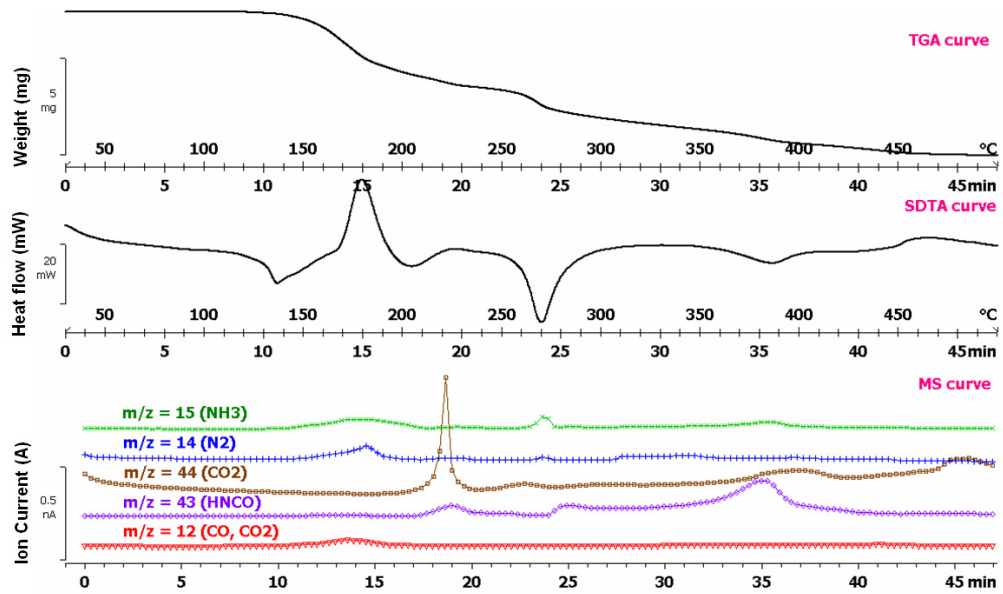
[그림 10] CELLCOM-AC400의 TGA 결과



[그림 11] CELLCOM-ACPW의 TGA 결과



[그림 12] CELLCOM-AC400의 TGA 및 MS 결과



[그림 13] CELLCOM-ACPW의 TGA 및 MS 결과

2. 자연발화점(Auto-ignition Temperature)

1) 결과요약

시험에 사용된 시료는 Modified azodicarbonamide를 주 원료로 하는 발포제 2종(CELLCOM-ACPW, CELLCOM-AC400)이다. 시험용기에 투입된 시료는 공급된 형태 그대로를 사용하였으며 2종의 시료에 대한 자연발화점 측정 결과는 <표 14>과 같다.

<표 14> 시험 대상 시료별 자연발화점 측정결과

시료명	외관상 특징	AIT 측정값 [℃]
CELLCOM -AC400	· CELLCOM-ACPW와 비슷한 형상을 보임	283 ℃ (불확도 = 1.6 ℃)
CELLCOM -ACPW	· 열은 노란색을 띠는 미세분말로 흐름성이 비교적 좋지 않으며, 비산성이 비교적 높음.	측정불가

2) 결과 및 고찰

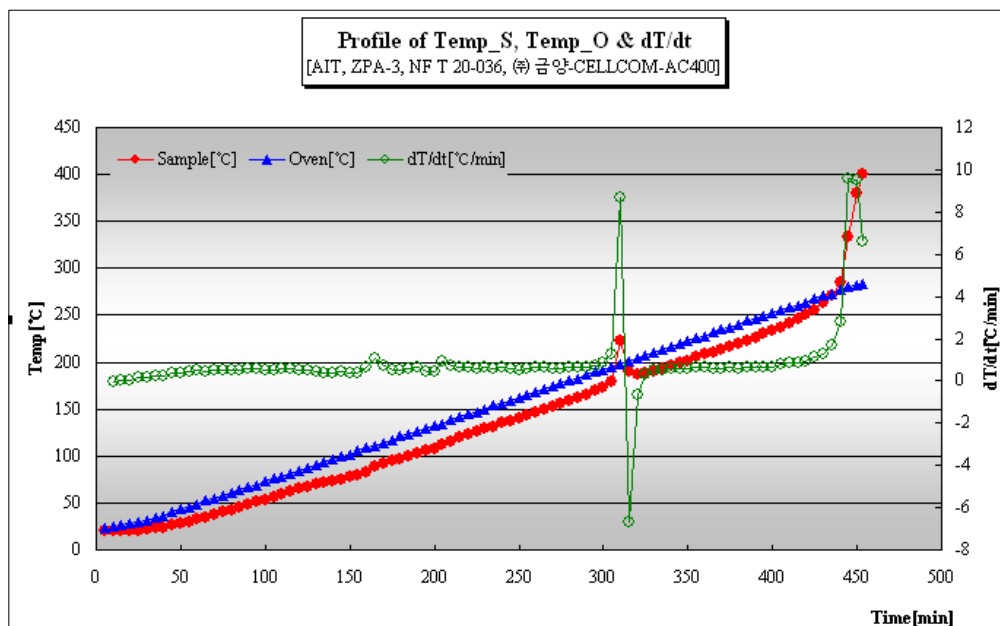
(1) CELLCOM-AC400

총 3회의 시험을 실시하였으며, 발화점이 측정된 후에 테스트 용 cube에는 약간의 잔류물이 남아있었으며 평균 무게감량은 약 72 %였다. 시험결과는 <표 15>과 같다.

〈표 15〉 CELLCOM-AC400의 자연발화 측정 결과

	1회	2회	3회	평균
투입량[g]	2.2752	2.2445	2.1413	
측정값[℃]	283.7	282.6	282.6	282.97
wt. loss[%]	71.45	71.5	72.9	72

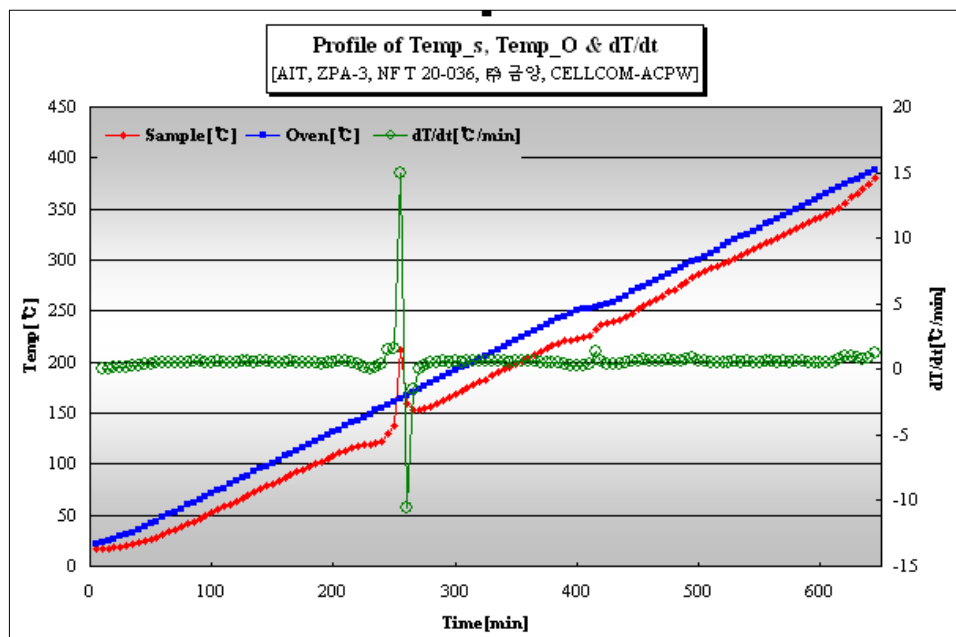
[그림 14]는 CELLCOM-AC400의 자연발화점 측정과정에서 시료 및 오븐의 온도 및 시료의 온도변화를 나타낸다. 시료의 온도 변화속도(dT/dt)가 측정된 발화점을 기점으로 급격하게 변화되는 것을 볼 수 있다.



[그림 14] 자연발화 측정 시 온도 및 온도변화 경향-CELLCOM-AC400

(2) CELLCOM-ACPW

CELLCOM-ACPW는 CELLCOM-AC400과 달리 자연발화점이 측정되지 않았다. 시료 온도 상승 중에 약간의 발열구간(122 ℃에서 212 ℃까지 상승 후 하강)이 관측되기는 하였으나, 이후에 자연발화점으로 규정할 수 있는 400 ℃이상의 내부온도 상승이 관찰되지 않았다. 따라서 규정된 시험방법에 의한 CELLCOM-ACPW의 자연발화점은 측정할 수 없다. [그림 15] CELLCOM-ACPW의 자연발화점 측정과정에서 관찰된 내부온도 및 온도변화율에 대한 경향을 보여준다.



[그림 15] 자연발화 측정시 온도 및 온도변화 경향-CELLCOM-ACPW

3. 축열저장(BAM Heat Accumulation Test)

1) 결과요약

발포제 2종에 대한 축열저장 시험 결과 <표 16>와 같이 CELLCOM-AC400은 100 ℃와 110 ℃에서 SADT가 측정되지 않았고, CELLCOM-ACPW는 SADT가 95 ℃로 측정되었다. 또한, 각 시험별 설정온도, 도달시간 등 상세한 사항은 <표 17>와 같다.

〈표 16〉 발포제 축열저장 시험 결과

시료명	SADT(℃)	비고
CELLCOM-AC400	측정 안됨	110 ℃까지 측정 안됨
CELLCOM-ACPW	95 ℃	90 ℃에서 2회 측정 시 발열 없음

〈표 17〉 설정온도에 따른 소요시간

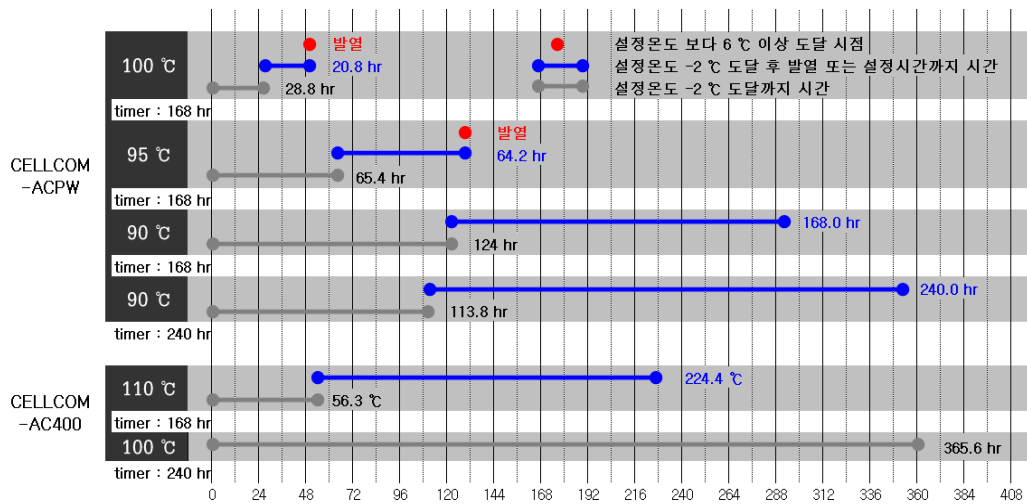
시료명	시험조건		-2 ℃ 도달시간 (hr)	+6 ℃ 도달시간 (hr)	총소요 시간 (hr)	가열감량 (%)	비 고
	온도 (℃)	시간 (hr)					
CELLCOM-AC400	100	240	-	-	365.6	97.64	98 ℃ 도달 안됨
	110	168	56.3	-	224.4	97.51	
CELLCOM-ACPW	100	168	28.8	20.8	49.6	측정불가	발열 발생
	95	168	65.4	64.2	129.6	73.13	발열 발생
	90	168	124.0	-	292.0	69.03	SADT = 90 ℃
	90	240	113.8	-	353.8	67.14	

※ -2 ℃ 도달시간 : 항온조 온도 설정 시 시료온도가 항온조 온도 아래 2 ℃까지 도달하는 시간

+6 ℃ 도달시간 : 항온조 온도 설정 시 시료온도가 항온조 온도를 초과하여 6 ℃까지 도달하는 시간으로 (설정온도 - 2) ℃ 도달 후 6 ℃ 초과할 때까지의 시간

2) 결과 및 고찰

발포제 2종에 대해 CELLCOM-AC400 2회, CELLCOM-ACPW 4회 측정하였으며 설정온도 -2 ℃ 도달시간과 -2 ℃ 도달 후 발열(6 ℃ 초과) 또는 설정 시간(168 hr 또는 240 hr) 까지의 시간을 [그림 16]에 도시하였다.



[그림 16] 시료온도 변화에 따른 시간

(1) CELLCOM-AC400 시험결과

[그림 16]과 같이 100 ℃, 110 ℃ 2회 시험 모두 발열(6 ℃ 초과)현상이 없었으며, 100 ℃에서는 365.6 hr 동안 시료온도가 98 ℃에 도달하지 않았다. 시험 전/후의 시료는 [그림 17]과 같이 색상은 약간 옅은 노란색으로 변했고 약간 단단해졌다.



[그림 17] CELLCOM-AC400 100 ℃ 시험 전/후 사진

(2) CELLCOM-ACPW 시험결과

[그림 16]과 같이 100 ℃에서는 98 ℃ 도달 후 20.8 hr만에 발열현상이 보였으며, 95 ℃에서는 93 ℃ 도달 후 64.2 hr만에 발열현상이 보였다. 시험규격에 의하면 발열이 일어나는 온도 보다 5 ℃ 낮은 온도에서 측정하도록 되어 있어, 90 ℃에서 2회 측정 결과 발열현상이 없었다.



a. 시험 후 댐어병



b. 댐어병 뚜껑



c. 댐어병 내부

[그림 18] CELLCOM-AC400 100 ℃ 시험 후 시료 형상



a. 시험 후 댐어병



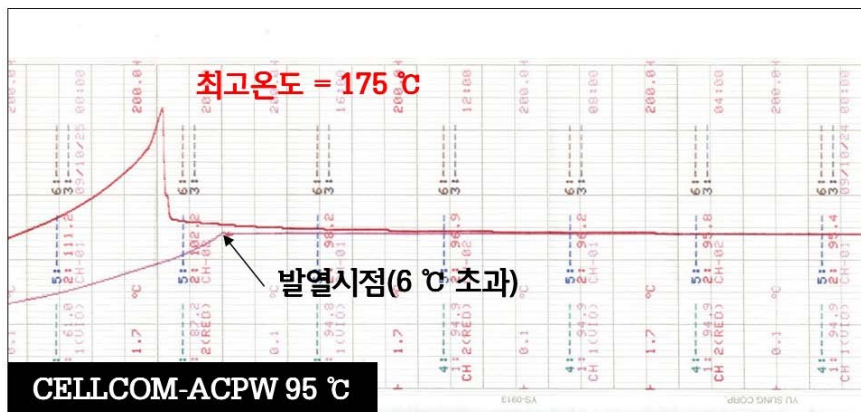
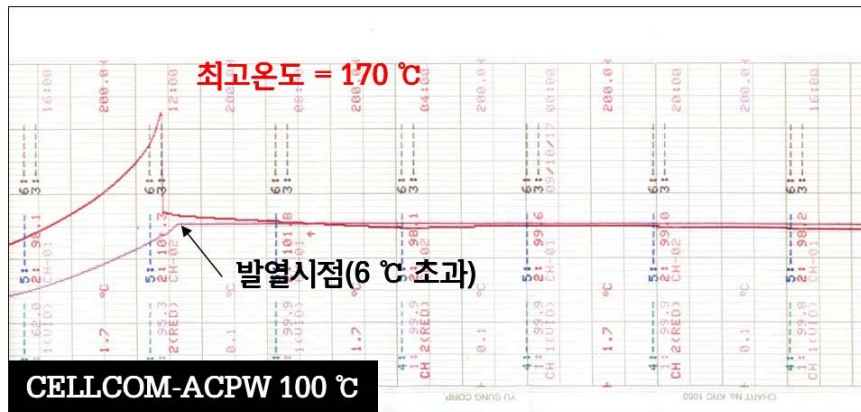
b. 댐어병 뚜껑



c. 댐어병 내부

[그림 19] CELLCOM-AC400 95 ℃ 시험 후 시료 형상

발열이 일어난 후 시료는 흰색 또는 옅은 갈색으로 변색되었고, 딱딱하게 굳는 현상이 보이고, 100 ℃의 경우 댐어병 외부로 시료가 비산하였다.



[그림 20] CELLCOM-ACPW 온도 그래프

CELLCOM-ACPW 온도 그래프는 [그림 20]과 같다. 설정온도 100 °C에서 최고온도 170 °C, 설정온도 95 °C에서는 최고온도가 175 °C이다. 발열시점은 설정온도 보다 6 °C 초과할 경우 챔버에 공급되는 열을 차단하여 시험을 종료시킨다. 이후에 자기분해로 인해 열이 발생하여 듀어병 내부 시료온도는 급격히 수직상승후 떨어진다. 설정온도 100 °C는 발열 후 약 0.5 hr 내에 온도가 급격히 상승하였고, 설정온도 95 °C는 약 1.5 hr 동안 서서히 상승하다가 온도가 급격히 상승하였다.

4. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer)

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 KS M 4802 : 2006 (4.2.1 낙추 감도 시험)과 추가로 NF T 20-038 Part2 두 가지 시험방법에 따라 시험하였다.

1) KS M 4802 시험규격에 의한 결과

CELLCOM-AC400과 CELLCOM-ACPW에 대한 낙추타격감도 시험결과 낙하추 5 kg, 낙하 높이 50 cm에서 6회 시험한 결과 폭발현상은 없었다.

2) NF T 20-038 Part2 시험규격에 의한 결과

KS 규격과 달리 NF 규격은 낙하추 10 kg, 낙하높이 40 cm에서 최소 6회 시험하여 1회 이상 폭발이 일어나면 “+”, 폭발이 일어나지 않으면 “-”로 결과를 표기한다. 표준물질(1,3-dinitrobenzene)로 사전 시험하여 폭발 여부를 관측하고 발포제 2종은 모두 폭발현상이 없었다.

문헌검색 결과³⁾ 순수 Azodicarbonamide의 낙추타격감도는 ≤ 40 J (낙하추 10 kg, 낙하높이 40 cm)이다.

3) UN Secretariat Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Thirty-third session Geneva, 2-6 July 2007 Item 10(b) of the provisional agenda, ISSUES RELATING TO THE GHS OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS

5. 마찰감도(BAM Friction Test)

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 KS M 4802 : 2006 (4.2.2 마찰 감도 시험)과 추가로 NF T 20-038 Part3 두 가지 시험방법에 따라 시험하였다.

1) KS M 4802 시험규격에 의한 결과

CELLCOM-ACPW는 최대하중(추 번호 : 9, 추 위치 : VI)에서 6회 모두 불폭발이며, CELLCOM-AC400은 <표 18>와 같이 최소 317.7 N (추번호 : 9, 추 위치 : V)에서 폭발이 일어났다. 따라서 마찰등급은 6등급이다.

〈표 18〉 CELLCOM-AC400의 마찰 감도 시험 결과

횟수	추 조건		에너지 (N)	6회 측정 결과						비고
	번호	위치		1회	2회	3회	4회	5회	6회	
1	9	VI	353.0	X	X	X	●	-	-	불꽃 발생
2	9	V	317.7	X	●	-	-	-	-	불꽃 발생
3	9	IV	282.4	X	X	X	X	X	X	불폭발
● : 폭발(폭음, 발화·발현), X : 불폭발(부분변화 또는 무반응)										

2) NF T 20-038 Part2 시험규격에 의한 결과

KS 규격과 달리 NF 규격은 낙하추 353 N(추 번호 : 9번, 추 위치 : VI)의 하중으로 마찰에너지를 가하여 6회 중 1회 이상 폭발이 일어나면 “+”, 폭발이 일어나지 않으면 “-”로 결과를 표기한다.

따라서 CELLCOM-ACPW는 “-”, CELLCOM-AC400은 “+”이다

6. 발포제 주성분(Azodicarbonamide)의 화재·폭발 특성

1) 자기반응물질(Self-reactive substances)⁴⁾

(1) 자기반응물질의 정의

자기반응물질을 산소가 없을 경우에도 강력한 발열분해가 쉽게 일어나는 열적으로 불안정한 물질로 다음의 물질은 제외한다.

- (a) Class 1의 기준에 따라 폭발성이 있는 물질
- (b) Class 5.1 분류에 따라 산화하는 물질
- (c) Class 5.2의 기준에 의한 과산화물
- (d) 분해열이 300 J/g 보다 작은 물질
- (e) 또는 SADT가 50 kg 포장에 대해 75 °C 보다 높은 물질

(2) 자기반응물질의 물성

자기반응성물질의 분해는 열, 촉매(산, 중금속, 염기), 마찰, 충격에 의해 일어난다. 분해속도는 온도에 따라 증가하고 물질에 따라 다양하다. 또한 ignition이 발생하지 않을 경우에도 분해에 의해 독성가스 또는 증기가 발생할 수 있다.

물질에 따라 온도를 제어할 수 있기도 하고 폭발적으로 분해가 일어나기도 하고, 제한된 경우에 diluent를 첨가하거나 적당한 포장을 사용함으로써 개선될 수도 있다.

이러한 자기반응물질은 다음의 화합물을 갖는다

- aliphatic azo compounds($-C-N\equiv N-C-$)
- organic azides($-C-N_3$)
- diazonium salts($-CN_2^+Z^-$)

4) European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)

- N-nitroso compounds(-N-N=O)
- aromatic sulphohydrazides(-SO₂-NH-NH₂)

이러한 물질이 전부는 아니고 다른 반응성기를 갖은 물질과 몇몇 혼합물은 비슷한 물성을 갖는다.

(3) 감도억제(Desensitization)

운송기간 동안 안전하기 위해서는 자기반응물질은 희석제(diluent)를 사용함으로써 감도를 억제할 수 있다. 희석제를 사용하면 자기반응물질은 희석된 농도에서 시험해야 하고, 운송해야 한다. 포장물에서 새어나올 경우 자기반응물질이 위험한 구역에서 농도가 올라가도록 하는 희석제는 사용해서는 안 된다.

온도제어에 필요한 액체 희석제는 비점이 최소한 60 °C, 인화점이 5 °C 보다 낮지 않아야 한다. 액체의 비점은 최소 50 °C로 자기반응물질의 제어온도 보다 높아야 한다.

(4) 온도제어 요구사항

어떤 자기반응물질은 온도제어 조건하에서만 운송이 가능하고 제어 온도는 안전하게 운송할 수 있는 온도가 최고온도이다. SADT가 55 °C 보다 낮은 자기반응물질은 운송기간 동안 온도제어가 필요하다.

〈표 19〉 Derivation of control and emergency temperature

Type of receptacle	SADT	Control Temp.	Emergency Temp.
Single packagings and IBCs	20 °C or less	20 °C below SADT	10 °C below SADT
	over 20 °C to 35 °C	15 °C below SADT	10 °C below SADT
	over 35 °C	10 °C below SADT	5 °C below SADT
Tanks	not greater than 50 °C	10 °C below SADT	5 °C below SADT

2) Azodicarbonamide의 화재·폭발 특성⁵⁾

(1) Fire-fighting Measures

공기와 혼합된 AC(Azodicarbonamide) 분진은 폭발성이 있고, 공기 중에 높은 농도로 존재할 때 열분해 생성물은 flammable하고 폭발 위험성이 있다.

(2) Handling and Storage

- 저장온도 : max. 50 °C
- storage period : 24 개월
- 주의사항
 - 분진이 발생하지 않도록 한다.
 - 고열(extreme heat)과 직사광선을 피하라
 - 열, 스파크, 화염에 노출되지 않도록 할 것
 - 스파크가 발생하지 않는 방폭 도구를 사용하라
 - 50 °C 이상에서 저장하지 말 것
 - 부주의하게 열에 노출시키거나 잘못된 저장을 할 경우 분진 혼합물은 폭발할 수도 있다.
 - 산(acids)에 접촉할 경우 급격하게 분해된다
 - 마찰(friction) rough handling을 피하라

(3) Stability and Reactivity

- 위험성이 있는 중합은 일어나지 않는다.
- stability : stable
- 피해야할 물질 : acids, bases, metal salts, oxidizing agents
- 피해야할 조건
 - heat, flames, sparks

5) LANXESS Corporation MSDS

- SADT가 75 ℃ 이상이므로 90 ℃ 이상에서는 발열분해가 일어날 수 있다.

(4) 운송정보(transportation information)

- Sea transport(IMDG)
 - Proper shipping name : azodicarbonamide
 - Hazard class division ; 4.1
 - UN No. : UN3242
 - Hazard Label : flammable solids
- Air transport(ICA0/IATA) : forbidden

(5) NFPA 704M Rating

- Health : 1 flammability : 3 Reactivity : 2

V. 결 론

(주)OO에서 의뢰한 발포제 CELLCOM-AC400(AC400), CELLCOM-ACPW (ACPW)에 대한 발열특성 및 열적 안정성을 중심으로 위험성평가를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열분석 결과를 보면 두 가지 물질 모두 100 °C 이하에서는 발열 Peak가 보이지 않으며, 발열 개시온도는 AC400이 182 °C, ACPW가 157 °C이다. 또한, 열중량분석기(TGA) 시험 결과 AC400이 87 °C 부근에서 약 2 %의 중량감소변화가 관찰되기는 하나 (188 ~ 236) °C 범위에서 급격하게 중량 감소가 보이고, ACPW는 (116 ~ 222) °C에서 35 %의 중량감소를 보인다.
- 2) 자연발화점의 경우 AC400은 자연발화점이 283 °C로 측정되었고, 180 °C 부근에서 발열현상이 보였다. ACPW는 자연발화점이 측정되지 않았으며 122 °C 부근에서 발열현상이 보였다.
- 3) 축열저장 시험결과 AC400은 최대 110 °C에서 발열현상이 없었으며, ACPW는 95 °C에서 발열현상이 발생하였고, 90 °C에서 2회 측정결과 발열현상이 발생하지 않아 SADT(자기가속분해온도)가 95 °C로 측정되었다.
- 4) 발포제 2종의 충격 및 마찰에 대한 감도 측정결과를 살펴보면, 문헌상의 순수 Azodicarbonamide의 낙추타격감도는 40 J 이하이나, AC400과 ACPW는 Azodicarbonamide 함량이 (40 ~ 50) %이고 낙추타격감도 시험결과 40 J에서는 폭발이 일어나지 않는다. 마찰감도의 경우 ACPW는 최대 마찰에너지(353.0 N)에서 폭발이 일어나지 않았으나, AC400은 317.7 N에서 폭발(불꽃)이 일어나 마찰에 좀 더 민감하다고 볼 수 있다.

이상의 시험결과를 종합하면, DSC에 의한 발열현상, TGA에 의한 중량감소, 자연발화점 측정 시 발열현상, 축열저장 시험 시 발열현상을 살펴보면, AC400보다 ACPW가 낮은 온도에서 발열현상과 중량감소현상이 보이는 것을 알 수 있다.

순수 Azodicarbonamide는 자기반응성물질로 일반적으로 함량이 높을수록 위험도가 높기 때문에 함량이 높은 AC400(50 %)이 열적으로 불안정하고, 충격 및 마찰에 민감할 것으로 예상하였으나, 발열현상은 함량이 적은 ACPW(40 %)가 더 낮은 온도에서 관측되었고, 마찰 감도는 함량이 높은 AC400(50 %)이 민감한 것으로 측정되었다. 이는 Azodicarbonamide 이외의 다른 성분에 의한 영향으로 볼 수 있다.

참고문헌

1. ASTM E 537-07(2007), 시차주사열량계(DSC)
2. NF T 20-036(1985), 자연발화점
3. UN Transport of Dangerous Goods 28.4.4 Test H.4, 축열저장
http://www.unece.org/trans/danger/publi/manual/Rev4/English/03E_part2.pdf
4. KS M 4802(2006), 낙추타격감도/마찰감도
<http://www.standard.go.kr/> (국가표준인증종합정보센터) KS 규격 검색
NF T 20-038(1985)
5. UN Manual of Tests and Criteria
http://www.unece.org/trans/danger/publi/manual/Rev4/ManRev4-files_e.html
6. Thermal Properties of Azodicarbonamide Formulations (Study Report)
<http://www.unece.org/trans/doc/2001/ac10c3/ST-SG-AC10-C3-2001-02e.pdf>
7. European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)
<http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr2009/09ContentsE.html>