

n차 반응속도 모델을 적용한 단기추진제의 저장수명 예측

이상봉^{1*}, 서정화¹, 최경수², 김성복²
¹국방기술품질원, ²(주)풍산

The Shelf-life Prediction of Single-Base Propellants by applying the Kinetic Model of n-th Order

Sang-Bong Lee^{1*}, Jung-Wha Seo¹, Kyeong-Su Choi², Sung-Bok Kim²

¹Defense Agency for Technology and Quality, ²Poongsan Inc.

요약 단기추진제는 Nitrocellulose를 주요 에너지원으로 사용하는 추진제이다. 추진제의 정확한 저장 수명 예측은 인적, 물적 자원의 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 본 연구에서는 안정제 함량 변화모사에 대해 n차 반응속도 모델을 적용하여 최적의 반응차수를 도출하고, 이에 따른 저장 수명을 예측하였다. 고온가속노화시험 결과로부터 최적의 반응차수는 1.15481로 도출되었으며, 이때의 추정표준오차($\times 100$ 기준)는 16.284로 나타났다. 일반 저장온도 범위를 21°C에서 30°C로 가정하면, 본 시험에 사용된 단기추진제는 약 35년에서 최대 140년까지 저장 수명이 예측되었다. 정확한 저장 수명을 예측하기 위해서는 탄약 저장고내 온도 분포를 데이터화하여 적용하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

Abstract Single-base propellants contain a single energetic component: nitrocellulose. Accurate predictions of propellant shelf-life should result in cost savings in terms of human and material resources. This study derived an optimized kinetic model reaction order that described stabilizer consumption and estimated propellant shelf-life. High temperature accelerated aging tests gave an optimum reaction order value of 1.15481, from which the minimum standard error of a linear regression estimate of 16.284 was obtained. At normal storage temperature of 21 - 30°C, propellants should have a safe shelf-life of 140 years, and a minimum of 35 years. It is necessary to consider the temperature range in ammunition storage areas to predict propellant shelf-life more accurately.

Key Words : Kinetic model, Nitrocellulose, n-th order, Propellant, Stabilizer, Shelf-life

1. 서론

단기추진제는 Nitrocellulose(이하 NC)를 주요 에너지원으로 사용한다. NC는 질산에스테르 화합물로서 장기간 저장 시 환경요인(수분, 적사광선, 열, 산성물질 등)에 의해 자연분해 현상이 발생하며, 이때 생성된 질산산화물(NO₂, NO₃ 등)과 질산(HNO₃)은 수분과 반응하여 자동촉매역할로 자연분해를 가속시키는 것으로 알려져 있다. 특히 질산에스테르 화합물은 결합에너지가 낮은 -CO-NO₂기를 가져, 상온(40~50°C이하)에서 장기적으로 저장한다 하더라도, 열적으로 불안정하여 자연분해가

이루어진다. 이러한 질산에스테르 화합물의 자연분해현상은 근본적으로 방지할 수는 없으나, NC보다 질산산화물과 훨씬 친화력이 강한 안정제를 첨가하면 질산에스테르 화합물의 분해생성물에 의한 자동촉매반응이 억제되어 추진제의 자연분해를 상당히 지연시킬 수 있다[1,2]. 단기추진제의 주요안정제로는 DPA(Diphenylamine)가 사용되며, 추진제의 장기 저장시 안정제 함량을 분석하는 것은 저장수명을 판단하는 기준으로 사용된다[3]. 추진제의 저장수명을 정확하게 예측할 수 있으면, 추진제 자연분해의 위험 예방, 무기체계 획득 등이 적절한 시점에서 수행될 수 있기 때문에 불필요한 낭비들을 막음

*Corresponding Author : Sang-Bong Lee (Defense Agency for Technology and Quality)

Tel: +82-53-757-3062 email: sb81.lee@dtaq.re.kr

Received April 14, 2015

Revised May 6, 2015

Accepted May 7, 2015

Published May 31, 2015

로써 인적, 물적 비용 절감 효과를 기대할 수 있다[4].

추진제의 저장수명 예측은 크게 2단계로 나누어 볼 수 있다. 1단계는 저장 온도와 노화 시간에 따른 안정제 함량을 분석하는 단계이며, 2단계는 분석된 안정제의 함량을 바탕으로 모델링하여 저장수명을 예측하는 단계이다. 1단계의 경우, 실제 저장 조건 하에 추진제의 안정제 함량을 분석하는 것이 가장 좋으나, 경제적 및 시간적 사유를 고려하여 대부분 고온가속노화시험법이 적용된다. 2단계의 경우, 국내에서는 대부분 Arrhenius Equation을 활용하여 0차 내지 1차의 반응차수를 기반으로 반응속도를 모델링하여 저장수명을 예측하고 있다[1,5,6,7]. 0차와 1차 반응차수만으로 온도에 따른 반응속도를 예측하기에는 실제 안정제 감량 데이터와 편차가 클 수 있으며, 결국 저장수명의 예측에 영향을 미칠 수 있다. 아직까지 국내논문에서는 저장수명 반응속도 식에 대한 최적 반응차수에 관한 연구가 미비하며, 최적 반응차수를 도출하고 저장수명을 예측한 연구결과가 없다.

본 연구에서는 단기추진제를 사용하여, 1단계인 고온가속노화시험법을 동일하게 적용하고, 2단계에서는 n차 반응속도 식으로 모델링하여 최적의 반응차수 값을 찾고 [8], 0차 및 1차의 반응차수와 신뢰수준을 비교하여 단기추진제의 저장수명예측 신뢰성 확보에 기여하고자 한다.

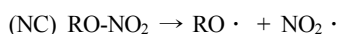
2. 이론적 배경

2.1 추진제 자연분해

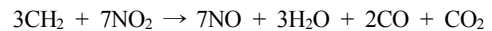
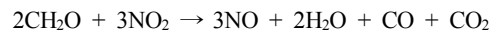
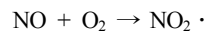
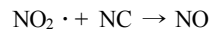
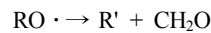
단기추진제의 주요성분인 NC는 질산에스테르 화합물로서 장기 저장시 환경요인(수분, 직사광선, 열, 산성물질 등)에 의해, 열분해 및 가수분해인 자연분해 현상이 발생하기 쉽다[1,2,3,9].

2.1.1 열분해

NC는 질산에스테르 화합물로 질산에스테르 결합이 유리 되어 자유라디칼 RO·와 NO₂·로 분해된다.

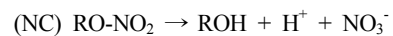


추진제내의 NC 및 다른 유기물과 반응하여 더 많은 질소산화물과 CO, CO₂, H₂O 등을 발생시킨다. 이 때 추진제의 온도는 더욱 상승하고 심한 경우 연소온도 이상에 도달하게 되면 추진제의 자연발화가 일어나게 된다.

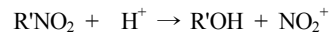
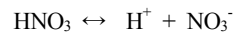


2.1.2 가수분해

질산에스테르 화합물은 장기저장하면 추진제 주위의 수분 또는 습기와 반응하여 ROH + H⁺ + NO₃⁻ 로 분해된다.



H⁺ + NO₃⁻ 는 서로 반응하여 질산을 생성시키고, H⁺ 는 추진제내의 NC와 지속적으로 반응하여 NC를 분해시키고, NO₃⁻는 연쇄반응을 통하여 질소산화물과 질산을 생성시킨다. 이 때 발생한 온도의 증가는 추진제의 열분해 반응으로 이어져 분해 반응을 더욱 촉진시킨다.



2.2 안정제

NC의 자연분해는 근본적으로 방지할 수는 없으나, 지연시킬 수는 있다. 이는 안정제를 첨가함으로써 가능하다. NC 분해반응결과로 질소산화물이 생성되고 자연 촉매반응을 억제하기 위해 질소산화물과 훨씬 친화력이 강한 약염기성인 안정제를 첨가하면 분해반응이 억제되어 분해반응을 지연시킬 수 있다.

안정제는 크게 유기안정제와 무기안정제로 나눌 수 있다. 유기 안정제는 대표적으로 DPA(Diphenylamine), ECL(Ethylcentralite), Akardite II 등이 있으며, 무기 안정제로는 Na₂CO₃, NaHCO₃, CaCO₃ 등이 알려져 있다. 특히 CaCO₃는 많은 양을 사용할수록 안정제로서 효과가 있으나 탄도 특성에 영향을 줄 수 있어, 추진제에 0.3wt%를 첨가 시 기본적인 특성 및 탄도 성능상의 문제없이 저장수명이 2배 정도 증가하는 것으로 알려져 있다[5,6,7].

정제 함량에 따른 저장 안정성 등급 구분은 미 육군 보급회보(SB 742-1300-94-895) 및 저장탄약 시험절차

(ASTP 1320-0012)에 따라 나누어진다. 안정제 잔존함량이 0.30wt%이상인 경우, A등급으로 계속해서 저장 가능하며, 0.20~0.29wt%인 경우에는 C등급으로 1년 이내 소모해야 하며, 0.20wt%미만인 경우에는 D등급으로 60일내에 폐기해야 한다[3,10].


2.2.1 DPA 안정제

단기추진제에 주로 사용되는 유기안정제인 DPA는 약염기성 물질로 NC의 자연분해를 근본적으로 방지할 수는 없으나 NC내 불순물의 분해, 잔류 용매의 산화 또는 NC의 자연분해로 생성되는 산생성물(acid product)을 중화시키기에는 충분한 것으로 알려져 있다. DPA의 물리적 특성은 표1과 같다. DPA 함량은 1.0~2.5%의 범위에서 가장 좋은 효과를 얻을 수 있으며 5%를 초과하면 DPA의 기본 성질이 추진제에 해로운 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[11,12]. DPA 한 분자는 NC에서 분해되는 질소산화물과 최대 6개까지 반응할 수 있어 효과적으로 추진제의 자연분해 반응을 억제할 수 있다[13]. DPA가 질소산화물과 결합하여 반응하면 이 반응은 질소산화물의 결합위치 및 결합개수에 따라 그림1과 같은 다양한 유도체를 생성시킨다. V. Lindner에 의하면 유도체중 2개 이하의 질소산화물과 결합한 중간유도체는 추진제의 분해반응을 억제하는 유효한 안정제로 역할을 하며, 이보다 많은 질소산화물과 결합된 유도체는 안정제로서의 역할은 하지만 그 효과는 미흡한 것으로 알려져 있다[14].

2.3 저장수명 예측 이론

일반적으로 알려진 안정제 함량 변화 모델은 크게 0차 내지 1차의 반응속도 모델 2가지로 구분하나[2,4], 본 연구에서는 n차 반응속도 모델을[8] 적용하여 저장수명을 예측해 보고자 한다.

Table 1. Properties of DPA[11]

Classification	Properties
Molecular formula	C ₁₂ H ₁₁ N
Structural formula	
Nitrogen content	8.28 %
Density	1.16 g/cm ³
Color	Colorless
Melting point	54 °C
Boiling point	302 °C
Solubility	Benzene : insoluble(0.02%) Ether-alcohol : soluble

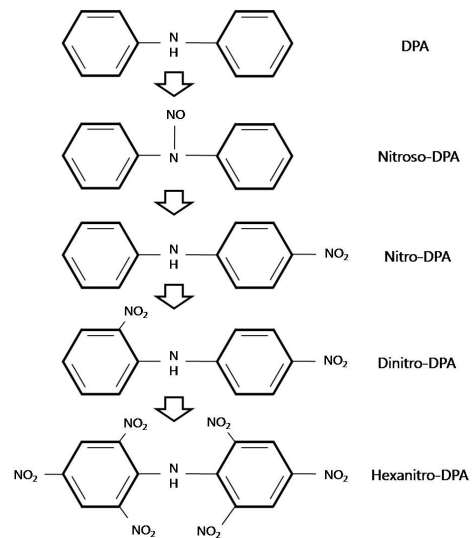


Fig. 1. The formation process of DPA derivatives[14]

2.3.1 0차 반응속도 모델

0차 반응속도 모델은 시간에 따라 안정제 함량이 선형으로 감소한다는 가정 하에 시작된다. 안정제 함량 변화에 대한 0차 반응속도 식은 (1)로 표현 할 수 있다.

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k \tag{1}$$

식 (1)을 변수분리 후, 적분을 취하면 안정제 함량 변화에 대한 모델을 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$C(t) = C_0 - kt \tag{2}$$

여기서, t : 저장시간 (day or year)
 C_0 : 초기 안정제 함량 (wt%)
 k : 반응속도 상수 (day⁻¹ or year⁻¹)
 $C(t)$: t에서의 안정제 함량(wt%)

상기 식은 1차 방정식으로서 저장 시간에 따른 안정제의 함량 변화를 최소제곱법을 활용하여 온도별 반응속도 상수를 구할 수 있다.

온도별 반응속도가 구해지면, Arrhenius 식을 활용하여 구하고자 하는 온도의 반응속도 상수를 구할 수 있다. Arrhenius 식은 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

여기서 Arrhenius 식은 지수 방정식 형태이므로 양변에 자연로그를 취하여 1차 방정식 형태로 변형하면 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

상기 식은 1차 방정식 형태($Y = aX + b$)로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Y = \ln(k), \quad a = -\frac{E_a}{R}, \quad X = \frac{1}{T}, \quad b = \ln(A) \quad (5)$$

온도별 구해진 X값 및 Y값으로 최소제곱법을 활용하여 1차 방정식을 산출하면, 구하고자 하는 온도의 반응속도를 구할 수 있고, 0차 반응속도 식인 식(2)를 활용하여 구하고자 하는 온도의 저장수명을 예측할 수 있다.

2.3.2 1차 반응속도 모델

1차 반응속도 모델은 시간에 따라 안정제 함량의 자연 로그 값이 일정하게 감소하여 반응이 진행됨에 따라 안정제 감소 속도가 점차 느려진다는 것을 가정 하에 시작된다. 1차 반응속도 식은 식 (6)으로 표현할 수 있다.

$$-\frac{dC(t)}{dt} = kC \quad (6)$$

식 (6)을 변수분리 후, 적분을 취하면 안정제 함량 변화에 대한 모델을 식 (7)로 표현할 수 있다.

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (7)$$

여기서, t : 저장시간 (day or year)
 C_0 : 초기 안정제 함량 (wt%)
 k : 반응속도 상수 (day^{-1} or year^{-1})
 $C(t)$: t 에서의 안정제 함량(wt%)
 e : 자연상수

상기 식은 지수 방정식으로서 양변에 자연로그를 취하면 식 (8)과 같이 1차 방정식 형태가 되므로 최소제곱법을 활용하여 온도별 반응속도 상수를 구할 수 있다.

$$\ln(C(t)) = \ln(C_0) - kt \quad (8)$$

온도별 반응속도 상수가 구해지면, 0차 반응속도 모델과 동일한 방법으로 Arrhenius 식을 활용하여 구하고자 하는 온도일 때의 반응속도 상수를 구할 수 있고, 1차 반응속도 식인 식(8)을 활용하여 구하고자 하는 온도의 저장수명을 예측할 수 있다.

2.3.3 n차 반응속도 모델

n차 반응속도 모델은 시간에 따라 안정제 함량 감소 추이가 어떤 고유한 패턴으로 진행된다는 가정 하에 시작된다. n차 반응속도 식을 활용하면, 최적의 활성화에너지(E_a), 빈도계수(A) 및 반응차수(n)를 구할 수 있다. n차 반응속도 식은 식 (9)로 표현할 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (9)$$

여기서, t : 저장시간 (s)
 C_0 : 초기 안정제 함량 (무차원)
 k : 반응속도 상수 (s^{-1})
 C : t 에서의 안정제 함량(무차원)
 n : 반응 차수 (무차원)

식 (9)를 변수분리 후, 적분을 취하면 안정제 함량 변화에 대한 모델을 식 (10)으로 표현할 수 있다.

$$C^{1-n} = C_0^{1-n} - (1-n)kt \quad (10)$$

여기서 주의할 점은 안정제 함량의 감소반응은 불균일계 (heterogeneous-gas/solid phase) 반응이므로 농도의 단위는 무차원으로 하는 것이 타당하다.

C 와 C_0 는 식 (11)로 표현할 수 있다.

$$C = S/S_0, \quad C_0 = S/S_0 = 1 \quad (11)$$

여기서, S : 안정제 함량 (wt%)
 S_0 : 초기 안정제 함량 (wt%)

식 (11)을 식 (10)에 대입하여 정리하면 식 (12)와 같이 표현할 수 있다.

$$S = S_0 [1 - (1-n)kt]^{1/n} \quad (12)$$

상기 식 (12)에서 반응속도 상수 k 값은 온도에 의존하는 값이므로 Arrhenius 식을 대입할 수 있다. Arrhenius 식은 식 (13)과 같이 표현할 수 있다.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (13)$$

여기서, T : 절대온도 (K)
 E_a : 활성화 에너지 (kJ/mol)
 A : 빈도계수 (s^{-1})
 R : 기체상수 [0.00831447 kJ/(K · mol)]

식 (13)을 식 (12)에 대입하여 정리하면 식 (14)와 같이 표현할 수 있다.

$$S = S_0 [1 - (1-n)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} t]^{1/n} \quad (14)$$

식 (14)를 시간(t)에 관하여 정리하면 식 (15)와 같이 표현할 수 있다.

$$t = \frac{1}{A} e^{\frac{E_a}{RT}} \left[\frac{1 - (S/S_0)^{1/n}}{1-n} \right] \quad (15)$$

상기 식은 지수 방정식으로서 양변에 자연로그를 취하면 식 (16)과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln(t) = \ln\left(\frac{1}{A}\right) + \frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{1 - (S/S_0)^{1/n}}{1-n}\right) \quad (16)$$

상기 식은 1차 방정식 형태($Y = a + bX + z$)가 되므로 최소제곱법을 활용하여 a 와 b 를 구하고 반응차수(n)을 대입해주면, 빈도계수(A) 및 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있다. 식 (16)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Y = \ln(t), \quad a = \ln\left(\frac{1}{A}\right), \quad b = \frac{E_a}{R}, \quad X = \frac{1}{T},$$

$$z = \ln\left(\frac{1 - (S/S_0)^{1/n}}{1-n}\right) \quad (17)$$

a 와 b 는 식 (18)으로 표현할 수 있다.

$$a = \frac{\sum Y - b\sum X - \sum z}{N},$$

$$b = \frac{N(\sum XY - \sum Xz) - \sum X(\sum Y - \sum z)}{N\sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (18)$$

여기서, N : 온도별 도수(안정제 분석시료)의 총합

식 (16)에서 반응차수(n)는 별도로 임의의 값을 대입해 주어야 한다. 최소제곱법으로 구해진 식 $Y = a + bX + z$ 에 임의의 반응차수(n)를 대입하였을 때, 상대적으로 추정표준오차(SEE, Standard Error of Estimate)가 가장 작은 값을 나타내는 반응차수(n)가 최적의 반응차수이다. 최적의 반응차수는 Try and Error법으로 산출할 수 있다. 추정표준오차(SEE)는 식 (19)로 표현될 수 있다.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (a + bX + z - Y)^2}{N-3}} \quad (19)$$

최적의 반응차수(n)를 찾고 나면, 식 (15)를 활용하여 구하고자 하는 온도에 따른 저장수명을 예측할 수 있다.

3. 실험

단기추진제를 저장 온도별로 Chamber내에서 인위적으로 고온가속노화 시켰다. 저장 온도별로 설정한 분석 주기에 따라 Chamber에서 시료를 채취하여 잔류 안정제 함량을 실험적으로 분석하였다. 분석된 잔류 안정제 함량 결과 값을 이용하여 저장수명 예측에 사용하였다.

고온가속노화시험을 진행하기 위해 Chamber의 온도 편차가 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내인 항온 Chamber를 이용하였고, 저장 온도는 80°C , 70°C , 60°C , 50°C 로 설정하였다.

저장 온도별로 추진제의 잔류 안정제 함량의 감소율이 다르므로 각 온도별 분석주기를 고온에서 저온 순으로 2일, 3일, 5일, 7일 순으로 주기를 설정하였다. 잔류 안정제의 감소 경향을 파악하기 위해 온도별 분석시료는 각각 11~12EA로 설정하였다.

시험용 단기추진제 시료는 유리 시험관에 넣은 후, 저장 기간 동안 조성 및 노화반응속도 변화에 다른 인자의 영향을 최소화하기 위해 마개를 밀봉한 후, 항온 Chamber에 투입하였다. 안정제 함량 분석을 위해, 속슬렛 추출법을 적용하여 시료 전처리를 하였고, 추출된 시료용액으로 HPLC를 활용하여 잔류안정제 함량(wt%)을

분석하였다. 고온가속노화의 시험조건과 단계추진제의 주요 조성은 표 2와 표 3에 각각 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 고온가속노화시험 결과

각 저장 온도 조건에서 시간변화에 따른 잔류안정제 함량(wt%) 분석결과를 표4와 그림2에 각각 나타내었다. 전반적으로 고온일수록 노화경과일수에 따른 안정제 함량의 감소속도가 빠르게 나타나며 온도 간에 감소속도 편차가 커지는 것을 확인 할 수 있다. 특히 80℃에서는 다른 온도(70℃, 60℃, 50℃)와 달리 노화초기에 안정제 함량이 급격히 감소함을 보이며, 노화가 진행될수록 안정제 함량 감소폭이 점차 작아짐을 보인다. 이는 저장 온도가 증가할수록 반응속도 변화의 폭이 커지는 것을 의미하며, 특히 초기 저장 시에는 급격한 온도 변화에 주의해야함을 의미한다.

Table 2. Conditions of accelerated aging test

Temperature	Test interval	Sample size
80℃	2days	12EA
70℃	3days	11EA
60℃	5days	11EA
50℃	7days	11EA

Table 3. Composition of the Single-Base Sample

Composition	Contents(wt%)	Function
Nitrocellulose	Remainder	Main energy
Diphenylamine	0.75~1.50	Stabilizer
Potassium Sulfate	0.50~1.00	Flame reducer
Camphor	3.00~6.00	Thermal diffuser

Table 4. Result on high temperature accelerated aging tests

Aging days	80℃		70℃		60℃		50℃	
	DPA contents (wt%)	Aging days	DPA contents (wt%)	Aging days	DPA contents (wt%)	Aging days	DPA contents (wt%)	Aging days
0	1.12	0	1.12	0	1.12	0	1.12	0
2	0.93	3	1.02	5	1.07	7	1.09	
4	0.81	6	0.96	10	1.04	14	1.09	
6	0.75	9	0.92	15	1.01	21	1.08	
8	0.68	12	0.88	20	0.99	28	1.06	
10	0.59	15	0.83	25	0.96	35	1.06	
12	0.54	18	0.79	30	0.92	42	1.05	
14	0.44	21	0.74	35	0.88	49	1.03	
16	0.38	24	0.7	40	0.87	56	1.00	
18	0.32	27	0.65	45	0.86	63	0.99	
20	0.27	30	0.61	50	0.81	70	0.98	
22	0.24	33	0.55	55	0.78	77	0.96	
24	0.21	-	-	-	-	-	-	-

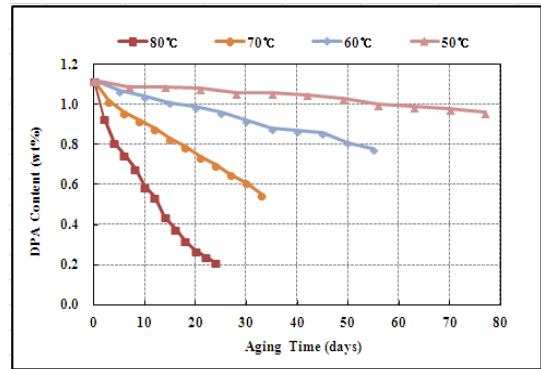


Fig. 2. Remaining DPA contents(wt%) with aging days.

4.2 n차 반응속도 모델로 저장수명 예측

n차 반응속도 모델은 기존의 0차 및 1차 반응차수를 모두 포함하는 모델식이다. 고온가속노화시험 결과 값을 바탕으로 반응차수를 0.00001~2.40001까지 0.00001간격으로 적용하여 최적의 반응차수를 도출하였고, 이에 따른 빈도계수(A), 활성화 에너지(E_a) 및 추정표준오차(SEE)를 분석하였다. 최적의 반응차수는 Try and Error 법을 적용하여 추정표준오차가 최소가 되는 차수를 도출하였고, 최적의 반응차수를 통해 온도별 저장수명을 예측하였다.

Table 5. A, E_a, SEE in function of reaction order

Reaction order n	A (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	SEE (×100)
0.00001	604,191,180	101.668	22.743
0.30001	1,912,158,218	104.760	20.393
0.60001	6,559,802,819	108.071	18.285
1.00001	38,563,653,035	112.835	16.468
∴	∴	∴	∴
1.15481	79,635,991,018	114.786	16.284
∴	∴	∴	∴
1.20001	98,827,777,383	115.367	16.300
1.50001	4.34391E+11	119.355	17.299
1.80001	2.07107E+12	123.564	19.831
2.10001	1.0682E+13	127.988	23.656
2.40001	5.93847E+13	132.616	28.458

4.2.1 최적 반응차수 도출

반응차수별 빈도계수(A), 활성화 에너지(E_a) 및 추정표준오차(SEE)은 표 5에 그 결과를 나타내었다. 최적의 반응차수는 1.15481로 도출되었으며, 이때의 추정표준오차(×100 기준)는 16.824로 나타났다.

반응차수별 추정표준오차의 경향을 살펴보면 0차($n=0.00001$)의 경우 추정표준오차($\times 100$)가 22.743, 1차($n=1.0001$)의 경우 16.468로 0.00001~1.15481 구간에서는 점점 감소하다가, 1.15481에서 최소값을 보이며 2.40001까지의 구간에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 최적의 반응차수 1.15481의 신뢰도가 높다는 것을 의미한다. 그림3은 반응차수(n)별 추정표준오차($\times 100$) 추이를 나타내었다.

각 온도별 안정제 함량(wt%) 실측값과 최적반응차수($n=1.15481$), 1차, 0차에 대한 각각의 반응속도 식의 비교를 그림 4, 5, 6에 나타내었다. 그래프에서 보듯이 0차 반응의 경우 안정제 반응속도 식이 실험값과 육안 상으로도 확연한 차이가 나는 것을 확인 할 수 있으며, 반면 1차와 최적반응차수의 차이가 크지 않은 것은 추정표준오차($\times 100$)의 차이가 0.184로 작은 차이를 보이기 때문이다.

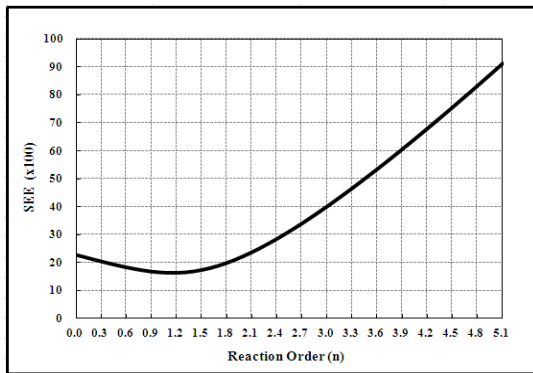


Fig. 3. SEE in function fo reaction order

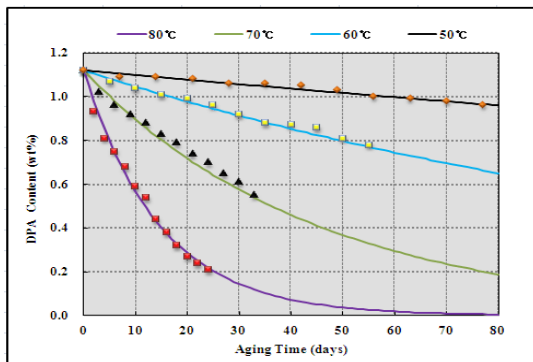


Fig. 4. Consumption of DPA described by the reaction order of 1.15481

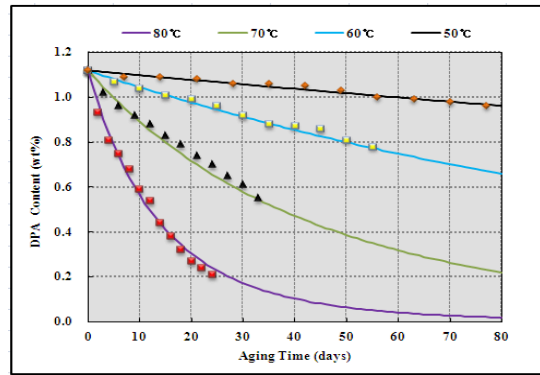


Fig. 5. Consumption of DPA described by the reaction order of 1

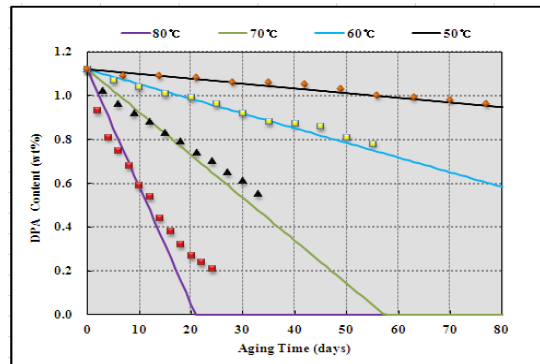


Fig. 6. Consumption of DPA described by the reaction order of 0

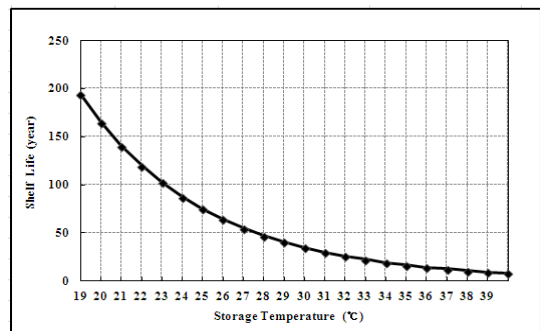


Fig. 7. Variation of predicted shelf-life with storage temperature

4.2.2 모델 선정에 따른 저장수명 예측 결과

최적 반응차수(1.15481)를 적용하여 미 육군 보급회보(SB742-1300-94-895) 및 저장탄약 시험절차(ASTP 1320-0012)에 나오는 A등급(잔류 안정제 함량 0.3wt%)

이상)기준으로 일정 범위의 저장 온도 조건별 수명 예측 결과를 그림 7로 나타내었다. 저장수명은 온도가 증가할수록 급격히 감소하며, 온도 증가에 따른 저장 수명 감소율은 점차 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다.

일반 저장 온도 조건의 범위를 광범위하게 21~30℃로 가정하였을 경우, 본 시험에 사용된 단기추진제의 저장수명은 최소 35년에서 최대 140년까지 큰 편차를 보이며 A등급을 유지하는 것으로 예측되었다. 이는 안정제 감소속도의 주요인자가 온도라는 것을 의미하며, 저장수명 예측시 일정온도로 가정하여 예측하기보다는 탄약저장고내 일교차와 계절에 따른 온도 분포 등의 요인을 고려한 후, 저장 수명을 예측하는 것이 타당할 것이다. 나아가, 탄약저장고내 온도 및 습도를 일정범위내로 관리하는 방안을 마련한다면 보다 효율적인 저장 수명 예측이 가능할 것이다.

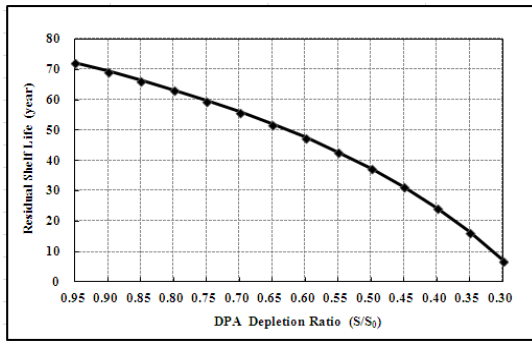


Fig. 8. Variation of residual shelf-life with depletion ratio(at 25°C)

Table 6. Duration of stabilizer consumption with depletion ratio (at 25°C)

Depletion ratio (S/S ₀)	Duration (years)	Notice
0.90 → 0.80	6	- Reaction order : 1.15481 - Storage temp. : 25°C
0.80 → 0.70	7	
0.70 → 0.60	9	
0.60 → 0.50	10	
0.50 → 0.40	13	
0.40 → 0.30	17	

최적 반응차수(1.15481)를 적용해 일정온도(25°C)에서 안정제 감소율(S/S₀)별 저장수명과 잔류 수명을 예측한 결과(최종 안정제 함량 0.3wt%, 저장수명 74.90년 기준)를 그림8로 나타내었다. 안정제 감소율(S/S₀)값 즉, 초기안정제 값에 대한 잔류 안정제 함량의 비율이 낮을

수록 잔류 수명은 감소하며, 잔류 수명 감소변화량은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 잔류 안정제 함량이 적어 질수록 안정제 함량 감소속도가 느려짐을 뜻한다. 안정제 감소율 변화를 0.1 간격으로, 감소율별 감소 소요 년수를 표 6에 나타내었다. 표 6에서의 결과를 바탕으로 본 시험에 사용된 단기추진제의 안정제 함량 분석주기를 살펴보면, 0.9~0.6 구간에서는 약6~9년, 0.6~0.3 구간에서는 약10~17년으로 나타났다. 이는 실제 저장되고 있는 추진제의 수명을 판단하기 위해 실시되는 잔류 안정제 함량 분석주기를 일정하게 설정하는 것보다, 안정제 감소율에 따라 각기 다른 분석주기를 이용하는 것이 보다 합리적임을 의미한다. 그러나 이 결과는 25°C라는 임의의 저장 온도 조건으로 예측한 것이므로 실제 탄약 저장고의 분석주기를 설정할 경우에는 온도분포를 고려하여 설정하는 것이 보다 타당할 것으로 판단된다. 또한, 안정제 감소율이 0.2 이하일 경우, n차 반응속도 모델에 대한 신뢰도가 낮아지므로[15], 안정제 감소율이 0.2 이하에서의 감소추이에 대한 추가적인 연구도 필요할 것이다.

5. 결론

본 연구에서는 안정제 함량 변화모사에 대해 n차 반응속도 모델을 적용함으로써 최적의 반응차수를 도출하고 단기추진제의 저장 수명을 예측하였다. 실험을 통해 1단계는 고온가속 노화시험법을 적용하고, 2단계에서는 n차 반응속도 식으로 모델링하여 실험결과를 바탕으로 최적의 반응차수 n값을 찾았다. 0차 및 1차의 반응차수와 신뢰수준을 비교하여 단기추진제의 저장수명 예측의 신뢰성 확보에 기여하고자 하였다. 이론적 분석과 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온가속노화시험 결과로부터 안정제 함량의 감소 속도는 고온일수록 노화 경과일수에 비해서 빠르게 나타나는 것을 확인하였다.
2. 고온가속노화시험 결과로부터 n차 반응속도 모델을 적용한 결과, 최적반응차수는 1.15481로 도출되었다. 이때의 추정표준오차(×100 기준)는 16.284로 기존 반응속도 모델인 0차, 1차의 추정표준오차 22.743, 16.468 보다 더 신뢰성이 있음을 확인하였다.

3. 최적반응차수 1.15481를 기준으로 일반 저장온도 조건을 21℃~30℃로 가정해 저장수명을 추정할 결과, 본 시험에 사용된 단기추진제는 약 35년에서 최대 140년까지 A등급으로 유지되는 것으로 예측되었다.
4. 최적반응차수를 기준으로 일정온도(25℃)에서 안정제 감소율(S/S₀)별 잔류 수명의 예측에서는, 안정제 감소율이 0.9~0.6 구간에서는 감소 소요 년수가 약 6~9년, 0.6~0.3 구간에서는 약 10~17년으로 나타났다. 이는 실제 저장되고 있는 추진제의 수명을 판단하기 위해 실시되는 잔류 안정제 함량 분석주기를 일정하게 설정하는 것보다, 안정제 감소율에 따라 각기 다른 분석주기를 이용하는 것보다 합리적인 것으로 판단된다.

References

- [1] Ki-Hong Cho, "A study on the self-life estimation of the propellant KM10 by using high temperature acceleration aging tests" Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, pp.1735-1740, vol. 11, no. 5, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2010.11.5.1735>
- [2] Milos Filipovic, PhD(Eng), "Kinetic Modeling of the chemical Transformation of the Stabilizer in Single Base Gun Propellants during Ageing", Scientific Technical Review, no. 3-4, 2004.
- [3] June-Chang Jeong, Young-Ki Choi, Ji-Hun Lee, "A Study Reliability of Long Term Storage Test of the K683 Propellant for Cartridge, 120MM, K276" 7th Defense Technology Conference, pp. 310-318, July, 2011.
- [4] Jong-Chan Lee, Keun-Sig Yoon, Yong-Hwa Kim, Ki-Hong Cho, "A Study on the Shelf-life Prediction of the Single Base Propellants Using Accelerated Aging Test" Journal of the Korean Society for Quality Management, pp.45-52, vol. 35 no. 2, 2007.
- [5] Keun-sig yoon, Seok-il Ko, Swung-Kon Ryu "The Effect of Stabilizer(DPA, CaCO₃) Addition on the Shelf Life of the Single Base Propellant" Journal of the KIMST, pp.9-19, vol. 6 no. 2, 2003.
- [6] Il-Ho Chang, Ki-Hong Cho "Research on the Storage Life of Single Base Propellant by Adding Inorganic Stabilizer CaCO₃" Journal of the KIMST, pp.200-207, vol. 10 no. 3, 2007.
- [7] Ha-Gyu Bong, Keun-Sig Yoo, "The Study for the Single-based Propellant Shelf Life extension" Applied Reliability, pp. 357- 371, vol. 5, no. 3, September, 2005.
- [8] AOP-48 Ed.2, "Explosives, nitrocellulose based propellants- stability test procedures and requirements using stabilizer depletion", Brussels, North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization, 2008.
- [9] J.B.Levy, " The thermal decomposition of Nitrate Esters. II. The effect of additives on the hermal decomposition of ethylnitrate", The Journal of American Chemical Society 76 (14), pp. 3790-3793, 1954.
- [10] SB742-1300-94-895, "Propellant and Propelling Charges Ammunition Surveillance Procedures", Headquarters, Department of the Army, pp.9-11. 1998
- [11] Dai-Sung Chang, " Influence of Diphenylamine Stabilizer on the Stability of Fine-Grain Powders", Chungnam National University, 1989
- [12] Tadeusz Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives". Pergaman Press, VoL II 551-567, Vol III 22-28, 1967
- [13] SB 742-1, Supply Bulletin, "Ammunition surveillance procedures", Headquarters, Department of the Army, pp.134A- 1340, 1988.
- [14] V. Linder, "Explosives-propellants Theory and Practice", VoL II, U.S. Army Armament Research & Development Command, pp.228-301, 1978.
- [15] Ljiljana Jelisavac, "Life-Time Prediction of Double-Base Propellants in Accordance with Serbian and NATO Standards", Scientific Technical Review, pp. 12-18, vol. 60, no. 1, 2010

이 상 봉(Sang-Bong Lee)

[정회원]



- 2009년 2월 : 한양대학교 기계공학과 (학사)
- 2011년 2월 : 동대학원 기계공학과 (석사)
- 2011년 1월 ~ 2014년 7월 : LG전자 연구원
- 2014년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원, 현)연구원

<관심분야>

소재, 기계, 화공

서 정 화(Jung-Wha Seo)

[정회원]



- 1987년 2월 : 경북대학교 금속공학과 (학사)
- 1989년 2월 : 동대학원 금속공학과 (석사)
- 1993년 4월 ~ 현재 : 국방기술품질원, 현)책임연구원

<관심분야>
소재, 기계, 화공

최 경 수(Kyeong-Su Choi)

[정회원]



- 2008년 8월 : 충북대학교 화학공학과 (학사)
- 2007년 7월 ~ 2010년 5월 : 육/공군 유도탄 군무원
- 2011년 3월 ~ 현재 : (주) 풍산

<관심분야>
소재, 화공

김 성 복(Sung-Bok Kim)

[정회원]



- 1990년 2월 : 영남대학교 화학공학과 (학사)
- 1991년 3월 ~ 현재 : (주) 풍산

<관심분야>
소재, 화공