

고체 추진제 활성화에너지 및 가속노화시험법에 관한 고찰

황수하¹, 박범식¹, 김동성^{2*}

¹국방기술품질원 국방신뢰성연구센터, ²국방과학연구소 미사일연구원

A Study on Activation Energy and Accelerated Aging Test for Solid Propellant

Su-Ha Hwang¹, Beom-Sik Park¹, Dong-Seong Kim^{2*}

¹Defense Reliability Research Center, Defense Agency for Technology and Quality

²Missile Research Institute, Agency for Defense Development

요약 본 연구에서는 Arrhenius 모델 이론 기반의 고체 추진제의 수명 예측 절차 중 가장 중요한 변수인 활성화에너지를 도출하는 방법과 가속노화시험에 관한 연구를 수행하였다. 현재 야전에 많이 사용되고 있는 추진장약인 OOO 추진제를 대상으로, 고전적으로 활용되고 있는 시차주사열량계(DSC)와 최근 활발히 연구되고 있는 열흐름분석기(HFC) 두 장비를 사용하여 추진제 열량을 측정하였다. 또한, 측정된 결과와 ASTM, NATO STANAG 등 해외 문헌과 기존에 수행되었던 여러 선행연구를 참고하여 활성화에너지를 도출 및 비교분석하였다. DSC와 HFC를 통해 추진제의 활성화에너지는 각각 102.23, 101.88 kJ/mol로 산출되었고, 이들을 해외 문헌 및 선행연구 등에 제시된 값과의 비교한 결과 유사하거나 더 낮은 값인 것을 확인하였다. 또한 Arrhenius 모델에 적용하여 가속노화시험의 가속기간 등을 계산하였고 활성화에너지를 적용한 추진제의 수명 예측 기법의 한계점을 지적하였다. 연구결과에 따르면 추진제의 종류, 안정제 종류 및 함량에 따라 같은 추진제라도 활성화에너지의 변화폭이 크고 특히 정확한 가속노화시험 설계를 위해서는 낮은 온도 범위에서의 열분해 거동을 확인할 수 있는 HFC를 활용하는 것이 더 적절할 것으로 보인다. 본 연구가 추진제 수명평가 분야에 기초적인 자료에 활용되길 바라며, 추후 최신장비들을 활용한 추진제의 열분해 특성 등과 관련된 활발한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Abstract In this study, experiments were conducted on test methods used to determine propellant accelerated aging and activation energy, the latter of which is the most important variable for predicting the life of solid propellants based on the Arrhenius model. For the OOO propellant charge currently widely used in artillery ammunition, heat flow was measured using two types of experiment equipment, and activation energy was derived from the results obtained. Measurements were conducted after reviewing overseas literature such as ASTM, NATO STANAG, and studies related to this subject. The activation energies of propellants were determined to be 102.23 and 101.88 kJ/mol, respectively, and were compared with literature values. Acceleration times were calculated using this data, and the limitations of propellant life evaluation methods were explored using derived activation energies. It was found that activation energy greatly depends on propellant chemical composition and stabilizer type. Furthermore, based on considerations of thermal decomposition characteristics in the low temperature range, our results indicate that HFC is more appropriate. Additional research is required on the thermal decomposition characteristics of propellants using the latest equipment.

Keywords : Activation Energy, Solid Propellant, Shelf Life, Differential Scanning Calorimetry, Heat Flow Calorimetry, Accelerated Aging Test

*Corresponding Author : Dong-seong Kim(Agency for Defense Development)

email: east_star@add.re.kr

Received June 28, 2022

Accepted August 3, 2022

Revised July 25, 2022

Published August 31, 2022

1. 서론

고체 추진제는 국방 분야 및 항공우주 분야에서 전통적으로 많이 사용하고 있는 에너지 물질로 HTPB (Hydroxy-terminated polybutadiene) 또는 NC (Nitrocellulose), NG(Nitroglycerin) 등이 포함된 단기(Single-based), 복기(Double-based) 추진제, 다기(Trippl-based) 추진제 등이 대표적이다. 이러한 추진제는 준비 및 작동시간이 짧고, 높은 추력을 발생시키기 때문에 국방 분야의 미사일에 특히 많이 사용되고 있다. 그러나 국방 분야에서 사용되는 화포용 탄약이나 유도무기 체계 특성상 전체 수명주기의 대부분은 저장 상태로 보관되며, 대부분 보관 기간이 10년 이상이기 때문에 주변 환경 변화에 의한 노화가 발생하는 것은 필연적이라고 볼 수 있다.

유도무기는 일반적으로 보관 용기에 질소를 충전하여 보관되며, 훈련 등의 사유로 사용되는 것을 제외하면 저장소에서 보관되기 때문에 온도(열)에 의한 노화가 지배적이라고 볼 수 있다. 열에 의한 추진제 노화가 발생하는 경우 균열이나 내열재-추진제 간의 접착 분리, 변형 등의 고장 모드가 발생하는데 이는 추진기관의 성능 저하로 인한 임무 실패, 과도한 압력 발생으로 인한 파손 및 인명 피해 등을 유발하게 된다. 이러한 문제를 예방하기 위해 추진기관의 경우 개발/양산단계 또는 운용유지단계에서 온도반복시험, 가속노화시험 등을 수행하여 온도에 의한 노화가 발생하는지 확인하고 수명을 예측/입증하는 과정을 수행하고 있다. 특히, 유도무기의 경우 10년 이상 보관되기 때문에 장기간 고장이 발생하지 않는 것을 확인하기 위한 가속노화시험이 필수적이다[1-5].

유도무기 추진제 중 NC 계열 추진제는 자연분해가 일어나는 고유한 특성이 있으며, 분해 속도는 주요성분, 안정제의 종류 및 함량, 제조방법 및 저장소의 온습도 등에 따라 매우 달라지는 것으로 알려져 있다[6]. 특히 NC 분해반응은 온도증가에 따라 분해속도가 증가하는 것으로 알려져 대부분의 NC 기반 추진제의 저장 신뢰성을 평가하기 위해 온도에 기반한 가속노화시험에 관한 연구가 활발히 수행되었다[6]. 이러한 추진제의 특성상 대다수 시험규격과 국제 표준 등에서는 Arrhenius 모델을 통해 수명 및 안전성을 평가하고 있는데, 이때 Arrhenius 모델을 통해 가속노화시험을 설계할 때 가장 핵심적인 변수가 바로 활성화에너지이다.

기존의 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA), 시차주사열량계(Differential Scanning

Calorimetry, DSC), 시차열분석기(Differential Thermal Analysis, DTA) 등을 이용한 활성화에너지 측정 방법은 주로 시료의 온도를 고온까지 상승시켜 가며 발생하는 열분해 특성(흡열 또는 발열의 시점)들을 이론적 모델식에 대입하여 값을 도출하는 방식이었다. 특히 낮은 온도에서는 열분해 반응을 확인할 수 없는 고분자 재료나 전자재료 등을 대상으로 적용된 사례가 많고, 열분해 특성을 확인하려면 보통 100 ℃ 이상에서 이러한 열분해 특성 등을 확인할 수 있었다[7-9]. 하지만 탄약, 추진제와 같은 에너지 물질들은 앞서 언급했던 재료들과 다르게 낮은 온도에 저장하여도 화학반응을 통해 노화가 발생할 수 있기 때문에 고온에서 반응하는 특성들을 기반으로 활성화에너지를 도출하여 현재 통상적으로 사용되고 있는 Arrhenius 모델에 적용하고, 가속노화시험을 수행하여 수명을 예측하는 방법이 정확하지 않을 개연성이 충분하다. 따라서 보다 낮은 온도(실제 저장 환경을 모사할 수 있는)에서 에너지 물질의 반응속도를 확인할 수 있다면 조금 더 정확한 수명을 평가하고 예측할 수 있을 것이다. 이러한 배경에서 HFC를 활용하여 열흐름값을 측정하고 이를 통해 활성화에너지를 도출하는 방법은 매우 획기적인 방법이라고 판단된다. 이처럼 최근에는 열흐름분석기(Heat Flow Calorimetry, HFC)를 통한 수명 예측 및 시험방법 등이 문헌에 다수 존재한다.

국내에서는 조원호 등이 유도무기 추진기관에 사용되는 HTPB 추진제의 노화 특성 등을 HFC로 파악하는 신개념 수명 예측 기술을 제시하였다[10]. HTPB 추진제의 노화는 내부 열적 반응, 산화 반응, 가수 분해 반응 등의 복합적인 상호작용으로 나타나게 되는데 HFC를 활용하면 이들을 효율적으로 분리하여 각각의 반응이 노화에 미치는 영향 등을 확인할 수 있다고 제시하였다. 그들은 선행연구에서 HFC를 이용하여 시료의 분위기를 총 5가지 case로 분류하여 열량 측정을 수행하였고, 이를 통해 위에서 언급하였던 복합적인 반응을 각각 분리하여 노화 효과를 확인하는 연구를 수행하였다.

STANAG(Standardization Agreement) 4582에서는 HFC 장비를 활용하여 NC 기반 추진제의 열안정성을 평가하는 시험방법 등이 제시되어 있다. 본 시험은 60 ~ 90 ℃ 범위에서 등온상태에서의 열량을 측정하여 해당 온도에 대한 제한 열량값이 제시된 값을 초과하는지에 대한 것으로 이를 통해 NC 기반 추진제의 열안정성을 평가하고 있다. 또한 10년의 수명을 보장하기 위해 Arrhenius 모델을 통한 가속노화시험을 설계하는 방법에 대해서도 논하고 있으며, 이때 60 ℃를 기준으로 활성

화에너지의 값을 다르게 적용하는 것으로 명시되어 있다 [11].

STANAG 이외에도 HFC를 활용한 수명연구의 사례도 일부 존재한다. Bertrand Rodit et al.은 Energetic Material의 수명평가를 위해 HFC 장비를 활용하였고, 그들은 소구경 무기에 사용되는 탄약의 추진제를 대상으로 열분석을 수행하였다[12]. 선행연구에서는 HFC를 이용하여 누적열량값을 Fridman Isoconversional Method를 통해 활성화에너지를 도출하였다. 시험 결과를 통해 그들은 활성화에너지는 상수가 아니며, heat release가 증가할수록 활성화에너지 또한 값이 지속적으로 증가하는 것을 언급하였고 이 결과는 곧 STANAG에서 언급했던 것과 일맥상통한다. 이외에도 추진제가 노화됨에 따라 활성화에너지 값이 증가하는 것을 실험적으로 확인한 여러 문헌도 존재한다[13,14]. 이처럼 추진제 안정성과 수명을 예측하기 위해서는 열분해 특성들을 세밀하게 분석하고 파악하는 것이 매우 중요하며 이에 관한 연구들이 활발히 수행되고 있다.

본 연구에서는 추진제의 수명 예측의 가장 핵심적인 변수인 활성화에너지에 대하여 실험적인 고찰을 수행하였다. 연구 방법으로는 HFC를 활용하여 60 °C 이상에서의 열량값을 측정하여 활성화에너지를 도출하였으며, 기존에 활성화에너지 도출을 위해 사용되는 장비인 DSC 실험값과의 차이를 확인하였다. 더 나아가 선행연구에서 제시된 문헌값들과 비교하여 시험의 타당성을 확인하고자 하였고 연구의 발전 방향 또한 함께 제시하였다.

2. 본론

2.1 실험대상

본 연구에 사용된 시험대상은 일반 탄약(화포류)으로 사용되는 000 추진장약을 활용하였다. 000 추진장약은 국내에서 독자 개발한 추진장약으로 무연화약으로 분류된 추진제로[6] 야전에서 널리 사용되고 있으며, 전쟁이 발생하지 않는 경우 오랜 기간 저장되기에 수명평가가 필수적이다. 또한, 해당 추진제는 국방기술품질원에서 수행 중인 저장탄약신뢰성평가(ASRP, Ammunition Stockpile Reliability Program)에서 수명평가가 필요한 고체 추진제로 선정되어 있어 시료 확보가 용이하기 때문에 본 연구의 대상으로 선정하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 시차주사열량계(DSC)

DSC는 Fig. 1과 같이 시료로 사용하는 물질(Sample)과 기준값으로 사용하는 물질(Reference)을 동시에 가열/냉각하여 두 시료 간의 열 출입 측정/비교를 통해 열적 특성을 측정하는 시험 장비이다. 일반적으로 기준 물질은 시료를 넣지 않은 시료 보관 용기(Aluminum 재질을 주로 사용)로 되어 있으며, Sample 용기에는 측정하고자 하는 시료를 넣은 상태로 가열/냉각한다. 이때, 시료에서 발생하는 흡열/발열 반응에 의하여 Sample과 Reference 간의 온도의 미세한 차이가 생기게 되며, 이를 통해 반응에 의한 열량 값을 얻을 수 있다. DSC는 일반적으로 Power compensation type과 Heat flow type 두 가지로 분류하며 본 연구에서는 Fig. 1과 같은 Heat flow type의 DSC를 활용하였다.

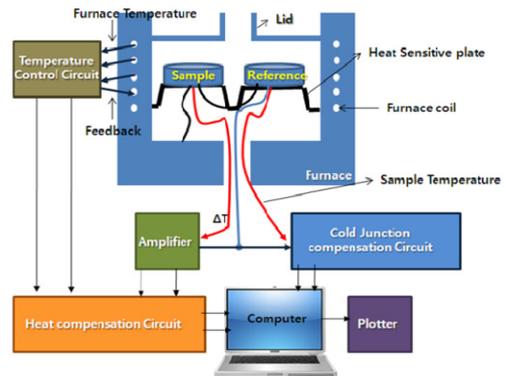


Fig. 1. Schematic of Heat Flow Type DSC

2.2.2 이론적배경(DSC)

DSC를 통해 활성화에너지를 구하는 방법은 열적 반응을 기술하는 Arrhenius 이론을 기반으로 하는 Friedman 등전환법을 사용하였다. Friedman 등전환법은 반응속도와 관련된 특성을 도출하기 위해 가장 많이 사용되는 방법으로 Eq. (1)과 같은 Arrhenius 이론을 기반으로 한다[15].

$$\frac{d\alpha}{dt_\alpha} = [A_\alpha f(\alpha)] \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT(t_\alpha)}\right) \quad (1)$$

Eq. (1)에서 α 는 질량분율, A_α 는 상수, E_α 는 활성화에너지, R 은 기체상수를 의미한다. Eq. (1)에서 양변에

자연로그를 취하면 Eq. (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt_\alpha}\right) = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (2)$$

Eq. (2)를 1차식이라고 가정한다면, $-E_a/R$ 은 기울기, $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ 는 y 절편이라고 할 수 있다.

2.2.3 측정방법(DSC)

활성화에너지의 측정은 TA Instruments의 DSC 250(Heat flow type)을 활용하여 진행하였으며, 분석 프로그램 또한 TA Instruments 사의 활성화에너지 분석 Tool을 활용하였다.

앞서 언급한 Friedman 등전환법을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 경우 최소 3개의 승온속도에서 열량 분석을 수행하여야 한다. 본 연구에서는 기존 연구결과 등을 참고하여 0.5, 1, 2, 4, 8 °C/min의 5개 온도에서 시험을 실시하였다. 시험 방법은 STANAG 4515 및 ASTM을 참고하였으며, 노화로 인하여 구성성분의 변화가 발생하였기 때문에 미지의 추진제로 가정하여 시험을 실시하였다.

Table 1. HFC and DSC Equipment Specification Comparison

	HFC	DSC
Sensitivity	10 nW	20 ~ 300nW
Sample Weight	1 ~ 5 g	1 ~ 10 mg
Specific Sensitivity	2 nW/g	2 ~ 20 μW/g
Measurement Time Scale	Day ~ Month	Min ~ Hours
Test Type	Isothermal	Scanning

2.2.4 열흐름분석기(HFC)

HFC(Heat Flow Calorimetry)는 어떤 물질이 1년에 1% 이하의 열화 반응만 있어도 감지해 낼 수 있는 민감도를 갖춘 시험 장비이다[10]. DSC와 같은 방법으로 열량을 측정하는 장비이지만, DSC와 비교하였을 때 중량당 감도의 차이는 약 1,000 ~ 10,000배 수준까지 나타나게 되며 기존 열분석 장비들로 측정하지 못했던 영역의 부분까지 감지할 수 있다. Table 1은 HFC와 DSC의 측정 감도 등을 비교한 것이다.

본 장비는 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 하나의 큰 온도 조절 챔버에 여러 개의 열량계를 삽입하여 열량을 측정할 수 있다. 따라서 측정하고자 하는 시험 대상의 반응 온도 범위, 반응 형태에 따라 다양하게 열량계를 선택할 수 있으며 최근에는 습도까지 조절하여 반응을 측정할 수 있는 열량계도 도입되었다.

2.2.5 이론적 배경(HFC)

HFC의 이론적 배경은 Eq. (3)과 같은 Arrhenius 모델에서 출발한다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

앞서 언급했던 것처럼 k 는 반응속도 상수, A 는 pre-exponential 상수, E_a 는 활성화에너지, R 은 기체 상수, T 는 절대온도이다. 또한 Eq. (3) 양변에 자연로그를 취해준 주면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

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

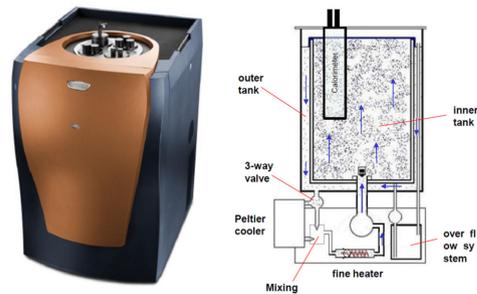


Fig. 2. HFC Equipment Principles

이때, HFC 장비를 통해 얻은 열흐름 특성(P)과 반응속도 상수(k)간의 비례하는 특성이 있고 열분해되는 모델특성에 의존하지 않는다고 가정되는 경우, 온도 조건 ($1/T$)에 따른 $\ln P$ 의 값의 기울기를 구하면 활성화 에너지를 구할 수 있다.

2.2.6 측정방법(HFC)

앞 절에서 언급하였던 것과 같이 활성화 에너지를 도출하기 위해서는 최소 3가지 온도 조건에서 열흐름($\mu W/g$)을 측정하여야 한다. 본 연구에서는 여러 선행연구와

STANAG에 제시된 NC 기반 추진제의 열량 측정 온도 범위를 참고하여 60, 70, 80 °C의 3가지 온도를 시험조건을 선정하였다. HFC 열량 측정을 위해 가장 먼저 열량 측정의 Baseline을 설정하여야 한다. 선행연구에서는 Fig. 3의 왼쪽 그림에 나타난 것과 같이 시료가 없는 기준 앰플로 Baseline을 설정하고, 이후 시료 앰플로 교체하여 열흐름을 측정하였다[14].

선행연구에 따르면 시료 주변의 공기, 산소, 질소 등의 영향을 시험해야 하는 것이 필요한 경우에는 유리 비드가 아닌 해당 기체를 채워 사용하였지만[14,16], 본 시험에서는 특정한 분위기에서의 반응성을 보기 위한 목적이 아니었기 때문에 Fig. 3과 같이 유리비드를 채워넣어 잔류공간의 부피를 최소화하였다.

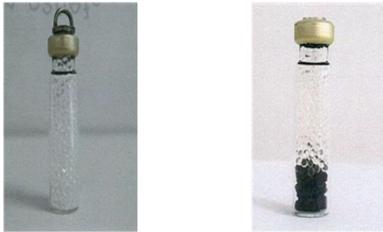


Fig. 3. Reference and Sample Ampoule[14]

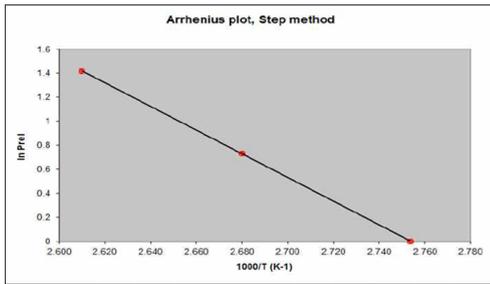


Fig. 4. Example of the Arrhenius Plot

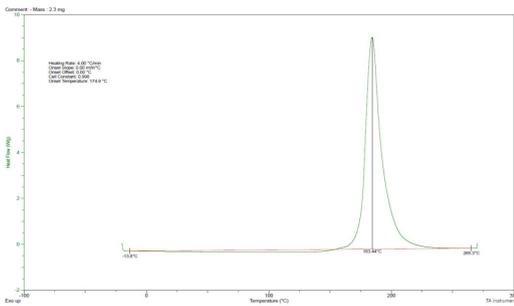


Fig. 5. Heat Flow Curve of DSC

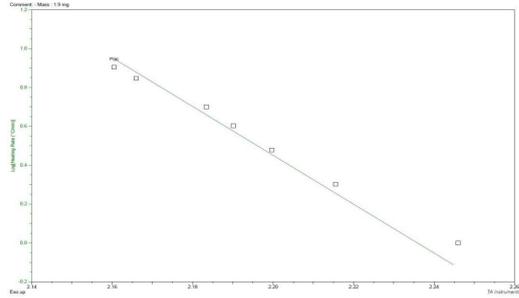


Fig. 6. Arrhenius Plot using the DSC Results

각 온도 조건에 따른 열흐름값을 모두 측정했다면 Eq. (4)에 따라 $1/T$ 에 대한 $\ln P$ 를 그래프에 나타낼 수 있으며, 이때 그래프의 기울기값을 구하면 Fig. 4와 같이 활성화에너지를 계산할 수 있다.

2.3 실험결과

2.3.1 시차주사열량계(DSC) 실험 결과

DSC를 활용하여 OOO 추진장약을 시험하면 Fig. 5와 같은 결과를 도출할 수 있다. Fig. 5는 온도 변화에 따른 열량 변화를 나타낸 그래프로 양수인 경우 발열 반응, 음수인 경우는 흡열 반응을 나타낸다. 각각의 승온 속도 조건에서 구한 결과를 토대로 Fig. 4과 같은 Arrhenius plot으로 도시하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다.

최종적으로 Friedman 등전환법을 적용하여 활성화 에너지를 구한 결과 약 102.23 kJ/mol로 도출되었다.

2.3.2 열흐름분석기(HFC) 실험 결과

HFC를 활용하여 OOO 추진장약을 60, 70, 80 °C에서 열량을 측정하면 Fig. 7, 8과 개략적인 그래프를 얻을 수 있다. Fig. 7은 시험 기간동안 HFC의 세팅온도를 나타낸 것이며, Fig. 8은 세팅온도에 따른 추진장약의 열흐름곡선을 나타낸 것이다. 60 °C 온도 조건에서는 20일 정도 경과 후에 약 $2.967325E-06 \mu w/g$ 으로 수렴하였고 70 °C 온도 조건에서는 약 13일 경과 후에 약 $0.0000085026 \mu w/g$ 에 수렴하였다. 여러문헌과 선행연구에서 언급하였던 것과 같이, 반응 초기에는 앰플에 남아있는 잔류 공기 등과 반응하여($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 등) 빠르게 열을 방출하는 특성이 나타났[14,16]. 하지만 앰플 내부의 잔류 공기가 모두 소진된 이후에는 다시 일정한 열량값으로 수렴하는 것을 확인하였다. 80 °C 온도 조건에서는 이전 온도 조건과 마찬가지로 초기 열량이

방출된 이후 일정한 값에 수렴하는 모습이 관측되었지만, 이후 열흐름이 증가하는 경향을 보였다. 약 2주간 더 모니터링하였지만, 증가되는 경향이 매우 미미하여 최종적인 값에 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단하여 시험을 중단하였다. 이후 열량이 지속적으로 증가하는지 수렴하는지에 대한 여부는 장기간 측정을 통한 추후 연구가 필요할 것이다.

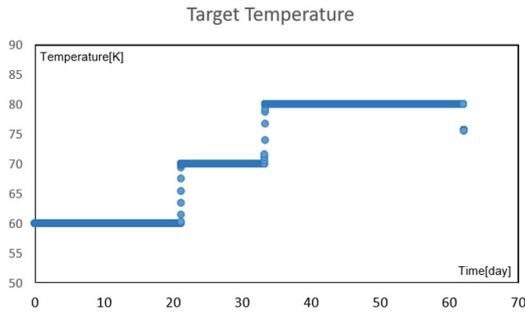


Fig. 7. Target Temperature of the HFC Equipment

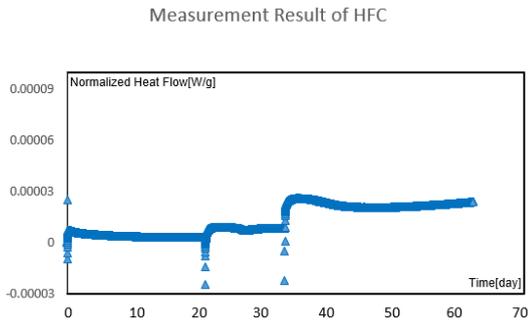


Fig. 8. Normalized Heat flow of the Propellant

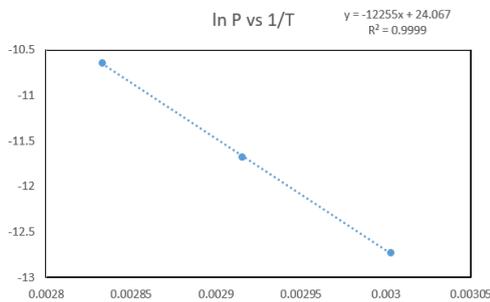


Fig. 9. Arrhenius Plot using the HFC Results

Fig. 9의 기울기 값(12255)이 곧 E_a/R 값이며 이를 기체상수를 곱해주면 최종적으로 활성화에너지가 도출된다.

다. 본 시험을 통해 얻은 열흐름 값으로 OOO 추진장약의 활성화에너지를 위한 Arrhenius Plot을 그리면 Fig. 9와 같고 Eq. (4)에 기반하여 활성화에너지를 구하면 약 101.88 kJ/mol로 도출된다.

2.3.3 결과분석

DSC와 HFC 장비로 측정된 열량 특성들을 활용하여 도출된 활성화에너지 값과 문헌 및 선행연구들에서 제안된 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison of the Activation Energy with Literature and Previous Studies

	Activation Energy(E_a) [kJ / mol]	Sample Type
DSC	102.23	Triple Base Propellant
HFC	101.88	Triple Base Propellant
STANAG	80 ~ 120	Nitrocellulose Based propellant
Reference	100 ~ 140	Single or Double Base Propellant
Previous Study I [14]	111	Double Base Propellant
Previous Study II [17]	130 ~ 162	Double Base Propellant
Previous Study III [18]	142 ~ 173	Double Base Propellant
Previous Study III [19]	145 ~ 161 105 ~ 112	Nitrocellulose Based propellant

본 실험 결과에서는 DSC와 HFC를 활용하여 활성화에너지를 도출하였을 때 각각 102.23 kJ/mol, 101.88 kJ/mol로 도출되었고, 두 장비에서 측정된 값의 차이가 매우 미미한 것으로 나타났다. 하지만 규격, 문헌 및 선행연구 등에서 제시된 NC 기반의 고체추진제 활성화에너지는 Table에서도 확인할 수 있듯이, 같은 NC 기반의 고체 추진제라고 할지라도 측정 조건에 따라 값이 매우 다르게 도출됨을 확인할 수 있다.

Liqiong Luo et al은 복기추진제의 안정제의 종류와 그 함량비를 변화시켜가며 활성화에너지를 도출하였는데, 130.4 kJ/mol에서 162.9 kJ/mol까지 매우 다양하게 나타났다[17]. 이는 곧 같은 NC 기반의 복기추진제라도 안정제의 종류와 함량이 조금이라도 달라지면 열분해 특성이 변하고 이에 따라 추진제의 수명에 많은 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.

또한 안정제의 종류와 함량이 같더라도 측정시 승온 속도 등의 시험조건에 따라라도 활성화에너지에 매우 큰 차이를 확인한 선행연구도 존재한다. S. Matecic Musanic et al.은 DSC 장비를 통해 NC 기반의 복기추진제의 활성화에너지를 도출하였는데, 승온 속도에 따라 시료에 포함된 NG(Nitroglycerine)의 휘발정도에 따라 142 kJ/mol에서 173 kJ/mol까지 차이가 있음을 언급하였다[18]. 위 언급된 항목 이외에도 측정된 열분해 거동 데이터를 어떤 모델을 활용하여 도출하였는지도 결과에 영향을 끼친다. Moritz Heil et al.은 HFC 장비를 활용하여 자연노화된 NC 기반 추진제의 잔존수명을 평가하였는데, 같은 추진제와 같은 안정제 종류 및 함량비지만 활성화에너지를 도출하는 반응모델에 따라서 10% 이상 차이가 발생한 것을 언급하였다[19].

위에 제시된 선행연구 결과와 시험 결과를 종합해보면 추진제의 수명 예측을 위한 가속노화시험을 수행할 때마다 활성화에너지는 별도의 재도출과정이 필요할 것으로 사료된다. 이는 활성화에너지는 약간의 차이가 있어도 실제로 이를 가속노화시험에 적용하면 기간의 차이는 크게 존재하기 때문이다. Table 2에 표기된 값들을 활용하여 Eq. (5)와 같이 일반적으로 사용되는 Arrhenius 모델에 대입하여 10년에 대응하는 가속시간을 계산하면 Table 3과 같다.

$$t_{Accel} = t_{stored} \cdot e^{\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{Accel}} - \frac{1}{T_{stored}}\right)\right]} \quad (5)$$

Table 3. Calculation of the Acceleration Time Based on Arrhenius Equation

E_a [kJ/mol]	t_{stored} [day]	T_{stored} [K]	T_{accel} [K]	t_{accel} [hour]
100.00	3650 (10 years)	297 K (24 °C)	344 K (71 °C)	346.3
120.00				114.5
140.00				37.9
160.00				12.5
170.00				7.2

* R(Gas Constant) : 8.314 J/mol·K

저장온도는 24 °C, 가속온도를 71 °C로 가정하고 저장기간 10년에 대응하는 기간을 계산한 결과 활성화에너지에 따라 약 7 ~ 346시간으로 계산되었다. 또한 이 조건에서 활성화에너지에 따른 가속시간을 Fig. 10에 그려

프로 나타내었다. Table과 Figure에서 확인할 수 있듯이 활성화에너지가 낮은 영역에서는 값이 조금만 변해도 가속시간의 변화량이 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 확인한 규격 및 선행연구에 따르면 주로 열량 및 열분해 측정 온도가 낮은 범위의 활성화에너지가 낮게 도출되기 때문에 보다 정확한 추진제의 가속노화시험을 위해서는 이 범위에서의 활성화에너지를 정확히 측정하는 것이 곧 추진제 수명 예측의 핵심이라는 것을 의미한다.

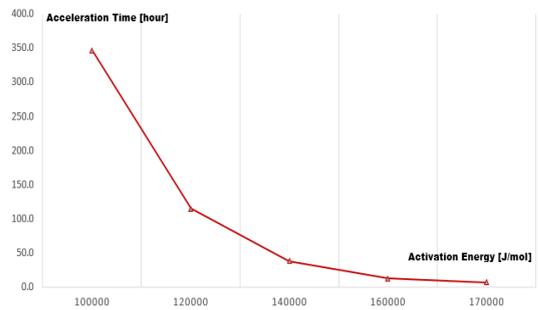


Fig. 10. Acceleration Time according to Activation Energy

3. 결론

본 연구에서는 추진제의 가속노화시험과 시험을 설계함에 있어서 가장 핵심적인 변수인 활성화에너지에 대하여 실험적인 연구와 결과에 대한 세부적인 고찰을 수행하였다. 기존에 열분해 거동을 측정할 수 있는 장비인 DSC와 최근 활발히 연구되고 있는 HFC를 이용하여 활성화에너지를 도출하였으며, 결과값을 규격 및 선행연구에서 제시된 값들과 비교/분석하였다.

본 연구에서 DSC, HFC 시험장비를 통한 활성화에너지는 각각 102.23, 101.88 kJ/mol이 도출이 되었다. 하지만 해외문헌 및 선행연구 분석 결과 추진제의 활성화에너지는 같은 NC 기반의 추진제라고 하더라도 고체 추진제의 종류와 안정제 종류 및 함량에 따라 매우 다르게 도출되며 반응모델에 따라서도 10% 이상 차이가 존재한다고 언급하고 있다. 또한 선정된 시료들에 포함된 로트를 전부 시험한 것이 아니기 때문에 본 시험을 가지고 전체를 대변할 수 없다는 점이 본 연구의 제한점이라고 보여진다. 이러한 점들을 고려해보았을 때 본 연구에서 DSC와 HFC의 활성화에너지가 매우 유사하게 나온 것도 우연의 일치로 판단되며 추진제의 수명 예측 즉, 정확한 가속노화시험을 위해서는 앞서 언급하였던 것과 같이

시험 대상 로트마다 추진제 및 안정제 종류와 함량을 구분하여 각각 측정하여 가속노화시험에 적용하여야 할 것이다. 또한 열량 및 열분해 측정 온도가 낮은 범위에서의 활성화에너지가 중요하기 때문에 이 온도 범위에서 열분해 저동을 확인할 수 있는 HFC를 사용하여 활성화에너지 값을 도출하고 이를 추진제 가속노화시험에 적용하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

본 연구의 결과가 추진제 수명평가 분야의 기초 연구 자료로 활용되기를 기대하며 추후 추진제의 저온 영역에서의 열분해 특성 파악에 관한 활발한 연구가 필요할 것이다.

References

- [1] North Atlantic Treaty Organization(NATO), Structural Assessment of Solid Propellant Grains, AGARD-AR-350, 1997, pp.1-212.
- [2] Kim, D. J., Jeong, D. H., Lee, Y. J., and Lee, Y. W., "Study on the Performance Evaluation of the Explosive Bolt that has been Natural Aging", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 21, No. 3, 2017, pp.84-90.
- [3] Kwon, K. T., Lee, S. J., and Kim, S. H., "Estimation of Aging Properties for Plastic Bonded Explosives Using AKTS Thermokinetic Software", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 1, 2018, pp.66-71.
- [4] Kim, D. S., and Jang, S. G., "Study on Aging Characteristics of Exploding Foil Initiator", *Journal of Korean Society for Aeronautical and Space Science*, Vol. 48, No. 8, 2020, pp.581-588.
- [5] American Institute of Aeronautics and Astronautics, Criteria for Explosive Systems and Devices on Space and Launch Vehicle, AIAA-S-113, 2016, pp.1-139.
- [6] Cho ki hong, Chang il ho, "A Study on the Effect of Storing Temperature upon the Self Life of Propelling Charge K676 and K677", *Journal of Korea Institute of Military Science and Technology*, Vol. 8, No. 1, 2005, pp.14-24.
- [7] Heon-Gyeong Lee, Ung-Hui Yun, Jin-Gyu Kim, "Improving the Activation Energy Reliability of Insulating Materials Using Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis", *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, Vol. 70, No. 10, 2021, pp.1481-1487, DOI: <https://doi.org/10.5370/KIEE.2021.70.10.1481>
- [8] Keug-Jin Bhang, Jun-Hee Hong, "Analysis on Activation Energy Measurement and Application of Nuclear Equipment Non-metallic Materials", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 20, No. 4, 2016, pp.38-43, DOI: <http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2016.20.4.038>
- [9] Jong Il Weon, Won Young Jung, "Characterization of Thermal Degradation of Polyamide 66 Composite: Relationship between Lifetime Prediction and Activation Energy", *Polymer(Korea)*, Vol. 36, No. 6, 2012, pp.712-720, DOI: <http://dx.doi.org/10.7317/pk.2012.36.6.712>
- [10] Wonho Cho, M. Westerlund, Baekneung Ryoo, Gyoodong Jung, Jichang Yoo, "HTPB Propellant Ageing Property and HFC Base Shelf-life Evaluation Method", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 22, No. 5, 2018, pp.59-65, DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2018.22.5.059>
- [11] NATO STANAG 4582, Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Using Heat Flow Calorimetry, Edition 1, 2007.
- [12] B. Roduit, L. Xia, P. Folly, B. Berger, J. Mathieu, A. Sarbach, H. Andres, M. Ramin, B. Vogelsanger, D. Spitzer, H. Moulard and Dilhan, "The simulation of the thermal behavior of energetic materials based on DSC and HFC signals", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, No. 1, 2008, pp.143-152, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-007-8864-3>
- [13] Cheongah Go, Junhyung Kim, Youngchul Park, Youngtaek Moon, Taeseok Seo, Byungtae Ryu, "Thermal Decomposition Behavior of Boron-Potassium Nitrate (BKNO₃) by TGA", *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 23, No. 2, 2019, pp.104-110, DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2019.23.2.104>
- [14] Cheongah Go, Junhyung Kim, Youngchul Park, Youngtaek Moon, Taeseok Seo, "A Study on Accelerated Aging Characteristics for ADP-601 Propellant", Research and Development Report, Agency of Defense Development, Korea, p.1-41 2018.
- [15] Yoocheon Kim, Juyoung Oh, Aniruda Ambekar, and Jai-ick Yoh, "Characterization of energetic materials using thermal calorimetry", Proceeding of 2017 KSPE Spring Conference, 2017, pp.547-553.
- [16] Guillaume, P., Rat, M., Wilder, S., Pantel, G., and Wilker, "Heat Flow Calorimetry of propellants - Effects of Sample Preparation and Measuring Conditions", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 26, 2001, pp.51-57.
- [17] Liqiong Luo, Bo Jin, Zuohu Chai, Qiong Huang, Shijin Chu and Rufang Peng, "The Effects of Aniline Stabilizers on Nitrocellulose Based on Isothermal Thermal Decomposition", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 45, 2020, pp.880-888, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/prop.201900390>
- [18] Sanja MATECIC MUSANICm Ivona FIAMENGO HOURS and Muhamed SUCESSKA, "Applicability of Non-isothermal DSC and Ozawa Method for Studying Kinetics of Double Base Propellant Decomposition", *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol.7, NO.3, 2010, pp.233-251.
- [19] Moritz Heil, Jurgen Hickmann and Christian Muller,

"Thermal Characterization of Naturally Aged Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 44, 2019, pp.687-695,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/prop.201800334>

황 수 하(Su-Ha Hwang)

[정회원]



- 2017년 2월 : 충남대학교 기계공학
학과 (공학사)
- 2019년 2월 : 충남대학교 기계공학
학과 (공학석사)
- 2019년 8월 ~ 현재 : 국방기술품
질원 연구원

<관심분야>

신뢰성, 추진기관, 소음, 진동

박 범 식(Beom-Sik Park)

[정회원]



- 2017년 2월 : 충남대학교 나노소
재공학과 (공학사)
- 2019년 8월 ~ 현재 : 국방기술품
질원 연구원

<관심분야>

신뢰성, 금속재료, 소음, 진동

김 동 성(Dong-Seong Kim)

[정회원]



- 2016년 2월 : 한국항공대학교 항
공우주 및 기계공학과 (공학석사)
- 2016년 10월 ~ 2018년 12월 :
국방과학연구소 연구원
- 2019년 1월 ~ 2022년 5월 : 국방
기술품질원 연구원
- 2022년 6월 ~ 현재 : 국방과학연
구소 연구원

<관심분야>

신뢰성, 수명평가, 추진기관, 파이로장치