

고온가속노화시험을 이용한 추진제 KM10의 저장 수명 추정

조기홍^{1*}
¹국방기술품질원

A study on the self-life estimation of the propellant KM10 by using high temperature acceleration aging tests

Ki-Hong Cho^{1*}

¹Defense Agency for Technology and Quality

요 약 추진제 KM10은 NC(Nitrocellulose)를 주원료로 제조된 단기추진제로서 장기저장시 자연분해현상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 저장수명추정은 잔류안정제 함량분석을 위해 일반적으로 이용되는 고온가속노화시험을 사용하였으며, 반응속도상수 산출을 위해 Arrhenius 식과 Berthelot 식을 사용하였다. 본 연구 결과에 따르면 Arrhenius 식과 Berthelot 식을 이용하여 추정한 추진제 KM10의 저장수명은 43.72년, 16.53년으로 큰 차이를 보였으며, E. R. Bixon의 연구결과[1]와 비교할 때 Arrhenius Equation을 이용하여 추정한 43.72년이 타당한 것으로 판단된다.

Abstract The propellant KM10, a single propellant manufactured nitrocellulose, is known to cause natural degradation phenomena at long term storage. The self-life was estimated using generally used high temperature acceleration aging tests to analyze the content of stabilizer and using the Arrhenius equation & Berthelot equation to calculate reaction rate constants. According to the result of this study, self-life of propellant KM10 using the Arrhenius equation & Berthelot equation appear significantly different as 43.73, 16.53years and when compared with the paper of E. R. Bixon, self-life of propellant KM10 predicted using the Arrhenius equation was reasonably determined.

Key Words : Nitrocellulose, Propellant, Self-life, Natural Degradation Phenomena, Stabilizer

1. 서론

추진제는 탄약을 목표지점까지 비행할 수 있도록 추진력을 추가하는 역할을 하며, NC(Nitrocellulose), NG(Nitroglycerine) 및 NGu(Nitroguanidine) 등과 같은 질산에스테르 화합물을 기반으로 제조된다. 주원료로 사용된 NC, NG 등 -C-O-NO₂기를 가진 질산에스테르 화합물은 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 장기저장시 수분, 직사광선, 열 및 산성 물질 등에 의해 자연분해 되어 NO₂, NO₃ 등의 질소 산화물과 질산(HNO₃)을 생성시키기는 것으로 알려져 있다.

추진제의 자연분해 현상은 추진제의 조성, 안정제 함량, 저장온도 및 습도 등의 조건에 따라 달라지며 특히, 추진제의 저장온도가 높을 경우 자연분해 속도는 급속도

로 증가하는 것으로 알려져 있다[2-4].

추진제는 그 운용 목적상 적소적기에 의도된 성능 발휘뿐만 아니라 저장취급시 안정성도 중요하기 때문에 저장 안정성에 대한 연구가 반드시 필요하다.

저장안정성 연구는 정확한 시험결과를 얻기에 많은 예산과 인력, 시간이 소요되기 때문에 실제 저장조건에서 직접적인 연구를 수행하는 것 보다 편의상 제조단계 또는 제조직후의 시료들을 고온가속노화시험 후 그 결과를 추진제 노화이론에 적용하여 저장수명을 추정하는 방법을 많이 사용한다.

본 연구는 국내기술로 제조된 60mm KM207용 추진제 KM10을 대상으로 고온가속노화시험을 통해 안정제 감소추이를 관찰하고, Arrhenius 식과 Berthelot 식을 이용하여 저장수명을 추정하였다.

*교신저자 : 조기홍(khcho10463@hanmail.net)

접수일 10년 02월 12일

수정일 (1차 10년 04월 20일, 2차 10년 04월 30일)

계재확정일 10년 05월 13일

2. 연구방법

2.1 연구대상

현재 운용되고 있는 화포용 탄약에는 단기추진제, 복기추진제 및 다기추진제 등 다양한 추진제가 사용되고 있다. 연구대상은 NC를 기반으로 한 단기추진제중 60mm, 81mm, 4.2인치 박격포탄 등 사용범위가 다양하고 보유량이 많은 단기추진제 KM10을 연구대상으로 하였다.

2.2 연구방법

연구방법은 실험실 조건에서 추진제의 저장수명추정에 많이 사용되는 고온가속노화시험을 통해 추진제 KM10의 저장수명을 추정하였다.

저장수명 추정은 70℃, 80℃, 90℃에서 고온 가속노화시험을 수행하면서 안정제 함량변화를 측정하고, Arrhenius 식과 Berthelot 식을 이용하여 속도상수 k를 구하고, 추진제 저장수명 추정식을 이용하여 저장수명을 추정하였다. 추진제의 한계수명(Life Time) 판단기준은 미군 보급회보(SB-742-1300-94-2)에 자연발화의 위험성 없이 저장가능하다고 알려진 잔류안정제 함량 0.2wt%를 기준으로 하였다[5].

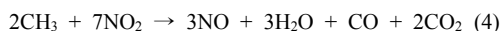
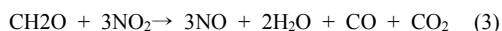
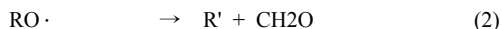
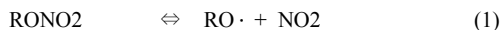
3. 이론적 고찰

3.1 추진제의 자연분해

단기추진제의 주요 성분인 NC는 질산에스테르 화합물로 장기저장시 온도, 열 또는 수분 등의 요인에 의해 열분해와 가수분해 등 자연분해 현상을 일으키는 것으로 알려져 있다[2,3,6,10].

3.1.1 열분해

NC와 같은 질산에스테르 화합물의 분해 메커니즘은 J. B. Levy[7]에 의해 다음과 같이 제안되었으며, 크게 두 가지 형태의 화학반응으로 일어난다.

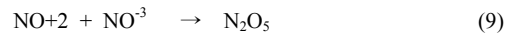
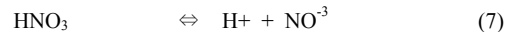


첫 번째 분해반응은 질산에스테르기(-O-NO₂)로부터 NO₂를 유리시켜 자유 라디칼(RO·)과 NO₂가 생성되는

반응이며, 두 번째 분해반응은 첫 번째 반응에서 생성된 자유 라디칼(RO·)이 추진제 내의 다른 유기물질과 반응하여 더 많은 질소산화물과 CO, CO₂, H₂O 등의 저분자 기체를 발생시키는 자동촉매반응(Auto Catalysis Reaction)으로 알려져 있다. 이 때 추진제의 온도는 더욱 상승하고 심한 경우 연소온도(Flame Temperature) 이상에 도달하게 되면 추진제의 자연발화가 일어나게 된다.

3.1.2 가수분해

질산에스테르 화합물은 장기저장하면 추진제 주위의 수분 또는 습기와 반응하여 NO₂, NO₃ 등의 질소산화물과 질산(HNO₃)을 생성시킨다. 이들 질소산화물과 질산의 생성반응은 발열반응으로 분해시 주위의 온도를 상승시키며, 이때 발생한 온도의 증가는 추진제의 열분해 반응으로 이어져 분해반응을 더욱 촉진시킨다.



3.2 안정제 DPA 분해반응

3.2.1 안정제 특성 및 종류

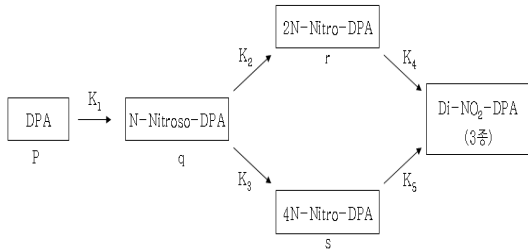
추진제의 분해반응은 근본적으로 방지할 수는 없으나, NC보다 질소산화물에 훨씬 친화력이 큰 안정제(Stabilizer)를 첨가하여 분해반응에 의해 생성된 질소산화물을 고정시켜 산화작용을 방지함으로써 자동촉매반응을 억제할 수 있다.

화포 추진제용 안정제는 DPA(Diphenylamine), EC(Ethylcentralite) 등 유기안정제와 NaCO₃, CaCO₃, NaHCO₃ 등 무기안정제가 있으며, 무기안정제는 복기 추진제에만 효과가 있는 것으로 알려져 있다[8].

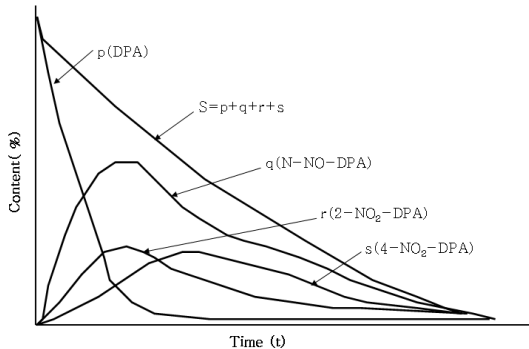
3.2.2 DPA[Diphenylamine, (C₆H₅)₂NH] 반응메커니즘

유기안정제의 일종인 DPA는 주로 단기추진제의 안정제로 많이 사용되며, 한 분자는 NC에서 분해되는 질소산화물과 최대 6개의 NO₂분자와 반응할 수 있어 효과적으로 추진제의 자연분해 반응을 억제할 수 있다[5]. 이 반응은 질소산화물의 결합위치 및 결합개수에 따라 다양한 유도체를 생성시킨다. V. Lindner에 의하면[9] 유도체중 2개 이하의 질소산화물과 결합한 중간유도체는 추진제의 분해반응을 억제하는 유효한 안정제로 역할을 하며, 이보

다 많은 질소산화물과 결합된 유도체는 안정제로서의 역할은 하지만 그 효과는 미미한 것으로 보고하고 있으며, 단순화된 반응메카니즘은 그림 1과 같다[9].



[그림 1] 단순화된 DPA 반응 메커니즘



[그림 2] 노화시간과 DPA 함량과의 관계[8, 10]

여기서 임의의 시간 t에서의 DPA의 농도를 p(%), N-nitroso-DPA의 농도를 q(%), 2-NO₂-DPA의 농도를 r(%), 4-NO₂-DPA의 농도를 s(%)라 하고, S, p, q, r, s를 y축에, 시간 t를 x축에 개략적으로 도시하면 그림 2와 같다.

이와 같이 안정제의 총량(S)은 시간에 따라 감소하며, 반응이 진행됨에 따라 감소속도도 점차 느려지는 것을 알 수 있다. 즉, 유효 안정제의 총량(S)은 시간(t)에 대하여 식(11)과 같이 단일 지수 함수로 표현이 가능하다. 이 식은 t=0일 때, S = p₀이므로 식(12)와이 표현할 수 있으며, 추진제의 저장수명 추정에 많이 사용되고 있다.

$$S = Ae^{-kt} \quad (11)$$

$$S = p_0e^{-kt} \quad \text{또는} \quad \ln S = \ln p_0 - kt \quad (12)$$

3.3 저장수명 추정

추진제의 저장수명에 대한 연구는 주로 유효 DPA 함량을 기준으로 추진제의 저장수명한계 도래 여부를 판단한다. 일반적으로 추진제의 저장수명은 온도에 의한 영향이

가장 크기 때문에 추진제를 60~100℃의 고온에서 가속노화 시키면서 DPA 함량 감소속도를 실험적으로 구하고 그 결과를 이용해 저장수명을 계산, 추정하게 된다. DPA 함량 감소속도는 DPA와 NO, NO₂ 등 질소산화물의 반응속도식에서 계산하게 되며, 이때 필요한 반응속도 상수 k는 Arrhenius와 Berthelot에 의해 다음과 같이 제시되었다.

$$\text{Arrhenius 식} : \ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (13)$$

$$\text{Berthelot 식} : \ln k = (\ln k_0)T + E_a/R \quad (14)$$

여기서, k : 반응속도상수(hr⁻¹ 또는 day⁻¹)

k₀ : 반응초기 속도상수(hr⁻¹ 또는 day⁻¹)

E_a : 활성화 에너지(cal/mol)

R : 기체상수(1.987cal/mol · °K)

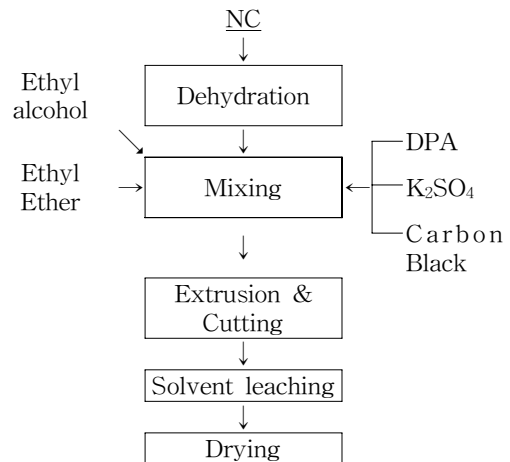
T : 절대온도(°K)

4. 실험결과 및 고찰

4.1 시료제조

[표 1] 추진제 KM10 조성[11]

구 분	함량(%)	기 능
Nitrocellulose	98.0±1.50	주 에너지 원
Diphenylamine	1.00±0.30	안정제
Potassium Sulfate	1.00±0.30	화염 감소제
Carbon Black, Max	0.10	열 확산제



[그림 3] 추진제 KM10 제조과정

단기추진제 KM10은 표 1과 같이 에너지원인 NC, NC 안정성향상을 위한 안정제(Diphenylamine), 연소 보조제/화염로재료(Potassium Sulfat K₂SO₄), 열 확산제(Carbon Black) 사용하고. 시료는 그림 3과 같은 제조공정을 통해 제조된다.

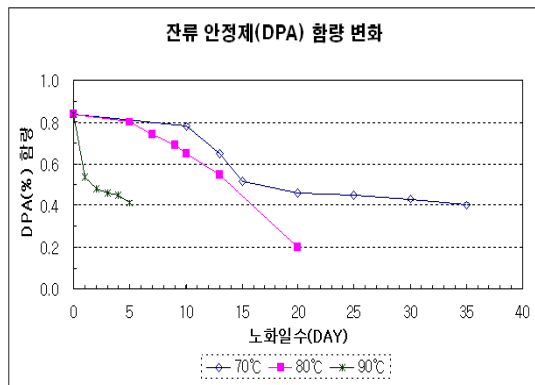
4.2 안정제 함량분석

고온가속노화시험은 70℃, 80℃, 90℃에서 고온가속노화 시험을 진행하면서 주기적으로 샘플링하여 습식분석방법을 이용하여 잔류 안정제함량을 분석하였다. 잔류 안정제 함량 분석결과에서 얻은 평균값을 저장수명추정에 사용하였으며, 고온가속노화시험을 위한 시료 구성은 표 2와 같다.

[표 2] 가속노화시험 시료 현황

시험 온도	시료수 & 시험횟수	비고
	추진제 KM10 + 약포	
70℃	4units × 7회	추진제KM10 초기 DPA 함량 : 0.84wt%
80℃	4units × 6회	
90℃	4units × 5회	

추진제 KM10을 각각 70℃, 80℃, 90℃ 가속노화시험 동안 측정한 잔류안정제 함량과 노화기간(day)을 온도별로 도시하면 그림 4와 같다. 노화일수가 길어지면 추진제에 포함되어 있는 잔류안정제의 함량은 감소하며 노화온도가 높을수록 안정제 함량 감소폭은 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 특히, 노화온도가 90℃인 추진제는 다른 시험조건(70℃, 80℃)에서와 달리 노화초기에 안정제 함량이 급격하게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 추진제의 한계수명(Life Time)은 미군 보급회보(SB-742-1300-94-2)에 따라 자연발화의 위험성 없이 저장 가능하다고 알려진 잔류안정제 함량 0.2wt%를 수명판단의 기준으로 하였다.



[그림 4] 노화기간에 따른 잔류 안정제(DPA) 함량 변화

4.2 저장수명 추정 결과

4.2.1 Arrhenius 식 이용

1) 각 온도별로 임의의 안정제 $\ln S$ 와 노화시간(t) 그래프를 도시하여 1차 회귀직선식을 얻어 반응속도상수, k를 구하면 표 3과 같다. 이 때 각 회귀직선식의 표준오차는 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.0718, 0.0683 및 0.0992로 나타났다.

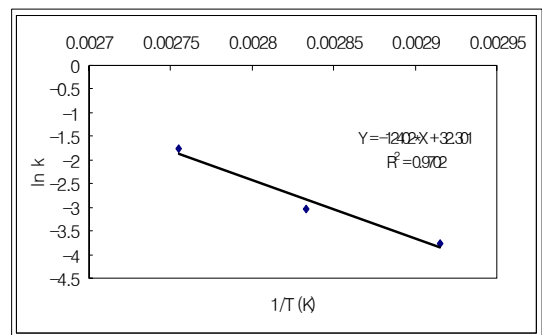
[표 3] 시험온도에 따른 속도상수 k값

온도	1차 회귀직선식	속도상수 k
70℃	$Y = -0.0233 \times X - 0.1744$	-0.0233
80℃	$Y = -0.0481 \times X - 0.1744$	-0.0481
90℃	$Y = -0.1728 \times X - 0.1744$	-0.1728

2) 위에서 구한 반응속도상수를 온도에 따라 그림 5와 같이 $\ln k$ 와 $1/T$ 그래프에 도시하여 온도와 반응속도상수와의 관계식을 구하면 식(15)와 같다.

$$\ln k = -12,402 \times 1/T + 32.301 \quad (15)$$

식(15)로부터 임의의 저장온도, T(25℃)에서의 반응속도상수 k를 구하면 $k = 8.99326 \times 10^{-5}$ 이고, 25℃에서 반응상수 k를 식(12)에 대입하고 잔류안정제 S=0.2wt%에 도달하는데 걸리는 시간 t를 계산하면 저장수명은 약 43.72년임을 알 수 있다.

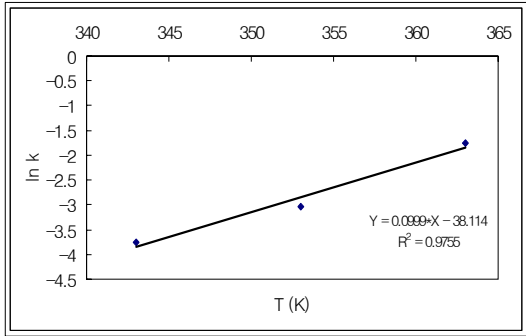


[그림 5] 반응속도 상수(k)와 온도(1/T)와의 관계

4.2.2 Berthelot 식 이용

1) Arrhenius 식과 동일한 방법으로 각 온도별 임의의 안정제 $\ln S$ 와 노화시간(t) 그래프를 도시하여 1차 회귀직선식으로부터 반응속도상수, k를 구하고 이 반응속도

상수를 그림 6과 같이 $\ln k$ 와 T 그래프에 도시하여 온도와 반응속도상수의 관계식(식 16)을 구한다.



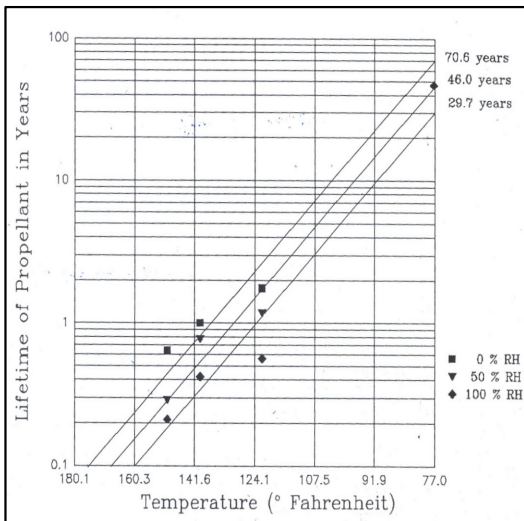
[그림 6] 반응속도 상수(k)와 온도(T)와의 관계

$$\ln k = 0.0999 \times T - 38.114 \quad (16)$$

2) 식(16)으로부터 임의의 저장온도, $T(25^\circ\text{C})$ 에서의 반응속도상수 k 를 구하면 $k = 2.378667 \times 10^{-4}$ 이고, 25°C 에서 반응상수 k 를 식(12)에 대입하고 잔류안정제 $S=0.2\%$ (wt)에 도달하는데 걸리는 시간 t 를 계산하면 저장수명은 약 16.53년임을 알 수 있다.

4.2.3 저장수명 추정 종합

고온가속노화시험 결과로부터 얻은 안정제함량 변화 추이를 활용하여 Arrhenius 식과 Berthelot 식을 사용하여 추진제 KM10의 저장수명을 추정한 결과, 각각 43.72년과 16.53년으로 큰 차이를 보였다.



[그림 7] 상대습도를 고려한 추진제 M10의 저장수명

본 연구결과와 E. R. Bixon의 연구결과를 비교해 보면, 추진제 KM10의 저장수명은 Arrhenius 식에 적용하여 도출한 저장수명이 43.72년과 습도(50% RH)일 때 Bixon의 저장 추정수명 46년이 유사한 것을 알 수 있었다.

따라서, 추진제 KM10의 저장수명은 Arrhenius 식에 의해 추정된 43.72년이 타당하며, 국내에 저장되어 있는 추진제의 저장환경, 특히 습도가 미지의 변수라고 할 때 적용 가능한 상대습도는 50% RH임을 알 수 있었다.

5. 결론

본 연구는 화포용 탄약의 추진력을 제공하기 위해 사용되는 다양한 추진제중 60m, 81mm 및 4.2" 탄약 등의 추진제로 사용중인 단기추진제 KM10을 대상으로 하였으며, 시험방법은 신규 추진제의 저장수명추정에 일반적으로 사용되고 있는 고온가속노화시험을 사용하였다.

고온가속노화시험을 이용한 추진제 KM10의 저장수명 추정을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추진제 KM10의 저장수명은 Arrhenius 식을 이용한 경우 43.72년, Berthelot 식을 사용한 경우 16.53년으로 큰 차이를 나타냈다.
2. 본 연구결과와 E. R. Bixon의 연구결과를 비교한 결과, 추진제 KM10의 저장수명은 Arrhenius식을 이용하여 추정한 43.72년이 타당한 것으로 판단된다.
3. 국내에 저장 추진제 KM10의 저장환경, 특히 습도가 미지의 변수라고 할 때 적용 가능한 상대습도는 50% RH임을 알 수 있었다.
4. 향후 추진제 KM10 저장수명추정 방법으로 50% RH에서 고온가속노화시험을 실시하고, E. R. Bixon의 연구에서 사용한 Eyring Equation으로부터 저장수명을 추정하면 좀 더 정확한 추진제 KM10의 저장수명을 추정할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] E. R. Bixon, "Lifetime Prediction for Single Base Propellant Based on the Eyring Equation". Picatinny Arsenal, pp233-239, 1991.
- [2] 조기홍, 장일호, "무기 안정제 CaCO_3 첨가에 따른 단기 추진제의 저장 수명에 관한 연구", 한국군사 과학기술학회, 제10권 제3호, pp200-202, 2007

- [3] 조기홍, 장일호, “추진장약 K676/K677의 저장온도가 저장수명 영향” 한국군사과학기술학회, 제8권 1호 pp14-24, 2005.
- [4] Tadeusz Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", VOL III, PWN-Polish Scientific Publishers, pp298-299, pp307-313, 1965.
- [5] SB 742-1, Supply Bulletin, "Ammunition surveillance procedures", Headquarters, Department of the Army, pp134A-134O, 1988.
- [6] 조연식, “복기 추진제의 안정제 경시변화에 관한 연구, 국방과학연구소, pp3-13, 1989.
- [7] J. B. Levy, "The thermal decomposition of Nitrate Esters. II. The effect of additives on the thermal decomposition of ethyl nitrate", The Journal of American Chemical Society 76(14), pp3790-3793, 1954.
- [8] 고석일, 고흥석, “81미리 신행박격포탄용 소진용기 추진장약 K675 한계수명 추정에 관한 고찰”, 국방품질 관리소, pp3-12, 1996.
- [9] V. Lindner, "Explosives-propellants Theory and Practice", VOL II, U.S. Army Armament Research & Development Command, pp228-301, 1978.
- [10] Torbjorn Lindblom, “Reactions in Stabilizer and Between Stabilizer and Nitrocellulose in Propellants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, VOL 27 Issue 4, pp197-198, 2002.
- [11] MIL STD 652D, "Propellant, solid for cannons requirement and packing", US. Army, pp17-18, 1983.

조 기 홍(Cho Ki Hong)

[정회원]



- 1986년 2월 : 전남대학교 화학공학 학과 (학사)
- 1993년 8월 : 한양대학교 화학공학 학과 (석사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 서울시립대 화학공학과 (박사과정 재학중)
- 1986년 12월 ~ 현재 : 국방기술 품질원 선임연구원

<관심분야>

화학공학, 환경공학