

추진장약 K676 및 K677의 저장온도가 저장수명에 미치는 영향

A Study on the Effect of Storing Temperature upon the Self Life of Propelling Charge K676 and K677

조 기 흥*
Cho ki hong

장 일 호*
Chang il ho

ABSTRACT

A propellant mainly consisting of nitric ester including nitrocellulose, nitroglycerine and nitroguanidine is characteristic of being decomposed naturally. And this phenomenon is known as being affected mostly by its storing temperature.

In this research, the effect of storing temperature on self life has been studied by measuring the contained quantity of residual stabilizer of propellant KM30A1, ignition powder and combustible cartridge case, which are parts of 155MM propelling charge K676 and K677; the method for the measurement is acceleration aging test, and decomposition reaction equation and Berthlot Equation were used for the calculation.

The result of this research shows that propellant KM30A1, ignition powder, combustible cartridge case in order of decreasing self life, and the self life decreases to 1/3 as the temperature increases by 10°C.

주요기술용어(주제어) : Propellant(추진제), Ignition Powder(점화제), Combustible Cartridge Case(소진탄피), Nitric Ester(질산에스테르), Shelf Life(저장수명)

1. 서론

추진제는 제조 후 일정기간이 경과하면 잔류 안정제 함량이 감소하게 되고, 추진제의 잔류 안정제 함량이 저하되면 추진제의 급속한 분해반응으로 자연발화의 위험성이 있을 뿐 아니라, 수명연한이 조기에

도래하여 순기비용이 증가하게 된다.

추진제는 고유의 특성상 장기 저장시 자연분해가 일어나며 이러한 추진제의 자연분해 속도는 추진제의 주요 성분, 안정제의 종류 및 함량, 제조방법 및 저장 온도, 습도 등의 조건에 따라 달라지며, 특히, 추진장약의 저장온도가 높을 경우 자연분해 속도는 급속도로 증가하게 되는데 20세기 초 Will은 NC분해반응에 관한 연구에서 분해생성물을 제거하여 자동 촉매반응을 억제시킨 조건에서 NC분해반응속도가 온도 증가에 따라 빨라지는 것으로 설명하였고, 그 이후 R.D

† 2005년 2월 4일 접수~2005년 3월 17일 게재승인

* 국방품질관리소(Defense Quality Assurance Agency)

주저자 이메일 : khcho10463@hanmail.net

Smith 등에 의해서 NC분해반응의 반응 속도상수 k를 계산하여 온도증가에 따라 분해속도가 증가함을 증명하였다^[1,2]

본 연구대상인 155MM 자주포 K9용 추진장약 K676/K677은 국내에서 독자개발한 추진장약으로 Steel Container에 밀폐 포장하여 납품후 적용화포에 장전하기 직전에 개봉하여 운용하고 있으나, 육군 전력단에서 '00년 전력화 예정으로 개발중인 K9 탄약 운반장갑차의 적재/운용방법은 Steel Container를 개봉하여 개봉장약 상태로 적재/운용 하도록 설계됨에 따라 K9 탄약차에서 적재/운용중 저장 온도가 추진장약 K676/K677의 저장수명에 미치는 영향에 대한 사전 예측이 필요하여 본 연구를 수행하게 되었다.

본 연구에서는 현재 군에 보급/운용중인 추진장약 K676/K677에 대해 자연분해 현상에 가장 큰 요인으로 작용하는 저장온도가 추진장약의 저장수명에 미치는 영향을 고찰하였다.

시험방법은 추진장약 K676/K677의 부품인 추진제 KM30A1, 점화제 및 소진탄피를 70℃, 80℃, 90℃에서 고온 가속노화시험을 실시하고 저장온도별, 저장기간별 잔류 안정제 함량을 분석한 후 추진제 반응속도식 및 Berthelot Equation을 이용하여 결과를 분석하였다.

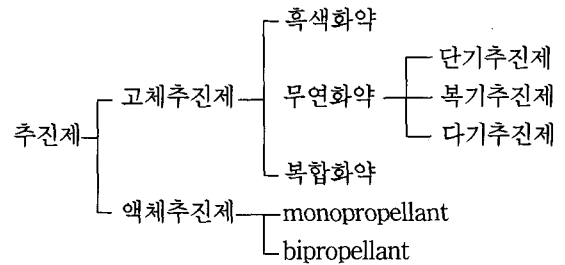
2. 이론 고찰

가. 추진제의 정의 및 분류

화약류를 연소속도에 따라 분류할 때 추진제는 연소 속도가 느린 저성능 폭발물의 범주에 속하며, 높은 화학적 에너지를 가지고 있어 연소시 고온 고압의 가스를 발생 시켜 정지상태의 비행체에 운동에너지를 부여하여 목표 지점까지 비행시키는데 사용되는 물질이다.

추진제의 분류는 크게 고체추진제와 액체추진제로 분류할 수 있으며, 화포용 추진제로 사용되는 추진제의 종류는 고체추진제중 무연화약으로 주원료에 따라 단기 추진제(Single Base Propellant), 복기 추진제(Double Baes Propellant) 및 다기 추진제(Triple Base Propellant)로 구분되며, 이러한 추진제는 질산 에스테르 화합물인 NC(Nitrocellulose),

NG(Nitroglycerine) 및 NGu(Nitroguani dine)등을 주원료로하여 제조하고 있으며, 추진제의 세부 분류는 그림 1과 같다.^[3]



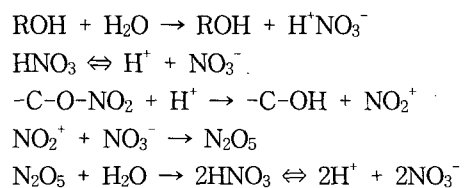
[그림 1] 추진제의 분류

나. 추진제의 자연분해 특성

본 연구대상은 155MM 추진장약 K676/K677로 NC(Nitrocellulose), NG(Nitroglycerine), NGu(Nitroguanidine)등을 에너지원으로 하고 섬광감소 및 저장안정성 향상을 위해 황산칼륨(K₂SO₄), EC(Ethylcentralite) 등을 포함하여 제조하고 있다.

155MM 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1은 다기 추진제로 단기 추진제에 비해 추진력이 크기 때문에 장거리 사격용에 적합하며 박격포, 곡사포 및 직사포 등에 사용되고, NGu를 포함하여 폭발열이 낮기 때문에 포신 부식성이 적은 장점이 있으나, NC, NG 및 NGu 등 질산에스테르 화합물을 주 원료로 제조되어 다른 추진제와 마찬가지로 저장기간이 경과함에 따라 자연분해 특성을 갖고 있다.

이것은 주 원료로 사용된 NC, NG 등 -C-O-NO₂기를 가진 질산 에스테르 화합물이 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 장기저장하면 수분, 직사광선, 열, 산성 물질에 의해 가수분해되어 NO₂, NO₃ 등의 질소 산화물과 질산(HNO₃)을 생성시키기 때문으로 알려져 있으며, 추진제의 분해반응기구는 그림 2와 같다.



[그림 2] 추진제의 분해 반응 기구

이러한 분해반응 속도는 온도에 따라 달라지고 복·다기 추진제의 분해과정은 크게 NG의 확산(Diffusion), NG의 해리(Dissociation), C-O결합의 분리(Cleavage)로 인한 NC의 분해(Degradation)등 세단계로 구분된다.^[4,5]

복·다기 추진제의 원료인 NC, NG, NGu 등의 분해로 야기되는 추진제의 자연분해는 근본적으로 방지할 수는 없으나, 분해생성물에 의한 자동촉매반응의 유도를 억제 하면 분해반응의 가속을 지연시킬 수 있으므로 NC, NG 및 NGu의 분해반응 생성물인 질소산화물을 제거하기 위하여 추진제 제조시 약염기성용 락 안정제를 첨가하여 제조하고 있다.

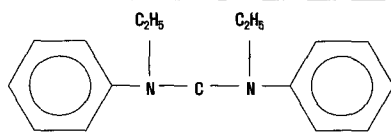
다. 안정제의 역할과 반응 메카니즘

안정제는 크게 유기안정제와 무기안정제로 나눌 수 있으며, 먼저 유기안정제에는 DPA(Diphenylamine: <C₆H₅>₂ NH<>), EC(Ethylcentralite:<CO[N(C₆H₅)(C₂H₅)₂>>), Carbazole(C₁₂H₁₁N), Naphthalene(C₁₀H₈), Resolcinol(C₆H₆O₂)등이 있으나 일반적으로 단기추진제 안정제로 DPA가 사용되고, 복·다기 추진제 안정제로 EC가 많이 사용하는데 복·다기 추진제 안정제로 DPA를 사용하지 못하는 이유는 DPA가 복·다기 추진제를 가수분해시키기 때문이다. 그리고 무기 안정제로는 Na₂CO₃, NaHCO₃, CaCO₃ 등이 알려져 있으나, 유럽 일부 국가에서 사용되고 지금까지 국내에서는 사용하지 않았으나 최근에 추진제 저장수명 향상을 위해 일부 추진제에 CaCO₃를 사용하고 있다.^[2]

본 연구 대상인 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30 A1의 제조에 사용되는 안정제는 Ethylcentralite를 사용하고 있으며, EC는 Ethylaniline과 Phosgene의 반응으로 생성되며 약염기성의 유기물질로서 물에는 녹지 않으나 유기용매에는 녹는 성질을 갖고 있으며, 추진제 내에서 안정제(EC)의 역할은 1)자유라디칼 제거(Free Radical Scavenger), 2)산화방지제(Antioxidant), 3)항생물 작용제(Anti biological Agent)등이 있다.

반응 메카니즘은 추진제의 주성분인 NC와 NG가 시간이 경과함에 따라 서서히 분해하는 동안 질소산화물(Nitrogen Oxides)이 형성되고, 특히, 이산화질

[표 1] 안정제 EC(Ethyl Centralite)의 특성

구분	특성	구분	특성
구조식			
분자식	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	시성식	CO[N(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) ₂]
분자량	268.4	응결점	71℃
색깔	무색 결정체	용해점	71.5~72℃
밀도	1.112g/cm ³	폭발열	2,381cal/g

소 가스가 안정제 EC와 비가역 반응(Irreversible Reaction)으로 니트로화(Nitration), 니트로소화(Nitrosoation) 등을 함으로써 점차 EC의 함량이 감소하게 된다.

이때, 안정제인 EC(Ethylcentralite)는 니트로화(Nitration), 디니트로화(Dinitration), -C-N기의 분리(Cleavage)로 인한 아민(Amine) 화합물의 생성, 니트로소화(Nitrosoation), -C₂H₅기의 이탈(Deethylation), -NH₂기의 이탈(Deamination), Nitroamine과 Nitro Ethyl Centralite의 니트로화 반응이 진행되며, 4-Nitro Ethyl Centralite, 4,4'-Dinitro Ethyl Centralite, N-nitroso-N-ethylaniline, N-nitroso-N-ethyl-4-nitraniline과 2,4-Dinitro-N-Ethyl-aniline 등 화합물이 생성되는 복잡한 반응이 진행된다.^[4]

라. 안정제 반응속도의 동력학적 해석

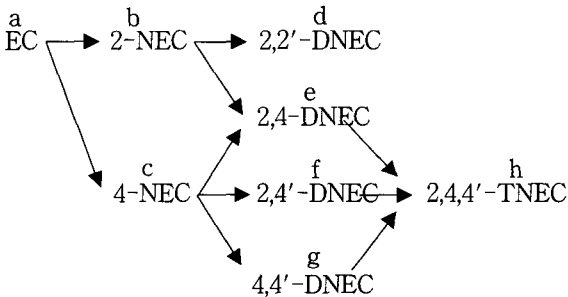
EC의 안정화 반응은 매우 복잡할 뿐만 아니라 중간유도체들이 몇 종류씩 공존하기 때문에 아직까지 정확한 반응 속도론이 정립되지 못하였으나, 주로 사용되는 이론은 다음과 같다.

일반적으로 EC의 반응속도를 가능한 범위 내에서 동력학적으로 해석하기 위한 다음과 같은 몇 가지 가정을 도입하여 반응단계에 대한 단순화가 필요하다.

- (1) 니트로화(Nitration) 반응은 0차 비가역 반응이다.
- (2) Tri-NO₂-EC 이상의 중간유도체는 안정제로써 효력이 약하므로 무시한다.

(3) 공기중의 O₂ 및 발생하는 NO₂의 농도가 안정제의 농도보다 월등히 커서 반응 진행중에 O₂, N₂ 농도는 불변한다.

상기 가정한 조건에서 단순화된 EC의 반응 메카니즘은 그림 3과 같다.

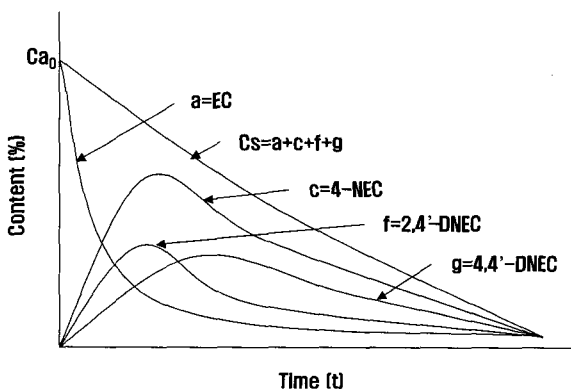


[그림 3] 단순화된 EC의 반응 메카니즘

단순화된 EC의 반응 메카니즘으로 부터 EC가 질화 되는 과정에서 시간이 흐름에 따라 유도체가 많이 생성되는 순서는 4-NEC, 2,4'-DNEC, 4,4'-DNEC, 2,2'-DNEC, 2,4,4'-TNEC이고, 2-NEC, 2,4-DNEC 는 거의 생성되지 않는다.

따라서, 안정제인 EC가 분해할 때 생성되는 유도체의 함량을 y축에 도시하고, 시간 t를 x축에 도시하면 그림 4와 같다.^[1]

그림 4에서 안정제의 총량 C_s는 시간에 따라 감소하며, 반응이 진행됨에 따라 감소 속도는 점차 느려



[그림 4] EC의 질산유도체 함량 vs 시간 관계

져 단일 지수함수로 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.^[6]

$$C_s = A * e^{-kt} \quad (1)$$

여기서, C_s = 유효 EC의 총량(%)

A = EC의 초기 농도(%)

k = 반응속도상수(hr⁻¹ 또는 day⁻¹)

t = 시간(hr 또는 day)

t=0일때, C_s=C_{a0}이므로 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$C_s = C_{a0} * e^{-kt} \quad \text{또는} \\ \ln C_s = \ln C_{a0} - kt \quad (2)$$

KM30A1추진제 적용 국방규격인 KDS 1320-3011('99.12.23) 및 저장 추진제/추진장약의 신뢰성평가 절차인 SB742-1300-94-895('95.03.01)의 안정제 함량의 판단기준은 중간 유도체를 포함하지 않은 순수 EC 함량으로 규제하고 있다.

또한, 그림 4에서 보는 바와 같이 초기 안정제인 EC는 초기에 직선으로 감소하다 소멸 전 단계에서 단일 지수 함수로 감소하는 것을 알 수 있으며, 지수 함수로 감소하는시기 전 단계는 고려 대상이 아니므로 초기 안정제 EC의 감소 속도를 시간의 함수로 나타내면 0차 반응 속도식으로 표현할 수 있다. 즉, 초기 안정제 EC의 시간에 따른 감소 속도는 일정하고 식 (3)과 같이 미분 방정식으로 표현할 수 있다.^[7]

$$dS/dt = -k \quad (3)$$

식 (3)을 적분하여 시간 t에서 안정제 함량 S에 대해 정리하면 식 (4)와 같이 직선식으로 표현할 수 있다.

$$S - S_0 = -k * t \quad \text{또는} \\ S = -k * t + S_0 \quad (4)$$

여기서, S₀ = 초기안정제 함량(%)

S = 시간 t에서 안정제 함량(%)

k = 반응속도상수(day⁻¹)

t = 시간(hr 또는 day)

마. 추진제 저장성 영향 요소

추진제의 저장성은 추진제의 제조에 사용되는 원료의 종류나 함량, 공정의 조건 등에 따라 결정되는 제품특성과 저장조건에 따라 영향을 받게 된다. NC의 분해반응에 대한 연구 자료에 의하면, NC는 반응온도가 20℃에서 30℃로 상승할 경우 그 반응속도는 3.45배 증가하는 것으로 소개하고 있다.^[8]

따라서 추진제 제조/저장시 고온에 노출될 경우 분해반응이 활발해져 노화가 일어나고 저장수명에 영향을 미치게 된다.

추진제에 사용되는 안정제의 종류와 함량에 따라서 저장수명이 달라지는데, 일반적으로 단기 추진제에서 DPA를 많이 사용하고 복·다기 추진제에서는 EC가 사용되고 있다. DPA 및 EC 등 안정제는 함량이 2%에 이르기까지는 함량증가에 따라 안정화 효과가 증대되나 이를 초과 하면 오히려 안정도가 감소하는 경향이 있어 1.0%~1.5% 정도 첨가하여야 한다. 한편, 무기안정제인 CaCO₃도 추진제의 저장수명을 연장시키기 위한 안정제로 사용이 가능하며, 많은 양을 사용할수록 그 효과는 좋아지나 탄도특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^[2]

바. 저장수명 추정

국내·외 추진제의 저장수명에 대한 연구는 주로 안정제(EC)함량을 기준으로 추진제의 저장수명한계도래 여부를 판정하고 있으며, 잔여 저장수명은 EC함량 감소속도로부터 추정한다. 추진제의 저장수명은 일반적으로 추진제를 70~100℃의 고온에서 가속노화시키면서 EC함량 감소속도를 실험적으로 구하고 그 결과를 이용해 저장수명을 추정하게 되고, EC함량 감소속도는 EC와 NO, NO₂ 등 질소산화물의 반응속도식에서 계산하게 된다.

한편, 반응속도 상수 k와 온도 T와의 관계는 Arrhenius와 Berthelot에 의하여 다음과 같이 제시되었다.^[9]

Arrhenius equation은

$$k_1 = k_0 * \exp^{(-Ea/RT)} \tag{5}$$

여기서, k₁ = 속도상수(day⁻¹)

- k₀ = 반응속도최빈수(day⁻¹)
- Ea = 활성화 에너지(cal/gmol)
- R = 기체상수(1.987cal/gmol, K)
- T = 절대온도(K)

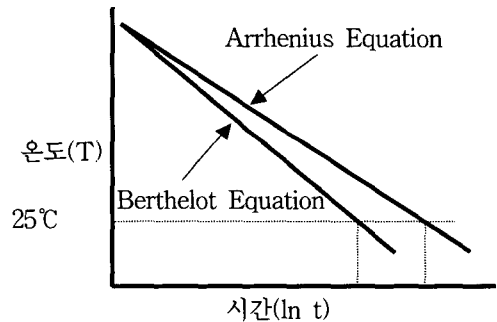
식 (5)을 다시 정리하면,

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln k_0 - (Ea/RT) \\ \ln k_1 &= a - b/T \text{ 이고,} \end{aligned} \tag{6}$$

여기서, a = lnk₀
b = Ea/R

또한, Berthelot Equation은

$$\ln k_1 = aT + b \text{ 이다.} \tag{7}$$



[그림 5] 온도(T)와 저장기간과의 관계^[4]

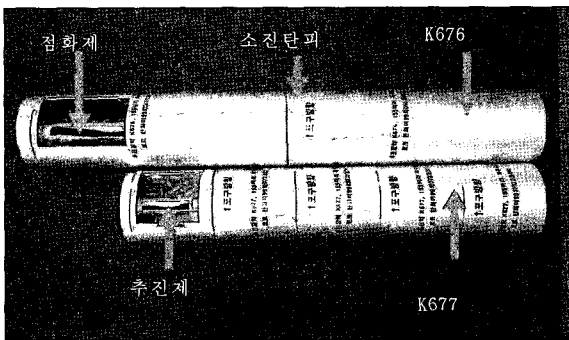
추진제의 저장수명 추정을 위해 Arrhenius Equation과 Berthelot Equation 둘 중 어느것을 이용하여도 무방하나, 그림 5에서 알 수 있듯이 Arrhenius Equation으로 구한 추정값이 Berthelot Equation으로 추정값에 비해 상당히 큰 값을 알 수 있으며^[4], 보통 안전측면을 고려해 볼 때 Berthelot Equation을 이용하여 저장수명을 추정하는 것이 타당할 것으로 판단되어, 본 연구과제인 추진장약 K676/K677의 저장온도 변화가 저장수명에 미치는 영향 고찰에는 Berthelot Equation을 이용하여 저장수명을 추정하였다.

3. 실험

가. 재료 및 장치

NC(Nitrocellulose), NG(Nitroglycerine), NGu(Nitroguanidine), EC(Ethylcentralite), K₂SO₄ 등 추진제 원료를 에틸에테르-에틸알코올의 혼합용제를 사용하였으며, 제조 설비/장치는 기존 양산추진제 제조에 사용되는 생산설비 및 장치를 이용하였다.

나. 실험대상 장비/부품



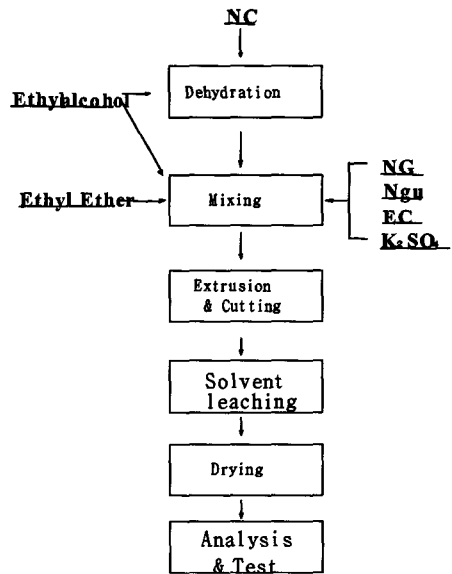
[그림 6] 추진장약 K676/K677 형상 및 구조

구분	부품형상	비고
추진제 KM30A1		
점화제 (B/S)		
소진탄피		

[그림 7] 추진제, 점화제 및 소진탄피 형상

나. 실험 및 분석

155MM 자주포 K9용 추진장약 K676/K677에서 채취한 추진제 KM30A1, 점화제 및 소진탄피를 1회 분석에 필요한 량을 유리시험관에 넣고 온도 조절이 가능한 Oven에서 70℃, 80℃, 90℃로 환경처리하여 잔류 안정제 함량(EC, DPA)이 0.2%~0.3%에 도달할 때 까지 계속해서 고온 가속노화시험을 실시하면서 적정 간격으로 안정제 함량을 측정하였으며, 추진제 제조공정도 및 추진제 KM30A1, 점화제 및 소진탄피의 국방규격에서 규제하고 있는 조성을 그림 8 및 표 2, 표 3에 나타냈다.



[그림 8] 추진제 KM30A1 제조공정도

[표 2] 추진제 KM30A1 조성^[10,11]

추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1		
조명	함량	역할
Nitrocellulose	28.00±1.30%	에너지원
Nitroglycerine	22.50±1.00%	에너지원
Nitroguanidine	47.00±1.00%	에너지원
Ethylcentralite	1.50±0.10%	안정제
K ₂ SO ₄	1.00±0.30%	소염제
Graphite(additive)	1.15이하	광택제

[표 3] 점화제 및 소진탄피 조성^(12,13)

점 화 제		소진탄피	
조 성	함량(%)	조 성	함량(%)
Nitrocellulose	40.0±1.0	Nitrocellulose	72.0±2.0
Potassium nitrate	44.3±1.0	Diphenyl amine	1.0±0.3
Sulfur	6.3±0.3	수 지	24.7~
Charcoal	9.4±0.3	크라프트펄프	29.3
Ethylcentralite	0.5±0.1		

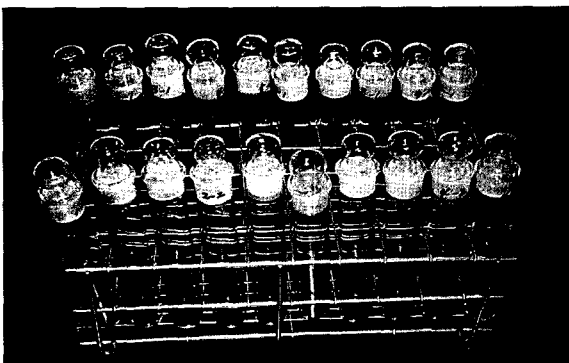
각실험온도 조건별로 고온가속노화처리된 시료에 대해 HPLC(HP-1050, Multi Wave Length Detector, ODS Hypersil 5 μ m Column)로 안정제 함량을 분석하였다.

또한, 추진제, 소진탄피 및 점화제의 잔류안정제 함량분석 결과를 토대로 0차 반응속도식 및 Berthelot Equation을 이용하여 저장수명을 추정하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 추진제 KM30A1 저장수명 추정결과

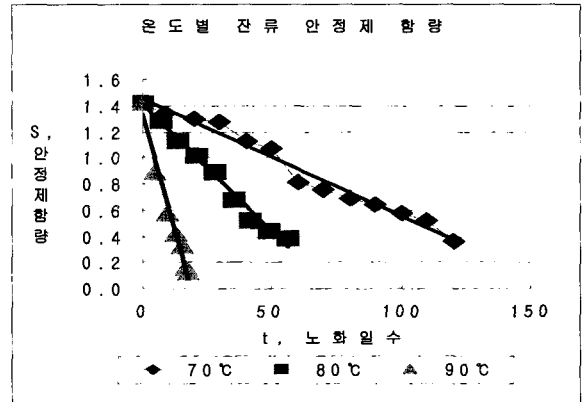
추진제 KM30A1을 70 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C, 90 $^{\circ}$ C에서 고온가속노화시험을 실시하면서 잔류 안정제 함량을 측정하였으며, 이 실험결과로부터 저장온도가 추진제 KM30A1의 저장수명에 미치는 영향을 분석하였다.



[사진 1] 추진제 KM30A1 고온 가속노화시험

1) 추진장약 K676용 추진제 KM30A1

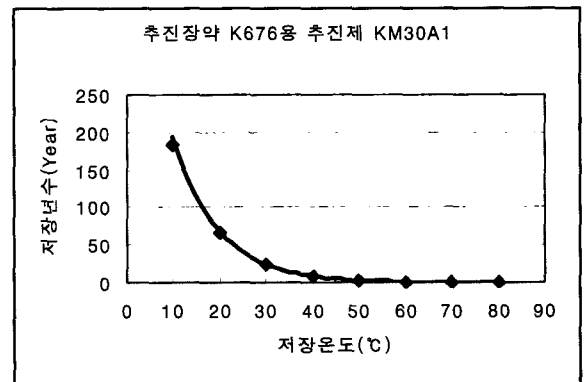
각 실험조건에서 얻어진 추진장약 K676용 추진제 KM 30A1의 잔류 안정제 함량으로부터 Berthelot Equation 및 추진제 분해반응을 0차 반응으로 가정하고 반응속도 상수(k_1) 구하였으며, 추진장약 K676용 추진제 잔류 안정제 함량 분석 결과 및 각 온도별 반응속도상수 값을 그림 9 및 표 4에 나타냈다.



[그림 9] 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 온도별 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량

[표 4] 각 온도별 반응속도 상수(k_1)

구 분	70 $^{\circ}$ C	80 $^{\circ}$ C	90 $^{\circ}$ C
온도 T($^{\circ}$ K)	343	353	363
속도상수(k_1)	0.009002	0.019633	0.069221

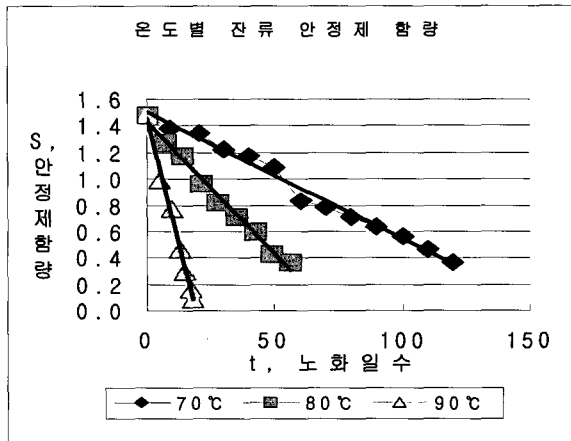


[그림 10] 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 저장온도와 저장수명과의 관계

또한, 각 온도에서 구한 반응속도상수(k_1) 값으로부터 k_0 값을 구한 후 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 저장온도에 따른 저장수명을 추정한 후 저장온도와 저장수명의 관계를 그래프로 도시하면 그림 10과 같다.

2) 추진장약 K677용 추진제 KM30A1

추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 저장 수명 추정방법과 동일한 방법을 이용하여 각 실험 조건에서 구한 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 잔류 안정제 함량(그림 11)으로 부터 반응속도상수(k_1)를 구하면 표 5와 같다.

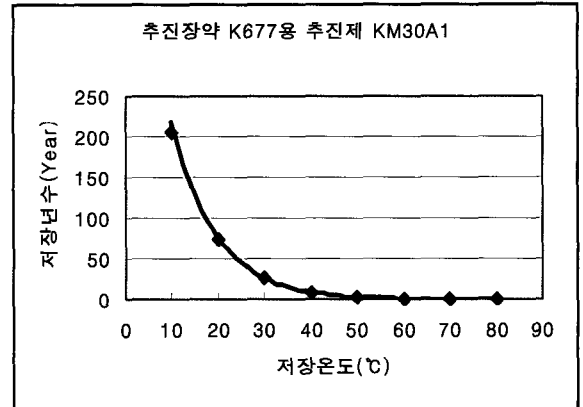


[그림 11] 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 온도 별 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량

[표 5] 각 온도별 반응속도 상수(k_1)

구 분	70℃	80℃	90℃
온도 T(°K)	343	353	363
속도상수(k_1)	0.009545	0.019947	0.076053

각 실험온도에서 구한 반응속도상수(k_1) 값으로 부터 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장온도에 따른 저장수명을 추정한 후 저장온도와 저장수명과 관계를 그래프로 도시하면 그림 12와 같다.



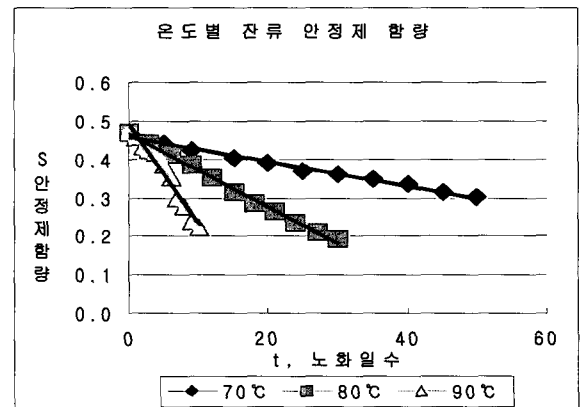
[그림 12] 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장 온도와 저장수명과의 관계

3) 저장수명 추정결과 분석

추진장약 K676 및 K677용 추진제 KM30A1의 저장수명추정 결과, 추진장약 K676용 추진제 KM30A1에 비해 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장수명이 다소 길게 나타났다.

저장수명 추정 결과에서 알 수 있듯이 두 추진장약의 추진제 조성은 동일하나, 추진제 분해 반응속도 및 저장 수명 추정결과가 다소 상이하게 나타난 것은 추진제의 Web Size, Hole 수 등 추진제의 형상 및 외부 표면적이 서로 상이하여 온도 등 실험조건에 노출정도가 상이하여 나타난 결과로 해석할 수 있다.

나. 점화제(B/S) 저장수명 추정결과



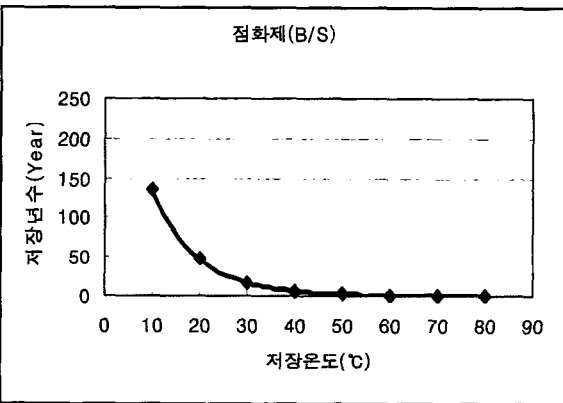
[그림 13] 점화제의 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량

추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1 저장수명 추정 방법과 동일하게 70℃, 80℃, 90℃에서 고온 가속노화시험을 실시하면서 잔류 안정제 함량을 측정하였으며 그 결과를 그림 13에 나타냈다.

점화제의 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량으로부터 점화제의 분해반응 속도상수(k_1) 값을 구하면 다음 표 6과 같다.

[표 6] 각 온도별 반응속도 상수(k_1)

구 분	70℃	80℃	90℃
온도 T(°K)	343	353	363
속도상수(k_1)	0.003135	0.009509	0.026277



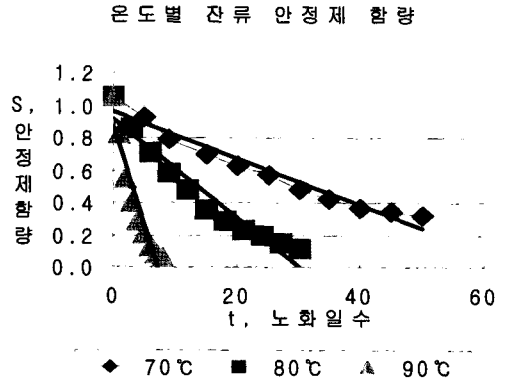
[그림 14] 점화제(B/S)의 저장온도와 저장수명과의 관계

또한, 각 실험온도에서 구한 반응속도상수(k_1)값으로부터 점화제(B/S)의 저장온도에 따른 저장수명을 추정한 후 저장온도와 저장 수명과의 관계를 그래프로 도시하면 그림 14와 같다.

동일온도에서 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1의 저장수명 추정결과에 비해 점화제(B/S)의 저장수명 추정 결과가 훨씬 짧게 나타났다.

다. 소진탄피 저장수명 추정결과

추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1 점화제(B/S)의 저장수명추정 방법과 동일하게 70℃, 80℃, 90℃에서 고온 가속노화시험을 실시하면서 잔류 안정



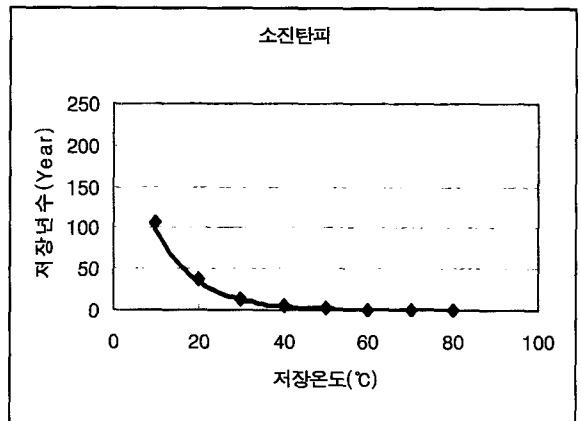
[그림 15] 소진탄피 잔류 안정제 함량

[표 7] 각 온도별 반응속도 상수(k_1)

구 분	70℃	80℃	90℃
온도 T(°K)	343	353	363
속도상수(k_1)	0.014473	0.030254	0.121571

제함량을 측정하였으며, 이 결과로부터 저장온도가 점화제(B/S)의 저장수명에 미치는 영향을 분석하였으며, 각 실험온도에서 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량 분석 결과를 그림 15에 나타냈다.

소진탄피의 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량으로부터 소진탄피의 분해반응 속도상수(k_1) 값을 구하면 표 7과 같다.



[그림 16] 소진탄피의 저장온도와 저장수명의 관계

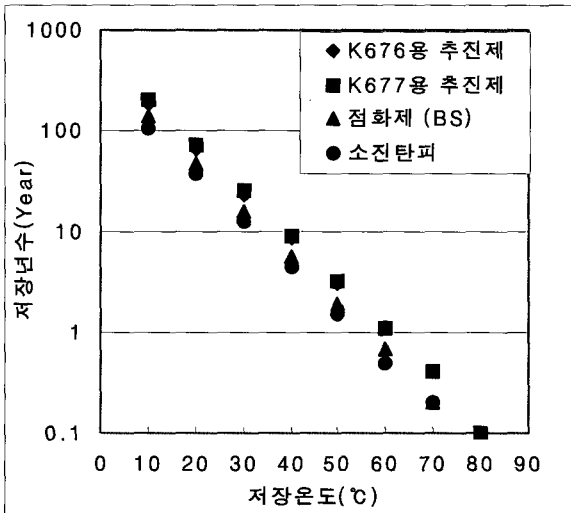
또한, 각 실험온도에서 구한 반응속도상수(k_1) 값으로부터 소진탄피의 저장온도에 따른 저장수명을 추정 후 저장온도와 저장수명과 관계를 그래프로 도시하면 그림 16과 같다.

소진탄피의 저장온도에 따른 저장수명추정 결과 추진제 KM30A1 및 점화제에 비해 소진탄피의 저장수명 추정결과가 가장 짧게 나타났다.

라. 저장온도와 저장수명과의 관계

고온 가속노화시험을 통해 추정된 추진장약 K676/K677의 저장온도와 저장수명의 관계는 온도가 10℃ 증가함에 따라 저장수명은 약 1/3로 급격하게 감소하였고, 추진장약K676용 추진제 KM30A1>추진장약 K676용 추진제 KM30A1>점화제>소진탄피 순으로 나타났다.

그러나, 추진장약 K676/K677의 저장수명은 소진탄피가 가장 짧게 나타났으나 점화특성을 고려하여 점화제를 기준으로 설정하는 것이 타당할 것으로 판단되며, 저장온도와 저장수명관계를 한쪽 log 그래프로 나타내면 그림 17과 같다.



[그림 17] 저장온도와 저장수명과의 관계

5. 결론

본 연구는 155MM 자주포 K9용 추진장약 K676/K677의 부품인 추진제 KM30A1, 점화제(B/S) 및 소진탄피에 대해 고온가속노화시험을 통해 측정한 잔류 안정제 함량분석 결과로부터 0차 반응속도식 및 Berthelot Equation을 이용하여 추진장약 K676/K677의 저장온도가 저장수명에 미치는 영향을 고찰하였다.

본 연구 결과로 첫째, 동일온도에서 저장수명의 감소 속도를 나타내는 반응속도상수 k 값은 소진탄피>추진장약 K676용 추진제 KM30A1>추진장약 K677용 추진제 KM30 A1>점화제 순으로 나타났으나, 추진장약 K676/K677의 저장수명 추정결과는 추진장약 K677용 추진제 KM30A1>추진장약 K676용 추진제 KM30A1>점화제>소진탄피 순으로 나타났다.

반응속도 상수 k 값과 저장수명 추정결과가 상이하게 나타난 것은 초기 안정제 투입량이 상이하기 때문이며, 소진탄피의 감소속도가 가장 큰 것은 NC(72%)의 함량이 가장 많기 때문으로 판단되며, 추진제 KM30A1의 조성 및 안정제 종류(EC)/함량이 동일한데 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 반응속도 상수 값이 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 반응속도 상수 값에 비해 크게 나타난 것은 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 Hole수가 상대적으로 많아 온도 등 외부 환경조건에 영향을 많이 받기 때문으로 판단된다.

또한, 점화제의 반응속도 상수 값이 가장 작게 나타난 것은 조성이 NC(40%), KNO_3 , Sulfur, Charcoal 및 EC등으로 상대적으로 온도에 안정하여 나타난 현상으로 판단된다.

둘째, 추진장약 K676/K677의 저장수명은 소진탄피가 가장 짧게 나타났으나, 점화특성을 고려하여 점화제를 기준으로 설정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

셋째, 저장온도와 저장수명과 관계는 저장온도가 높을수록 저장수명은 급격히 감소하였고, 저장온도 상승에 따른 저장수명의 변화는 지수함수로 감소하는 것으로 나타났으며, 저장온도가 10℃ 증가함에 따라 저장수명은 약 1/3로 감소하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구과제 수행중 많은 도움을 준 육군 전력단 K9용 탄운차 사업팀에 다시 한번 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. D. Smith, "Nature 170", 1952.
- [2] Tadeusz Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", VOL. III, PWN-Polish Scientific Publishers, 1967.
- [3] <주>한화 여수공장, "화약학 개론", 2000.
- [4] 조연식, "복기 추진제의 안정제 경시 변화에 관한 연구", 국방과학연구소, 1989.
- [5] V. R. Pai Verneker, K. Kishore, and C. B. V. Subhas, "Mechanism of Thermal Decomposition of Double Base Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 8, 1983.
- [6] 박병찬, "KM67 추진장약의 변질특성과 변질 추진 장약의 경제적 처리방안에 대한 연구", 1991.
- [7] ADRIANA L. ENG, "FY95 Ammunition stockpile laboratory test report The M203 and M203A1 propelling charge" 1995.
- [8] Jean Quinchon, Jean Transcahant "NitroCellulose", ELLIS HORWOOD, 1986.
- [9] Gilbert W. Castellan, "Physical Chemistry", Addison-Wesley, 1991.
- [10] KDS1320-3011, "추진제 KM30A1, 155MM 추진 장약 K676용", 1999.
- [11] KDS1320-3012, "추진제, KM30A1, 155MM 추진 장약 K677용", 1999.
- [12] KDS1320-3010, "소진탄피, 155MM 추진장약 K676 및 K678용". 1999.
- [13] KDS1315-0023, "베니이트 스트렌드", 1977.