

# 추진제 KM30A1의 저장 온도/습도와 저장수명과 관계 고찰

A Study on the Effect of Storing Temperature and Humidity upon the Self Life of Propellant KM30A1

조기홍\*      장일호\*  
Cho ki-hong      Chang il ho

## ABSTRACT

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

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

As result of this study, it was found that the storing temperature influenced seven times as large as the storing humidity upon the self life of the propellant KM30A1. Furthermore, especially in the high temperature region, the storing temperature had a dominant effect on the self life.

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

## 1. 서론

추진제는 고유 특성상 제조 후 일정기간이 경과하면 자연분해가 일어나며 이러한 추진제의 자연분해 속도는 추진제의 주요 성분, 안정제의 종류 및 함량, 제조방법 및 저장온도, 습도 등의 조건에 따라 달라지며, 특히, 추진제의 저장온도 및 저장습도가 높을

경우 자연분해 속도는 급속히 증가하게 되는데 20세기 초 Will은 NC분해반응에 관한 연구에서 분해생성물을 제거하여 자동 촉매반응을 억제시킨 조건에서 NC분해반응 속도가 온도가 증가함에 따라 빨라지는 것으로 설명하였고, 그 이후 R.D Smith 등은 NC분해반응의 반응속도 상수  $k$ 를 계산하여 온도증가에 따라 분해속도가 증가함을 증명하였다<sup>[1,2]</sup>.

본 연구는 추진제의 자연분해현상에 가장 큰 요인으로 작용하는 저장온도 및 저장습도가 추진제의 저장수명에 미치는 영향을 고찰하였으며, 현재 군에 보급/운용중인 155MM 자주포 K9 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1을 대상으로 하였다.

† 2005년 9월 2일 접수~2006년 2월 15일 게재승인

\* 국방기술품질원(Defense Agency for Technology and Quality)

주저자 이메일 : khcho10463@hanmail.net

시험방법은 추진장약 K676/K677을 온습도 챔버에서 온도 조건 80℃, 90℃, 100℃, 각 온도에서 상대습도 60%, 75%, 90%에서 잔류 안정제(Ethylcentralite) 함량이 추진제 폐기단계 기준인 0.2%에 도달할 때까지 가속노화시키면서 잔류안정제 함량을 분석한 후 추진제 분해반응식, Eyring equation 및 Berthelot equation을 이용하여 저장수명을 추정하고 그 결과로부터 저장온도 및 저장습도와 저장수명의 관계를 고찰하였다.

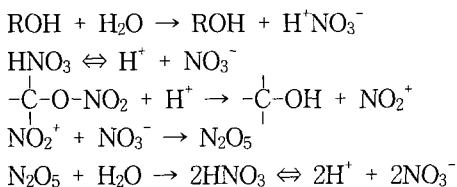
## 2. 이론 고찰

### 가. 추진제의 자연분해 특성

본 연구대상은 155MM 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1은 다기 추진제로 조성은 NC(Nitrocellulose), NG(Nitroglycerine), NIGU(Nitroguanidine)등을 에너지원으로 하고 섬광감소 및 저장안정성 향상을 위해 황산칼륨(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), EC(Ethylcentralite) 등을 포함하여 제조하고 있으며, 다른 추진제와 마찬가지로 저장기간이 경과함에 따라 자연분해 특성을 갖고 있다.

이것은 복·다기 추진제의 주 원료로 사용된 NC, NG 등 -C-O-NO<sub>2</sub>기를 가진 질산 에스테르 화합물이 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 장기저장하면 수분, 직사 광선, 열, 산성 물질에 의해 가수분해되어 NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> 등의 질소 산화물과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 생성시키기 때문으로 알려져 있으며, 추진제의 분해반응 기구는 그림 1과 같다.

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 3



[그림 1] 추진제의 분해 반응 기구

단계로 구분된다<sup>[3,4]</sup>.

복·다기 추진제의 원료인 NC, NG, NIGU등의 분해로 야기되는 추진제의 자연분해는 근본적으로 방지할 수는 없으나, 분해생성물에 의한 자동촉매반응의 유도를 억제 하면 분해반응의 가속을 지연시킬 수 있으므로 NC, NG 및 NIGU의 분해반응 생성물인 질소산화물을 제거하기 위하여 추진제 KM30A1 제조시 안정제로 EC(Ethylcentralite)를 첨가하여 제조하고 있다.

### 나. 안정제의 역할과 반응 메카니즘

안정제는 크게 유기안정제와 무기안정제로 나눌 수 있으며, 먼저 유기안정제에는 DPA(Diphenylamine : <C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>><sub>2</sub> NH<>), EC(Ethylcentralite : <CO[N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>>>), 2-NDAP(2-Nitrodiphenylamine : <2-NO<sub>2</sub>-DPA<>), Akardite II (Methyldiphenylurea : <C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<>) 등이 있으나 일반적으로 단기추진제 안정제로 DPA가 사용되고, 복·다기 추진제 안정제로 EC가 많이 사용되고 있다.

본 연구 대상인 추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1의 제조에 사용되는 안정제는 Ethylcentralite를 사용하고 있으며, 안정제(EC)의 역할은 1)자유라디칼 제거(Free Radical Scavenger), 2)산화방지제(Antioxidant), 3)항생물 작용제(Anti biological Agent)등이 있다.

반응 기구는 추진제의 주성분인 NC와 NG가 시간이 경과함에 따라 서서히 분해하는 동안 질소산화물

[표 1] 안정제 EC(Ethyl Centralite)의 특성

구분	특 성	구 분	특 성
구조식			
분자식	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	시성식	CO[N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
분자량	268.4	응결점	71℃
색깔	무색 결정체	용해점	71.5~72℃
밀도	1.112g/cm <sup>3</sup>	폭발열	2,381cal/g

(Nitrogen Oxides)이 형성되고, 특히, 이산화질소 가스가 안정제 EC와 비가역반응(Irreversible Reaction)으로 니트로화(Nitration), 니트로소화(Nitrosoation) 등을 함으로써 점차 EC의 함량이 감소하게 된다<sup>[3]</sup>.

다. 안정제(Ethylcentralite)의 반응속도식

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-NO<sub>2</sub>-EC 이상의 중간유도체는 안정제으로써 효력이 약하므로 무시한다.
- 3) 공기중의 O<sub>2</sub> 및 발생하는 NO<sub>2</sub>의 농도가 안정제의 농도보다 월등히 커서 반응 진행중에 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 농도는 불변한다.

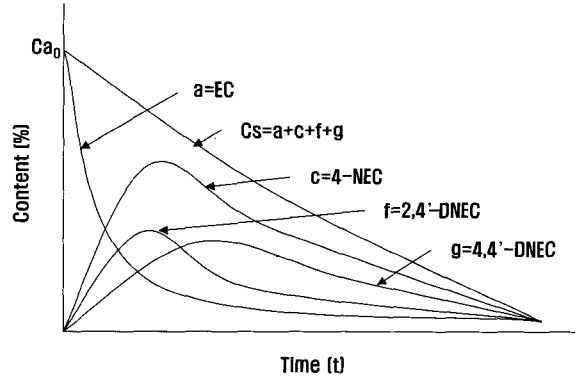
상기와 같은 가정으로 얻어진 단순화된 EC의 반응 메카니즘으로부터 EC가 질화되는 과정중 시간이 흐름에 따라 유도체가 많이 생성 되는 순서는 4-NEC(4-NO<sub>2</sub>-EC), 2,4'-DNEC(2,4'-diNO<sub>2</sub>-EC), 4,4'-DNEC(4,4'-diNO<sub>2</sub>-EC), 2,2'-DNEC(2,2'-diNO<sub>2</sub>-EC), 2,4,4'-TNEC(2,4,4'-triNO<sub>2</sub>-EC)이고, 2-NEC(2-NO<sub>2</sub>-EC), 2,4-DNEC(2,4-diNO<sub>2</sub>-EC)는 거의 생성되지 않는다.

따라서, 안정제인 EC가 분해할 때 생성되는 유도체의 함량을 y축에 도시하고, 시간 t를 x축에 도시하면 그림 2와 같다<sup>[1]</sup>.

그림 2에서 안정제의 총량 Cs는 시간에 따라 감소하며, 반응이 진행됨에 따라 감소 속도는 점차 느려져 식 (1)과 같이 1차식으로 표현할 수 있다<sup>[5]</sup>.

$$Cs = A * e^{-kt} \tag{1}$$

여기서, Cs = 유효 DPA의 총량(%)  
 A = DPA의 초기 농도(%)  
 k = 반응속도상수(hr<sup>-1</sup> 또는 day<sup>-1</sup>)



[그림 2] EC의 질산유도체 함량 vs 시간 관계

t = 시간(hr 또는 day)

t = 0일 때, Cs = Ca<sub>0</sub>이므로 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$Cs = Ca_0 * e^{-kt} \quad \text{또는}$$

$$\ln Cs = \ln Ca_0 - kt \tag{2}$$

또한, 안정제 EC의 분해반응을 0차 반응으로 가정하면 다음 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$dS/dt = -k \tag{3}$$

식 (3)를 적분하여 풀면 다음 식 (4)와 같이 직선 식으로 표현할 수 있다.

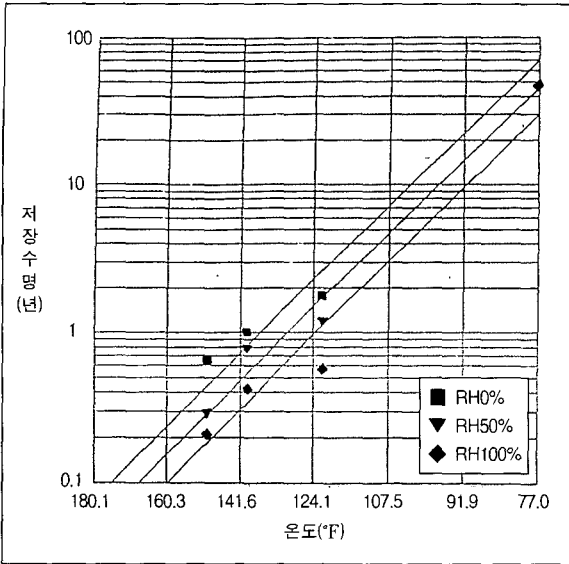
$$S - S_0 = -k * t \quad \text{또는}$$

$$S = -k * t + S_0 \tag{4}$$

여기서, S<sub>0</sub> = 초기안정제 함량(%)  
 S = 시간 t에서 안정제 함량(%)  
 k = 반응속도상수(day<sup>-1</sup>)  
 t = 시간(hr or day)

라. 저장온도 및 습도의 영향

추진제의 저장성은 추진제의 제조에 사용되는 원료의 종류나 함량, 공정의 조건 등에 따라 결정되는 제품특성과 저장조건에 따라 영향을 받게 된다. NC의



[그림 3] 저장온도/습도와 저장수명 관계(M10)<sup>[7]</sup>

분해반응에 대한 연구 자료에 의하면, NC는 반응온도가 20℃에서 30℃로 상승할 경우 그 반응속도는 3.45배 증가하는 것으로 소개하고 있다<sup>[6]</sup>.

또한, B.R.Bixon의 연구결과에 따르면 단기 추진제인 M10의 경우 저장습도와 저장수명의 관계는 동일 저장온도에서 저장습도가 높을수록 저장수명은 짧게 나타났으며 또한, 저장온도에 관계없이 습도가 증가하면 저장수명은 일정한 비율로 감소하는 것으로 보고하였다<sup>[7]</sup>.

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

마. 저장수명 추정

국내·외 추진제의 저장수명에 대한 연구는 주로 안정제(EC)함량을 기준으로 추진제의 저장수명한계도래 여부를 판정하고 있으며, 잔여 저장수명은 EC 함량 감소속도로부터 추정한다. 본 연구에서는 온도(80℃, 90℃, 100℃) 및 습도(RH60%, 75%, 95%) 조건을 변경하여 가속노화 시키면서 EC함량 감소속도를 실험적으로 구하고 그 결과를 이용해 저장수명을 추정하였다.

한편, 반응속도 상수 k와 온도 T와의 관계는 Arrhe

nius와 Berthelot에 의하여 다음과 같이 제시되었다<sup>[8]</sup>. Arrhenius equation은

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

여기서,  $k_1$  = 속도상수(day<sup>-1</sup>)  
 $k_0$  = 반응속도최빈수(day<sup>-1</sup>)  
 $E_a$  = 활성화 에너지(cal/gmol)  
 $R$  = 기체상수(1.987cal/gmol, K)  
 $T$  = 절대온도(K)

식 (5)을 다시 정리하면,

$$\ln k_1 = \ln k_0 - (E_a/RT)$$

$$\ln k_1 = a - b/T \tag{6}$$

여기서,  $a = \ln k_0$   
 $b = E_a/R$

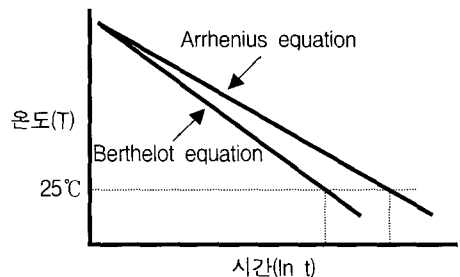
또한, Berthelot equation은

$$\ln k_1 = \ln k_0 T + E_a/R \tag{7}$$

또한, 반응속도 상수 k와 온도(T) 및 습도(RH%)의 관계는 Eyring에 의하여 다음과 같이 제시되었으며, Eyring에 의해 제시된 식은 Arrhenius equation에 습도 계수를 추가한 식으로 다음 식 (6)과 같이 표현된다<sup>[7]</sup>.

Eyring equation은

$$\ln k_1 = B(RH\%) - E_a/RT + \ln k_0 \tag{8}$$



[그림 4] 온도(T)와 저장기간과의 관계<sup>[3]</sup>

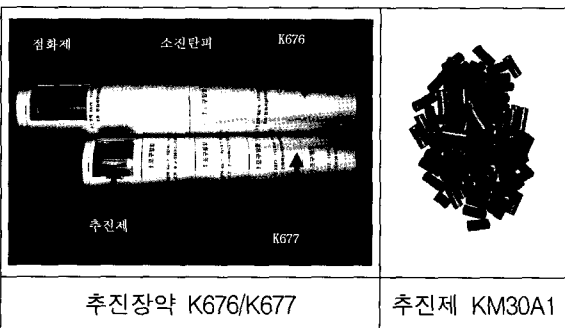
여기서,  $k_1$  = 속도상수(Weight%/day)  
 $B$  = Coefficient of Relative Humidity  
 $RH$  = Relative Humidity(%)  
 $k_0$  = Pre-exponential Factor(Weight%/day)  
 $E_a$  = 활성화 에너지(cal/gmol)  
 $R$  = 기체상수(1.987cal/gmol,°K)  
 $T$  = 절대온도(°K)

본 연구에서는 추진제의 저장온도 및 습도와 저장수명과의 관계를 고찰하기 위한 추진제의 저장수명추정 방법은 각 온도/습도 조건에서 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량으로부터 각 조건별 반응속도상수( $k_1$ )을 구한 다음 Eyring equation을 이용하여 습도상수( $B$ )와  $-E_a/RT + \ln k_0$ 를 구하고, 다시 Berthelot equation을 이용하여  $k_0$ 를 구하여 추진제 분해반응식으로부터 저장수명을 추정하였다. 추진제 저장수명 추정결과로부터 추진제 KM30A1의 저장온도 및 저장습도와 저장수명과의 관계를 고찰하였다.

### 3. 실험

#### 가. 재료 및 장치

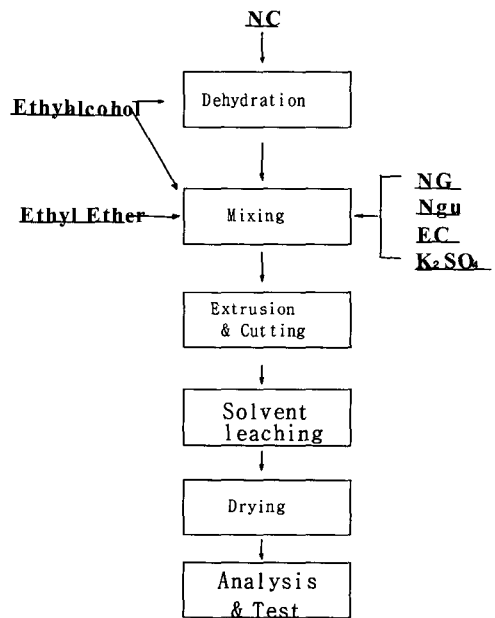
기존 양산품 제조에 사용되는 생산설비 및 장치를 이용하여 추진제 KM30A1, 점화제 및 소진탄피를 제조하였으며, 추진장약 K676/K677의 충전/결합은 점화관에 점화제를 결합한 후 소진탄피와 점화관을 결합하고 추진제를 충전한 후 소진탄피 뚜껑을 결합하여 제조하였다.



[그림 5] 추진장약 및 추진제 형상

#### 나. 실험 및 분석

155MM 자주포 K9용 추진장약 K676/K677을 온습도 순환챔버에서 온도 80°C, 90°C, 100°C 및 상대습도 60%, 75%, 90% 조건에서 추진제 KM30A1의 잔류 안정제함량(EC)이 약 0.2%에 도달할 때 까지 가속노화시험을 실시하면서 적정 간격으로 잔류안정제 함량을 측정하였으며, 추진제 제조공정도 및 추진제 KM30A1 국방규격에서 규제하고 있는 조성을 그림 6 및 표 2에 나타냈다.



[그림 6] 추진제 KM30A1 제조공정도

[표 2] 추진제 KM30A1 조성<sup>[9,10]</sup>

추진장약 K676/K677용 추진제 KM30A1		
조성	함량	역할
Nitrocellulose	28.00 ± 1.30%	결합제
Nitroglycerine	22.50 ± 1.00%	에너지 가소제
Nitrguanidine	47.00 ± 1.00%	에너지 filler
Ethylcentralite	1.50 ± 0.10%	안정제
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00 ± 0.30%	소염제
Graphite(additive)	1.15이하	광택제

[표 3] 추진제 KM30A1 형상 특성

구 분	추진제 KM30A1		비고
	K676용	K677용	
길이/직경 비	1.4~2.0	2.1~2.5	
직경/구멍경 비	20.0~24.0	5.0~15.0	
구멍수	19공	7공	

각 실험 조건에서 온습도순환시험을 실시한 시료에 대해 HPLC(HP-1050, Multi Wave Length Detector, ODS Hypersil 5 $\mu$ m Column)로 안정제 함량을 분석하였다.

또한, 추진제의 잔류안정제 함량분석 결과를 토대로 0차 분해반응식, Eyring equation 및 Berthelot equation을 이용하여 저장수명을 추정하고 저장온도 및 저장습도와 저장수명과의 관계를 고찰하였다.

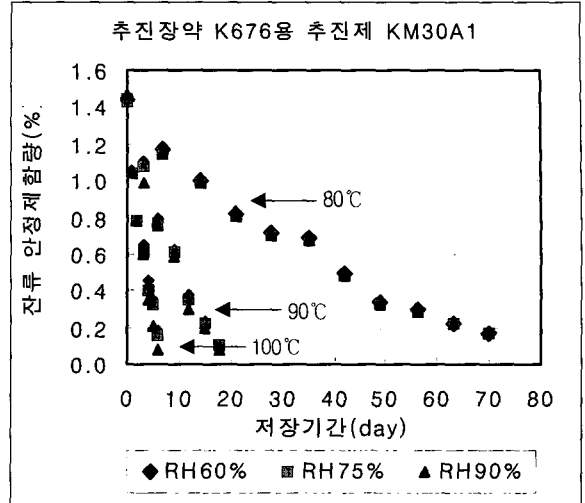
#### 4. 시험결과 및 고찰

##### 가. 추진장약 K676용 추진제 KM30A1

각 실험조건에서 얻어진 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 잔류 안정제 함량으로부터 1차 회귀직선식을 이용하여 저장온도/습도 조건별 반응속도상수( $k_1$ )를 구하고 Eyring equation을 이용하여 습도상수(B) 및  $-Ea/RT + \ln(k_0)$  값을 구한 후 Berthelot equation 및 추진제 분해반응식으로 부터 저장 온도/저장습도별 저장수명을 추정하였으며, 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 가속노화시험에서 저장기간에 따른 잔류 안정제함량 분석결과를 그림 7에 나타냈다.

각 온도에서 저장기간에 따른 잔류 안정제함량 분석 결과를 1차 회귀직선식을 이용하여 반응속도 상수( $k_{1r}$ )를 구하면 표 4와 같다.

또한, 식 (8)을  $y = \ln k_{1r}$ ,  $x = (RH\%)$ ,  $b = \text{const} = -Ea/RT + \ln k_0$ 로 놓고, 표 4에서 구한  $\ln k_{1r}$ 과 습도 조건으로부터 Eyring equation을 이용하여 온도별 습도상수(B)와  $-Ea/RT + \ln(k_0)$  값을 구하면 표 5와 같고, 여기서 구한 습도상수(B)와  $-Ea/RT + \ln(k_0)$  값을 이용하여 각 온도에서 습도 조건별 반응속



[그림 7] 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량(%)

[표 4] 각 온도 및 습도별 반응속도상수( $k_{1r}$ )/(ln $k_{1r}$ )

온 도	반응속도상수, $k_{1r} / \ln k_{1r}$		
	60%	75%	90%
80 $^{\circ}$ C	0.017411/ -4.0506	0.017404/ -4.0511	0.017397/ -4.0514
90 $^{\circ}$ C	0.073952/ -2.6043	0.072798/ -2.6201	0.072512/ -2.6240
100 $^{\circ}$ C	0.196000/ -1.6296	0.201679/ -1.6011	0.224786/ -1.4926

[표 5] 습도상수(B) 및  $-Ea/RT + \ln(k_0)$

온 도	$-Ea/RT + \ln(k_0)$	습도상수(B)
80 $^{\circ}$ C	-4.04898	0.0000273601
90 $^{\circ}$ C	-2.56696	0.000655688
100 $^{\circ}$ C	-1.91703	-0.004567764

도 상수( $k_{1e}$ )를 구하면 표 6과 같다.

Berthelot equation(식 7)에 Eyring equation으로부터 구한  $\ln k_{1e}$ 와 저장온도(T)로 부터 습도조건별  $\ln k_0$ 값과  $Ea/R$ 값을 계산한 후(표 7 참조) 25 $^{\circ}$ C에서 습도조건별 반응속도상수( $k_1$ )을 구하여 표 8에 나타냈다.

[표 6] 반응속도상수( $k_{1e}$ )/(ln $k_{1e}$ )

온도	반응속도상수( $k_{1e}$ )/(ln $k_{1e}$ )			
	0%	60%	75%	90%
80℃	0.017440/ -4.04898436	0.017469/ -4.04734275	0.017476/ -4.04693235	0.017483/ -4.04652195
90℃	0.076769/ -2.56696023	0.079849/ -2.52761897	0.080638/ -2.51778365	0.081435/ -2.50794833
100℃	0.147044/ -1.91702507	0.111795/ -2.19109089	0.104392/ -2.25960735	0.097479/ -2.32812380

[표 7] 각 습도별 ln $k_0$  및 Ea/R 값

구 분	0%	60%	75%	90%
Ea/R	-41.5394	-36.6130	-35.3814	-34.1493
ln $k_0$	0.10659796	0.09281259	0.08936625	0.08591991

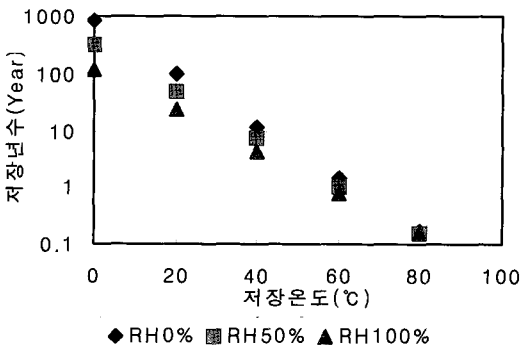
[표 8] 25℃에서 습도별 반응속도상수( $k_1$ )

온 도	0%	50%	100%
25℃ (298K)	0.0000578764	0.0001142680	0.0002256050

[표 9] 추진장약 K676용 추진제 KM30A1 저장온도 및 습도별 저장수명추정 결과

구 분	추진장약 K676용 추진제 KM30A1	
	반응속도상수( $k_1$ )	저장수명
0℃	0%	0.00000396446 844.77년
	50%	0.0000104492 321.06년
	100%	0.0000275413 122.02년
20℃	0%	0.0000334259 100.19년
	50%	0.0000700165 47.92년
	100%	0.000146662 22.91년
40℃	0%	0.000281826 11.88년
	50%	0.000469156 7.15년
	100%	0.000781003 4.30년
60℃	0%	0.002376178 1.41년
	50%	0.003143642 1.07년
	100%	0.004158985 0.81년
80℃	0%	0.020034432 0.17년
	50%	0.021064418 0.16년
	100%	0.022214735 0.15년

추진장약 K676용 추진제 KM30A1



[그림 8] 저장온도/습도와 저장수명 관계

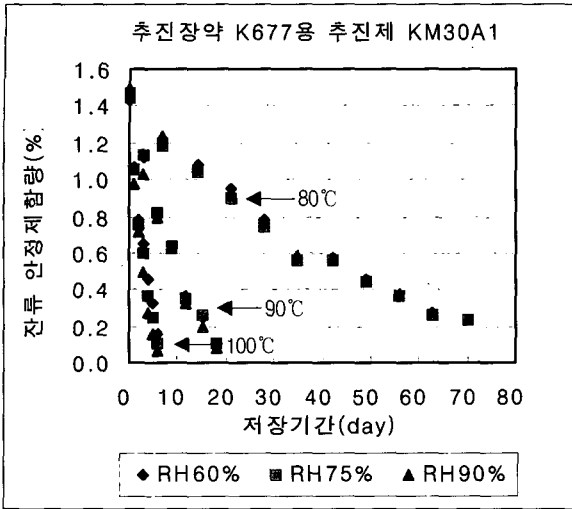
동일한 방법으로 구하고자한 각 온도 및 습도 조건별로 반응속도상수( $k_1$ )을 구한 후 추진제 분해반응식(식 4)로부터 각 저장온도 및 저장습도 조건별 저

장수명을 추정하였으며, 저장수명 추정결과 및 온도/습도와 저장수명과의 관계를 표 9 및 그림 8에 나타냈다.

나. 추진장약 K677용 추진제 KM30A1

추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장 온도/습도 조건별 저장수명 추정은 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 저장수명추정 방법과 동일하게 가속노화 시험에서 얻어진 잔류 안정제 함량으로부터 1차 회귀 직선식, Eyring equation, Berthelot equation 및 추진제 분해반응식을 이용하여 저장 온도/습도 조건별 로 저장수명을 추정하였다.

추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 가속노화시험에서 얻어진 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량 분석 결과를 그림 9에 나타냈다.



[그림 9] 저장기간에 따른 잔류 안정제 함량(%)

[표 10] 각 온도 및 습도별 반응속도상수( $k_{1r}$ )/(ln $k_{1r}$ )

온도	반응속도상수, $k_{1r} / \ln k_{1r}$		
	60%	75%	90%
80°C	0.017207/ -4.0624	0.017331/ -4.0552	0.016819/ -4.0852
90°C	0.073464/ -2.6110	0.074750/ -2.5936	0.074857/ -2.5922
100°C	0.201786/ -1.6005	0.217857/ -1.5239	0.227143/ -1.4822

추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 잔류 안정제 함량 분석 결과를 1차 회귀직선식을 이용하여 반응속도 상수( $k_{1r}$ )를 구하면 표 10과 같다.

또한, 추진제 K676에서와 동일한 방법으로 식(8)에  $\ln k_{1r}$ 과 습도조건을 이용하여 온도별 습도상수(B)와  $-Ea/RT + \ln(k_0)$ 값을 구하면 표 11과 같고, 여기서 구한 습도상수(B)와  $-Ea/RT + \ln(k_0)$ 값을 이용하여 각 온도에서 습도 조건별 반응속도 상수( $k_{1e}$ )를 구하면 표 12와 같다.

Berthelot equation(식 7)을 이용하여 저장온도(T)로부터 습도조건별  $\ln k_0$ 값과  $Ea/R$ 값을 계산한 후(표 13 참조) 25°C에서 습도조건별 반응속도상수( $k_1$ )를 구하여 표 14에 나타냈다.

[표 11] 습도상수(B) 및  $-Ea/RT + \ln(k_0)$

온도	$-Ea/RT + \ln(k_0)$	습도상수(B)
80°C	-4.01056	0.000760818
90°C	-2.64587	-0.000626072
100°C	-1.83148	-0.003945761

[표 12] 반응속도상수( $k_{1e}$ )/(ln $k_{1e}$ )

온도	반응속도상수( $k_{1e}$ )/(ln $k_{1e}$ )			
	0%	60%	75%	90%
80°C	0.018123/ -4.01055837	0.018970/ -3.96490927	0.019188/ -3.95349700	0.019408/ -3.94208473
90°C	0.070944/ -2.64586729	0.068328/ -2.68343160	0.067690/ -2.69282268	0.067057/ -2.70221376
100°C	0.1601765/ -1.83147902	0.126410/ -2.06822469	0.119145/ -2.12741111	0.112298/ -2.18659752

[표 13] 각 습도별  $\ln k_0$  및  $Ea/R$  값

구분	0%	60%	75%	90%
$Ea/R$	-42.3796	-37.3303	-36.0680	-34.8057
$\ln k_0$	0.10895397	0.09483423	0.09130430	0.08774360

[표 14] 25°C에서 습도별 반응속도상수( $k_1$ )

온도	0%	50%	100%
25°C (298K)	0.0000504279	0.0001015020	0.0002043060

동일한 방법으로 구하고자한 각 온도 및 습도 조건별로 반응속도상수( $k_1$ )를 구한 후 추진제 분해반응식(식 4)로부터 각 저장온도 및 저장습도 조건별 저장수명을 추정하였으며, 저장수명 추정결과 및 온도/습도와 저장수명과의 관계를 표 15 및 그림 10에 나타냈다.

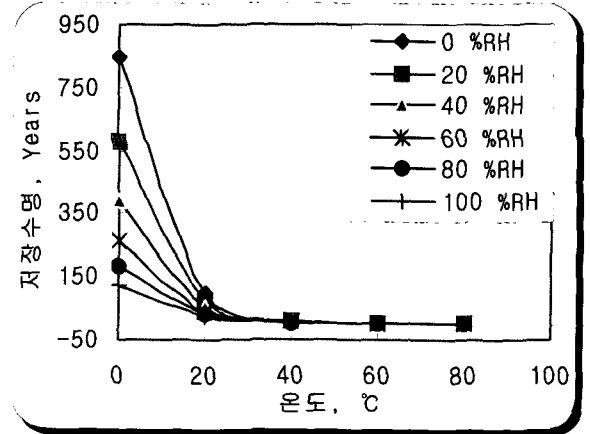
다. 결과 고찰

추진장약 K676/K677의 가속노화시험에서 얻어진 잔

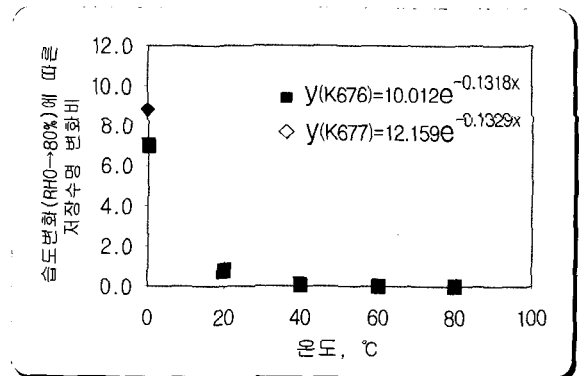


[표 15] 추진장약 K677용 추진제 KM30A1 저장온도 및 습도별 저장수명추정 결과

구 분		추진장약 K676용 추진제 KM30A1	
		반응속도상수( $k_t$ )	저장수명
0℃	0%	0.00000325552	1,044.56년
	50%	0.00000880397	386.70년
	100%	0.0000238279	143.16년
20℃	0%	0.0000287728	188.19년
	50%	0.0000615325	55.36년
	100%	0.000131591	25.93년
40℃	0%	0.000254299	13.37년
	50%	0.000429798	7.93년
	100%	0.000726415	4.70년
60℃	0%	0.002247536	1.51년
	50%	0.003002098	1.14년
	100%	0.004009986	0.85년
80℃	0%	0.019864099	0.17년
	50%	0.020969345	0.16년
	100%	0.022136087	0.15년



[그림 11] 추진장약 K676용 추진제 KM30A1의 저장 온도/습도와 저장수명 상호작용

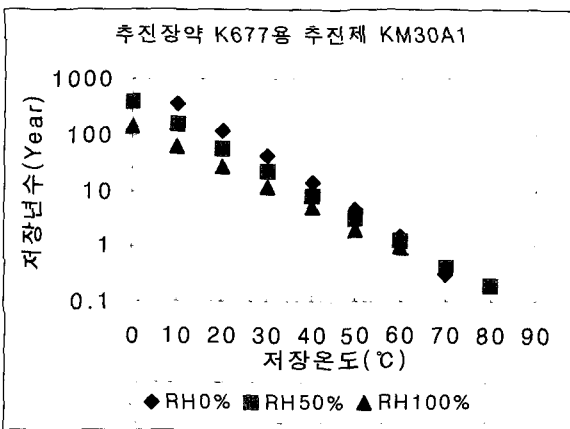


[그림 12] 각 온도 조건에서 습도변화(RH0%→80%)에 따른 저장수명 변화율

장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장수명보다 다소 길게 나타났으며, 연구대상 두 종류 추진제 KM30A1의 조성은 동일한데 저장수명이 상이하게 나타난 것은 추진제의 Web Size 및 Hole수 등의 차이로 표면적이 상이하여 나타난 현상으로 판단된다<sup>[11]</sup>.

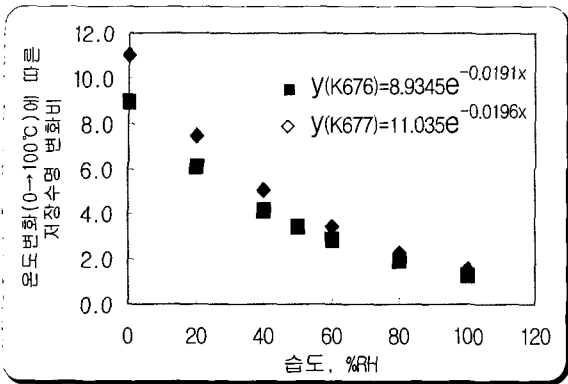
또한, 온도 및 습도가 증가할수록 급격하게 저장수명이 짧아지는 경향을 보였으며, 저온 영역에서는 습도가 높을수록 저장수명이 급격하게 짧아지나, 고온 영역에서 저장수명은 습도 변화에 큰 차이를 나타내지 않았다(그림 11 참조).

고온 영역에서 습도 차에 따른 저장수명 차가 거의 나타나지 않는 것은 그림 12 및 그림 13에서 알 수

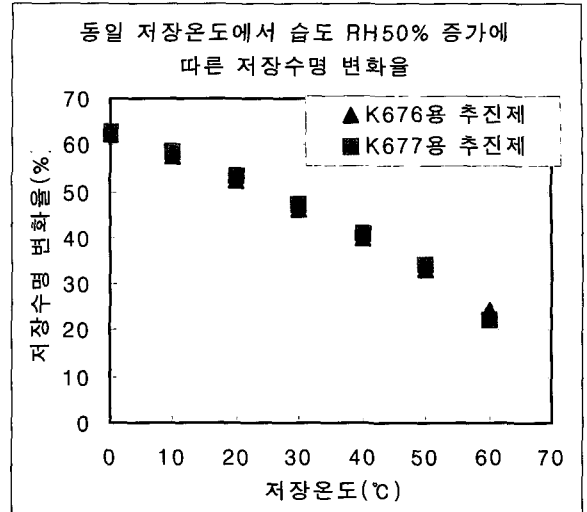


[그림 10] 저장 온도/습도와 저장수명 관계

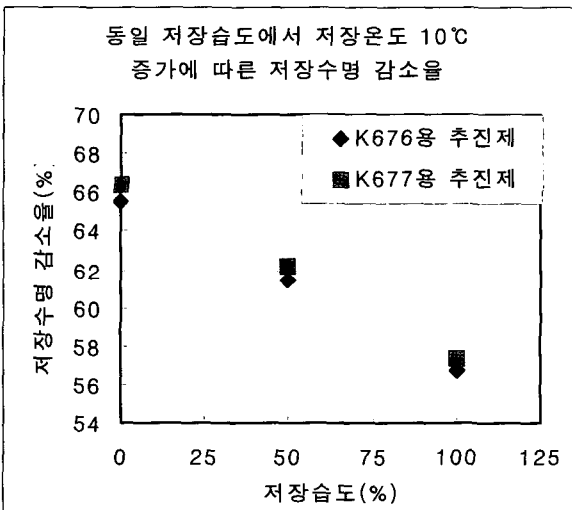
류 안정제 함량으로부터 저장수명을 추정한 결과, 추진장약 K677용 추진제 KM30A1의 저장수명이 추진



[그림 13] 각 습도 조건에서 온도변화(0°C→100°C)에 따른 저장수명 변화율



[그림 15] 저장온도와 저장수명 관계



[그림 14] 저장습도와 저장수명 관계

있듯이 저장온도 및 저장습도 증가에 따른 저장수명은 지수함수로 감소하고 저장온도 증가에 따른 저장수명 감소율(K676용 추진제 KM30A1의 경우 기울기 = -0.1318)이 저장습도 증가에 따른 저장수명 감소율(K676용 추진제 KM30A1의 경우 기울기 = -0.0191)의 약 7배로 훨씬 커서 고온 영역으로 갈수록 온도의 영향이 지배적이기 때문에 판단되며 K677용 추진제의 경우도 동일한 결과를 나타냈다.

저장습도와 저장수명과의 관계(그림 14)는 상대습도 0%, 50%, 100%에서 온도가 10°C 증가할 때 추진장약 K676용 추진제의 저장수명 감소율은 각각

[표 16] 저장온도별 RH50% 증가에 따른 저장수명 감소율

온도	저장수명 감소율(%)		비 고
	K676	K677	
0°C	62.1	63.0	
20°C	52.3	53.2	
40°C	39.7	41.0	
60°C	24.3	22.5	

65.5%, 61.4%, 56.7%, 추진장약 K677용 추진제의 저장수명 감소율은 66.4%, 62.2%, 57.4%로 나타났다.

또한, 저장온도와 저장수명의 관계(그림 15)는 동일저장온도에서 상대습도가 50% 증가할 때 저장수명 감소율은 온도가 낮을수록 저장수명 감소율이 크고 저장온도가 높을수록 저장수명 감소율이 작게 나타났다.

## 5. 결론

본 연구에서는 155MM 자주포 K9용 추진장약 K676 및 K677용 추진제 KM30A1에 대해 저장온도

및 저장습도를 변경하여 가속노화시험을 실시하고, 각 온도/습도 조건에서 저장기간에 따른 잔류 안정 제함량 분석 결과로부터 0차 반응속도식, Eyring equation 및 Berthelot equation을 이용하여 저장수명 추정 및 저장온도/저장습도와 저장수명 관계를 고찰하였다.

본 연구결과로는 첫째, 저장온도/습도 변화에 따른 저장수명은 추진장약 K677용 추진제의 저장수명이 추진장약 K676용 추진제의 저장수명보다 다소 길게 나타났다.

둘째, 저장수명은 저장온도/저장습도가 증가할수록 급격히 감소하였으며 온도 증가에 따른 저장수명 감소율은 습도 증가에 따른 저장수명 감소율의 약 7배로 훨씬 크게 나타났고, 저온 영역에서는 온도/습도가 저장수명에 미치는 영향이 크게 나타났으나, 고온 영역에서는 습도의 영향보다 온도의 영향이 지배적인 것으로 나타났다.

셋째, 동일 저장습도(RH0%, RH50%, RH100%)에서 저장온도가 10℃ 증가할 때 저장수명 감소율은 추진장약 K676용 추진제는 65.5%, 61.4%, 56.7%, 추진장약 K677용 추진제는 66.4%, 62.2%, 57.4%로 추진장약 K677용 추진제의 저장수명 감소율이 다소 큰 것으로 나타났다.

또한, 동일 저장 온도에서 저장습도가 50% 증가할 때 저장수명 감소율은 0℃, 20℃, 40℃, 60℃에서 추진장약 K676용 추진제는 62.1%, 52.3%, 39.7%, 24.3%, 추진장약 K677용 추진제는 63.0%, 53.2%, 41.0%, 22.5%로 고온영역 보다는 저온영역에서 저장수명 감소율이 크게 나타났다.

## 참 고 문 헌

- [1] 윤근식, 고석일, 유승곤 “단기추진제 저장수명에 미치는 안정제(DPA, CaCO<sub>3</sub>)첨가의 효과”, 한국군사과학기술학회, 제6권 제2호(통권 제13호), 2003. 7, p.9~19.
- [2] Tadeusz Urbanski, “Chemistry and Technology of Explosives”, VOL. III, PWN-Polish Scientific Publishers, 1967.
- [3] 조연식, “복기 추진제의 안정제 경시 변화에 관한 연구”, 국방과학연구소, 1989.
- [4] V. R. Pai Verneker, K. Kishore, and C. B. V. Subhas, “Mechanism of Thermal Decomposition of Double Base Propellants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 8, 1983.
- [5] 박병찬, “KM67 추진장약의 변질특성과 변질 추진장약의 경제적 처리방안에 대한 연구”, 1991.
- [6] Jean Quinchon, Jean Transcahant “NitroCellulose”, ELLIS HORWOOD, 1986.
- [7] B. R. Bixon, “Lifetime Prediction for Single Base Propellant Based on the Eyring Equation”, 1991, p.233~239.
- [8] Gilbert W. Castellan, “Physical Chemistry”, Addison-Wesley, 1991.
- [9] KDS1320-3011, “추진제, KM30A1, 155MM 추진장약 K676용”, 1999.
- [10] KDS1320-3012, “추진제, KM30A1, 155MM 추진장약 K677용”, 1999.
- [11] 조기홍, 장일호 “추진장약 K676 및 K677 저장온도가 저장수명에 미치는 영향”, 한국군사과학기술학회, 제8권 제1호(통권 제20호), 2005. 3, p. 14~24.