

고온가속노화시험법과 저장분석시험법을 이용한 추진제 KM10의 기대수명 평가

조기홍* · 김의용**†

*국방기술품질원

140-843 서울시 용산구 용산동 2가 2-15번지

**서울시립대학교 화학공학과

130-743 서울시 동대문구 전농동 90번지

(2010년 5월 28일 접수, 2010년 7월 27일 채택)

Life Expectancy Estimation of the Propellants KM10 using High Temperature Acceleration Aging Tests and Stockpile Analysis Test

Ki-Hong Cho* and Eui Yong Kim**†

*Defense Agency for Technology and Quality, 2-15, Yongsan-dong, Seoul 140-834, Korea

**Department of Chemical Engineering, The University of Seoul, 90, Jeonnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received 28 May 2010; accepted 27 July 2010)

요 약

추진제 KM10은 니트로셀룰로오스를 주원료로 제조된 단기추진제로서 장기저장 시 자연분해현상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 고온가속노화시험과 저장분석시험을 이용하여 추진제의 저장수명을 추정하였다. 고온가속 노화시험을 이용한 저장수명추정은 Arrhenius 식과 Berthelot 식을 사용하였으며, 저장분석시험을 이용한 저장수명 예측은 1차 회귀직선식을 이용하였다. 본 연구 결과에 따르면 고온가속 노화시험의 Arrhenius 식과 Berthelot 식을 이용하여 추정한 추진제 KM10의 저장수명은 43.72년, 16.53년으로 큰 차이를 보였으며, 저장분석시험으로 이용한 저장수명은 42.94년으로 나타났다. 이것을 E. R. Bixon의 연구결과와 비교할 때 Arrhenius 식을 이용하여 추정한 값이 타당한 것으로 판단되었다.

Abstract – The propellant KM10, a single propellant manufactured from nitrocellulose, was known to cause natural degradation phenomena at long term storage. In this study, the self-life was estimated using high temperature acceleration aging tests and stockpile analysis test. For the life expectancy estimation, Arrhenius equation and Berthelot equation were used in the high temperature acceleration tests, and the first order regression was used in the Stockpile analysis test. The self-life of propellant KM10 using the Arrhenius equation and Berthelot equation showed significantly different results as 43.73, 16.53 years in the high temperature acceleration test, and it showed 42.94 years in the Stockpile analysis test. The value of self-life predicted by Arrhenius equation was reasonable when compared with the result of E. R. Bixon.

Key words: Nitrocellulose, Propellant, Self-life, Natural Degradation, Stabilizer

1. 서 론

로켓 추진제는 NC(Nitrocellulose), NG(Nitroglycerine) 및 NGu(Nitroguanidine) 등과 같은 질산에스테르 화합물을 기반으로 제조되며, 연소 시 발생된 다량의 가스 압력을 이용하여 비행체를 목표물까지 추진하는데 필요한 추진력을 제공하는데 사용된다. 추진제의 주원료로 사용된 NC, NG 등 -C-O-NO₂기를 가진 질산에스테르 화합물은 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 장기 저장 시 수분, 직사광선, 열 및 산성 물질 등에 의해 자연분해 되어 NO₂, NO₃ 등의 질소 산화물과 HNO₃을 생성시키기는 것으로 알려져 있다. 추진

제의 자연분해 현상은 추진제의 조성, 함량, 저장온도 및 습도 등의 조건에 따라 달라지며 특히, 추진제의 저장온도가 높을 경우 자연분해 속도는 급속도로 증가하는 것으로 알려져 있다[1-4].

이러한 질산에스테르 화합물의 자연분해현상은 근본적으로 방지할 수는 없으나, NC보다 질소산화물과 훨씬 친화력이 강한 안정제(Stabilizer)를 첨가하면 질산에스테르 화합물의 분해생성물에 의한 자동촉매반응이 억제되어 추진제의 자연분해를 상당히 지연시킬 수 있다. 따라서 NC, NG 등 질산에스테르 화합물을 기반으로 제조되는 추진제는 자연분해 현상을 지연시키기 위해 약 1.0±0.3%의 안정제를 첨가하여 제조하며, 안정제 함량은 추진제의 저장수명을 판단하는 기준으로 사용된다.

추진제의 저장수명을 추정하는 방법은 실험실 환경에서 고온가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: eykim@uos.ac.kr

속 노화시험을 이용하는 방법과 실제 저장환경조건에 저장된 추진제의 잔류 안정제함량을 이용하는 저장분석 시험방법이 있다. 두 가지 방법 중 일반적으로 경제적, 시간적 사유로 실험실 조건에서 고온가속 노화시험을 이용한 방법이 많이 사용된다.

본 연구에서는 국내기술로 제조된 추진제 KM10을 대상으로 실험실 조건에서 고온가속노화시험 방법을 이용하여 추정한 저장수명과 실제 저장환경에서 저장된 추진제의 저장분석 시험방법을 이용하여 추정한 저장수명을 비교 분석하여 추진제 KM10의 정확한 저장수명을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

현재 운용되고 있는 화포용 탄약에는 단기추진제, 복기추진제 및 다기추진제 등 다양한 추진제가 사용되고 있다. 그 중 연구대상은 NC(Nitrocellulose)를 기반으로 한 단기추진제 중 60 mm, 81 mm, 4.2인치 박격포탄 등 사용범위가 다양하고 보유량이 많은 단기추진제 KM10을 대상으로 하였다.

고온가속노화시험 시료는 초기 안정제함량 0.84 wt%의 제조 직후 추진제를 사용하였으며, 70, 80, 90 °C 각 온도별로 4개의 시료를 고온가속노화시험을 실시하면서 일정 간격으로 시료를 채취하여 잔류안정제 함량을 분석하였다. 또한, 저장분석 시험 시료는 1989년에서 1996년까지 제조되어 15년 이상 실제 저장환경에서 저장중인 총 48개의 시료를 채취하여 잔류 안정제함량을 분석하였으며, KM10의 제조 초기 조성은 Table 1과 같다.

추진제의 안정제함량 측정은 MIL-STD-286C에 따라 추진제를 순수 DPA 100를 95% 에탄올에 용해 하여 표준용액을 제조하고, 분광분석기를 이용하여 285 nm 부근에서 흡광도를 측정하여 표준농도 검량선을 구하였다. 시료는 NaOH와 에탄올 용액에 넣고 가열한 후 증류법에 의해 안정제를 추출하고, 표준용액과 동일한 방법으로 흡광도를 측정 후 표준용액의 표준농도 검량선을 이용하여 안정제 함량을 구했다.

추진제 저장수명 추정에 일반적으로 많이 이용되는 실험실적 방법인 고온가속 노화시험법과 실제 저장환경에서 저장된 추진제의 잔류 안정제함량 분석을 이용한 저장분석 시험법을 사용하였다.

고온가속노화시험을 이용한 방법은 70, 80, 90 °C에서 고온가속노화시험을 수행하면서 일정 간격으로 안정제함량 변화를 측정하고, Arrhenius 식과 Berthelot 식을 이용하여 속도상수 k를 구하고, 추진제 저장수명 추정식을 이용하여 저장수명을 추정하였다. 저장분석 시험 방법은 실제 환경조건에서 15년 이상 저장된 추진제를 채취하여 MIL-STD-286에 따라 시료별 2회씩 잔류 안정제 DPA(Diphenylamine) 함량을 분석하였다. 저장수명추정은 독립변수(저장기간)와 종속변수(잔류안정제 함량, %)간의 단순회귀분석 방법을 이용하였다. 또한, 추진제의 한계수명 판단기준은 자연발화의 위험성 없이 저장 가능하다고 알려진 잔류안정제 함량 0.2 wt%를 기준으로 하였다[6].

Table 1. Chemical compositions and functions of KM10[5]

Chemicals	Contents(%)	Function
Nitrocellulose	98.0±1.50	Main energy
Diphenylamine	1.00±0.30	Stabilizer
Potassium Sulfate	1.00±0.30	Flame reducer
Carbon Black(max)	0.10	Thermal diffuser

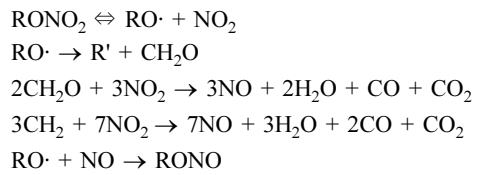
3. 이론적 고찰

3-1. 추진제의 자연분해

단기추진제의 주요 성분인 Nitrocellulose(NC)는 목화섬, 목재펄프 등의 셀룰로오스를 황산과 질산의 혼산에서 니트로화시켜 제조하는데, 그 구조는 Fig. 1과 같다. NC는 질산에스테르 화합물로 장기저장 시 온도, 열 또는 수분 등의 요인에 의해 열분해와 가수분해 등 자연분해 현상을 일으키는 것으로 알려져 있다[2,3,7,8].

3-1-1. 열분해

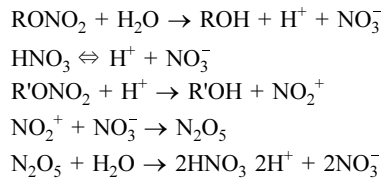
NC와 같은 질산에스테르 화합물의 분해 메커니즘은 J.B. Levy[9]에 의해 다음과 같이 제안되었으며 크게 두 가지 형태의 화학반응으로 일어난다.



첫 번째 분해반응은 질산에스테르기(-O-NO₂)로부터 NO₂를 유리시켜 자유라디칼(RO·)과 NO₂가 생성되는 반응이며, 두 번째 분해반응은 첫 번째 반응에서 생성된 자유라디칼(RO·)이 추진제 내의 다른 유기물질과 반응하여 더 많은 질소산화물과 CO, CO₂, H₂O 등의 저분자기체를 발생시키는 자동촉매반응(Auto Catalysis Reaction)으로 알려져 있다. 이 때 추진제의 온도는 더욱 상승하고 심한 경우 연소온도 이상에 도달하게 되면 추진제의 자연발화가 일어나게 된다.

3-1-2. 가수분해

질산에스테르 화합물은 장기저장하면 추진제 주위의 수분 또는 습기와 반응하여 NO₂, NO₃ 등의 질소산화물과 질산을 생성시킨다. 이들 질소산화물과 질산의 생성반응은 발열반응으로 분해 시 주위의 온도를 상승시키며, 이때 발생한 온도의 증가는 추진제의 열분해 반응으로 이어져 분해반응을 더욱 촉진시킨다.



3-1-3. 온도 및 습도의 영향

추진제의 자연분해는 NC의 분해반응을 의미하는데 이는 주로 온도와 습도에 직접적인 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1,3,11].

Will은 126.5~157.0 °C에서 2.5 g의 NC가 15분 동안 분해 되면서 발생된 질소의 양을 측정하여 다음의 식을 제시하였다. 여기서 N은 발생시킨 질소의 질량(mg)이며, T는 온도(°C), a와 b는 상수이다.

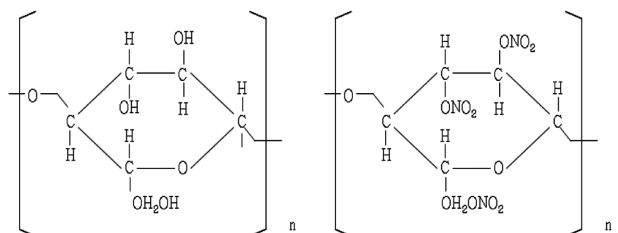


Fig. 1. Structures of cellulose and nitrocellulose.

$$\text{Log}N = a + 0.9932 * b * T \quad (1)$$

E. R. Bixon은 식 (2)와 같은 Eyring 식을 이용하여 단기추진제인 M10의 저장수명을 추정하였는데 이 실험결과에서 동일 저장온도에서 저장습도가 높을수록 저장수명은 짧게 나타났으며 저장온도에 관계없이 습도가 증가하면 저장수명은 일정한 비율로 감소하는 것으로 보고하였다[1].

$$\ln k_1 = B * RH - E_a / RT + \ln k_0 \quad (2)$$

여기서 k_1 는 분해반응의 속도상수이며, B는 계수, RH는 % 상대습도, E_a 는 활성화에너지, R은 기체상수, T는 온도(K), k_0 는 빈도인자이다.

3-2. 안정제의 자연분해

추진제의 분해는 근본적으로 방지할 수는 없으나, NC보다 질소산화물에 훨씬 친화력이 큰 안정제를 첨가하여 분해반응에 의해 생성된 질소산화물을 고정시켜 산화작용을 방지함으로써 자동촉매반응을 억제할 수 있다. 화포 추진제용 안정제로는 DPA(Diphenylamine), EC(Ethylcentralite) 등 유기안정제와 NaCO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 등 무기안정제가 있으며, 무기안정제는 복기 추진제에만 효과가 있는 것으로 알려져 있다[12].

유기안정제의 일종인 DPA는 주로 단기추진제의 안정제로 많이 사용되며, 한 분자는 NC에서 분해 되는 질소산화물과 최대 6개의 NO_2 분자와 반응할 수 있어 효과적으로 추진제의 자연분해 반응을 억제할 수 있다[5]. 이 반응은 질소산화물의 결합위치 및 결합 갯수에 따라 다양한 유도체를 생성시킨다. Lindner에 의하면 유도체 중 2개 이하의 질소산화물과 결합한 중간유도체는 추진제의 분해반응을 억제하는 유효한 안정제로 역할을 하며, 이보다 많은 질소산화물과 결합된 유도체는 안정제로서의 역할은 하지만 그 효과는 미미한 것으로 보고하고 있다[11].

4. 결과 및 고찰

4.1. 고온가속 노화시험

추진제의 저장수명은 온도에 가장 큰 영향을 받기 때문에 추진제를 60~100 °C의 고온에서 가속노화시키면서 DPA 함량 감소속도를 실험적으로 측정하여 그 결과를 이용해 저장수명을 예측하였다. 노화 시간에 따른 각 시험 온도별 잔류안정제 함량 실험결과를 Fig. 2에

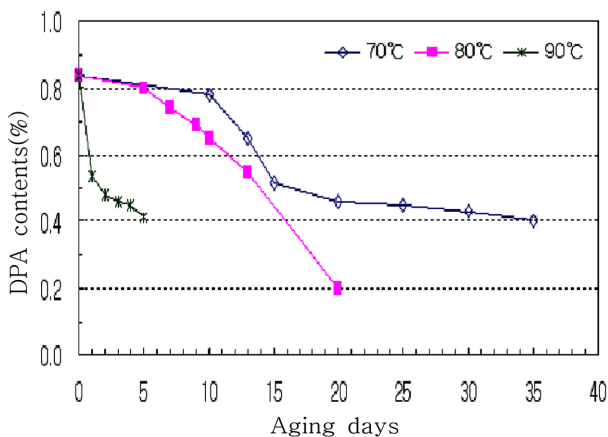


Fig. 2. Remaining stabilizer DPA contents(%) with aging days.

Table 2. Rate constant with temperature

Temperature	Rate constant, k [day ⁻¹]
70 °C	0.0233
80 °C	0.0481
90 °C	0.1728

나타내었다. 잔류 안정제의 함량은 노화일수가 길어짐에 따라 감소하였으며, 온도가 높을수록 안정제의 함량 감소 폭은 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 특히, 노화온도가 90 °C인 추진제는 70, 80 °C에서와 달리 노화초기에 급격히 안정제의 함량이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

일반적으로 안정제의 분해속도는 안정제의 농도에 1차 비례하는 것으로 가정하면 시간경과에 따른 안정제의 농도는 식 (3)과 같이 지수함수로 감소하게 되는데, 이 식은 추진제의 저장수명 추정에 종종 사용된다.

$$S = p_0 e^{-kt} \quad \text{또는} \quad \ln S = \ln p_0 - kt \quad (3)$$

여기서 k는 DPA 분해에 따른 반응속도 상수로 각 온도에 대해 최소자승법을 이용하여 반응속도상수를 계산한 결과 Table 2와 같이 나타났다.

반응속도상수는 일반적으로 온도의 함수로 다음과 같은 Arrhenius 식과 Berthelot 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Arrhenius 식 : } \ln k = 32.301 - 12402/T \quad (4)$$

$$\text{Berthelot 식 : } \ln k = 0.0999T - 38.114/T \quad (5)$$

본 연구대상인 추진제 KM10은 주로 슬레이트 지붕의 지상형 저장시설에 자연상태로 저장되므로 4계절의 영향을 직접적으로 받게 된다. 따라서 가속노화시험을 통해 일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 저장수명을 예측할 경우 온도 설정에 매우 주의해야 하며, 본 연구에서는 저장온도 조건을 평균 25 °C로 가정하고 가속노화시험의 저장수명을 예측하였다.

이상의 식을 이용하여 상온(25 °C)에서의 반응속도상수를 계산하면 Arrhenius 식과 Berthelot 식의 경우 각각 8.99326×10^{-5} , 2.378667×10^{-4} 의 값을 갖는다. 따라서 상온에서 잔류안정제의 함량이 한계수명 기준인 0.2 wt%에 도달하는 시간을 계산하면 Arrhenius 식을 이용했을 경우 약 43.72년이었으며, Berthelot 식을 이용했을 경우 약 16.53년으로 상호 큰 차이가 있는 것으로 나타났다.

4-2. 저장분석시험

제조 이후 국내 저장환경에서 저장된 추진제의 저장분석 시험법에 의한 잔류안정제 함량 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 추진제

Table 3. Result on the remaining stabilizer DPA with year

Production year	Initial stabilizer DPA (%)	Remaining stabilizer DPA (%)	
		Average	Standard deviation
1989	1.02	0.81	0.120
1990	1.00	0.56	0.198
1991	0.97	0.76	0.015
1992	0.89	0.68	0.094
1994	0.84	0.70	0.031
1995	0.81	0.65	0.045
1996	0.87	0.83	0.006
Average	0.96	0.68	0.175

KM10의 제조시 안정제 DPA의 조성은 기본적으로 전체함량의 $1.00 \pm 0.3\%$ 이다.

측정결과, 초기 안정제의 함량은 평균 0.96%이었는데 15년 이상 경과한 후 평균 잔류안정제 함량은 0.68%로 제조 초기보다 평균 0.28% 감소한 것으로 나타났다. 잔류 안정제의 평균 표준편차는 0.175%로 평균 안정제 감소량의 63%, 제조 시 평균 안정제 함량의 18%수준으로 추진제 로트 간 잔류안정제 함량이 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 특히, 1990년에 제조된 추진제는 평균 잔류안정제 함량이 0.56%, 표준편차가 0.198%로 타 시료에 비해 안정제 함량 감소 폭이 크고 시료 내 표준편차가 크게 나타났다.

저장분석시험에 의한 저장수명 추정을 위해 잔류안정제 함량(Y)을 저장기간(t)의 함수로 단순 회귀분석 하여 다음의 식으로 나타냈는데, 여기서, Y: 저장기간 t년 경과 후 잔류안정제의 함량(%), t는 저장기간(년)이다.

$$Y = -0.0177 * t + 0.96 \quad (6)$$

식 (6)의 0.96은 추진제 KM10에 대한 제조 시 안정제의 평균함량이다. 위 식을 이용하여 저장수명을 추정하기 전에 우선적으로 추정된 회귀식의 유의성을 검증한 결과 검정 통계량 값 F가 4.93으로 유의수준 7%에서 유의한 것으로 나타나 식 (6)의 추진제의 잔류안정제 함량과 저장기간과의 관계를 선형함수로 적절히 표현하고 있음을 나타냈다.

일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 저장기간에 따른 추진제의 안정제함량 변화는 Fig. 3과 같이 나타났으며, 제조시 평균 안정제 함량 0.96 wt%과 잔류안정제 함량이 한계수명 기준인 0.2 wt%에 도달하는 시간 기준으로 저장수명 분석을 위해 회귀분석을 실시하였다. 식 (6)을 이용하여 잔류안정제 함량이 한계수명 기준인 0.2 wt%에 도달하는 시간은 평균 42.94년이 소요되는 것으로 나타났으며, 본 시험에 사용된 추진제의 경우 추진제의 저장환경에 따라 최소 27.24년에서 최대 88.37년까지 저장 가능한 것으로 나타났다.

4.3. 저장수명 종합추정

본 연구에서 추정된 추진제 KM10의 저장수명은 고온가속노화시험에서 안정제 함량을 분석하여 Arrhenius 식 및 Berthelot 식을 이용하여 추정할 경우 각각 43.72년, 16.53년으로 큰 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한 15년 이상 저장된 추진제의 저장분석시험으로부터 얻은 잔류 안정제함량을 단순회귀식을 이용하여 추정할 저장

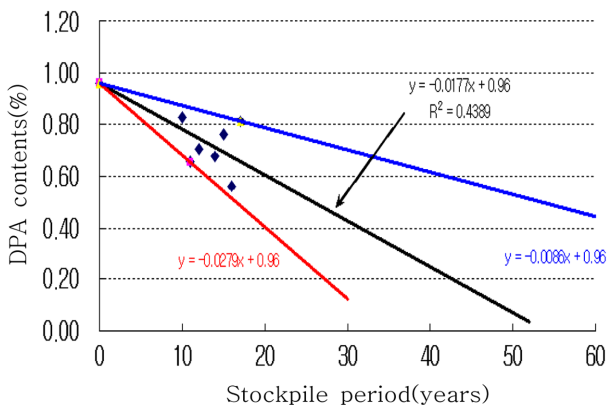


Fig. 3. Variation of the remaining stabilizer DPA with stockpile period.

수명은 평균 42.94년으로 나타났다.

또한, 온도(25.0, 50.0, 60.0, 65.5 °C)와 습도(0%, 50%, 100%)를 고려하여 노화시험을 실시하고 Eyring 식을 사용하여 단기추진제 M10의 저장수명을 추정할 E. R. Bixon의 연구결과[7]에 따르면 추진제 KM10의 저장수명은 온도뿐만 아니라 상대습도에 따라 최소 29.7년에서 최대 70.6년으로 크게 차이가 있는 것으로 나타났다.

본 연구결과와 E. R. Bixon의 연구결과[1]를 비교해 보면, 추진제 KM10의 저장수명은 고온가속노화시험에서 얻은 안정제 함량 분석결과로부터 Arrhenius식을 사용하여 25 °C에서 추정된 저장수명 43.72년과 저장분석시험으로부터 추정된 저장수명 42.94년이 매우 유사한 것으로 나타나 고온가속노화시험을 이용하여 저장 추진제 KM10의 저장수명을 추정할 경우 저장온도 조건을 25 °C로 가정하고 예측하여도 큰 무리가 없는 것으로 판단된다. 또한, 본 연구결과는 Bixon의 연구결과 중 상대습도 50%에서 추정된 저장수명 46년이 유사한 것을 알 수 있었다. 그러나 고온가속노화시험에서 얻은 안정제 함량 분석결과로부터 Berthelot 식을 이용하여 추정한 저장수명 16.53년은 다른 결과와 큰 차이가 있는 것으로 나타났다.

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%로 추정할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구는 화포용 탄약의 추진력을 제공하기 위해 사용되는 다양한 추진제중 단기추진제 KM10을 대상으로 하였다. 시험방법은 신규 추진제의 저장수명추정에 일반적으로 사용되고 있는 고온가속노화시험과 실제 저장환경에서 저장된 추진제의 저장수명추정에 많이 사용되는 저장분석시험방법으로 저장수명을 추정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 추진제의 가속노화시험 및 저장분석시험 결과 추진제의 잔류안정제 함량은 저장기간이 증가할수록, 저장온도가 높을수록 더 빨리 감소되는 것으로 확인되었으며, 추진제의 저장한계수명인 잔류안정제 함량 0.2 wt%에 도달하는데 걸리는 시간은 평균 약 43년이 소요되는 것으로 나타났다.

(2) 추진제의 저장수명 추정에 사용되는 수명추정 모델 중 기준에 안정성을 고려하여 Berthelot 식을 많이 사용하였으나 본 연구결과 Arrhenius 식을 사용하는 것이 더 정확한 값을 예측하는 것으로 나타났다.

(3) 향후 장기저장추진제의 경우 저장분석시험으로부터 구한 식 (6)을 사용하면 잔류 안정제함량 분석 결과만으로 잔여 수명추정이 가능하게 되었다.

참고문헌

1. Bixon, E. R., "Lifetime Prediction for Single Base Propellant Based on the Eyring Equation," *Picatinny Arsenal*, 233-239(1991).
2. Cho, K.-H. and Chang, I.-H., "Research on the Storage Life of Single Base Propellant by Adding Inorganic Stabilizer CaCO₃," *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, 10, 200-202(2007).

3. Cho, K.-H. and Chang, I.-H., "A Study on the Effect of Storage Temperature upon the Self Life of Propelling Charge K676 and K677;" *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, **8**, 13-24(2005).
4. Urbanski, T., "Chemistry and Technology of Explosives;" VOL. III, PWN-Polish Scientific Publishers, **298-299**, 307-313(1965).
5. MIL-STD-652D, "Solid Propellants for Cannons Requirement and Packing;" US. Army, 17-18(1983).
6. SB 742-1, Supply Bulletin, "Ammunition Surveillance Procedures;" *Headquarters, Department of the Army*, 134A-134O(1988).
7. Cho, Y.-S., "A Study on the Secular Change of Stabilizer in the Double Base Propellants, Agency for Defense Development, 3-13(1989).
8. Lindblom, T., "Reactions in Stabilizer Between Stabilizer and Nitrocellulose in Propellants;" *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**(4), 197-198(2002).
9. Levy, J. B., "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), 3790-3793(1954).
10. Mitt, W. W., "Zentralstelle Wiss-Techn;" *Unters* 2, 3(1902).
11. Lindner, V., "Explosives-propellants Theory and Practice;" VOL, U.S. Army Armament Research & Development Command, 228-301(1978).
12. Go, S.-I. and Go, H.-S., "A Study on the Self-Life Estimation of Combustible Cartridge Cased Propelling Charge K675 for 81mm Mortar;" *Defense Quality Assurance Agency*, 3-12(1996).