

# 가속노화시험을 이용한 단기추진제의 저장수명예측에 관한 연구

이종찬<sup>\*\*</sup> · 윤근식<sup>\*</sup> · 김용화<sup>\*</sup> · 조기홍<sup>\*</sup>

\* 국방기술품질원

## A Study on the Shelf-life Prediction of the Single Base Propellants Using Accelerated Aging Test

Jong Chan Lee<sup>\*\*</sup> · Keun Sig Yoon<sup>\*</sup> · Yong Hwa Kim<sup>\*</sup> · Ki Hong Cho<sup>\*</sup>

\* Defense Agency for Technology and Quality

Key Words : Single Base Propellants, Shelf-life, Accelerated Aging Test, Stabilizer

### Abstract

The danger of self-ignition of single base propellants will increase with time. Therefore, a good prediction of the safe storage time is very important. In order to determine the remaining shelf-life of the propellants, the content of stabilizer is determined.

The propellants stored under normal storage conditions about 10 to 18 years were investigated and accelerated aging test was carried out by storing propellant sample at higher temperature. Finally, we analyzed the results by various methods in order to show the best way to predict the realistic shelf-life. The safe storage life of the propellants will be 24 years, at least 15 years. In case of applying Arrhenius's law, using the reaction rate constant at 28°C to 30°C to predict the shelf-life by accelerated aging test is reasonable for a good prediction.

### 1. 서 론

추진제는 총·포탄을 목적지까지 날아갈 수 있도록 추진력을 제공하는 역할을 하는 것으로 유사시를 대비해 장기간 저장하는 것이 불가피하기 하기 때문에 시간이 경과함에 따라 저장환경에 의해 성능 및 저장안정성이 저하될 수밖에 없다. 따라서 예상치 못하는 시기에 추진제를 폐기하게 되고, 추가 예산확보 및 탄약 획득 등에 어려움을 겪게 된다. 만약, 추진제의 저장수명을 정확하게 예측할 수 있다면 추진제의 자연발화에 의한 위험 예방 및 무기체계의 획득, 생산, 운용유지, 사용 등이 적절한 시점에서 수행될 수 있기 때문에 불필요한 낭비들을 막음으로써 인적, 물

적 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러므로 추진제의 안전한 저장기간을 예측하는 것은 매우 중요하다. 하지만 국내의 경우 현재까지는 추진제의 저장수명에 관한 연구가 미흡할 뿐만 아니라 가속노화시험에 의한 추진제 저장수명예측 모델이 잘 정립되어 있지 않은 실정이다. 또한 가속노화시험을 통한 추진제의 저장수명예측 결과가 실제 저장환경에서 장기간 저장된 추진제의 저장수명과 잘 맞지 않는 결과를 나타내었으며, 단지 추진제의 제조공정이나 원료변경 시 상대적인 저장수명 차이를 비교하는 수단으로만 활용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 저장기간에 따른 안정제함량을 분석하고, 그 결과에 대해 회귀분석을 실시하여 추진제의 저장수명을 예측하였다. 그리고 가속노화시험을

† 교신저자 chance17@dtaq.re.kr

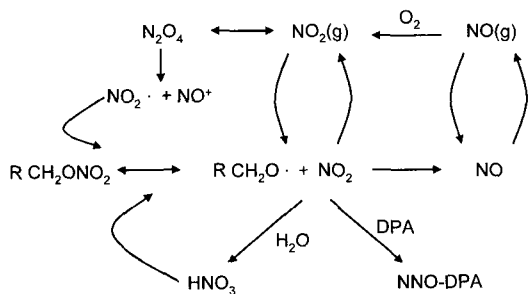
통해 일반 저장환경에서 추진제의 저장수명을 예측 비교함으로써 가속노화실험을 통한 저장수명예측의 최적예측모델을 도출하여 추진제의 신뢰성 확보에 기여하고자 하였다.

## 2. 단기추진제의 일반적인 특성

### 2.1 추진제의 자연분해

화포에 사용되는 고체추진제의 하나인 무연추진제는 에너지원으로 사용되는 주요 원료에 따라 NC(Nitrocellulose)만을 주요 원료로 하는 단기추진제, NC와 NG(Nitroglycerine)를 주요 성분으로 하는 복기추진제, NC, NG 및 NGd(Nitroguanidine)를 주요 원료로 하는 다기추진제와 같이 3종류로 나눌 수 있다.

한편, 단기추진제의 NC는 NG와 다른 질산에스테르 화합물과 같이 불안정한 물질로 잘 알려져 있다. 이들 화합물은 제조 후 서서히 분해되기 시작해서 시간이 경과함에 따라 열, 수분, 산성 물질 등에 의해 자연분해가 더욱 가속화되는데, 이들 분해반응은 <그림 1>과 같이 매우 복잡하다(Lindblom, 2004). 추진제 분해반응의 첫 단계는 NC의 분해에 의한 NO<sub>2</sub>의 생성으로부터 시작된다. 이후 NO<sub>2</sub>는 생성된 자유라디칼 또는 다른 물질과 반응하여 더 많은 질소산화물과 산 등을 생성한다. 특히 추진제가 노화되면서 발생하는 NO<sub>2</sub>가 수분과 반응하면 질산을 생성시키며, 이러한 반응에 의해 질산에스테르 분해를 촉진시키는 자동촉매반응을 일으켜서 분해반응을 더욱 가속시킨다. 이와 같이 추진제의 분해는 곧 NC의 분해로 추진제의 분해반응을 촉진하는 요인으로는 열, 수분, 질소산화물, 질산 등이다. 특히 온도는 추진제의 분해반응속도에 큰 영향을 미친다.



<그림 1> 추진제의 분해반응

한편, 위와 같은 추진제의 분해를 억제시키기 위해서 안정제인 DPA(Diphenylamine)를 사용하지만 장기저장 시 저장환경에 의한 분해를 근본적으로 억제할 수는 없다.

### 2.2 안정제

위에서 언급한 NC의 분해생성물에 의한 자동촉매반응의 유도를 억제하기 위해 NC의 분해생성물과 반응성이 매우 높은 안정제를 추진제에 첨가한다. 안정제는 NC보다 질소산화물과 훨씬 친화력이 있어 질소산화물이 NC와 반응하기 전에 안정제와 반응하게 된다. 이러한 안정제의 종류로는 DPA와 EC(Ethylcentralite), 2-NDPA, Akardite II 등이 있다.

DPA는 단기추진제에 가장 많이 사용되는 안정제로서, 추진제의 특성에 따라 첨가하는 양이 다르지만 일반적으로 약 1.0% 정도 추진제에 사용된다. 이 안정제는 NC의 분해에 의해 생성된 질소산화물과 반응하여 다양한 DPA 유도체를 생성하면서 시간이 경과함에 따라 소멸하게 된다.

## 3. 단기추진제의 저장수명예측

### 3.1 저장수명추정

추진제의 수명을 추정하기 위해서는 분해반응과 관련된 특성 중 NC의 평균분자량의 감소, 안정제함량의 감소, 추진제의 질량감소, 가스 생성과 생성열 등과 같이 시간과 온도의 함수로써 정확한 측정이 가능한 특성들을 분석해야 한다(Bohn, 1994 ; Lindblom, 2004). 일반적으로는 추진제의 저장수명을 추정하기 위해서는 온도와 시간에 따른 추진제 안정제함량의 감소를 측정하게 된다(Volk, 1976). 추진제의 저장수명 예측은 일반 저장조건에서 추진제의 자연분해에 의해 감소되는 안정제함량을 분석하여 결정하는 것이 가장 정확한 방법이지만, 단기추진제는 일반 저장조건에서 20~50년 정도의 오랜 시간동안 안정하다. 그러므로 적절한 시간 내에 추진제 분해를 유도하기 위해서는 60~100℃의 고온에서 추진제를 가속노화시킨다(Bergens, 1995 ; Soliman, 1985). 이와 같이 일반 저장환경에서의 추진제의 저장수명은 추진제를 가속노화시켜 추진제의 안정제와 그 유도체를 HPLC, UV와 같은 분석

장비로 측정된 다음, 안정제함량 감소속도를 실험적으로 구하고, 각각의 온도에서 반응속도상수를 구하여 그 결과를 이용해서 추정하게 된다.

### 3.2 반응속도해석

안정제 감소를 유발시키는 추진제의 분해반응은 매우 복잡하며, 안정제의 유도체 형성과정도 일반적으로 안정제와 질소산화물의 반응으로 중간유도체들이 생기고, 이러한 중간유도체에 의해 반응이 되풀이되는 등 전체반응이 다단계로 복잡한 과정을 거친다. 하지만 Bohn(1994)은 안정제함량의 감소가 온도와 시간의 함수로써 결정되어지기 때문에 저장수명을 추정하기 위해 분해반응의 메커니즘과 같이 세부적인 사항까지 고려할 필요는 없다고 하였다.

#### 3.2.1 0차와 1차 반응모델

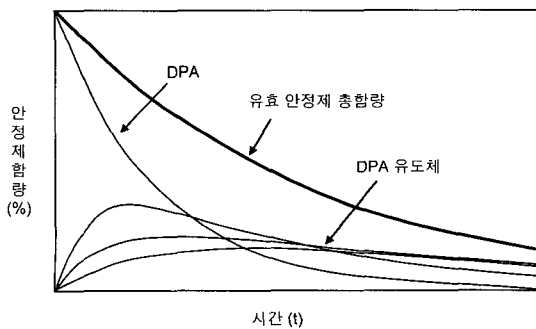
일반적으로 추진제의 안정제함량 감소에 적용하는 반응모델은 1차 반응으로 지수모델이다. 이들 반응속도를 식으로 나타내면 식 (1)~식 (2)와 같다 (Bohn, 1994).

$$-\frac{dS}{dt} = k \cdot S \tag{1}$$

$$\ln S = \ln S_0 - k \cdot t \tag{2}$$

- 여기서,  $S$  : 유효 안정제의 총량(%)
- $S_0$  : 유효 안정제의 초기 농도(%)
- $k$  : 반응속도상수( $\text{day}^{-1}$  or  $\text{year}^{-1}$ )
- $t$  : 시간(day or year)

위 식들로부터 유효 안정제 총함량을 시간  $t$ 에 대해 개략적으로 나타내면 <그림 2>와 같다.



<그림 2> 시간에 따른 안정제함량 변화(1차 반응)

유효 안정제 총함량은 시간에 따라 감소하며, 반응이 진행됨에 따라 감소 속도는 점차 느려진다. 여기서 초기 안정제함량과 한계 함량 비를 나타내는  $y$ 를 도입하면 식 (3)과 같으며, 이 식은 저장수명을 판단하는데 도움이 된다.

$$y = \frac{S_{lim}}{S_0} = \frac{S(t_y)}{S_0} \tag{3}$$

- 여기서,  $S_{lim}$  : 유효 안정제 한계 기준(%)
- $t_y$  :  $y$ 에 도달하는데 경과한 시간
- $S(t_y)$  : 시간  $t_y$ 에서의 안정제함량(%)

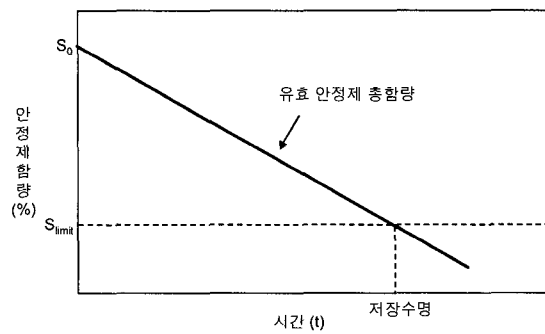
식 (2)와 식 (3)을 정리하면 식 (4)와 같이 나타낼 수 있는데, 안정제함량이 0에 도달하는 시간  $t_z$ 는 무한하며 지수의 특성상 편차가 너무 커서 현실성이 결여된다. 그러므로 1차 반응모델을 통한 예측은  $y$ 가 약 0.3 이상일 때 유용하다.

$$t_y = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{1}{y} \right) \tag{4}$$

만일 유효 안정제함량의 감소 반응속도가 농도와 관계없다고 가정하면 0차 반응으로 해석할 수 있으며, 안정제 감소 반응속도는 식 (5)와 같고, 미분방정식을 풀면 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dS}{dt} = k \tag{5}$$

$$S = S_0 - k \cdot t \tag{6}$$



<그림 3> 시간에 따른 안정제함량 변화(0차 반응)

시간에 따른 안정제함량을 측정하여 <그림 3>과 같이 나타내면 직선의 기울기를 구할 수가 있는데

직선의 기울기가 바로 반응속도상수,  $k$ 이다. 저장안정성을 고려한 안정제의 한계 기준인 안정제함량  $y$ 에 도달하는 시간 즉, 안정성을 고려한 저장수명  $t_y$ 은 식 (7)에서 구할 수 있다. 안정제함량이 0에 도달하는 시간  $t_z$ 는 유한하며 식 (8)로부터 얻을 수 있다.

$$t_y = \frac{1}{k} \cdot S_0(1-y) \tag{7}$$

$$t_z = \frac{1}{k} \cdot S_0 \tag{8}$$

여기서,  $t_z$  : 안정제함량이 0에 도달하는 시간

### 3.2 혼합반응모델

추진제의 저장기간 동안 추진제의 안정제함량 감소 반응은 매우 복잡하여 반응속도 해석 시 몇 가지 단순한 가정이 필요하다. 혼합 반응모델에서 감소 반응속도는 안정제함량이 상대적으로 높은 경우에는 1차 반응을 따른다. 반면, 저장수명이 도래하는 시점에서는 안정제함량에 무관하게 감소하는 0차 반응을 따른다고 가정한다. 즉, 이 단계에서는 추진제의 분해생성물의 확산과정이 지배적이라는 것이다. 위의 가정 하에 반응속도와 반응속도상수는 식 (9)와 같다.

$$-\frac{dS}{dt} = k_0 + k_1 \cdot S \tag{9}$$

여기서,  $k_0$  : 0차 반응속도상수(day<sup>-1</sup> or year<sup>-1</sup>)

$k_1$  : 1차 반응속도상수(day<sup>-1</sup> or year<sup>-1</sup>)

위 식을 적분하여 정리하면 식 (10)과 같고, 안정제함량은 시간에 따라 감소하게 된다.

$$S = \left[ \frac{k_0}{k_1} + S_0 \right] \cdot \exp(-k_1 t) - \frac{k_0}{k_1} \tag{10}$$

위 식은 안정제함량의 감소의 형태를 단순하게 나타낸다.  $S_0$ 에서 시작하여  $-k_0/k_1$ 까지 시간이 증가함에 따라 단순하게 감소하는 형태이다. 이것이 1차 반응모델과 달리 실험값들에 대한 외삽을 할 경우 잘 일치하는 이유이다. 그러므로 0차, 1차 반응속도상수를 구하기 위해서 안정제함량이 0에 도달할 때까지 저장할 필요가 없게 된다. 외삽을 할 경우  $S_{lim}/S_0$  가 0.5이하로부터 매우 잘 일치한다. 한편, 식 (9)와 식 (10)을 정리하면 다음 식과 같다.

$$t_y = \frac{1}{k_1} \ln \left( \frac{1 + \frac{k_0}{S_0 \cdot k_1}}{y + \frac{k_0}{S_0 \cdot k_1}} \right) \tag{11}$$

안정제함량이 0에 도달할 때까지의 시간  $t_z$ 는 식 (12)에서와 같이 유한하게 된다. 그래서  $y$ 가 0에 도달할 때까지 안정제의 감소 경향이 일반적으로 실험 데이터와 잘 일치하게 된다(Bohn, 1994).

$$t_z = \frac{1}{k_1} \ln \left( 1 + \frac{S_0 \cdot k_1}{k_0} \right) \tag{12}$$

### 3.3 반응속도상수와 온도의 영향

단기추진제에서 안정제함량의 감소 반응속도는 온도의 함수이며, 주로 Arrhenius식과 Berthelot식을 이용한다.

#### 3.3.1 Arrhenius 식

추진제를 고온에서 가속노화시켜 주기적으로 안정제의 함량을 측정한다. 그리고 각각의 온도에서 각 온도별 실험결과를 통해  $S$  vs  $t$  또는  $\ln S$  vs  $t$  그래프에 도시하여 식 (2)와 식 (6)과 같은 회귀직선으로부터 0차 또는 1차 반응속도상수를 구한다. 한편, Arrhenius 식에 의해 주어진 반응속도상수와 온도와의 관계는 식 (13)과 식 (14)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k_0 = A_0 \cdot \exp \left( -\frac{E_{a,0}}{RT} \right) \tag{13}$$

$$k_1 = A_1 \cdot \exp \left( -\frac{E_{a,1}}{RT} \right) \tag{14}$$

여기서,  $A_{0,1}$  : Pre-exponential factor

$E_{a,0,1}$  : 활성화에너지(cal/mol)

$R$  : 기체상수(1.987cal/mol·°K)

$T$  : 절대온도(°K)

위에서 구한 각 온도에 따른 반응속도상수를  $\ln k$  vs  $1/T$  그래프에 도시하여 1차 회귀직선식인 식 (15)를 구한다.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \tag{15}$$

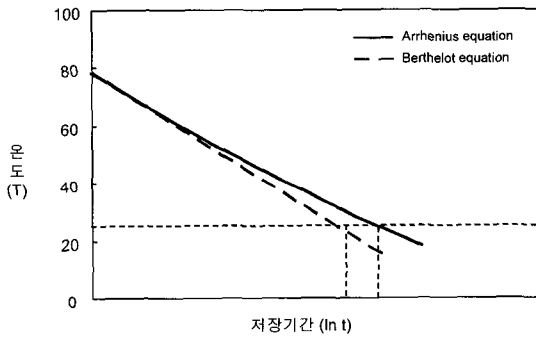
#### 3.3.2 Berthelot 식

식 (2)와 식 (6)에서 구한 반응속도상수를  $\ln k$  vs

T 그래프에 도시하여 1차 회귀직선식인 식 (16)을 구한다.

$$\ln k = \ln A \cdot T + E_a/R \quad (16)$$

위 식들은 반응이 진행되기 위해서는 최소한의 에너지가 필요하며 이러한 최소 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자가 많을수록 반응속도가 증가하며, 낮은 온도보다 높은 온도에서 활성화 에너지 이상의 분자 수가 많게 되어 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빨라짐을 의미한다. Arrhenius식과 Berthelot 식을 살펴보면 일정한 안정제함량에 도달하는 시간은 온도가 상승함에 따라 감소함을 알 수 있으며 <그림 4>와 같다(조기홍 외, 2005 ; Soliman, 1985).



<그림 4> 적용식에 따른 온도와 저장기간과의 관계

#### 4. 실험

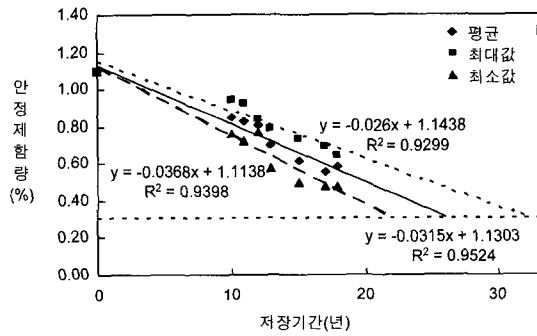
추진제의 자연노화와 가속노화에 따른 저장수명 예측값을 비교하기 위해서 일반 저장환경에서 자연노화된 추진제를 저장기간별로 저장시설 형태와 퇴적위치 등을 고려하여 샘플링을 실시한 후 추진제의 안정제함량을 측정하여 저장수명을 예측하였다. 한편 가속노화시험을 위해 제조한 동일 조성의 추진제를 고온에서 가속노화를 통하여 노화시간에 따른 안정제함량을 측정하고 일반 저장온도에서의 반응속도상수를 구하여 저장수명을 예측하였다.

추진제 내의 안정제함량을 측정하기 위해서 MIL-STD-286에 의거 추진제를 NaOH와 에탄올 용액에 넣고 가열한 후 증류법에 의해 안정제가 용해되어 있는 용액을 얻은 후 UV 분광분석기로 분석하였으며, 속슬렛 추출법에 의해 안정제를 추출한 후 HPLC를 사용하여 DPA의 다양한 유도체를 분석하였다.

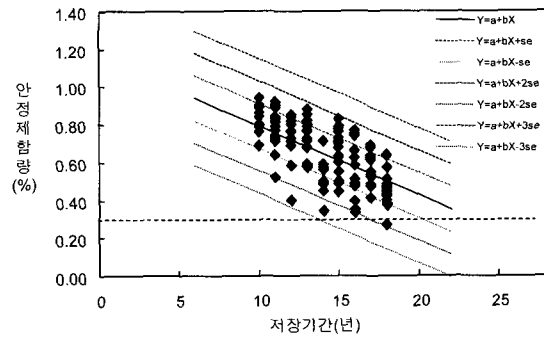
### 5. 결과 및 고찰

#### 5.1 자연노화된 추진제의 저장수명

일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 안정제함량을 측정한 결과, <그림 5>와 같이 저장기간에 따른 추진제의 안정제함량 변화가 매우 일정하였으며, 약 0.2% 정도의 범위를 가지고 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 저장수명을 예측하기 위해서 최소값으로 제조시의 평균 안정제함량인 1.1%를 사용하여 회귀분석을 실시하였다. 저장수명은 추진제를 계속 저장할 수 있는 최저값 즉, 안정제함량 0.3%에 도달하는 시점으로 결정하였다. 그 결과 일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 저장수명은 약 22~32년으로 평균 26년이였다.



<그림 5> 일반 노화온도에서 저장기간에 따른 안정제함량



<그림 6> 저장기간에 따른 안정제함량과 분포

<그림 6>은 일반 저장조건에서 자연노화된 추진제 샘플전체의 안정제함량과 평균값에서 ±3 표준오차에 해당되는 범위를 보여주는 것이다.

<그림 6>에서와 같이 평균에서 2배의 표준오차

범위 내에 대부분의 자료가 존재함을 알 수 있다. 그러므로 어떤 저장기간에서의 안정제한량은 <그림 6>에 제시된 식에 의한 안정제한량 구간 내에 대개 분포하게 되므로 안정제한량 값의 범위 예측이 가능하며, 일정한 안정제한량에 도달하는 저장기간의 예측도 가능하게 된다. 예측값의 표본분포는 주어진 독립변수 값  $X_o$ (임의저장기간)에서  $(1-\alpha) \times 100\%$ 의 자료가 있게 될  $Y_o$ (안정제한량)의 예측구간은 다음 식에 의거 구할 수 있다.

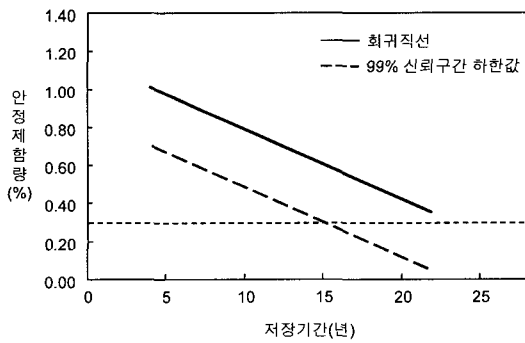
$$\hat{Y}_o - t_{\alpha/2;n-2} S_{Y_o - \hat{Y}_o} \leq Y_o \leq \hat{Y}_o + t_{\alpha/2;n-2} S_{Y_o - \hat{Y}_o} \quad (17)$$

$$S_{Y_o - \hat{Y}_o} = S_c \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(X_o - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

$$= S_c \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(X_o - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2}} \quad (18)$$

여기서,  $X_o, Y_o$  : 독립변수, 실제 종속변수 값  
 $\bar{X}$  : 표본 평균  
 $n$  : 관측수  
 $\hat{Y}_o$  : 회귀식에 의해 추정한 값  
 $S_{Y_o - \hat{Y}_o}$  :  $Y_o - \hat{Y}_o$ 의 표준편차  
 $t_{\alpha/2;n-2}$  : 신뢰계수  
 $\alpha$  : 유의수준

<그림 7>은 식 (17)~식 (18)로부터 구한 그래프로서, 실선은 저장기간에 따른 안정제한량의 추정값이며, 점선은 99% 신뢰구간 하한값을 나타낸 것이다.



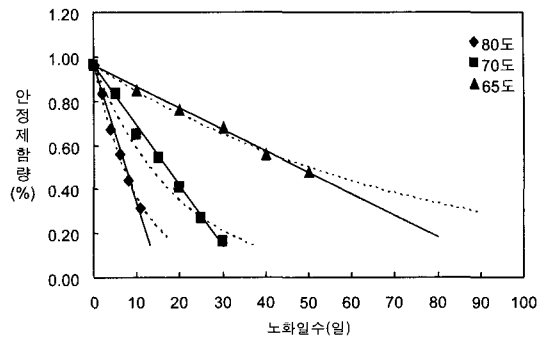
<그림 7> 신뢰수준 99% 신뢰구간 하한값

$X_o$ 가  $\bar{X}$ 로부터 멀리 떨어질수록  $S_{Y_o - \hat{Y}_o}$  값이 커지므로 안정제한량  $Y_o$ 의 신뢰구간 폭이 넓어지게 되

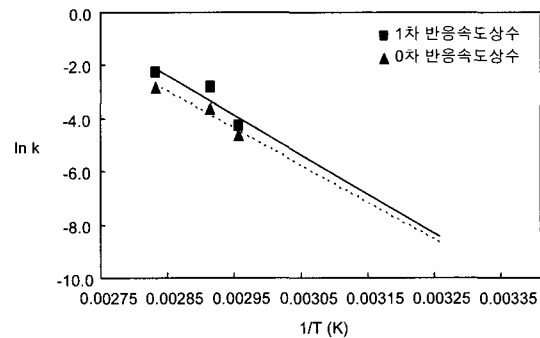
는데, 안정제한량의 99% 신뢰구간 하한값이 0.3%에 도달하는 저장기간은 약 15년이다. 결론적으로, 일반적인 저장조건에서 안정제한량이 0.3% 이상으로 계속저장 가능한 저장수명은 최소 약 15년이며, 평균 24년 정도임을 알 수 있다.

### 5.2 가속노화실험을 통한 저장수명예측

<그림 8>은 65°C, 70°C, 80°C에서의 노화일수에 따른 안정제한량의 변화를 나타낸 것으로 실선은 0차 반응모델, 점선은 1차 반응모델을 나타낸다.



<그림 8> 노화온도별 노화일수에 따른 안정제한량 변화



<그림 9> 0차, 1차 반응속도상수의 Arrhenius plot

온도가 증가할수록 안정제의 감소속도는 급격하게 증가함을 알 수 있다. 또한 0차 반응모델이 1차 반응모델을 적용한 것에 비해 실험데이터와 더 잘 일치하는 것으로 나타나며, 안정제한량이 점점 낮아짐에 따라 반응모델에 따른 차이가 심하다는 것을 알 수 있다. 각 온도별 기율기로부터 0차, 1차 반응속도상수를 구하고 Arrhenius식을 적용하여 <그림

9>와 같이 온도와 반응속도상수의 관계로부터 1차 회귀직선식을 구하였다.

$$\ln k_0 = -13942/T + 36.753 \quad (19)$$

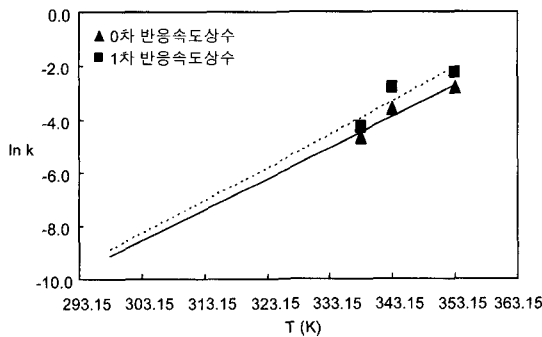
$$\ln k_1 = -14857/T + 39.965 \quad (20)$$

식 (19)~식 (20)으로부터 일반 저장온도에서의 0차, 1차 반응속도상수를 구할 수 있으며, 각 온도별 반응속도상수로부터 저장수명을 예측할 수 있다. <표 1>은 온도에 따른 반응속도상수를 나타낸 것이다.

<표 1> Arrhenius 식으로부터 구한 반응속도상수

온도	0차 반응속도상수	1차 반응속도상수
80℃	0.06	0.1036
70℃	0.0269	0.0577
65℃	0.0096	0.0138
30℃	0.00009733	0.0001181
25℃	0.00004496	0.00005193
20℃	0.00002027	0.00002220

<그림 10>은 65℃, 70℃, 80℃에서의 반응속도상수로부터 Berthelot식을 이용하여 온도와 반응속도상수의 관계를 1차 회귀직선식을 구하였다.



<그림 10> 0차, 1차 반응속도상수의 Berthelot plot

$$\ln k_0 = 0.1162 \times T - 43.752 \quad (21)$$

$$\ln k_1 = 0.1236 \times T - 45.738 \quad (22)$$

식 (21)~식 (22)로부터 온도에 따른 0차, 1차 반응속도상수를 구할 수 있으며, 각 온도별 반응속도상수로부터 저장수명을 예측할 수 있다. <표 2>는 Berthelot 식으로부터 구한 반응속도상수를 나타낸 것이다.

<표 2> Berthelot 식으로부터 구한 반응속도상수

온도	0차 반응속도상수	1차 반응속도상수
30℃	0.0001983	0.0002564
25℃	0.0001109	0.0001382
20℃	0.00006203	0.00007450

<표 1>과 <표 2>에 주어진 반응속도상수를 사용하여 초기 안정제함량 0.96%일 경우 안정제함량 0.3%를 기준으로 하여 0차, 1차 반응모델 적용시의 저장수명을 추정하면 <표 3>과 같다. 표에서 보는 바와 같이 안정제함량의 감소속도를 0차 반응모델 적용시 저장수명이 1차 반응모델 적용시 보다 짧게 나타나며, Berthelot식을 적용시 저장수명 예측값이 짧게 나타난다.

<표 3> 반응모델과 적용식에 따른 저장수명 예측값

구분	온도	0차 반응	1차 반응
Arrhenius식 적용	30℃	18.6년	27.0년
	25℃	40.2년	61.4년
	20℃	89.2년	143.6년
Berthelot식 적용	30℃	9.1년	12.4년
	25℃	16.3년	23.1년
	20℃	29.2년	42.8년

한편, <그림 5>에서 나타낸 바와 같이 일반 저장 환경에서 자연노화된 추진제의 저장수명은 0차 모델을 적용하여 예측한 결과 약 22년~32년으로 이때의 반응속도상수는 Arrhenius식을 적용할 경우 약 28~30℃, Berthelot식을 적용할 경우 약 21~24℃에서의 반응속도상수와 거의 일치하게 된다. 그러므로 가속노화실험을 통해 일반 저장조건에 저장된 추진제의 저장수명을 예측할 경우에는 반응모델과 적용식에 따라 가장 현실적인 예측이 가능하도록 온도설정에 주의해야 한다. 안정제 감소속도를 1차 반응으로 가정할 경우, 낮은 온도에서 안정제의 감소 시간은 고온에서 구한 결과로부터 계산된 활성화 에너지를 이용하여 넓은 온도 범위에 걸쳐 외삽을 통해 구해지기 때문에 정확한 예측이라고 보기는 어렵다. 그러므로 가속노화실험을 통해 일반 저장조건에서의 저장수명을 예측할 경우 추진제의 저장안정성을 고려하여 0차 반응을 적용하고, 온도 설정 시에도 임의의 온도를 설정하기 보다는 저장시설내의 일

교차와 계절에 따른 온도 차이와 최고온도 등을 고려하여 설정하여야 한다. 향후에는 혼합모델을 적용하여 저장수명을 예측할 필요가 있다고 사료된다.

## 6. 결 론

본 논문에서는 단기추진제의 자연노화와 가속노화에 따른 단기추진제의 저장수명을 예측하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 일반 저장조건에서 안정제함량이 0.3%에 도달하는 시점, 즉 저장수명은 17~34년 정도이며, 평균 24년으로 예측되었다. 회귀분석을 실시하여 99% 신뢰수준에서 신뢰구간 하한값이 안정제함량 0.3%에 도달하는 저장기간은 약 15년으로, 일반적인 저장조건에서 단기추진제의 안정제함량이 0.3% 이상으로 계속 저장 가능한 저장수명은 최소 15년에서 평균 24년으로 예측되었다.

둘째, 가속노화실험 결과에 대해 0차 또는 1차 반응모델과 Arrhenius식과 Berthelot식을 적용한 결과, 저장시 안정성을 고려할 경우 0차 반응모델과 Berthelot식을 이용하여 일반 저장조건에서의 반응속도상수와 저장수명을 구하는 것이 바람직하며, 향후에는 혼합모델을 적용하여 저장수명을 예측할 필요가 있을 것으로 판단된다.

셋째, 가속노화실험을 통해 일반 저장환경에서 자연노화된 단기추진제의 저장수명을 예측할 경우, 온도 설정에 매우 주의해야 한다. 평균온도와 같은 임의의 온도를 적용하여 저장수명을 예측하기 보다는 저장시설 내의 일교차와 계절에 따른 온도 차이와 최고온도 등을 고려하여 설정하여야 한다. Arrhenius식을 적용할 경우, 약 28~30℃의 반응속도상수를 이용하여 저장수명을 예측하는 것이 일반 저장환경에서 자연노화된 추진제의 저장수명예측 결과와 유사하였다.

본 연구에서는 단기추진제의 저장수명을 여러 가지 조건에 대하여 예측하여 보았다. 향후에는 안정제 감소속도에 대한 최적 반응모델을 결정하고 저장환경에 대한 여러 가지 자료를 구축하여 기간에 따른 저장온도 변화를 고려하여 저장수명을 예측함으로써 보다 현실적인 결과를 얻도록 노력해야 할 것이다. 또한 본 연구에서와 같이 가속노화실험을 통한 저장수명을 예측하고 실제 저장환경에 저장된 추진제의 데이터를 잘 활용함으로써 추진제의 저장안정성평가 시기, 탄약의 보급 및 사용계획과 장기적

인 조달계획을 수립하여 탄약의 신뢰성을 확보하고 폐기비용을 절감하는 등 저장탄약의 신뢰성을 향상시키는 노력이 부단히 요구된다. 한편 국내 연구개발 단계에서의 우수한 설계품질과, 생산시의 품질향상과 노력, 운용 및 유지단계에서의 저장환경 개선 등을 통하여 추진제의 저장수명 연장과 저장안정성 향상에 노력을 기울여야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 윤근식, 고석일, 유승곤(2003), "단기추진제 저장수명에 미치는 안정제(DPA, CaCO<sub>3</sub>)첨가의 효과", 「한국군사과학기술학회」, 6권, 2호, pp. 9-19.
- [2] 조기홍, 장일호(2005), "추진장약 K676 및 K677 저장온도가 저장수명에 미치는 영향", 「한국군사과학기술학회」, 8권, 1호, pp. 14-24.
- [3] Bergens, A. and Danielsson, R.(1995), "Decomposition of Diphenylamine in Nitro-cellulose Based Propellants-I", *Talanta*, Vol. 42, pp. 171-183.
- [4] Bohn, M. A.(1994), "Prediction of Life Times of Propellants-Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 19, pp. 266-269.
- [5] Lindblom, T.(2004), "Reaction in the System Nitro-cellulose/Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitro-Cellulose", ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS UPPSALA
- [6] Soliman, A. W.(1985), "Action of a New Material on Storage of Single Base Propellant", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 10, pp. 105-107.
- [7] U.S. Army Defence Ammunition Center (1988), "Propellant Management Guide", Logistics Review and Technical Assistance Office, McAlester, Oklahoma.
- [8] Volk, F.(1976), "Determining the Shelflife of Solid Propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 1, pp. 59-65.