

B-KNO₃ 점화제의 가속 노화 특성 연구

백종규*[†] · 류병태* · 권미라**

*국방과학연구소 4본부
305-152 대전 유성구 북유성대로 488번길

** (주)한화 종합연구소
305-156 대전 유성구 외삼동 52-1

(2013년 7월 31일 접수, 2014년 2월 13일 수정본 접수, 2014년 2월 20일 채택)

A Study on Acceleration Aging Characteristics of B-KNO₃ Igniter

Jong Gyu Paik*[†], Byung Tae Ryu* and Mira Kwon**

*Agency for Defense Development, Bugyuseong-daero, 488beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 305-152, Korea

**Hanhwa R&D Center, 52-1 Woisam-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-156, Korea

(Received 31 July 2013; Received in revised form 13 February 2014; accepted 20 February 2014)

요 약

본 연구에서는 점화제로 사용되는 B-KNO₃의 가속노화 실험에 따른 특성변화를 고찰하였다. 점화제는 보관 방법이나 보관기간에 따라 점화 효율이 저하되는 경향이 있으며 안정된 사용을 위해서는 이에 대한 명확한 이해가 필요하다. 따라서 노화에 대한 원인 규명을 위해 가속화 시험 시편의 미세구조와 결정구조 및 열분석을 수행하였으며 점화 특성에 끼치는 영향성을 규명하고자 하였다. 산화제로 첨가된 KNO₃의 결정구조를 분석함으로써 노화에 끼치는 산화제 영향을 해석하였다. 결론적으로 산화제의 결정구조가 안정한 구조로 변화되었으며 활성화 에너지변화에 영향을 끼쳤다.

Abstract – This research investigated the aging properties of the B-KNO₃ system as the igniter. The B-KNO₃ system showed the degradation in ignition properties depending on the method and period of storage. It should be found out the cause of the degradation to predict the reliability of the igniters. The changes of the properties by the degradation after aging tests were analyzed by microstructure analysis, XRD analysis and thermal analysis using DSC. It was found out that the lattice parameters of the KNO₃ as the oxidizer in the ignition system was changed into the JCPDS values as the aging time increased. Conclusively, the changes of the crystal structure of oxidizer affected the activation energy increasing as aging time increased.

Key words: B-KNO₃, Solid Propellant, Aging Effect, Activation Energy, Ignitor

1. 서 론

고체 점화제는 추진 기관에 사용되는 중요한 동력 물질로서 금속 분말과 산화제 그리고 결합제 역할을 하는 유기 고분자 물질로 이루어져 있는 재료를 일컬으며 대표적으로 우리에게 잘 알려진 점화제는 오래전부터 사용되어 왔던 흑색화약을 꼽을 수 있다. 이와 같은 고체 점화제의 중요한 특성은 점화 속도가 빨라야 하며 외부의 도움 없이 자발적인 반응이 일어나야 할 뿐만 아니라 점화 성능을 극대화하기 위해 많은 열을 방출해야 한다. 고성능의 점화제를 개

발하기 위해서 최근까지 조성, 물리적 형태 및 물성 등을 고려한 연구가 수행되었으며 다양한 연구 결과가 발표되었다[1,2].

점화제의 종류는 다양하지만 대표적 특성에 따라 분류하면 열 안정성이 높고 가스 발생이 적으며 고온 발생에 유리한 Aluminium/Cupric Oxide(Al/CuO)계[3,4], 무연 특성을 가진 Zirconium/Barium Chromate(Zr-BaCrO₄)계[5], 자체 에너지 함유량이 높고 환경 저항성, 제작 용이성 및 안정성이 우수한 MTV[6,7]계 및 B-KNO₃ 등이 있으며 이 중 MTV 및 B-KNO₃는 연소 특성이 우수하여 오늘날 군사 분야에 가장 많이 쓰이고 있는 실정이다.

이 가운데 B-KNO₃는 B(보론) 금속 분말을 사용하므로 높은 부피가열(volumetric heating) 값을 가지며 다른 금속 분말에 비해 산화반응이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다[8]. 또한 점화 반응의 압력 의존성이 적기 때문에 높은 고도에서 점화 특성과 내탄도 성능이 타 점화제에 비교하여 상당히 우수하고 이러한 특성으로 인

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: paikjg@add.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

해 추진기관 점화제로 널리 사용되고 있다. B-KNO₃ 점화제의 반응 프로세스는 가열단계에서 표면물질의 부분분해가 일어나고 이들 분해성분의 다양한 반응을 통해 점화제 기능이 발현되는데, 일례로서 표면 용융층의 가스화 및 점화제 성분의 승화에 의한 급속한 반응 등이 있으며 이들 현상은 매우 복잡한 화학 반응에 의해 이루어진다[9]. 점화 반응을 지배하는 인자로는 원료 물질의 입자크기, 원료 성분 배합비 그리고 결합제 특성 등이며 이와 관련된 다양한 연구가 발표되었다[10,11].

한편 B-KNO₃ 점화제는 공기 중 수분 및 산소와 반응성이 높으므로 습도에 매우 민감하다. 특히 원료 금속 분말인 보론(B)은 마그네슘(Mg)을 포함하고 있으며 수분과 반응하는 경우 산화물 또는 수화물 등이 생성되어 점화반응에 악영향을 끼치게 된다. 이러한 반응은 노화와 연계하여 해석할 수 있으며 점화제의 사용 및 보관 기간 예측에 중요한 자료로 활용된다[12]. 노화 현상을 해석하고 수명을 예측하기 위해서는 모델 실험을 통한 점화제의 최종물성의 변화에 대한 고찰뿐 아니라 재료 내부에서 이루어지는 물리 화학적 반응 메커니즘을 해석하여 노화 특성을 규명하는 것이 반드시 필요하다. 그러나 이와 같은 점화제의 노화에 대한 연구 자료들이 아직 미미한 수준이다. A.G. Rajendran[13], V. Weiser[14] 등의 B-KNO₃계 점화제 노화에 관한 연구 결과는 주로 열적 변화값(calorific value) 또는 점화(ignition) 현상에 대한 해석이었으며 연소 반응 메커니즘에 대한 원인 규명을 언급하지는 않았다. 또한 Cho[12] 등은 추진제의 가속 노화 시험 결과를 보고하였으며 Arrhenius 식을 이용해 저장 수명을 주장하였다.

본 연구에서는 B-KNO₃ 점화제의 노화 특성 메커니즘을 규명을 위해서 일차적으로 재료 구조 특성 변화 및 점화 특성의 상관성을 설명하고자 하였다. 이를 위해 온도 가속화 시험을 수행하였으며 조건에 따른 보론과 KNO₃의 미세구조 및 화학 반응 변화를 조사하고 이들의 물성과 점화반응 시간에 미치는 영향을 해석함으로써 B-KNO₃의 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편 제조 및 가속화 시험

본 시험에 사용된 점화제 규격은 Table 1에 나타났다.

점화제용 펠릿을 제조하기 위해 원료 분말을 micro pulverizer를 이용해 분쇄한 뒤 건조하고 조립화를 거쳐 혼합 비율대로 계량하였다. 한편 결합제 역할을 하는 폴리에스터 계열의 라미나 4116은 아세톤에 용해시켜 사용하였다.

약 0.15 g의 펠릿 제조를 위해 계량된 보론 분말과 바인더 용액을 혼합하는 1차 혼화, KNO₃와 바인더를 혼합하는 2차 혼화 그리고 이들 두 혼합물을 조성비로 혼화하는 3차 혼화를 통해 시험조성의 B-KNO₃ 점화제 혼합물을 제조하였다. 이들 혼합된 B-KNO₃ 점화제는 MIL-P-46994B에서 규정하는 형태의 convex 시편으로 형상화하였다[15].

Table 1. Specifications of Substance

Substance	Specification	Composition(%)	Average size (μm)
B	MIL-B-51092	24	< 1
KNO ₃	MIL-P-156A	71	28
Laminac 4116	MIL-R-7575	5	-

Table 2. Conditions of Accelerated Aging Tests

Specimen	Temp (°C)	Rel. Hum (%)	Acceleration aging time (Accum., day)	Starting pallet
BK-ST-D	20	air*	21	raw material
BK-T1-D	71	air	30	BK-ST-D
BK-T2-D	71	air	60	BK-ST-D
BK-T3-D	71	air	90	BK-ST-D
BK-T4-D	71	air	120	BK-ST-D
BK-ST-H	20	60	21	raw material
BK-T1-H	71	air	30	BK-ST-H
BK-T2-H	71	air	60	BK-ST-H
BK-T3-H	71	air	90	BK-ST-H
BK-T4-H	71	air	120	BK-ST-H

air * < 50% RH

B-KNO₃ 노화 시험을 위한 가속화 시험은 크게 두 부류로 나누었으며 Table 2에 시험 조건을 나타냈다. 첫 번째 그룹은 상온(20 °C)에서 21일 보관한 뒤 시험 기간 동안 대기 중, 71 °C로 가속화 시험을 수행한 그룹이고 두 번째 그룹은 상온(20 °C), 상대 습도 60%에서 21일 보관한 뒤 시험 기간 동안 대기 중, 71 °C로 가속화 시험을 수행한 그룹이다. 이들을 통해 초기 습윤 조건의 영향이 최종 가속화 시험에 미치는 영향을 고찰하였다. 시험기간 동안 대기의 상대 습도는 45~50% RH이었다.

2-2. 미세구조 분석

보론 출발 물질 및 가속화 시험에 따른 노화 거동을 관찰하기 위한 미세구조를 FE SEM(XL-30, FEI and EDAX)으로 관찰하였으며 초기 시험편과 최종 시험편에 대한 미세구조 변화를 중점적으로 조사하였다.

2-3. 결정구조 분석

출발 물질의 성분 분석결과를 이용해 함유한 물질을 분석하고 가속화 시험편의 반응 생성물이 존재하는 경우 반응물의 구조해석을 수행하기 위해 XRD(D8 ADVANCE, Brukers)를 이용해 결정구조 해석을 수행하였다. 특히 산화제로 첨가한 KNO₃ 단일 물질에 대한 가속 노화 시험도 동일하게 수행하였으며 이들에 대한 정밀 구조해석을 위해 TOPAZ 프로그램을 이용한 단위 cell의 격자상수를 계산하였다.

2-4. 열분석

가속 노화 시험한 B-KNO₃의 조건별 시료에 대해 600 °C까지 DSC(PCS 823e, Mettler) 분석을 수행하였다. 열분석 승온 속도에 따른 보론의 산화 개시 온도 변화를 조사하였으며 Ozawa 방법[16,17]을 적용하여 이들로부터 가속 노화 조건 변화에 따른 활성화 에너지 변화를 관찰하였다.

2-5. 점화 특성 분석

점화제의 점화 특성을 조사하기 위해 주된 에너지원인 복사 에너지량을 변화시키면서 일정 온도에서 연소실 내의 초기압력 변화에 따른 고체 추진제의 점화 에너지를 측정하였다. Fig. 1에 측정 장치인 아크 이미지 장치의 개략도를 나타냈는데 주요장치로는 1차 및 2차 반사경(알루미늄 코팅 오목거울), 제논 아크램프, 고속 셔터 시스템, 시편 연소실 및 제어부로 되어있다. 작동 프로세스는 제논 램

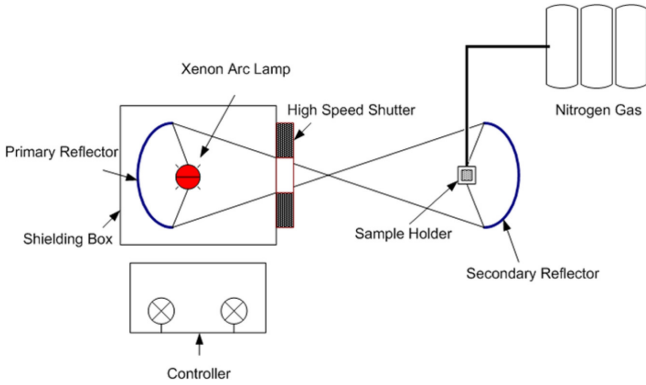


Fig. 1. Schematic drawing of arc image tester.

프(4200W)에서 발생한 복사에너지를 양쪽 반사경을 통해 한 점으로 모아서 복사에너지를 극대화하고 이를 시편에 쬐어주며 열량, 온도 압력에 따른 고속셔터 노출 시간의 변화를 통해 추진재의 점화 시간을 측정하는 것이다.

3. 결과 및 고찰

노화 특성분석을 위한 가속 노화 시험에 따른 재료의 미세구조와 결정구조 변화를 조사하기 전에 우선적으로 원료를 정밀하게 분석하였

으며 이를 토대로 각 조건별 가속화 시료의 재료특성을 분석하였다.

3-1. 미세구조 및 성분

Fig. 2는 보론 원료의 SEM 이미지 및 EDS 결과이다. 1 μm 이하의 미세입자들로 이루어진 에글로머레이트와 수 μm 크기의 거대입자가 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 아울러 EDS 결과를 동시에 나타냈는데 밀리터리 규격에 합당하게 금속 성분은 주성분이 보론, 부성분이 마그네슘으로 이루어져 있었다. 뿐만 아니라 O와 불순물로 여겨지는 소량의 Cl 등을 포함하는 다양한 성분의 물질이었으며 이에 대한 구체적인 분석 결과는 결정구조 분석에서 논의할 것이다. 한편 Fig. 3은 KNO₃ 입자의 형상을 관찰한 것으로 (a)는 출발 물질이고 (b)는 수분영향 관찰용 수분용해 후 석출입자 형상인데 용해 후 석출된 입자의 경우 출발원료와 형상이 크게 다르지 않았으며 과대입자(exaggerated grain) 석출로 보이는 수 백 μm의 대형 입자들이 관찰되는 정도이므로 실제 혼합원료 시편에서 이들의 차이점을 구분하기는 어렵다고 판단되었다.

Fig. 4는 가속노화 시험 조건이 다른 시편의 파단면(fracture surface) 관찰 결과로 파단 표면 미세구조를 나타냈다. 건조 처리 시편(BK-ST-D) 및 습윤 처리 시편(BK-ST-H)을 기준으로 90일 가속화 처리된 시편의 미세구조를 비교 관찰하였는데 매우 복잡한 파단면 구조를 가진 전형적인 성형체 파면 미세구조를 나타내고 있었다.

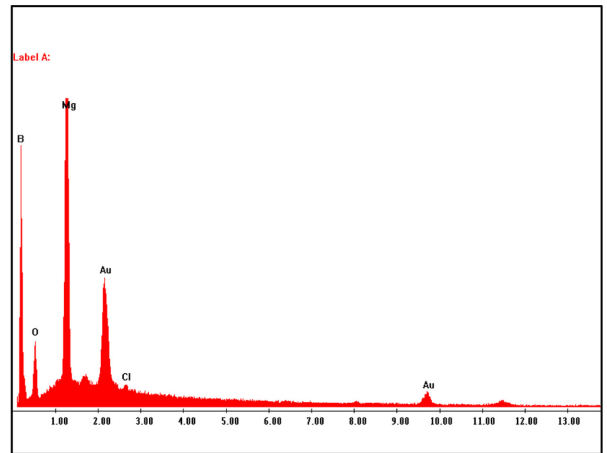
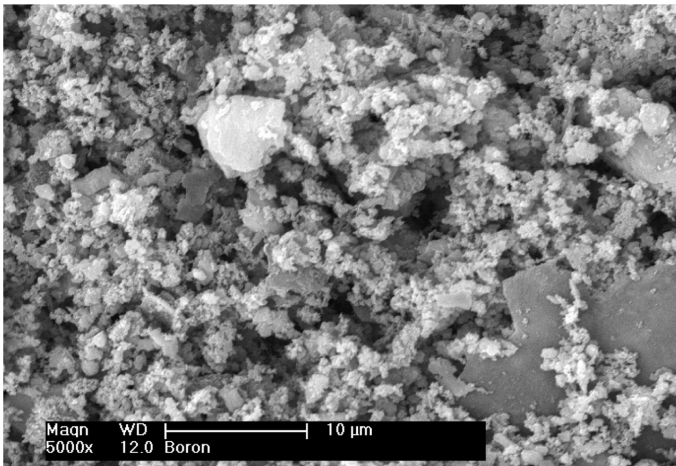
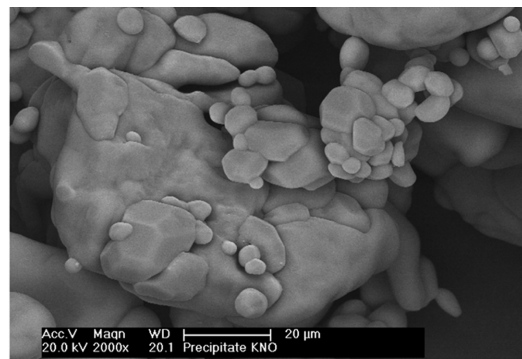
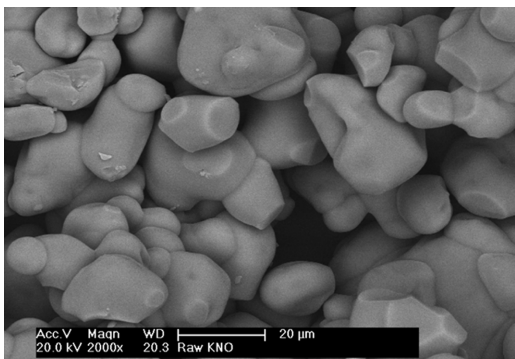


Fig. 2. Microstructure and EDS of boron precursor. (a) Precursor (b) Precipitate.



(a)Precursor

(b)Precipitate

Fig. 3. Microstructure of KNO₃, (a) BK-ST-D, (b) BK-T3-D, (c) BK-ST-H (d)BK-T3-H.

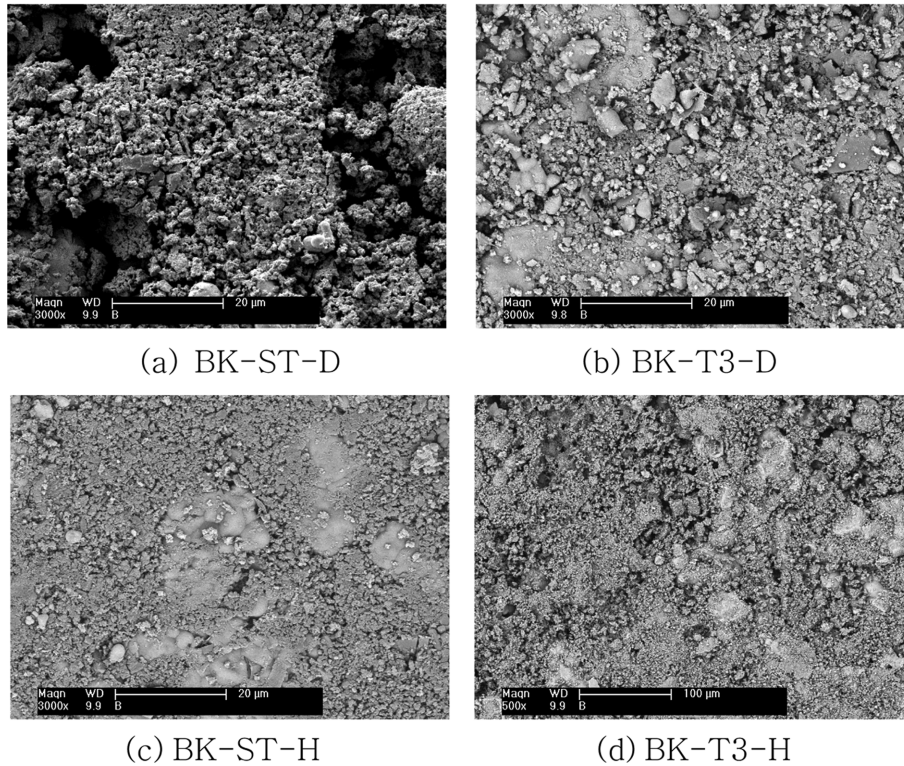


Fig. 4. Microstructure of fractured specimens.

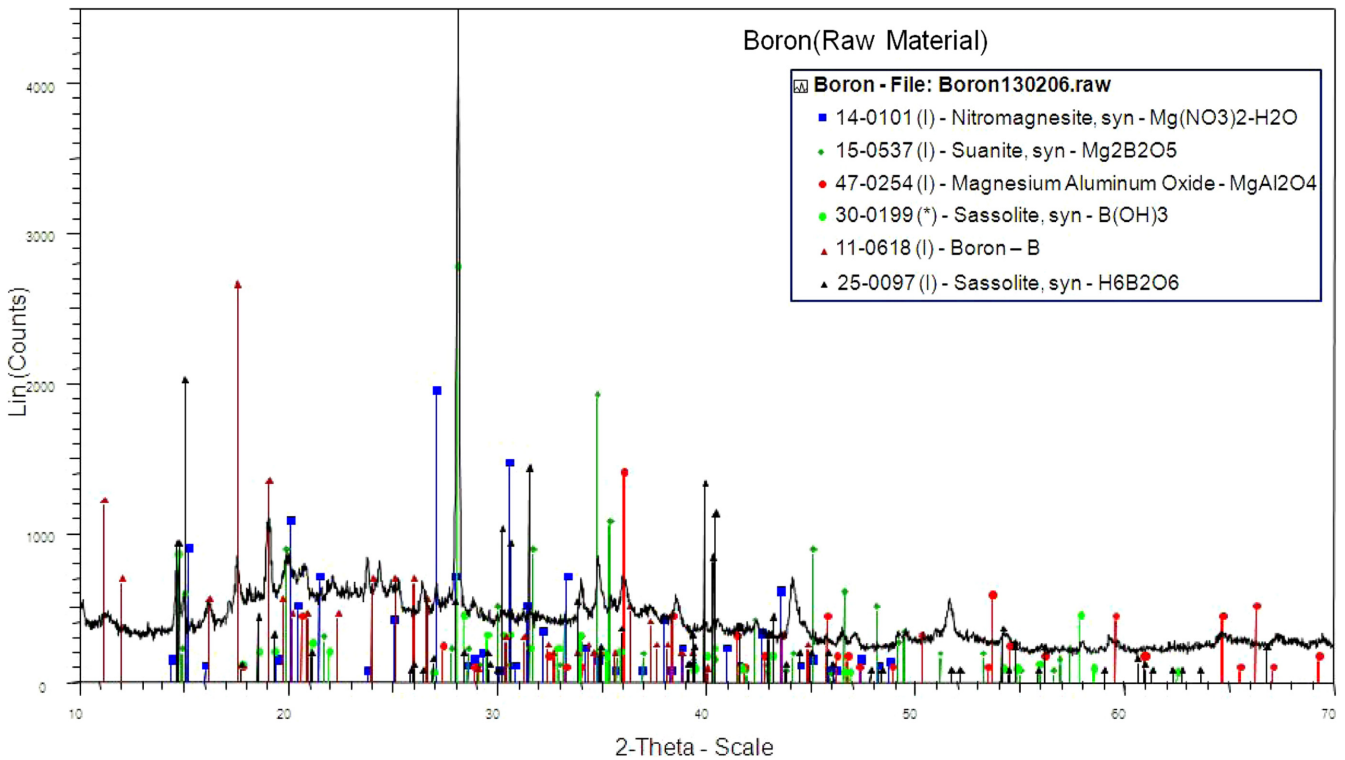


Fig. 5. XRD result of B precursor.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 건조 처리 그룹 시편이고 (c)와 (d)는 습윤 처리 그룹 시편이지만 두 그룹의 미세구조 차이점, 또한 가속화 시험조건으로 90일 경과한 시편과 가속화 시험을 하지 않은 시편 간에 파면

미세구조 차이점을 구분하기는 어려웠다. 또한 본 시험조건에서는 KNO₃가 수분에 의해 용해되고 표면에 재석출되는 표면 백화 현상은 관찰되지 않았다.

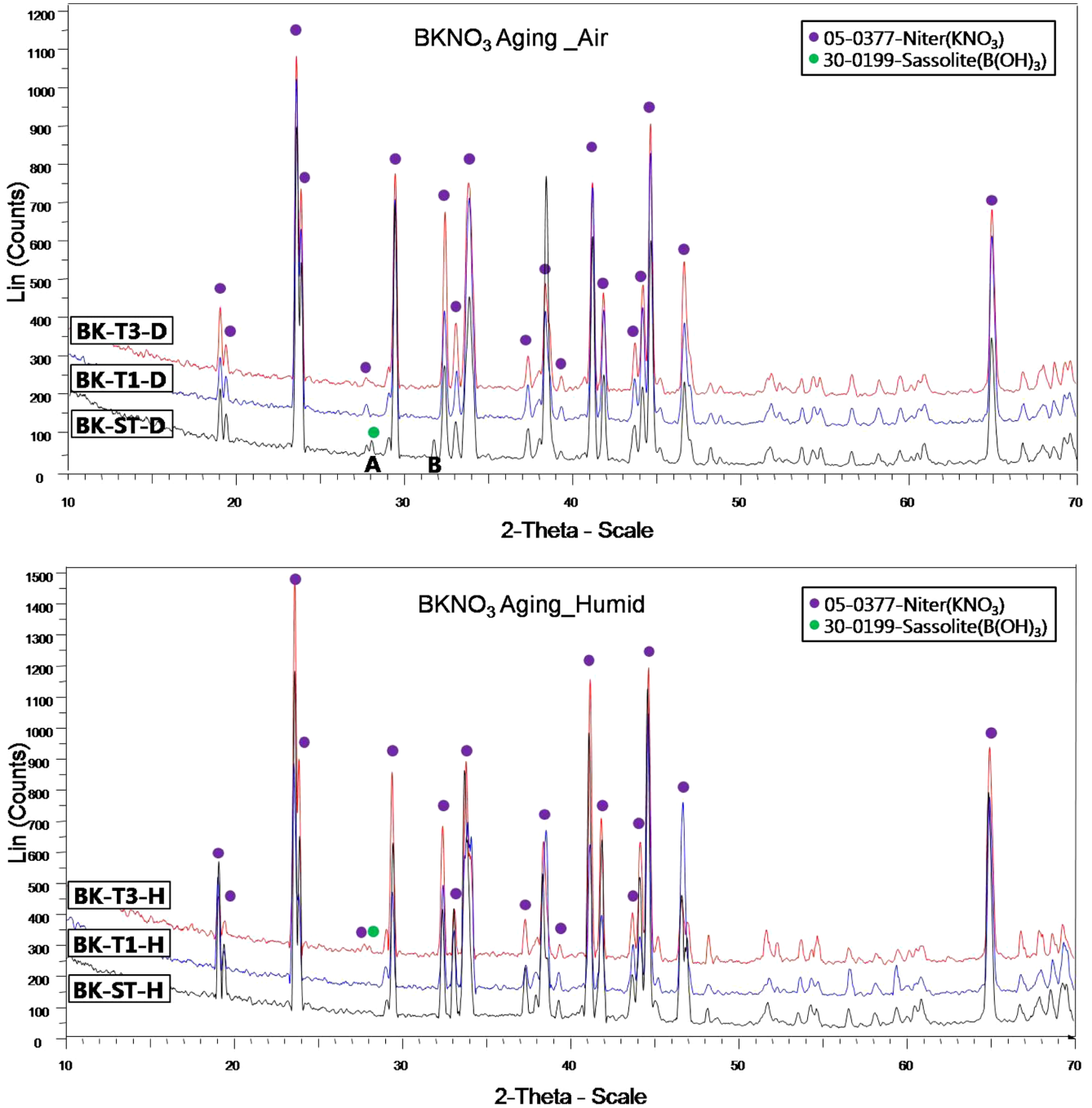


Fig. 6. XRD results of dry and humid treated specimens.

3-2. 결정구조 분석

3-2-1. 보론 출발 원료

밀리터리 규격을 만족하는 보론 분말을 사용하였으며 규정대로 대부분 비정질 구조였다. XRD로 분석한 결정구조 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈으며 주된 결정 구조는 B(OH)₃(JCPDS : 30-0199)였고 소량의 결정질 보론과 H₆B₂O₆(JCPDS : 25-0097)가 일부 존재하는 다양한 보론 화합물로 이루어져있는 분말이었다. Fig. 2의 EDS 결과에서 관찰된 마그네슘 원소는 금속형태인 단일상으로 존재하지 않았으며 Mg₂B₂O₅, Mg(NO₃)₂·2H₂O 등의 화합물로 존재한다. 불순물로 존재하는 Cl은 미량이므로 결정구조 분석결과에 구별되어 나타나지 않았다. 이와같이 밀리터리 규격을 만족하는 보론 원료분말

의 경우 금속물질을 단일 성분이 아닌 화합물형태로 사용하도록 지정한 이유는 수분과 산소 등의 반응성을 낮추어 성능 안정성 및 보관 특성을 양호하게 하기 위한 것으로 판단된다.

3-2-2. B-KNO₃ 가속 노화 시험 시편

점화제 시편을 60일, 90일 가속화 시험한 뒤 결정구조 분석결과 변화를 관찰하였으며 Fig. 6에 분석 결과를 나타냈다. XRD 패턴에서 관찰할 수 있는 기존 상의 소멸, 새로운 상의 생성 또는 특정 물질의 결정 특성 변화 등이 명확하게 관찰되지는 않았다. 가속화 시험 전체에 대해 KNO₃ 결정상이 주된 결정상으로 관찰되었으며 습윤 조건과 건조 조건 시편의 가속화 시험 시편에서도 두 조건 사이

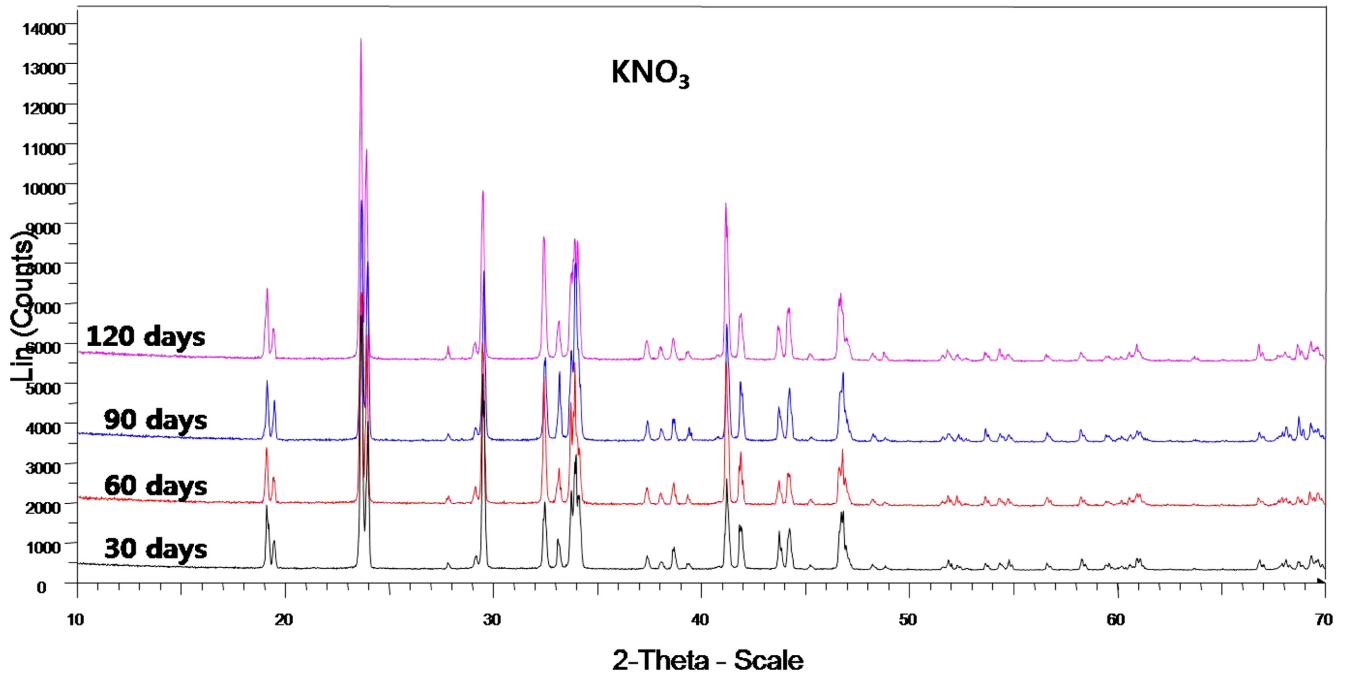


Fig. 7. XRD results related to acceleration time of pure KNO₃.

Table 3. Variations of KNO₃ lattice parameters with the aging tests

unit: nm

Specimen	a axis	b axis	c axis	Unit cell volume	Crystallite size
KNO ₃ -1 M	0.54189	0.91672	0.64321	0.31952	8.0245
KNO ₃ -2 M	0.54171	0.91673	0.64310	0.31936	7.9314
KNO ₃ -3 M	0.54175	0.91670	0.64312	0.31939	7.3239
KNO ₃ -4 M	0.54176	0.91666	0.64311	0.31937	7.1084

에 큰 변화가 관찰되지는 않았다. 2θ=28°에서 나타나는 (A) 피크는 KNO₃ (002)면과 B(OH)₃ (002)면이 이웃하게 나타나는 위치로서 XRD 피크 상에 미미하게 관찰된 결과인데 미약한 결정 피크는 측정 조건에 따라 나타나는 편차로 해석되며 B(OH)₃ 상의 변화를 명확히 설명하기 위한 추가 연구를 계속 수행 중에 있다.

2θ=31.7°에서 나타나는 (B) 피크는 다른 시편에서는 나타나지 않는 불순물 수준의 미량 K₃B₃O₆로 조사되지만 가속화 과정 중 결정성의 안정화 과정에서 소멸되어진 것으로 판단된다.

3-2-3. KNO₃의 가속 노화 시험 시편

Fig. 6에서 관찰된 것처럼 점화제 가속 노화 특성에 영향을 끼치는 산화제 특성변화를 심층 분석하기 위해 KNO₃ 단독 물질의 노화 시편에 대한 결정구조 변화를 분석하였다. 관련된 XRD 결과를 Fig. 7에 나타냈는데, 전형적인 KNO₃(niter, JCPDS No 05-0377) 피크 형태를 나타내고 있었다. 가속 노화 시험 기간이 증가됨에 따라 결정면들의 성장이 관찰되었으며 정성적으로나마 그 변화를 조사해보면 (011), (102), (201), (211) 면과 같은 대표적인 결정면의 경우 피크강도가 증가되는 경향을 관찰할 수 있었고 이는 해당 면의 결정성이 발달되어가는 것을 의미한다. 이러한 결과는 해당 결정면이 발달되었다는 의미이며 결정 입자가 크게 성장하는 것과는 별개의 특성을 나타내는 것으로 해석된다. 특정 결정면 성장에 대한 해석을 위해서는 정밀한 결정구조 분석 추가 연구를 필요로 한다.

가속 노화 실험기간이 증가하는 조건에서 결정구조 변화를 해석하기 위해 KNO₃ 단독 물질의 단위 cell의 격자상수를 구하여 Table 3에 나타냈으며 단위 cell의 부피 및 각 축(a, b, c)의 변화를 Fig. 8에 표현했다. 가속화 시간이 증가할수록 a축은 0.54189 nm에서 0.54176 nm로, b축은 0.91672 nm에서 0.91666 nm로 그리고 c축은 0.64321 nm에서 0.64311로 미세하지만 감소하는 경향을 나타내고 있다. 결국 이들 결정 구조 축의 감소 현상으로 인해 부피는 0.31952 nm³에서 0.31937 nm³으로 감소되었다. JCPDS에 등록된 Niter, sys(05-0377)의 격자상수가 a=0.5414 nm, b=0.9164 nm, c=0.6431 nm임을 고려할 때 가속 노화 시험 조건에서 KNO₃ 결정이 변화된 것은 결정구조가 안정화된 격자구조로 변화되는 과정으로 해석된다.

3-3. 열분석

B-KNO₃ 점화제의 열분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 130 °C 부근의 피크는 KNO₃가 orthorhombic에서 trigonal로 바뀌는 α→β 상전이에 따른 흡열반응 결과[18]이고 330 °C 부근의 피크는 용융에 의한 흡열 피크이다. 500~600 °C에서 KNO₃의 열분해에 의한 흡열 피크와 열분해 이후 바로 나타나는 산화반응에 의한 발열 피크가 연이어 나타나는 것을 관찰 할 수 있었다.

건조 및 습윤 조건에 따라 3개월 동안 가속 노화 시험한 시편에 대해 승온 속도를 변화에 따른 발열반응(연소반응)의 개시온도 변화를 조사하였으며 이들 결과를 이용해 다음 식 (1)로 표현되는 Ozawa 방법으로 활성화 에너지를 구하였다.

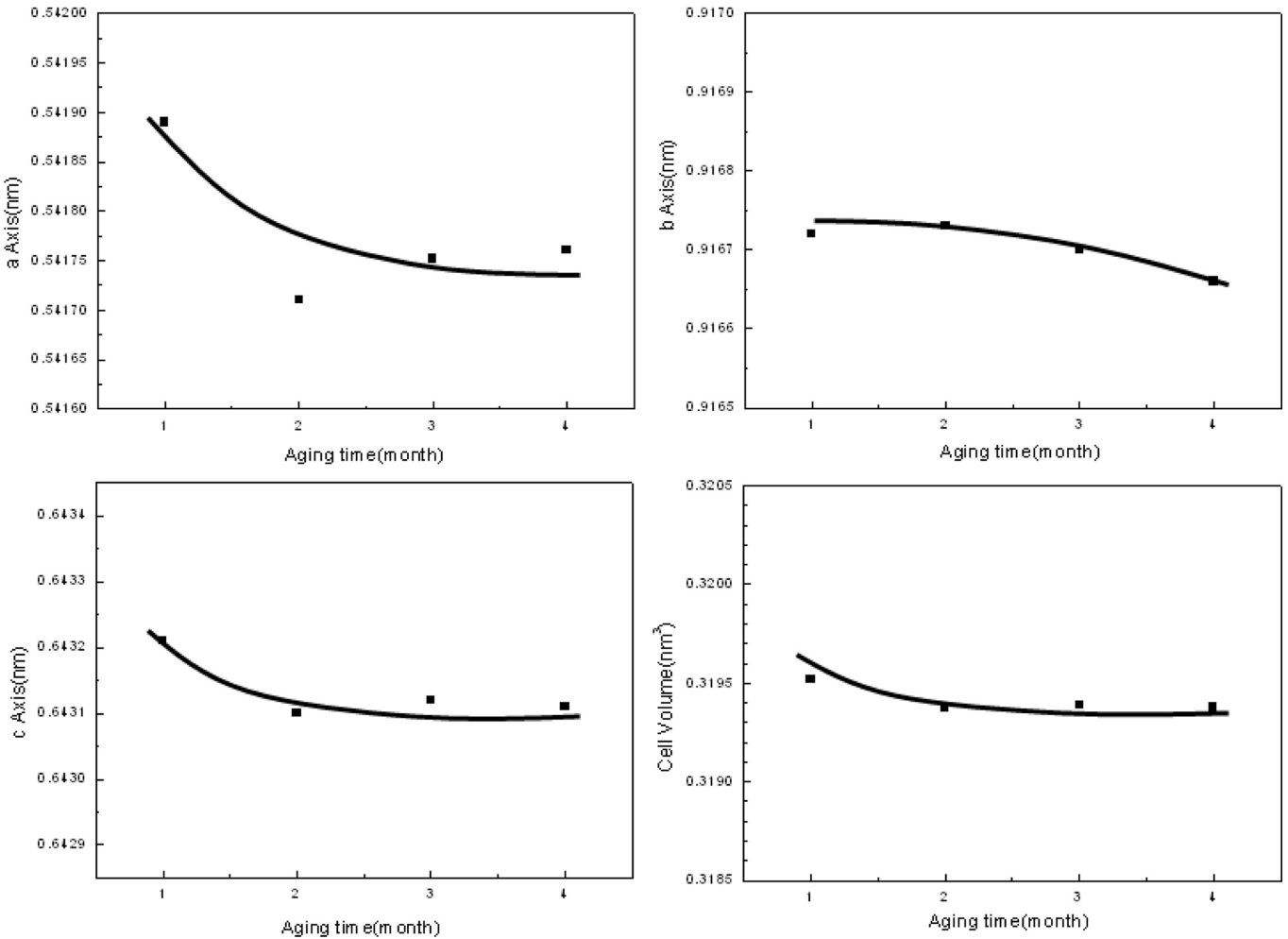
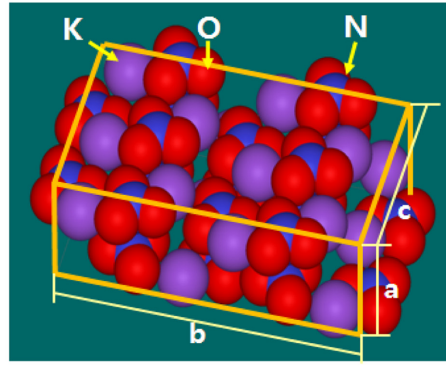


Fig. 8. Variations of lattice parameters of KNO₃ unit cell with the accelerating conditions.

$$\log B_{DT} = -0.4567 \cdot \frac{Q_E}{R_{gas} \cdot T} + \text{const} \quad (1)$$

여기서 B_{DT}: 승온속도
 R_{gas}: gas 상수
 T: 반응 온도(K)
 Q_E: 활성화 에너지

각 시편에 대해 식 (1)으로부터 Q_E를 구하기 위한 그래프의 linear fitting 결과를 Fig. 10에 나타냈으며 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 계산하여 Table 4에 나타냈다. 건조 조건 시료의 경우 활성화 에너지는 190 cal/mole에서 222 cal/mole로 습윤 조건 시료의 경우

178 cal/mole에서 243 cal/mole으로 증가된 것을 관찰할 수 있었다.

한편 Table 4로부터 건조 조건과 습윤 조건 사이에 활성화 에너지 차이는 명확히 구별할 만큼 크지는 않았으나 이들 시편을 90일 동안 가속 노화시키는 경우 활성화 에너지가 건조 조건일 때와 습윤 조건일 때 증가 값이 다소 차이가 있음을 관찰할 수 있었으나 오차 범위 내로 해석되며 가속노화 실험기간 확장 등의 추가 실험을 통해 명확히 밝혀야 할 것으로 판단된다. 이와 같은 가속노화에 따라 활성화 에너지가 증가하는 이유는 가속화에 따른 KNO₃의 결정 구조 변화와 관련있는 것으로 해석되며 KNO₃ 결정 안정성의 증가가 주요 원인이라고 해석된다.

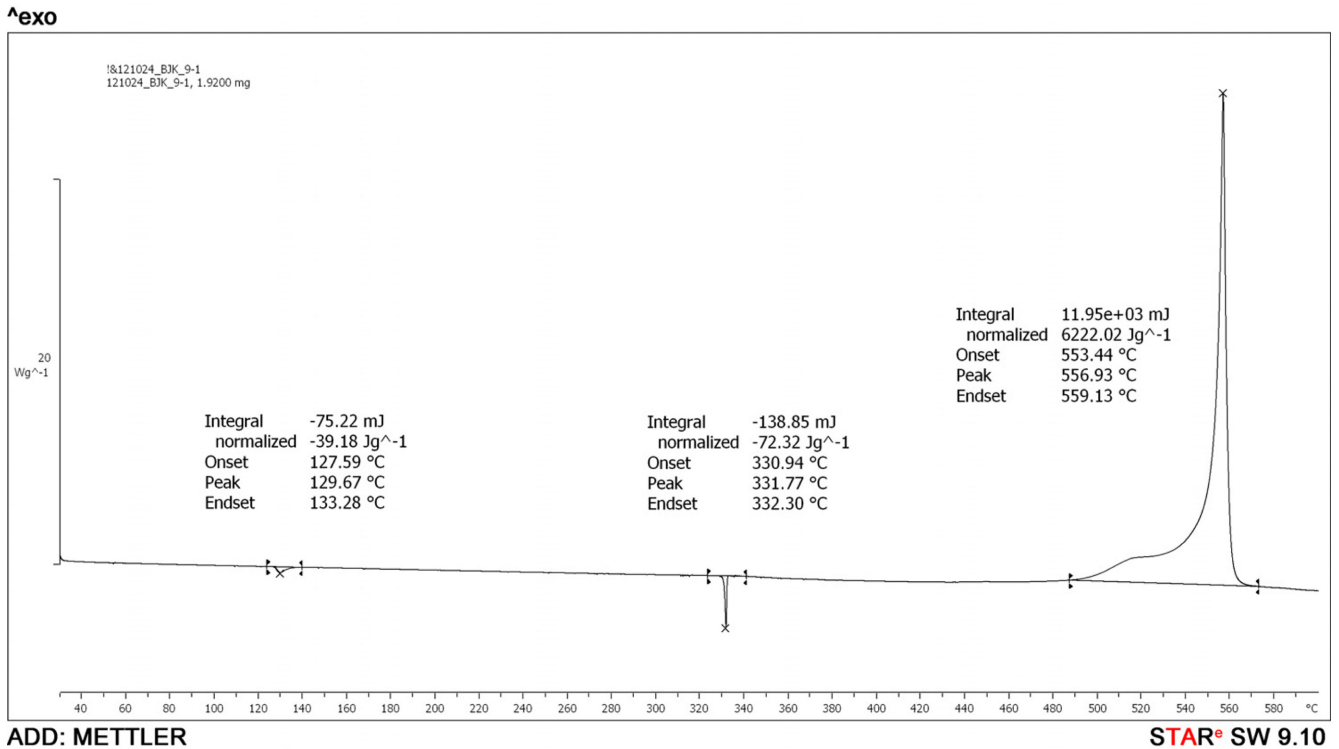


Fig. 9. Typical result of DSC for B-KNO₃ specimen.

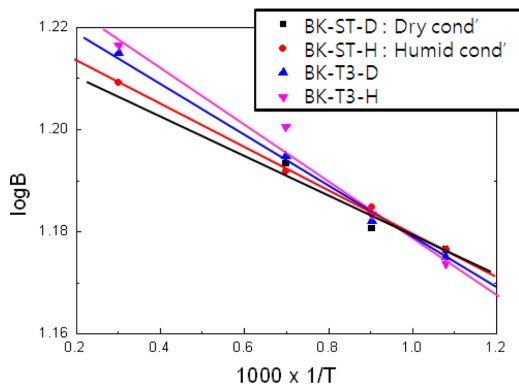


Fig. 10. Linear plots of reaction temperature with the heating rate changes.

Table 4. Activation energy variations with the aging conditions

Specimen	Dry condition (cal/mole)	Humid condition (cal/mole)
BK-ST	190	178
BK-T3	222	243

Table 5. The results of Arc image for 3 month accelerating test specimens

Specimen	Dry condition			
	BK-ST-D	BK-T1-D	BK-T2-D	BK-T3-D
Delay time (ms)	315	310	305	295
Specimen	Humid Condition			
	BK-ST-H	BK-T1-H	BK-T2-H	BK-T3-H
Delay time (ms)	330	334	338	334

Test Pressure : 15 Psia, Test Heat Flux : 50 cal/cm²·s, Temperature : Room temp.

3-4. 연소 특성 분석

가속노화 시험편의 점화 지연시간을 아크 이미지로 측정하였다. Table 5에 나타낸 결과는 각 조건에서 go-no go 방법으로 21회씩 시험하여 50% 점화되는 확률을 구한 값이다. 건조 조건의 시험편은 298~311 ms, 습윤조건의 시험편은 332~336 ms의 값으로 습윤조건에서 점화지연이 다소 길어 보이지만 시험의 편차를 고려하면 큰 변화가 없는 결과이다. 향후 추가적인 분석을 통해 점화제의 변화 경향을 파악하고자 한다.

4. 결 론

점화제로 사용되는 B/KNO₃의 가속 노화 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 보론은 나노 크기의 일차입자로 이루어져 있으며 불순물로 마그네슘과 보론의 산화물, 수산화물을 포함하고 있다.
- (2) 시험 조건 내에서 가속화 시험에 따른 성분의 변화는 관찰되지 않았다.
- (3) Rhombohedral 구조를 갖는 KNO₃는 결정구조의 변화가 관찰되었으며 각 축이 감소하는 경향을 보였으며 4개월 동안의 가속노화 조건에서 단위셀 부피는 0.31952 nm³에서 0.31937 nm³으로 미세하게 감소하는 것으로 나타났다.
- (4) Arc 이미지 시험 결과, 점화 지연시간에 미미한 변화가 있었으며 습도 처리한 시험편의 경우 반응시간이 최초 314 ms 최대 334 ms으로 다소 길어지는 것을 관찰할 수 있었으나 측정편차가 큰 시험이므로 변별이 어려운 상태였다.
- (5) 열분석을 통해 활성화 에너지를 구한 결과 건조 조건 시료의 경우 활성화 에너지는 190 cal/mole에서 222 cal/mole로 습윤 조건 시료의 경우 178 cal/mole에서 243 cal/mole으로 증가된 것을 관찰

할 수 있었으며 이에 대한 이유로는 KNO_3 의 결정 구조의 안정성 증가가 주요 원인이라고 해석되었다.

References

1. Robertson, W. E., "Ignitor Material Consideration and Application," American Institute of Aeronautics and Astronautics, **72** (Nov.-Dec.) 1195 (1972).
2. "Solid Rocket Motor Ignitor," NASA Space Vehicle Design Criteria SP-8051(1971).
3. Umbrajkar, S. M., Schoenitz, M. and Dreizin, E. L., "Exothermic Reactions in Al-CuO Nanocomposites," *Thermochim. Acta*, **451** (1-2), 34-43(2006).
4. Kwon, J., Ducr, J. M., Alphonse, P., Bahrami, M., Petrantonio, M., Veyan, J. F., Tenailleau, C., Estve, A., Rossi, C. and Chabal, Y. J., "Interfacial Chemistry in Al/CuO Reactive Nanomaterial and Its Role in Exothermic Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(3), 605-613(2013).
5. Comyn, R. H., "Pyrotechnic Research at DOFL, part II. PyroTechnic Delays," AD report 273042(1962).
6. Pretz, A., "Investigation of Pyrotechnic MTV Composition for Rocket Motor Ignitor," *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, **82**(June), 1189(1982).
7. Valenta, F. J., "MTV as a Pyrotechnic Composition for Solid Propellant Ignition," 13th Pyrotechnic Seminar, Grand Junction, CO, USA, July(1988).
8. Yano, Y., "Condensed Phase Reaction of Boron with Potassium Nitrate," *Propellant, Explosive, Pyrotechnics*, **14**(5), 187-189(1989).
9. Chen, S., Liu, J. T. and Zeng, Q., "Advanced Kinetic Tools for the Evaluation of Decomposition Reactions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **80**(1), 229-236(2005).
10. Berger, B., "Parameters Influencing the Pyrotechnic Reaction," *Propellant, Explosive, Pyrotechnics*, **30**(1), 27-35(2005).
11. Bhingarkar, V. and Singh, H., "Influence of Cellulosic Binders on Sensitivity and Combustion Behaviour of B- KNO_3 Ignition System," *Defence Science Journal*, **56**(3), 345-351(2006).
12. Cho, K. H. and Kim, E. Y., "Life Expectancy Estimation of the Propellants KM 10 Using High Temperature Acceleration Aging Test and Stockpile Analysis Test," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **48**(6), 695-699(2010).
13. Rajendran, A. G., Chandrabhanu, K. S., Rani Krishnan, K. R. and Kartha, C. B., "Effect of Aging on the Calorific Value and Ignitability of Boron/Potassium Nitrate Charge," 3rd International High Energy Material Conference and Exhibit, Thirubananthapuram, India, 419-422(2000).
14. Weiser, V., Roth, E. and Eisenreich, N., "Burning Behavior of Different B/ KNO_3 Mixture at Pressure up to 4 MPa," 37th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Kahlruhe, Germany(2006).
15. "Pallets/Granules Boron/Potassium Nitrate," MIL-P-46994B(1982).
16. Ozawa, T., "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis," *J. Thermal Anal.*, **2**, 301-324(1970).
17. Lui, Q. Y., Bei, Y. L., Qu, G. B. and Ding, Y. J., "Thermal Decomposition Kinetics of 5-Fluorouacil from Thermogravimetric Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), 180-181(2008).
18. Lu, H. M. and Hardy, J. R., "First-principles Study of Phase Transitions in KNO_3 ," *Phys. Rev. B* **44**, 7215-7224(1991).