

# 단기추진제 저장수명에 미치는 안정제(DPA, CaCO<sub>3</sub>) 첨가의 효과

## The Effect of Stabilizer(DPA, CaCO<sub>3</sub>) Addition on the Shelf Life of the Single Base Propellant

윤근식\*  
Yoon, Keun-sig

고석일\*  
Ko, Seok-il

유승곤\*\*  
Ryu, Seung-Kon

### ABSTRACT

Nitrogen oxide gases which were produced by spontaneous reaction of nitrocellulose(NC) in the single base propellant accelerate the decomposition of propellant, and result in the reduction of shelf life.

The amount of nitrogen oxide was reduced by the addition of 0.3wt% CaCO<sub>3</sub> to conventional stabilizer(DPA) and down of the solvent leaching temperature from 64°C to 56°C, which extended the shelf life of the single base propellant as much as twice compare with commercial propellant. The perforation diameter increase of propellant from 0.64mm to 0.77mm could compensate for the drop of burning rate which was caused the addition of CaCO<sub>3</sub>.

주요기술용어 : Propellant(추진제), Shelf Life(저장수명), Stabilizer(안정제)

### 1. 서론

제조 후 일정기간이 경과된 추진제에 대하여 저장 탄약신뢰성평가(ASRP, Ammunition Stockpile Reliability Program)를 수행한 결과, 추진제의 잔류 안정제 함량이 많이 저하되었음을 확인하였다. 추진제의 잔류 안정제 함량이 저하되면 추진제의 급속한 분

해반응으로 자연발화의 위험성이 있을 뿐 아니라, 수명연한이 조기에 도래하여 순기비용이 증가하게 된다<sup>[1]</sup>. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 외국에서는 추진제의 저장수명 향상에 대하여 많이 연구하고 있으나, 국내에서는 연구가 미비한 실정이다. 하지만 우리나라는 단기추진제의 생산을 계속하고 있으며, 국내 여러곳에 장기간 저장해야 하는 실정이므로 저장수명 연장에 대한 연구의 필요성이 증대되었다.

추진제는 고유의 특성상 장기 저장시 자연분해가 일어나며 이러한 추진제의 자연분해속도는 추진제의

\* 국방품질관리소 연구원

\*\* 충남대학교 화학공학과 교수

주요 성분, 안정제의 종류 및 함량, 제조방법 및 저장온도, 습도 등의 조건에 따라 달라진다. 따라서 추진제의 저장수명 향상을 위해서는 추진제를 저장하는 탄약고의 온도, 습도 등의 저장조건을 개선하거나 추진제의 제품특성을 개량하는 방법 등을 고려할 수 있다. 추진제의 제품특성 개선방법에는 NC(Nitrocellulose)를 비롯한 원료를 개량하거나 추진제 자체의 저장특성을 향상시키는 것으로 나눌 수 있다.

본 연구는 단기추진제의 제품특성을 개량하여 저장수명을 향상시킬 목적으로 수행되었다. 그 방법으로서 먼저 무기안정제인  $\text{CaCO}_3$ 를 새로이 첨가하고, 기존의 유기안정제인 DPA의 함량을 늘렸으며, 제조과정 중 용제추출(열탕)공정조건을 개선하고 이에 따른 역효과로 야기되는 기능특성의 변화를 보완하기 위해 추진제의 구멍 크기를 변경하였다. 이렇게 제조된 시료추진제에 대하여 고온노화시험, 밀폐폭발시험, 저장수명 추정시험 등을 실시하여 기능특성과 저장수명을 규명하였다.

## 2. 이론 고찰

### 2.1 추진제 분해특성 및 안정제

추진제는 높은 화학적 에너지를 가지고 있으며, 연소시 고온 고압의 가스를 발생시켜 정지해 있는 비행체에 운동에너지를 부여하여 목표지점까지 비행시켜 주는 물질이다. 이 중 단기추진제는 NC(Nitrocellulose)를 주요 에너지원으로 하는 추진제로서 연소속도 조절, 섬광감소 및 저장안정성을 높이기 위하여 DNT(Dinitrotoluene), DBP(Dibutylphthalate), 황산칼륨( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), DPA(Diphenylamine)등이 포함되어 있다. NC를 주요원료로 하여 제조된 단기추진제는 저장기

간이 경과됨에 따라 자연분해되는데, 이는 NC가 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 오랫동안 저장하면 수분, 직사광선, 열, 산성 물질에 의해 자연분해되어  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  등의 질소산화물과 질산( $\text{HNO}_3$ )을 생성시키기 때문이다<sup>[2]</sup>. 이러한 분해반응속도는 온도에 따라 달라지는데 20세기 초 Will은 NC분해반응에 관한 연구에서 분해생성물을 제거하여 자동 촉매반응을 억제시킨 조건에서 NC분해반응속도가 온도 증가에 따라 빨라지는 것으로 설명하였다<sup>[2]</sup>. 그 이후 R.D Smith 등에 의해서 NC분해반응의 반응속도상수  $k$ 를 계산하여 온도증가에 따라 분해속도가 증가함을 증명하였다<sup>[3]</sup>.

NC의 분해로 야기되는 추진제의 자연분해는 그 변화를 근본적으로 방지할 수는 없으나, 분해생성물에 의한 자동촉매반응의 유도를 억제하면 분해반응의 가속을 지연시킬 수 있으므로 NC의 분해반응 생성물인 질소산화물을 제거하기 위하여 추진제 제조시 약염기성을 띤 안정제를 첨가하여 제조하고 있다. 안정제는 크게 유기안정제와 무기안정제로 나눌 수 있으며 먼저 유기안정제에는 DPA(Diphenyl-amine)와 Ethylcentralite가 있는데 단기추진제의 안정제로 DPA가 사용된다. 그리고 무기안정제에는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  등이 알려져 있으나, 국내에서는 사용되지 않고 있다. DPA는 약염기성의 유기물질로서 추진제 안정제로 사용시 DPA 한 분자는 NC에서 분해되는 질소산화물과 최대 6개까지 반응할 수 있어 추진제의 자연분해를 억제할 수 있다<sup>[4]</sup>. 그리고 DPA는 금속과 반응하거나 산화될 경우 그 색상이 노란색에서 푸른색이나 검은색 등으로 변하므로 추진제의 안정제 역할뿐만 아니라 추진제 내에서 일어나는 산화반응 및 분해반응의 발생여부 및 그 정도를 알려주는 지시제로도 역할을 하고 있다<sup>[5]</sup>. 한편,  $\text{CaCO}_3$ 는

분자량이 100.9인 약염기성 물질이며, 분해반응시 CaO와 CO<sub>2</sub>를 생성시키므로 제산제(Antacid)로 많이 사용된다<sup>[6]</sup>. 그리고 CaCO<sub>3</sub>는 대기중에 존재하는 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 유해가스를 제거하는 흡수제로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다<sup>[7]</sup>. 이러한 CaCO<sub>3</sub>가 추진제 내에서 존재할 때 안정제로서의 역할을 하게 되는데, Bruin과 Pauw 등은 CaCO<sub>3</sub>를 흡수제로 사용하여 추진제에서 발생하는 자연분해 생성물을 제거한 결과 추진제의 저장성이 향상되는 것으로 보고한 바 있다<sup>[8]</sup>.

### 2.2 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<sup>[9]</sup>. 따라서 추진제 제조시 고온에 노출될 경우, 분해반응이 활발해져 노화가 일어나고 저장수명에 영향을 미치게 된다.

추진제에 사용되는 안정제의 종류와 함량에 따라서 저장수명이 달라지는데, 단기추진제에서는 DPA가 일반적으로 사용되고 있다. DPA는 단기추진제에 사용시 그 함량이 2%에 이르기까지는 함량증가에 따라 안정화 효과가 좋아지나 이를 초과하면 오히려 안정도를 해칠 수 있어 그 양을 조정하여 첨가하여야 한다. 한편, 무기안정제인 CaCO<sub>3</sub>도 추진제의 저장수명을 연장시키기 위한 안정제로 사용이 가능하며, 많은 양을 사용할수록 그 효과는 좋아지나 탄도특성에 영향을 미치는 것으로 조사되었다<sup>[4]</sup>.

### 2.3 저장수명 추정

국내·외 추진제의 저장수명에 대한 연구는 주로

유효 DPA 함량을 기준으로 추진제의 저장수명한계도래 여부를 판정하고 있으며, 잔여저장수명은 DPA 함량 감소속도로부터 추정한다. 추진제의 저장수명은 일반적으로 추진제를 70~100℃의 고온에서 가속노화시키면서 DPA 함량감소속도를 실험적으로 구하고 그 결과를 이용해 저장수명을 계산, 추정하게 된다<sup>[10]</sup>. DPA 함량 감소속도는 DPA와 NO, NO<sub>2</sub> 등 질소산화물의 반응속도식에서 계산하게 되는데, 식 (1)에 나타내었다<sup>[11]</sup>.

$$S = p_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

여기서,  $S$  : 유효 DPA의 총량(%)  
 $p_0$  : DPA의 초기 농도(%)  
 $k$  : 반응속도상수(hr<sup>-1</sup> 또는 day<sup>-1</sup>)  
 $t$  : 시간(hr 또는 day)

한편, 식 (1)의 반응속도상수  $k$ 와 온도와의 관계에 대하여 Arrhenius 식 (2)와 같이 제시하였다<sup>[12]</sup>.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

여기서,  $k$  : 반응속도상수(day<sup>-1</sup>)  
 $k_0$  : 반응속도최빈수(day<sup>-1</sup>)  
 $E_a$  : 활성화에너지(cal/mol)  
 $R$  : 기체상수(1.987cal/mol · K)  
 $T$  : 절대온도(K)

이 Arrhenius 관계식은 반응이 진행되기 위한 최소 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자가 많을수록 반응속도가 증가하며, 낮은 온도보다 높은 온도에서 활성

화에너지 이상의 분자수가 많게 되어 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빨라짐을 의미한다<sup>[12]</sup>.

#### 2.4 추진제 연소속도

추진제의 기능적인 특성 즉, 사격시 탄속 및 강내압력은 추진제가 연소되어 발생하는 고온고압의 가스발생속도, 즉 추진제의 연소속도에 따라 변하게 된다.

추진제의 연소는 모든 외부표면에서 동시에 같은 속도로 일어나며, 연소진행방향은 연소표면의 수직방향으로 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>[13]</sup>. 이 때 연소표면의 수직방향으로 진행되는 속도, 즉 단위시간당 연소된 길이가 선형연소속도(LBR : Linear Burning Rate)이며, 선형연소속도는 추진제의 조성, 추진제의 초기온도, 연소시 발생하는 압력 등에 따라 달라질 수 있다. 질량연소속도는 전체추진제가 연소되는 속도를 질량기준으로 나타낸 것으로서 추진제의 기능적인 특성과 연관성이 높다. 추진제의 질량연소속도(MBR : Mass Buring Rate)는 식 (3)과 같이 선형연소속도, 연소표면적(A) 및 추진제밀도의 곱으로 나타낼 수 있다. 추진제의 선형연소속도가 동일하더라도 연소표면적을 조정함으로써 질량연소속도를 변화시킬 수 있다. 즉, 선형연소속도가 일정할 경우 연소표면적의 변화에 따라 추진제의 질량연소속도가 같은 비율로 증감하게 된다.

$$MBR = LBR \times A \times \rho_p \quad (3)$$

여기서, MBR : 질량연소속도(g/s)  
 LBR : 선형연소속도(cm/s)  
 A : 연소표면적(cm<sup>2</sup>)  
 ρ<sub>p</sub> : 추진제밀도(g/cm<sup>3</sup>)

추진제 연소속도 측정 방법의 하나인 밀폐폭발시험

(Closed Bomb Test)은 추진제의 연소압력을 견딜 수 있도록 제작된 용기 내에서 일정량의 시료를 연소시키면서 압력(P)과 압력변화량(dP/dt)을 연속적으로 측정하고, 이 때의 측정값을 이용하여 기준추진제(Reference propellant)와 비교하여 R.F(Relative force)와 R.Q(Relative quickness)를 산출하여 추진제의 연소속도를 확인하는 시험이다. 먼저 R.F는 추진제가 가진 총에너지의 크기를 기준추진제와 비교한 값으로서 기준추진제와 시험추진제의 최고압력(P<sub>max</sub>)의 비로 계산한다. R.Q는 연소초기에 나타나는 추진제의 연소속도를 파악하기 위한 것으로 정해진 각 지점에서 기준추진제와 시험추진제의 압력변화량을 서로 비교한 것으로서 일반적으로 최대압력의 27, 40, 53, 66%에서의 압력변화량으로 계산한다.

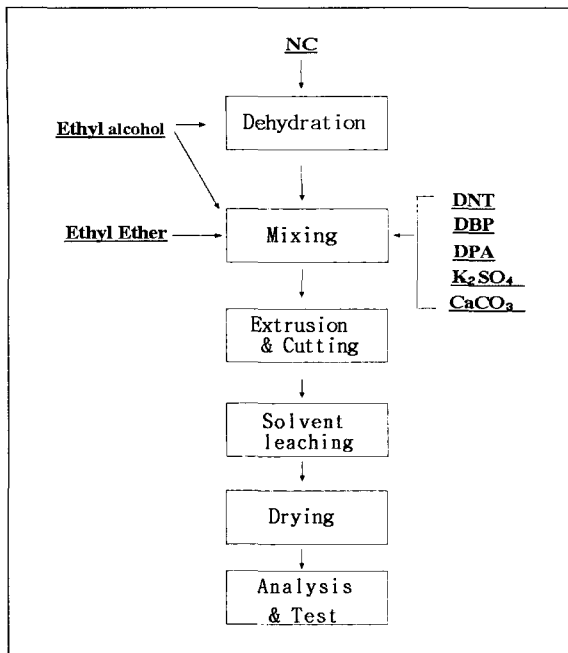
### 3. 실험

#### 3.1 재료 및 장치

NC, DNT(Dinitrotoluene), DBP(Dibutylphthalate), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DPA 등의 추진제 원료, 에틸에테르-에틸알코올의 혼합용제 및 CaCO<sub>3</sub>를 재료로 사용하였다. 실험장치는 추진제 제조에 사용되는 생산설비를 이용하였다.

#### 3.2 실험 및 분석

그림 1과 같이 추진제 시료를 제조하고 실험을 수행하였다. DPA의 함량을 조절하고 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 안정제가 저장수명 및 추진제의 기능에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 열탕공정(Leaching)의 온도와 추진제의 구멍크기에 따른 영향도 분석하였다. 추진제의 형상은 길이 18mm, 지름 8mm의 다공원통형



[그림 1] Schematic diagram of experimental process

[표 1] Composition of propellant

Components	Content(wt%)	Notice
NC	87.1	
DNT	9.5	
DBP	3.4	
DPA	1.0~1.3	Additive
CaCO <sub>3</sub>	0~0.5	Additive

이며, 그 조성은 표 1과 같다.

각 실험조건별로 제조된 시료추진제에 대하여 HPLC(HP-1050, Multi Wave Length Detector, ODS Hypersil 5 $\mu$ m Column)로 DPA 함량을, GC로 수분함량을, Atomic absorption spectrophotometer로 CaCO<sub>3</sub>의 함량을 측정하였다. 밀폐폭발시험기에서 추진제를 연소시켜 시험표준으로 사용되는 기준(Reference)추진제와의 비교값인 R.Q와 R.F를 측정

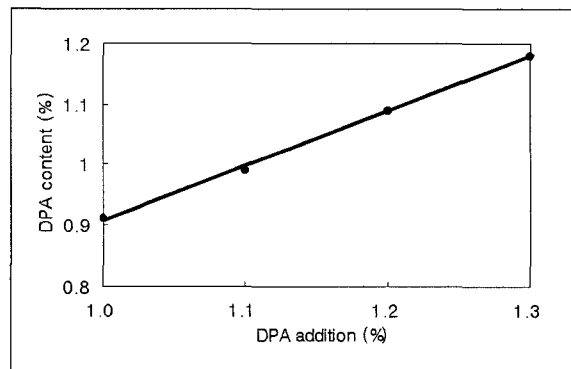
하여 연소 특성을 확인하였다.

그리고 추진제 15g을 시험관에 넣어 밀폐시켜 65, 70, 80°C에서 가속노화시키면서 주기적으로 DPA 함량을 측정하여 저장수명의 향상여부를 관찰하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 유기안정제(DPA)함량의 영향

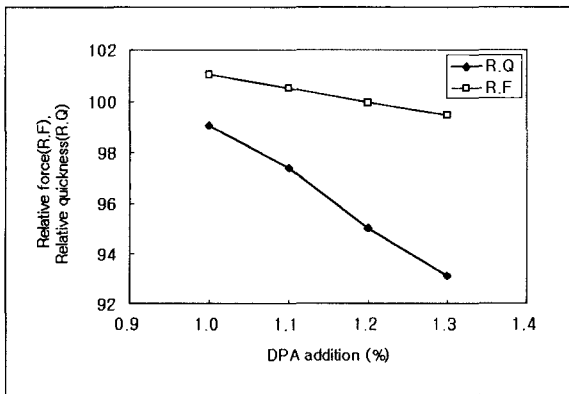
유기안정제(DPA)가 추진제의 저장성 및 기능특성에 미치는 영향을 확인코자 추진제 원료의 혼화단계에서 투입하는 DPA의 양을 1.0wt%에서 1.3wt%까지 각 0.1wt%씩 증가시키면서 시료를 제조하여 DPA 함량측정, 밀폐폭발시험, 고온노화시험 등을 수행하였다. DPA 투입량을 달리하여 제조한 시료추진제의 제조 직후 DPA의 함량측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 추진제 원료 혼화단계에서 투입한 DPA의 양에 비해 성형과정 및 용제추출과정을 거쳐 제조된 시료추진제 속에 포함되어 있는 DPA의 함량이 적은데 이는 추진제의 제조 과정 중에 DPA가 추진제에서 분해되어 나오는 NO, NO<sub>2</sub> 등의 분해생성물과 반응



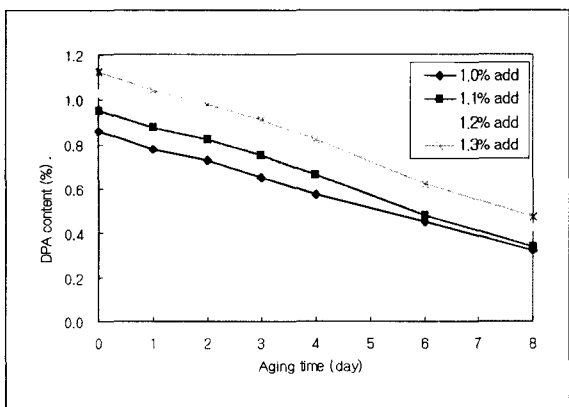
[그림 2] DPA content(wt%) variation with DPA addition(wt%)

하여 유도체(Derivative)로 변환되어 소멸되었기 때문이다<sup>[4,15]</sup>. 그리고 최초 투입된 DPA양과 완성추진제의 DPA 함량은 1차 관계가 성립하며, 그 기울기가 1보다 작은 0.91로 나타나 초기 투입된 DPA의 양이 많을수록 제조 과정 중에 소멸되는 DPA의 양이 증가함을 보여주고 있다. 즉, 추진제가 제조 과정 중 고온에 노출되는 용제추출공정 및 건조과정에서 생성되는 NO, NO<sub>2</sub>와 DPA가 반응할 때 DPA의 농도에 비례하여 반응속도가 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

그림 3은 밀폐폭발시험 결과를 나타낸 것으로 DPA



[그림 3] Closed bomb test with DPA addition



[그림 4] High temperature aging test with DPA addition

투입량이 많을수록 R.Q와 R.F가 모두 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 추진제의 총에너지 및 초기연소 속도가 감소하므로 DPA 함량을 늘리는 것은 추진제의 기능특성에 좋지 않음을 확인하였다.

그림 4는 DPA 함량이 다른 시료추진제에 대한 고온노화시험 결과이다. 그림 4에서 DPA의 초기투입량이 많은 경우 고온노화가 진행되는 동안 DPA 함량이 다른 시료에 비해 높은 수준을 유지하고는 있으나, 시간 경과에 따라 다른 시료와의 함량 차이가 서서히 감소함을 알 수 있다. 즉, 노화시험기간 중 각 시료들의 안정제 함량 감소율은 초기 투입된 DPA의 함량이 많을수록 높아지는 것을 알 수 있다. 이러한 실험결과로부터 DPA를 추가하여 투입할 때 저장수명에 미치는 영향을 고찰해 보면 저장기간이 짧을 경우에는 DPA를 추가투입하는 것이 효과적으로 저장성을 향상시킬 수 있으나 저장기간이 길어질 경우에는 초기에 많은 양의 DPA를 투입하더라도 저장 중에 DPA 함량이 빨리 감소하므로 일정기간이 경과한 후에는 그 효과가 저하될 것으로 예측할 수 있다.

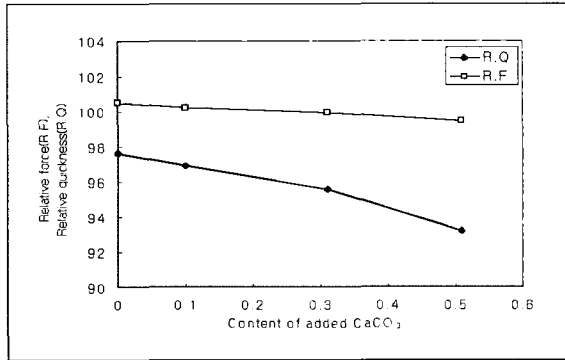
#### 4.2 무기안정제(CaCO<sub>3</sub>) 첨가의 영향

무기안정제 CaCO<sub>3</sub> 첨가에 따른 영향을 확인하기 위하여 CaCO<sub>3</sub>를 0, 0.1, 0.3, 0.5wt% 첨가하였다. 이때 DPA의 투입량은 1.1wt%, 용제추출 온도는 64°C로 하였다.

표 2는 무기안정제 CaCO<sub>3</sub> 첨가시 추진제 제조 후 DPA 잔류함량을 나타낸 것으로 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하더라도 DPA 함량은 거의 일정하였다. 이러한 결과로부터 CaCO<sub>3</sub>가 추진제 분해반응의 촉매역할을 하는 질산(HNO<sub>3</sub>), 아질산(HNO<sub>2</sub>)과 반응하는 속도가 DPA와 NO, NO<sub>2</sub>와 반응하는 속도와 비교하여 거의 유사하거나 느린 것으로 판단되어졌다.

[표 2] DPA content of propellant sample with CaCO<sub>3</sub> addition(DPA : 1.1 wt%)

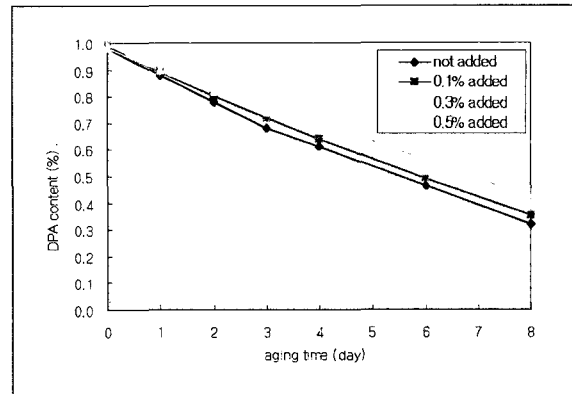
CaCO <sub>3</sub> addition(wt%)	0.0	0.1	0.3	0.5
DPA content(wt%)	0.98	0.99	0.98	1.0



[그림 5] Closed bomb test with CaCO<sub>3</sub> addition(DPA : 1.1wt%)

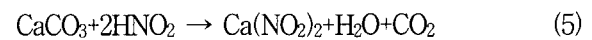
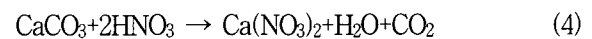
그림 5는 무기안정제 CaCO<sub>3</sub>를 첨가한 시료추진제에 대한 밀폐폭발시험 결과를 도시한 것으로 CaCO<sub>3</sub>의 투입량이 많을수록 R.Q와 R.F가 감소하는데, R.F에 비해 R.Q의 감소가 큰 것으로 나타났다. 그리고, CaCO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 R.Q의 변화를 살펴보면 CaCO<sub>3</sub> 첨가량 0.3wt%를 기점으로 하여 변곡점이 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CaCO<sub>3</sub>의 함량이 0.3%를 초과하면 R.Q의 감소 정도가 커지는 것을 의미하고 있다. 따라서 CaCO<sub>3</sub>의 첨가량 결정시 첨가된 양에 비해 저장수명 연장효과가 크면서 R.Q의 감소가 적은 약0.3wt% 투입하는 것이 적절할 것으로 판단하였다.

그림 6은 무기안정제 CaCO<sub>3</sub> 첨가가 저장수명에 미치는 영향을 알아보기 위한 고온노화시험결과를 나타낸 것이다. CaCO<sub>3</sub>의 첨가량이 많은 시료가 DPA의 함량이 높은 것을 알 수 있으며 특히 고온노화시간이



[그림 6] High temperature aging test with CaCO<sub>3</sub> addition.(DPA : 1.1wt%)

갈수록 CaCO<sub>3</sub> 첨가량이 많은 시료와 그렇지 않은 시료간에 DPA의 함량차이가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 따라서, CaCO<sub>3</sub>를 많이 첨가할수록 추진제의 저장수명이 증가하는 것으로 판단되며, 이는 Bruin, Pauw 등의 추진제에서 발생하는 분해생성물을 CaCO<sub>3</sub>을 이용해 제거하여 얻은 결과와 같았다<sup>(8)</sup>. 제조 과정에서의 DPA함량 변화를 확인한 실험결과에서는 CaCO<sub>3</sub>의 첨가가 별 영향을 미치지 않았지만 고온노화시험에서는 CaCO<sub>3</sub>가 첨가되면 DPA 잔류함량의 감소정도가 현저히 줄어들었다. 이것은 화학반응식 (4), (5)와 같이 CaCO<sub>3</sub>가 추진제 내에 있는 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>와 반응하여 제거하는 것을 알 수 있다.



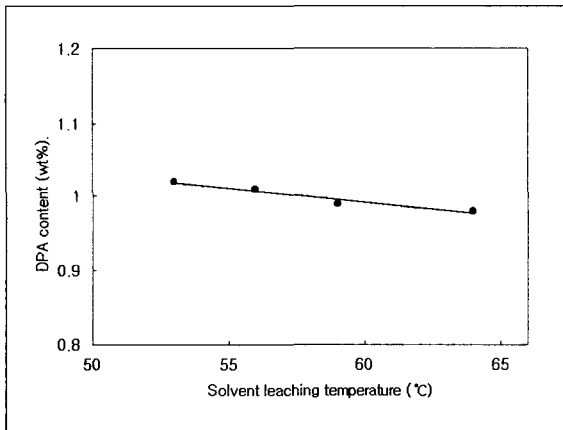
DPA는 추진제의 분해생성물인 NO, NO<sub>2</sub>를 제거하고, CaCO<sub>3</sub>은 추진제 분해생성물이 수분과 반응하여 만들어진 HNO<sub>3</sub>와 HNO<sub>2</sub>를 제거하므로 추진제 분해 반응을 촉진하는 물질들을 다각적으로 제거하는 것으

로 판단되었다. 따라서 DPA와 CaCO<sub>3</sub>이 추진제의 저장수명에 미치는 영향을 확인하는 실험결과를 종합해 볼 때, 유기안정제를 추가 투입하여 NO, NO<sub>2</sub>만을 제거하는 것보다는 무기안정제인 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>를 함께 제거하는 것이 효과적으로 추진제의 저장수명을 연장시키는 것으로 판단되었다.

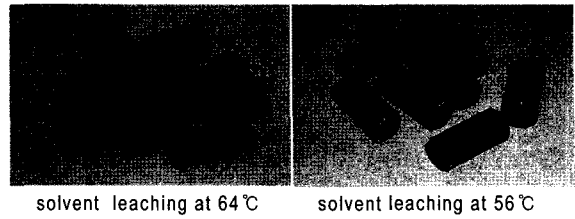
#### 4.3 용제추출(열탕) 온도의 영향

추진제의 원료를 혼화하는 공정에서 투입된 용제를 추출하는 공정인 용제추출(열탕)공정의 온도를 53, 56, 59, 64℃로 하여 실험을 수행하였다. 이때 추진제는 안정제로 유기안정제인 유기안정제 1.1wt%와 무기안정제 CaCO<sub>3</sub> 0.3wt%를 동시에 투입하였다.

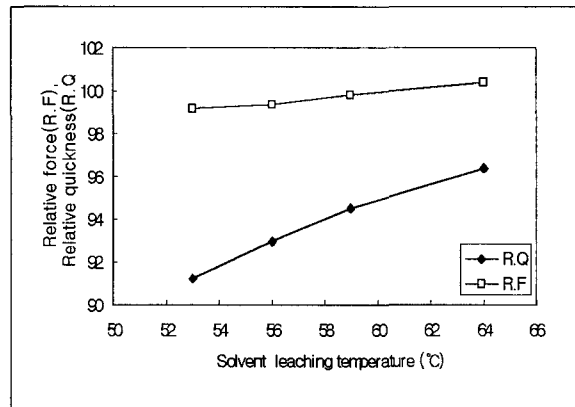
그림 7은 시료 제조 직후 용제추출온도별로 DPA 잔류함량을 측정하여 그 결과를 도시한 것이다. 그림 7에서 DPA 함량은 용제추출온도가 낮아짐에 따라 증가하는데, 이는 용제추출온도가 높을수록 용제추출이 진행되는 과정에서 NC의 분해반응으로 생성된 NO, NO<sub>2</sub>와 반응하는 DPA가 많이 소모되는 현상으로 볼 수 있다<sup>[2,3,11]</sup>.



[그림 7] DPA content with solvent leaching temperature(DPA : 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> : 0.3wt%)



[그림 8] Color of propellant with solvent leaching temperature(DPA : 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> : 0.3wt%)



[그림 9] Closed bomb test with solvent leaching temperature(DPA : 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> : 0.3wt%)

한편, 그림 8은 CaCO<sub>3</sub>를 첨가한 시료추진제 중 용제추출시 온도에 따라 서로 다른 추진제의 색상을 보여주는 사진이다. 용제추출 공정의 온도가 낮은 조건에서 제조된 시료가 높은 공정에서 제조된 시료와 비교하여 그 색상이 밝은 노란색을 띠는 것을 확인할 수 있다. 이는 Marquayrol<sup>[5]</sup>이 DPA가 산화하면 검은색으로 변화되는 것을 확인한 바와 같이 용제추출시 온도조건이 높으면 그 과정에서 용제에 의해 DPA가 산화반응을 일으켜 이러한 산화물이 추진제를 검은색으로 변화시킨 것으로 판단되었다.

그림 9에서 R.F와 R.Q는 용제추출온도가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. R.F는 용제추출온도가 11℃낮아질 때 최대 약 1% 감소하여 그 정



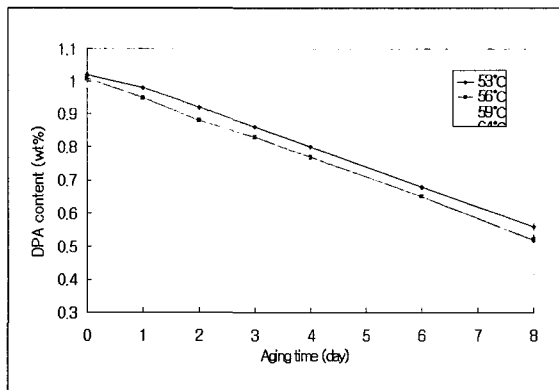
도가 미미하지만, R.Q는 용제추출온도가 1°C 낮아짐에 따라 약 0.5%씩 로 감소하였다. 이러한 R.Q의 감소는 추진제의 연소초기 질량연소속도가 감소된 것을 의미하며, 용제추출온도 저하시 나타나는 R.Q의 감소는 추진제의 선형연소속도가 감소되어 나타난 현상으로 판단할 수 있다. 추진제의 선형연소속도 감소는 용제추출온도가 낮을수록 추진제의 활성화 정도가 낮은 것에서 비롯된 것으로 생각되었다.

그림 10은 CaCO<sub>3</sub>를 0.3wt%를 첨가하고 용제추출온도가 다른 추진제에 대한 고온노화시험결과를 도시한 것이다. DPA 잔류함량은 용제추출온도가 낮을수록 노화시험이 진행되는 동안 계속 높게 유지되며, 고온노화가 진행될수록 용제추출온도가 낮은 시료의 안정제 함량과 그 차이가 서서히 커지는 것을 확인하였다. 용제추출온도가 낮으면 W. Will과 A. Sapoznikov의 연구결과<sup>[2]</sup>와 용제추출온도별로 제조 중 DPA 소모량을 측정 한 실험결과에서 확인한 바와 같이 제조과정 중에 추진제의 분해가 적게 일어나므로 추진제 내에 존재하는 질소산화물의 양이 적음을 의미한다 따라서 고온노화시험 초기에 질소산화물의

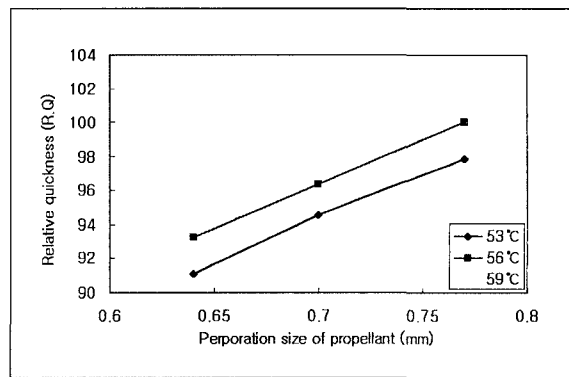
농도가 낮으므로 노화시험이 진행되는 동안 이들에 의한 자동촉매반응이 적게 일어나고, DPA가 소모되는 양이 적은 것으로 생각되었다. 즉, 용제추출온도가 낮을수록 추진제의 저장성이 좋을 것으로 추정되고 용제추출온도가 낮을 때 잔류 DPA의 함량이 높게 유지되는 것은 제조 과정 중에 추진제 분해반응을 촉진시키는 촉매역할을 하는 NO<sub>2</sub>를 비롯한 질소산화물이 제조 중에 적게 생성되기 때문이다.

#### 4.4 추진제 구멍크기의 영향

추진제의 저장수명 향상을 위해 제조시 용제추출온도를 낮추고 CaCO<sub>3</sub>을 0.3wt% 추가할 경우, R.F는 유사하지만 R.Q가 감소되는 것을 확인하였다. 추진제의 연소초기 질량연소속도를 의미하는 R.Q 감소는 추진제의 물성변화로 인해 선형연소속도가 감소되어 나타난 것이다. 질량연소속도 감소를 해결하기 위해서는 이론 고찰에서 살펴본 바와 같이 추진제의 연소표면적을 넓혀야 한다<sup>[13]</sup>. 추진제의 연소표면적을 늘리기 위해서는 내부구멍의 크기를 증가시켜야 한다. 이 때 추진제의 충전부피와 겉보기 밀도 등을 고려할 때 최



[그림 10] DPA content(wt%) of aging sample with solvent leaching temperature (DPA : 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> : 0.3wt%)



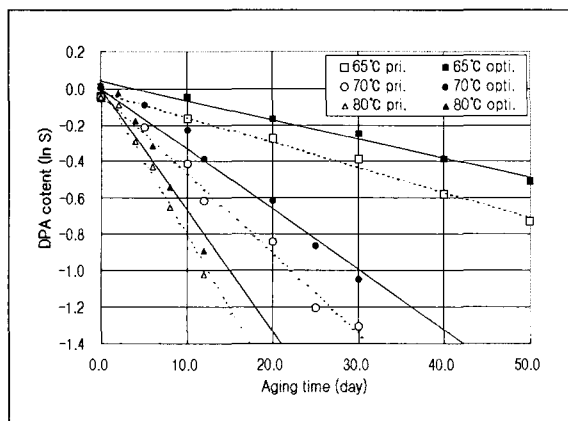
[그림. 11] R.Q variation with perforation size and leaching temperature. (DPA : 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> : 0.3 wt%)

대치는 0.77mm로 추정되었다.

추진제의 구멍크기를 달리하여 시험해 본 결과 추진제 구멍크기가 저장수명에 미치는 영향은 없으므로 나타났다. 그리고 밀폐폭발시험 결과 추진제 구멍크기가 클수록 그림 11에 나타낸 바와 같이 R.Q가 증가하였다. 따라서 추진제 연소속도는 추진제 구멍의 지름이 클수록 증가함을 확인하였다.

#### 4.5 저장수명 추정

실험을 통해 추진제로서 적용가능한 기능특성을 나타내면서 저장수명을 연장할 수 있는 적정조건은 DPA 1.1wt%, CaCO<sub>3</sub> 0.3wt%, 용제추출온도 56°C, 추진제 구멍크기 0.77mm인 것으로 확인되었다. 이러한 조건으로 제조된 추진제(opti)와 기존추진제(pri ; DPA 1.0 wt%, CaCO<sub>3</sub> 미첨가, 용제추출온도 64°C, 추진제 구멍크기 0.64mm)에 대해 65, 70, 80°C에서 가속노화시험을 실시하여 그 결과를 그림 12에 나타내었다. 이러한 결과와 식 (1), (2)를 이용하여 30°C에서 DPA함량이 0.3%에 이르는 저장수명을 계산하면 기존추진제가 28년, 새로운 조건의 추진제가 55년으로 추정되었다.



[그림 12] Aging test for estimation of shelf life

## 5 결 론

단기추진제의 저장수명 향상을 위하여 DPA 함량 첨가, CaCO<sub>3</sub> 첨가, 용제추출온도, 추진제의 내부구멍크기 등을 실험인자로 하여 저장수명과 기능특성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) DPA와 함께 CaCO<sub>3</sub>를 소량 첨가한 경우, 초기 추진제 내에 존재하는 NO<sub>2</sub> 및 NO<sub>3</sub>의 양을 줄임으로서 추진제의 분해속도를 저하시켜 저장수명이 향상되나 Ca가 연소반응을 지연시켜 추진제의 연소속도를 떨어뜨렸다.
- 2) 추진제 제조시 용제추출공정(열탕공정)의 온도가 낮아질수록 NC의 분해반응이 적게 일어나 저장수명이 길어지며, 추진제가 낮은 온도에서 화학적, 물리적으로 안정화되어 점화초기의 연소속도가 낮아졌다.
- 3) 추진제의 내부 구멍크기가 커지면 이에 따라 연소표면적이 넓어지므로 연소속도가 증가하였으며, 추진제의 저장수명에는 별 영향이 없음을 알 수 있었다.

이러한 결과 등을 종합하면, 추진제의 기능 특성을 그대로 유지시키면서 저장수명을 향상시키려면 CaCO<sub>3</sub> 0.3wt%를 첨가하고 용제추출온도를 56°C, 추진제 구멍크기를 0.77mm로 하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 그리고 이러한 조건의 추진제에 대해 저장수명 추정시험을 실시한 결과, 저장수명이 기존 추진제와 비교하여 약 2배 연장되는 효과를 얻었다.

## 참 고 문 헌

- [1] "Propellant Management Guide", U.S. Army

- Defence Ammunition Center, Logistics Review and Technical Assistance Office, 1998.
- [2] V. Lindner, "Explosives-propellants Theory and Practice", U.S. Army Armament Research & Development Command, 1978.
- [3] R. D. Smith, "Nature 170", 1952.
- [4] Tadeusz Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", VOL. III, PWN-Polish Scientific Publishers, 1967.
- [5] M. Marquoyrol, P. Loriette, "Mem. poudres 21", 1906.
- [6] AMCP706-187, "Engineering Design Handbook, Military Pyrotechnics Series Part 3 : Properties of Materials used in Pyrotechnic Composition", U.S. Army Material Command, 1963.
- [7] 이형근 외 2, "SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 동시 제거를 위한 흡수제의 반응특성", 1997.
- [8] G. de Bruin, P. F. M. de Pauw, "N. V. Koninklijke Nederlandsche springstoffenfabrieken 9", 1929.
- [9] Jean Quinchon, Jean Transcahant "NitroCellulose", ELLIS HORWOOD, 1986.
- [10] Wong Fun Ark, Dudley Roberston, "Treatment of accelerated aging data using first order reaction equation", CPIA, 1993.
- [11] 박병찬, "KM67 추진장약의 변질특성과 변질 추진장약의 경제적 처리방안에 대한 연구", 1991.
- [12] Gilbert W. Castellan, "Physical Chemistry", Addison-Wesley, 1991.
- [13] 김용화, "다공원통형 추진제의 선형연소속도에 대한 고찰", 1993.