

단기추진제 저장수명 연장을 위한 방안 연구

봉하규* · 윤근식*

* 국방품질관리소

The Study for the Single-based Propellant Shelf Life extension

Bong Ha Gyu* · Yoon Keun Sig*

* Defense Quality Assurance Agency

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% CaCO₃ to conventional stabilizer(DPA) which extended the shelf life of the single base propellant as much as twice compared with commercial propellant.

1. 서 론

추진제는 높은 화학적 에너지를 가지고 있으며, 연소할 때 고온 고압의 가스를 발생시켜 정지해 있는 비행체에 운동에너지를 부여하여 비행체가 목표지점에 도달할 수 있도록 제작된 물질이다. 그러나 이런 추진제는 제조 후 일정기간이 경과되면 급속한 분해반응으로 자연발화의 위험성이 있을 뿐 아니라, 수명연한이 조기에 도래하여 순기비용을 증가시킨다. 외국에서는 이 문제점을 해결하기 위해 추진제의 저장수명 향상에 대한 활발한 연구를 수행하고 있으나 국내에서는 연구가 미비한 실정이다. 하지만 국내에서는 여전히 단기추진제의 생산을 계속하고 있으며, 다양한 저장조건에 장기간 저장해야 하는 실정으로 저장수명 예측 및 연장에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다. 추진제는 고유의 특성상 장기 저장시 자연분해가 일어나며 이러한 추진제의 자연분해속도는 추진제의 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.

본 연구는 추진제의 제품특성 개량에 초점을 맞추었으며 그 방법으로 기존의 유기안정제인 DPA의 함량을 늘렸으며 무기안정제 CaCO_3 를 새로이 첨가하였다. 이렇게 제조된 추진제에 대하여 고온노화시험, 밀폐폭발시험, 저장수명 추정시험 등을 실시하여 기존의 유기안정제인 DPA의 함량 수준은 1.1%wt가 적정함을 규명하였으며 저장성 향상에 효과적인 것으로 알려진 여러 무기안정제(Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 등) 중 CaCO_3 의 적정 함량 수준(0.3%wt)을 도출하였다. Arrhenius 관계식을 통한 저장수명 추정결과 기존 추진제에 비해 새롭게 제작된 추진제(DPA:1.1%wt, CaCO_3 :0.3%wt)의 저장수명이 약 2배 정도 향상됨을 규명하였다.

2. 이론 고찰

2.1 추진제 분해특성 및 안정제

단기추진제는 NC(Nitrocellulose)를 주요 에너지원으로 하는 추진제로서 연소속도 조절, 섬광감소 및 저장안정성을 높이기 위하여 DNT(Dinitrotoluene), DBP(Dibutylphthalate), 황산칼륨(K_2SO_4), DPA(Diphenylamine)등이 포함되어 있다. NC를 주요원료로 하여 제조된 단기추진제는 저장기간이 경과됨에 따라 자연분해되는데, 이는 NC가 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 오랫동안 저장하면 수분, 직사광선, 열, 산성 물질에 의해 자연분해되어 NO_2 , NO_3 등의 질소산화물과 질산(HNO_3)을 생성시키기 때문이다[11]. 이러한 분해반응속도는 온도에 따라 달라지는데 20세기 초 Will은 NC분해반응에 관한 연구에서 분해생성물을 제거하여 자동 촉매반응을 억제시킨 조건에서 NC분해반응속도가 온도 증가에 따라 빨라지는 것으로 설명하였다[11]. 그 이후 R.D Smith 등에 의해서 NC분해반응의 반응속도상수 k 를 계산하여 온도증가에 따라 분해속도가 증가함을 증명하였다[8].

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(Diphenylamine)와 Ethylcentralite가 있는데 단기추진제의 안정제로 DPA가 사용된다. 그리고 무기안정제에는 Na_2CO_3 , NaHCO_3 , 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[9]. 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(5). 한편, CaCO_3 는 분자량이 100.9인 약염기성 물질이며, 분해반응시 CaO 와 CO_2 를 생성시키므로 제산제(Antacid)로 많이 사용된다[3]. 그리고 CaCO_3 는 대기중에 존재하는 SO_2 , NO_x 등의 유해가스를 제거하는 흡수제로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다[2]. 이러한 CaCO_3 가 추진제 내에서 존재할 때 안정제로서의 역할을 하게 되는데, Bruin과 Pauw 등은 CaCO_3 를 흡수제로 사용하여 추진제에서 발생하는 자연분해 생성물을 제거한 결과 추진제의 저장성이 향상되는 것으로 보고한 바 있다[4].

2.2 추진제 저장성 영향 요소

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, 무기안정체인 CaCO_3 도 추진제의 저장수명을 연장시키기 위한 안정제로 사용이 가능하며, 많은 양을 사용할수록 그 효과는 좋아지나 탄도 특성에 영향을 미치는 것으로 조사되었다[9].

2.3 저장수명 추정

국내외 추진제의 저장수명에 대한 연구는 주로 유효 DPA 함량을 기준으로 추진제의 저장수명한계 도래 여부를 판정하고 있으며, 잔여저장수명은 DPA 함량 감소속도로부터 추정한다. 추진제의 저장수명은 일반적으로 추진제를 70~100℃의 고온에서 가속노화시켜 DPA 함량감소속도를 실험적으로 구하고 그 결과를 이용해 저장수명을 계산, 추정하게 된다[12]. DPA 함량 감소속도는 DPA와 NO , NO_2 등 질소산화물의 반응속도식에서 계산하게 되는데, 식 (1)에 나타내었다[1].

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

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

한편, 식 (1)의 반응속도상수 k 와 온도와의 관계에 대하여 Arrhenius는 식 (2)와 같이 제시하였다[5].

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

- 여기서, k : 반응속도상수(day-1)
 k_0 : 반응속도최빈수(day-1)
 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 활성화에너지 이상의 분자수가 많게 되어 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빨라짐을 의미한다[5].

2.4 추진제 연소속도

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

추진제의 연소는 모든 외부표면에서 동시에 같은 속도로 일어나며, 연소방향은 연소표면의 수직방향으로 진행되는 것으로 알려져 있다[13]. 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. 추진제의 질량연소속도(MBR, Mass Burning Rate)는 전체추진제가 연소되는 속도를 질량기준으로 나타낸 것으로서 추진제의 기능적인 특성과 연관성이 높다. 식 (3)과 같이 질량연소속도는 선형연소속도, 연소표면적(A) 및 추진제밀도의 곱으로 나타낼 수 있다. 추진제의 선

형연소속도가 동일하더라도 연소표면적을 조정함으로써 질량연소속도를 변화시킬 수 있다.

$$MBR = LBR \times A \times \rho_p \text{-----} (3)$$

- 여기서, MBR : 질량연소속도 (g/s)
- LBR : 선형연소속도 (cm/s)
- A : 연소표면적 (cm²)
- ρ_p : 추진제밀도 (g/cm³)

추진제 연소속도 측정 방법의 하나인 밀폐폭발시험(Closed Bomb Test)은 추진제의 연소 압력을 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(Pmax)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

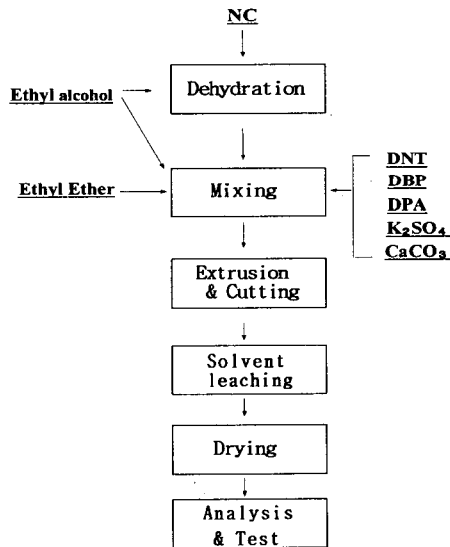
본 실험에는 Nitrocellulose(NC)를 비롯한 Dinitrotoluene(DNT), Dibuthyl- phthalate (DBP), Potassium sulfate(K₂SO₄)등의 추진제 원료와 이러한 원료들이 잘 혼합(Mixing) 되도록 에틸에테르(Ethyl ether)-에틸알코올(Ethyl alcohol) 혼합용제(65:35 wt%)를 사용하였다. 그리고 안정제로는 기존에 사용되던 유기안정제인 DPA와 새로운 무기안정제로서 CaCO₃을 사용하였다. 추진제의 조성은 아래 <표 1>과 같다.

<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 ₃	0 ~ 0.5	Additive

3.2 실험방법

<그림 1>과 같은 과정을 거쳐 추진제 시료를 제조하여 DPA/CaCO₃ 함량 시험, 밀폐폭발시험, 고온노화시험, 저장수명 추정시험을 수행하였다. 각 시험별 세부 내용은 아래와 같다.



<그림 1> Schematic diagram of experimental process

3.2.1 DPA/CaCO₃ 함량시험

유기안정제(DPA)와 무기안정제(CaCO₃)의 조성을 달리하여 제조된 시료추진제의 특성을 확인하기 위하여 ARAED-TR-90020 및 MIL-STD-286C에 따라 추진제 중의 DPA, CaCO₃의 함량을 측정하였다. DPA의 함량측정에 사용한 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)는 Hewlet packard사의 HP-1050모델이며 Multi Wave Length Detector와 ODS Hypersil 5 μ m Column으로 구성되어 있다. 그리고 CaCO₃의 함량은

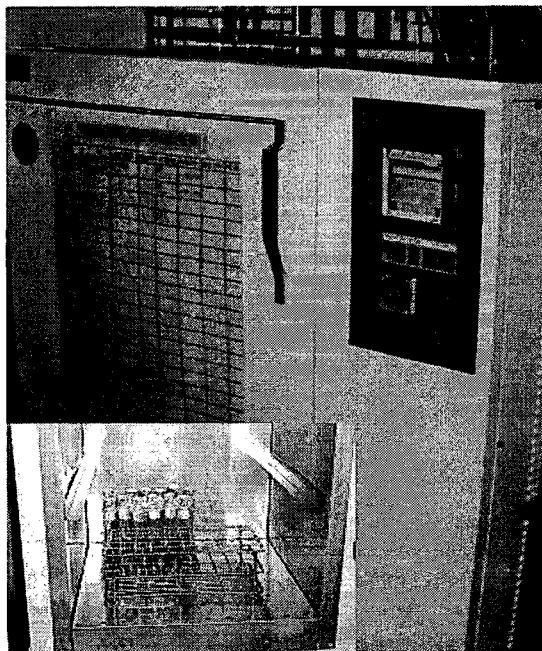
Thermo Jarrel Ash사의 Atomic absorption spectrophotometer를 사용하였으며 모델명은 VIDEO-12E이다.

3.2.2 밀폐폭발시험

시험방법 MIL-STD-286C에 따라 밀폐폭발시험기(Closed bomb tester)에서 추진제를 연소시켜 발생하는 최고압력 및 각 일정한 연소시점에서의 압력변화량을 측정하여 기준(Reference)추진제와의 비교값인 R.Q(Relative Quickness)와 R.F(Relative Force)를 측정하여 기능적인 특성을 확인하였다. 본 연구에 사용한 밀폐폭발시험기는 추진제 시험용으로 제작된 것으로 시험기 내부의 연소실 부피(Chamber volume)가 700ml이며 각 시험당 추진제시료의 양은 65g으로 하였다.

3.2.3 고온노화시험

추진제의 저장수명을 파악하기 위하여 시험시료를 고온에 노출시켜 추진제의 분해반응을 가속시키는 시험이다. 시험방법은 시험관에 추진제 15g을 넣어 80℃ 항온실에서 가속노화시키면서 주기적으로 DPA 함량을 측정하였다. 고온노화시험기는 JeTo Tech사의 ON-21W모델로 최대 250℃까지 시험이 가능하며 시험기의 외부 형태와 내부 구조는 <그림 2>와 같다.



<그림 2> High temperature aging tester

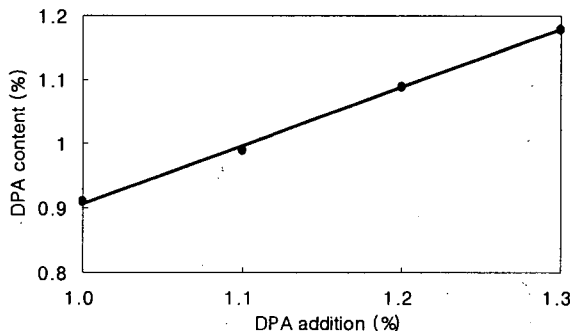
3.2.4 저장수명 추정시험

저장수명 추정시험은 고온노화시험을 여러 온도에서 실시하고 각 온도에서의 반응속도 상수, k 를 계산하고, 이 값을 이용해 상온에서의 반응속도상수, k 와 저장수명을 추정하는 시험이다. 본 연구에서는 65, 70, 80℃의 온도에서 가속노화시험을 수행하고 각 온도별 DPA 함량을 주기적으로 측정하여 반응속도상수의 값을 구하고 실험시료의 저장수명을 추정하였다.

4. 결과 및 고찰

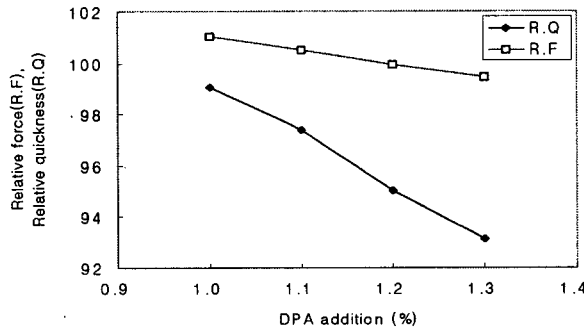
4.1 유기안정제(DPA)함량의 영향

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 3>에 나타내었다. <그림 3>에서 추진제 원료 혼화단계에서 투입한 DPA의 양에 비해 성형과정 및 용제추출과정을 거쳐 제조된 시료추진제 속에 포함되어 있는 DPA의 함량이 적는데 이는 추진제의 제조 과정 중에 DPA가 추진제에서 분해되어 나오는 NO, NO₂ 등의 분해생성물과 반응하여 유도체(Derivative)로 변환되어 소멸되었기 때문이다[9]. 그리고 최초 투입된 DPA양과 완성 추진제의 DPA 함량 사이의 상관계수는 약 0.9926으로 두 변수 사이에는 1차 관계가 성립한다고 말할 수 있다. 즉, 초기 투입된 DPA의 양이 많을수록 제조 과정 중에 소멸되는 DPA의 양이 증가함을 보여주고 있다.



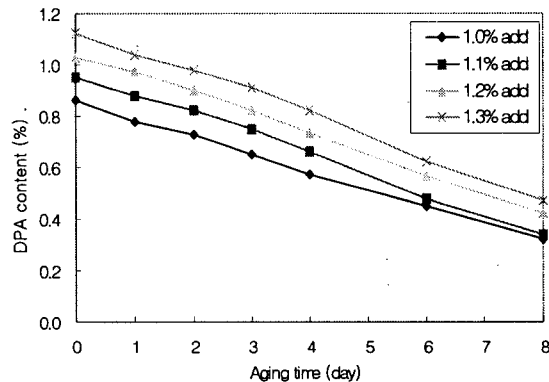
<그림 3> DPA content(wt%) variation with DPA addition(wt%)

<그림 4>은 밀폐폭발시험 결과를 나타낸 것으로 DPA 투입량이 많을수록 R.Q와 R.F가 모두 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 추진제의 총에너지 및 초기연소속도가 감소하므로 DPA 함량을 늘리는 것은 추진제의 기능특성에 좋지 않음을 확인하였다.



<그림 4> Closed bomb test with DPA addition

<그림 5>는 DPA 함량이 다른 시료추진제에 대한 고온노화시험 결과이다. <그림 5>에서 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.



<그림 5> High temperature aging test with DPA addition

4.2 무기안정제 (CaCO₃) 첨가의 영향

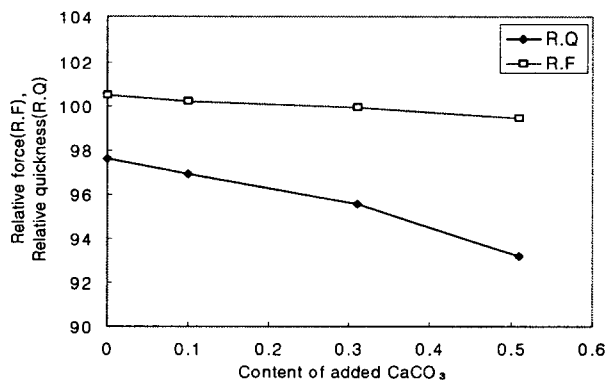
무기안정제 CaCO₃ 첨가에 따른 영향을 확인하기 위하여 CaCO₃를 0, 0.1, 0.3, 0.5wt% 첨가하였다. 이때 DPA의 투입량은 1.1wt%, 용제추출 온도는 64℃로 하였다.

<표 2>는 무기안정제 CaCO₃ 첨가시 추진제 제조 후 DPA 잔류함량을 나타낸 것으로 CaCO₃를 첨가하더라도 DPA 함량은 거의 일정하였다. 이러한 결과로부터 CaCO₃가 추진제 분해반응의 촉매역할을 하는 질산(HNO₃), 아질산(HNO₂)과 반응하는 속도가 DPA와 NO, NO₂와 반응하는 속도와 비교하여 거의 유사하거나 느린 것으로 판단되어졌다.

<표 2> DPA content of propellant sample with CaCO₃ addition. (DPA : 1.1 wt%)

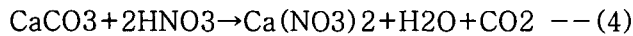
CaCO ₃ addition(wt%)	0.0	0.1	0.3	0.5
DPA content(wt%)	0.98	0.99	0.98	1.0

<그림 6>는 무기안정제 CaCO₃를 첨가한 시료추진제에 대한 밀폐폭발시험 결과를 도시한 것으로 CaCO₃의 투입량이 많을수록 R.Q와 R.F가 감소하는데, R.F에 비해 R.Q의 감소가 큰 것으로 나타났다. 그리고, CaCO₃ 첨가량에 따른 R.Q의 변화를 살펴보면 CaCO₃ 첨가량 0.3wt%를 기점으로 하여 변곡점이 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CaCO₃의 함량이 0.3wt%를 초과하면 R.Q의 감소 정도가 커지는 것을 의미하고 있다. 따라서 CaCO₃의 첨가량 결정시 첨가된 양에 비해 저장수명 연장효과가 크면서 R.Q의 감소가 적은 약0.3wt% 투입하는 것이 적절할 것으로 판단하였다.

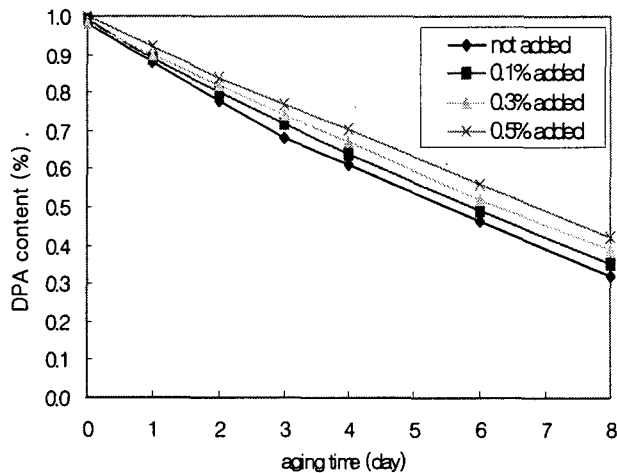


<그림 6> Closed bomb test with CaCO₃ addition. (DPA:1.1wt%)

<그림 7>은 무기안정제 CaCO₃ 첨가가 저장수명에 미치는 영향을 알아보기 위한 고온노화 시험결과를 나타낸 것이다. CaCO₃의 첨가량이 많은 시료가 DPA의 함량이 높은 것을 알 수 있으며 특히 고온노화시간이 길어질수록 CaCO₃ 첨가량이 많은 시료와 그렇지 않은 시료간에 DPA의 함량차이가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 따라서, CaCO₃를 많이 첨가할수록 추진제의 저장수명이 증가하는 것으로 판단되어지며, 이는 Bruin, Pauw 등의 추진제에서 발생하는 분해생성물을 CaCO₃을 이용해 제거하여 얻은 결과와 같았다[4]. 제조 과정에서의 DPA함량 변화를 확인한 실험결과에서는 CaCO₃의 첨가가 별 영향을 미치지 않았지만 고온노화시험에서는 CaCO₃가 첨가되면 DPA 잔류함량의 감소정도가 현저히 줄어들었다. 이것은 화학반응식 (4), (5)와 같이CaCO₃가 추진제 내에 있는 HNO₃, HNO₂와 반응하여 제거하는 것을 알 수 있다.



DPA는 추진제의 분해생성물인 NO, NO₂를 제거하고, CaCO₃은 추진제 분해생성물이 수분과 반응하여 만들어진 HNO₃와 HNO₂를 제거하므로 추진제 분해반응을 촉진하는 물질들을 다각적으로 제거하는 것으로 판단되었다. 따라서 DPA와 CaCO₃이 추진제의 저장수명에 미치는 영향을 확인하는 실험결과를 종합해 볼 때, 유기안정제를 추가 투입하여 NO, NO₂만을 제거하는 것보다는 무기안정제인 CaCO₃를 첨가하여 HNO₃, HNO₂를 함께 제거하는 것이 효과적으로 추진제의 저장수명을 연장시키는 것으로 판단되었다.



<그림 7> High temperature aging test with CaCO₃ addition.(DPA:1.1wt%)

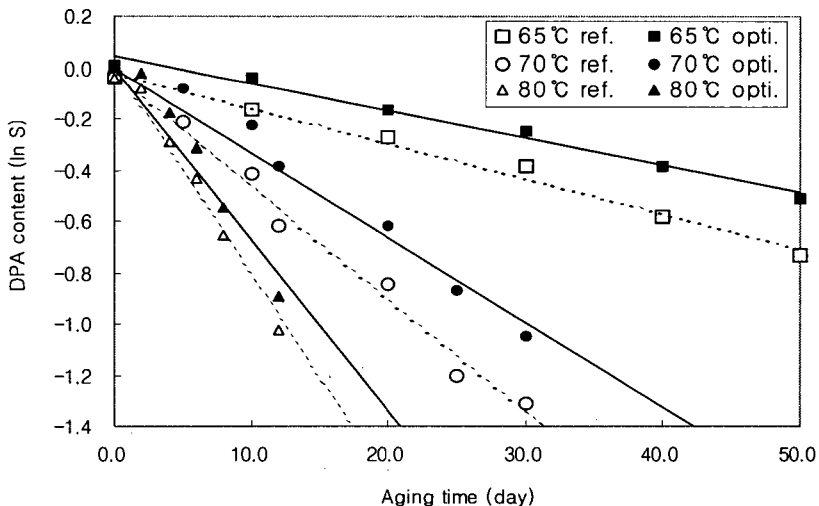
4.3 저장수명 추정

실험을 통해 추진제로서 적용가능한 기능특성을 나타내면서 저장수명을 연장할 수 있는 적정조건은 DPA 1.1wt%, CaCO₃ 0.3wt%인 것으로 확인되었다. 이러한 조건으로 제조된 시료 추진제(opti)의 저장수명 향상 정도를 추정하기 위하여 기존의 추진제와 함께 65, 70, 80℃의 고온에서 가속노화를 시켜 주기적으로 DPA 함량을 측정하여 <표 3>과 같은 결과를 얻었다. <표 3>을 보면 새로운 조건으로 제조된 시료추진제의 안정제 함량이 기존의 추진제와 비교하여 모든 온도 조건, 전체 노화시험기간에 걸쳐 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

<표 3> Aging test for estimation of shelf life

Temperature	Term	DPA content with aging time(wt%)						
		0day	10day	20day	30day	40day	50day	-
65℃	Aging time	0day	10day	20day	30day	40day	50day	-
	Reference	0.96	0.85	0.76	0.68	0.56	0.48	-
	Optimum	1.01	0.96	0.85	0.78	0.68	0.6	-
70℃	Aging time	0day	5day	10day	15day	20day	25day	30day
	Reference	0.96	0.83	0.65	0.54	0.41	0.27	0.16
	Optimum	1.01	0.92	0.80	0.68	0.54	0.40	0.29
80℃	Aging time	0day	2day	4day	6day	8day	11day	-
	Reference	0.96	0.83	0.67	0.56	0.44	0.31	-
	Optimum	1.01	0.89	0.78	0.64	0.53	0.38	-

이러한 고온노화기간별 DPA 함량변화를 log그래프에 도시하면 <그림 7>과 같다.



<그림 8> Aging test for estimation of shelf life

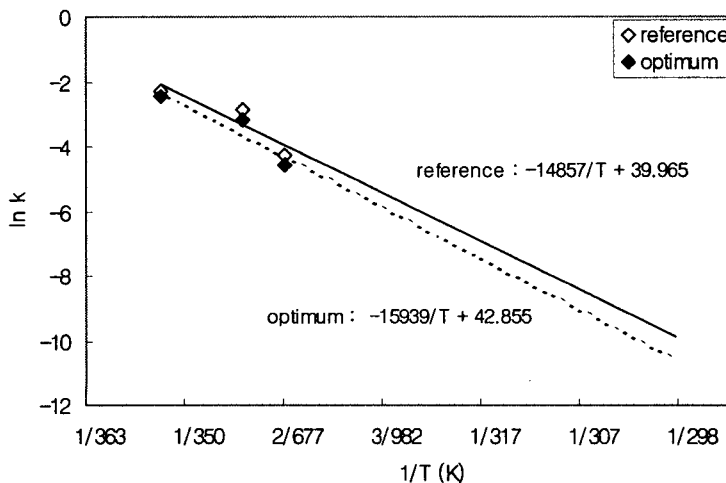
그래프에서 보는 바와 같이 DPA 함량 감소속도는 온도증가에 따라 급격히 증가하며, 동일 온도에서 새로운 조건의 추진제(opti)가 기존 추진제(ref)와 비교하여 DPA 감소속도가 적음을 알 수 있다.

한편, 반응속도 상수 k는 이론적 고찰(2.3절)에서 살펴본 바와 같이 <그림 8>의 각 시료별 기울기로부터 구할 수 있으며 그 결과를 <표 4>에 나타내었다.

<표 4> Reaction rate constant with temperature

Temperature	Reference propellant	Optimum propellant
65℃	0.0138	0.0106
70℃	0.0577	0.0414
80℃	0.1036	0.0892

<표 4>에 나타난 기존추진제와 새로운 조건으로 제조된 추진제의 각 온도별 반응속도 상수 k를 그래프로 도시하면 <그림 9>과 같으며 30℃에서의 반응속도상수 k를 계산해 보면 기존 추진제는 0.000118, 새로운 조건으로 제조된 추진제는 0.0000599이며 이러한 각 온도별 반응속도상수, k와 식(1)을 사용하여 저장수명을 추정 계산할 수 있으며 유효 DPA의 함량 0.3wt%를 기준으로 기존추진제(Reference)는 약 28년, 시제추진제(Optimum)는 55년으로 추정되었다.



<그림 9> Reaction rate constant with temperature

5. 결 론

본 연구는 단기추진제의 저장수명 향상을 위하여 DPA 함량 조정, CaCO₃ 첨가 등을 실험 인자로 하여 저장수명과 기능특성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추진제 원료 혼화단계에서 투입한 유기안정제(DPA) 함량은 성형과정 및 용제추출과정을 거치는 동안 감소하였으며 제조단계에서 DPA 함량을 늘리는 것은 추진제의 총에너지 및 초기연소속도에 악영향을 미치는 것으로 확인되었다.
2. 추진제의 저장기간이 짧을 경우에는 DPA를 추가투입하는 것이 저장성을 향상시키는데 효과적이나 저장기간이 길어질 경우에는 초기에 많은 양의 DPA를 투입하더라도 저장 중에 DPA 함량이 빨리 감소하므로 일정기간이 경과한 후에는 그 효과가 저하될 것으로 예측되며 시험결과로부터 제조시 DPA 함량은 1.1wt%가 적정할 것으로 판단되었다.
3. 추진제 제조시 무기안정제 CaCO₃를 첨가하더라도 DPA 함량에는 큰 변화가 없었으며 CaCO₃를 0.3wt% 첨가시 저장수명이 기존추진제보다 약 2배 이상 증가할 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

- [1] 박병찬(1991), "KM67 추진장약의 변질특성과 변질 추진장약의 경제적 처리방안에 대한 연구"
- [2] 이형근 외 2(1997), "SO₂, NO_x 동시 제거를 위한 흡수제의 반응특성"
- [3] AMCP706-187(1963), "Engineering Design Handbook, Military Pyrotechnics Series Part 3 : Properties of Materials used in Pyrotechnic Composition", U.S. Army Material Command
- [4] G. de Bruin, P. F. M. de Pauw(1929), "N. V. Koninklijke Nederlandsche springstoffenfabrieken 9"

- [5] Gilbert W. Castellan(1991), "Physical Chemistry", Addison-Wesley
- [6] Jean Quinchon, Jean Transcahant(1986), "NitroCellulose", ELLIS HORWOOD
- [7] M. Marqueyrol, P. Loriette(1906), "Mem. poudres 21"
- [8] R. D. Smith(1952), "Nature 170"
- [9] Tadeusz Urbanski(1967), "Chemistry and Technology of Explosives", VOL. III, PWN-Polish Scientific Publishers
- [10] U.S. Army Defence Ammunition Center(1998), "Propellant Management Guide", Logistics Review and Technical Assistance Office
- [11] V. Lindner(1978), "Explosives-propellants Theory and Practice", U.S. Army Armament Research & Development Command
- [12] Wong Fun Ark, Dudley Roberston(1993), "Treatment of accelerated aging data using first order reaction equation", CPIA
- [13] Y. H. KIM(1993), " A study of the linear burning rate for multi-perforated grain propellants"