

무기 안정제 CaCO_3 첨가에 따른 단기 추진제의 저장 수명에 관한 연구

Research on the Storage Life of Single Base Propellant
by Adding Inorganic Stabilizer CaCO_3

장 일 호*
Chang, Il-Ho

조 기 홍*
Cho, Ki-Hong

ABSTRACT

Single base propellant using a nitrate ester compound NC decomposes naturally during storage time. Therefore, the research for storage life extension is necessary to single base propellant. In this research, CaCO_3 inorganic stabilizer had been added into single base propellants up to 0.3%, and the accelerated aging test of the propellant was started. And then, with applying the Arrhenius equation, the storage life of the test of the propellant was contrasted with that of reference propellant.

As a result, the storage life of the propellant containing CaCO_3 inorganic stabilizer was about twice longer than the reference propellant.

주요기술용어(주제어) : Single Base Propellant(단기추진제), Nitrate Ester(질산염에스테르), Storage Life(저장 수명), Inorganic Stabilizer(무기 안정제), CaCO_3

1. 서론

155MM/105MM/8인치 곡사포탄용 추진 장약은 질산염에스테르 화합물인 면약 NC(Nitrocellulose)를 주원료로 사용하는 고체 추진제로 '70년대 중반 방산 초기 미군 탄을 모델로 국산화하여 대량 납품된 탄약이며, 제조 후 장기간 저장에 따른 약포 변색/파손 등이 발생되었다.

이러한 현상은 장기 저장 후 사용하는 탄약의 특수성으로 기인된 것이며, 특히, NC를 주원료로 하는 추진제의 자연 분해 특성이며^[1], 분해 시 발생하는 질소산화물(NO_x) 가스는 추진 장약 약포를 변색/파손시킬 뿐만 아니라^[2] 추진제의 자연 분해를 더욱 가속시켜 자연 발화를 일으켜 막대한 재산과 인명 손실을 초래할 수 있다. 이에 따라 장기 저장된 추진제의 자연 발화 방지를 위한 노력으로 안정제 함량을 정기적으로 분석, 안정제 함량이 일정 수준(0.2%) 이하이면 폐기하는 감시 시스템(추진제 저장 분석시험 및 ASRP)을 운영하고 있을 뿐만 아니라 추진제의 저장 수명을 연장하기 위한 방법으로 제조 방법 변경(열탕 온도 조건 : $64 \rightarrow 56^\circ\text{C}$)^[3], 저장 조건 개선(지상형 탄

† 2007년 6월 14일 접수~2007년 8월 3일 게재승인

* 국방기술품질원(Defense Agency for Technology and Quality)

주저자 이메일 : ihchang610@hanmail.net

약고→이글루 탄약고 저장), 활성 탄소 섬유(Activated Carbon Fiber)^[4]를 이용한 NO_x 가스의 흡착 등 많은 노력을 기울이고 있다.

이러한 노력 모두 어느 정도 자연 분해를 지연시킬 수 있으나, 장기간 경과 되면 그 효과는 점차 소멸되기 마련이므로 수명 연장을 위한 추가적인 연구가 필요 하였으며 무기 안정제를 별도로 추가하는 방안을 고려하게 되었다.

시험 방법은 155MM 추진 장약용 추진제 KM6와 105MM 및 155MM 추진 장약용 추진제 KM1에 무기 안정제 CaCO₃ 0.3%를 투입하고, 일정 온도(65, 70, 80℃)에서 일정 시간 동안 가속 노화시켜 안정제 함량 감소 정도를 측정, Arrhenius식을 이용하여 기준 추진제와의 저장 수명 관계를 고찰하였다.

2. 이론 고찰

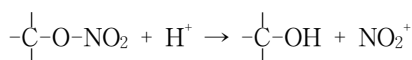
가. 추진제의 자연 분해 특성 및 안정제

본 연구 대상인 155MM 추진 장약 KM119A1용 추진제(KM6) 및 KM4A2용 추진제(KM1)와 105MM 추진 장약 KM67용 추진제(KM1)는 단기 추진제로 조성은 NC를 에너지원으로 하고 섬광 감소 및 저장 안정성 향상을 위해 황산칼륨(K₂SO₄), DPA (Diphenylamine) 등을 포함하여 제조하고 있으며, 저장 기간이 경과됨에 따라 자연 분해 특성을 갖고 있다.

추진제의 분해 반응을 촉진하는 요인은 온도, 습도, 질소 산화물, 산 등으로 알려져 있으며, 특히, 질소 산화물(NO₂, NO₃)과 질산(HNO₃)은 수분과 반응하여

자동 촉매 반응(Auto-catalytic Reaction)을 유도하게 되고 분해 반응 기구는 그림 1과 같다.^[1]

NC의 분해로 야기되는 추진제의 자연 분해는 그 변화를 근본적으로 방지할 수는 없으나, 분해 생성물에 의한 자동 촉매 반응의 유도를 억제하면 분해 반응의 가속을 지연시킬 수 있으므로 NC의 분해 반응 생성물인 질소 산화물을 제거하기 위하여 추진제 제조 시 약염기성을 띤 안정제를 첨가하여 제조하고 있다. 안정제는 크게 유기 안정제와 무기 안정제로 나눌 수 있으며 먼저 유기 안정제는 DPA (Diphenylamine)와 EC(Ethylcentralite)가 있는데 단기 추진제의 안정제로 DPA가 사용된다. DPA는 약염기성의 유기 물질로서 추진제 안정제로 사용 시 DPA 한 분자는 NC에서 분해되는 질소 산화물과 최대 6개까지 반응할 수 있어 추진제의 자연 분해를 억제할 수 있다. 또한, DPA는 금속과 반응하거나 산화될 경우 그 색상이 노란색에서 푸른색이나 검은색 등으로 변하므로 추진제의 안정제 역할 뿐만 아니라 추진제 내에서 일어나는 산화 및 분해 반응의 발생여부 및 그 정도를 알려주는 지시제의 역할도 하고 있다. 한편, 무기 안정제는 Na₂CO₃, NaHCO₃, CaCO₃ 등이 알려져 있으나, 국내에서는 사용되지 않고 있다. 무기 안정제인 Na₂CO₃는 2% 이상 사용 시 강한 알카리 반응으로 추진제의 안정도를 해칠 수 있고, NaHCO₃는 바세린을 함유한 복기 추진제에 효과가 큰 것으로 알려져 있으며^[5] CaCO₃는 약염기성 물질로 제산제로 사용되고 있다. CaCO₃는 단기 추진제에 첨가 시 추진제의 분해를 촉진시키는 HNO₃와 HNO₂를 제거하여 추진제의 저장 수명을 연장시키는 것으로 알려져 있으며 그 반응식은 다음과 같다.



NC의 자동 촉매 반응을 억제하게 된다. 그러나, 과량 첨가 시 탄도 특성에 영향을 줄 수 있어 CaCO₃ 함량을 0.3% 이하로 첨가하여 사용하고 있다.^[6]

나. 안정제 DPA 반응 속도의 동력학적 해석

DPA의 안정화 반응은 매우 복잡할 뿐만 아니라 중간 유도체들이 몇 종류씩 공존하기 때문에 아직까

[그림 1] 추진제의 분해 반응 기구

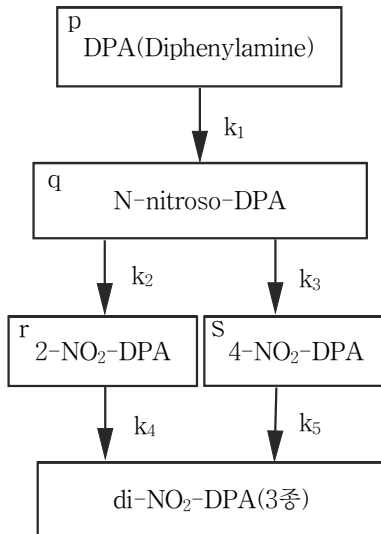
지 정확한 반응 속도론이 정립되지 못하였으나, 주로 사용 되는 이론은 다음과 같다. 일반적으로 DPA의 반응 속도를 가능한 범위 내에서 동력학적으로 해석하기 위한 다음과 같은 몇 가지 가정을 도입하여 반응 단계에 대한 단순화가 필요하다.^[7]

- 1) 니트로화(Nitration) 반응은 0차 비가역 반응이다.
- 2) Mono-와 di- 화합물은 총안정제 함량으로 사용되고, N-nitroso 화합물은 총안정제함량에 포함하지 않는다.
- 3) 공기 중의 O₂ 및 발생되는 NO₂의 농도가 안정제의 농도보다 월등히 커서 반응 진행 중에 O₂ 및 N₂ 농도는 불변한다.
- 4) Shift 반응은 분자 내부의 전위 반응이므로 반응 단계를 무시한다.

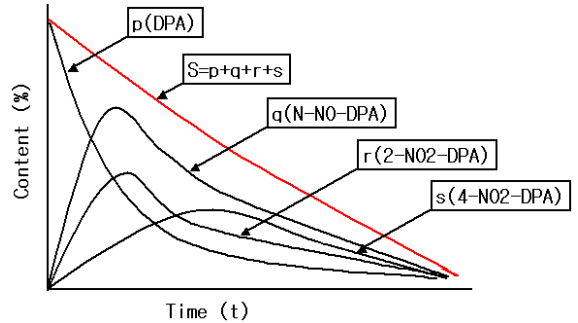
위와 같이 가정한 조건에서 단순화된 DPA의 반응 메커니즘은 그림 2와 같다

단순화된 DPA 반응 메커니즘으로부터 DPA가 질화되는 과정에서 시간이 흐름에 따라 유도체가 많이 생성되며, 실제로 안정제 함량으로 계산되는 유도체는 DPA와 2-NDPA, 4-NDPA, 2,4-DN DPA, 2,4'-DN DPA, 2,2'-DN DPA, 4,4'-DNDPA 이다.

따라서 안정제인 DPA가 분해할 때 생성되는 유도



[그림 2] DPA 반응 메커니즘



[그림 3] DPA의 니트로유도체 함량-시간 관계

체의 함량을 y축에 도시하고 시간 t를 x축에 도시하면 그림 3과 같다.

그림 3에서 안정제의 총량 C_s는 시간에 따라 감소되며, 반응이 진행됨에 따라 감소 속도는 점차 느려져 식 (1)과 같이 1차식으로 표현할 수 있다.

$$C_s = C_{P0} * e^{-kt} \quad (1)$$

여기서, C_s = 유효 DPA의 총량(%)
 C_{P0} = DPA의 초기 농도(%)
 k = 반응 속도 상수(hr⁻¹ 또는 day⁻¹)
 t = 시간(hr 또는 day)

양변에 ln을 취하면 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln C_s = \ln C_{P0} - kt \quad (2)$$

또한, 안정제 DPA의 분해반응을 0차 반응으로 가정 하면 다음 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$dS/dt = -k \quad (3)$$

식 (3)를 적분하여 풀면 식 (4)와 같이 직선 식으로 표현할 수 있다.

$$S - S_0 = -k * t \quad \text{또는} \\ S = -k * t + S_0 \quad (4)$$

여기서, S₀ = 초기 안정제 함량(%)
 S = 시간 t에서 안정제 함량(%)
 k = 반응 속도 상수(day⁻¹), t=시간(hr 또는 day)

다. 저장 수명 예측

국내·외 추진제의 저장 수명에 대한 연구는 주로 유효 DPA 함량을 기준으로 추진제의 저장 수명 한계 도래 여부를 판정하고 있으며, 잔여 저장 수명은 DPA 함량 감소 속도로부터 예측한다. 추진제의 저장 수명은 일반적으로 추진제를 60~100℃의 고온에서 가속 노화시키면서 DPA 함량 감소 속도를 실험적으로 구하고 얻어진 결과로부터 Arrhenius식^[8]을 이용하여 반응 속도 상수 k와 온도 T와의 관계를 산출하여 계산한다. 즉, 반응속도 상수 k와 온도 T와의 관계는 식 (5)와 같다.

$$k_1 = k_0 * \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

여기서, k_1 = 속도 상수(day⁻¹)

k_0 = 빈도 계수(day⁻¹)

E_a = 활성화 에너지(cal/mol)

R = 기체 상수(1.987 cal/mol, K)

T = 절대 온도(K)

식 (5)를 정리하면, 식 (6)과 같다.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - (E_a/RT)$$

$$\ln k_1 = a - b/T \quad (6)$$

여기서, $a = \ln k_0$

$b = E_a/R$

본 연구에서는 탄도 특성에 영향을 주지 않는 0.3%의 무기 안정제 CaCO₃를 첨가한 추진제를 대상으로 각 온도 조건에서 가속 노화 시간에 따른 잔류 안정제 함량으로부터 반응 속도 상수(k₁)를 구한 다음 Arrhenius 식을 이용하여 k₀를 구하여 추진제 분해 반응식으로부터 저장 수명을 예측하여 기준 추진제의 저장 수명과 비교하였다.

3. 실험

가. 재료 및 장치

시료의 제작은 양산품 제조에 사용되는 생산 설비 및 장치를 이용하여 단기 추진제 KM6 및 KM1에

무기 안정제 CaCO₃ 0.3%을 첨가하였다. 이때 추진제의 균일한 혼화를 위하여 최소 혼화 작업 요구량인 100kg을 제조하였으며, 단기 추진제의 형상 및 특성, 조성은 그림 4 및 표 1~2와 같고 시료 제조 공정은 그림 5와 같다.



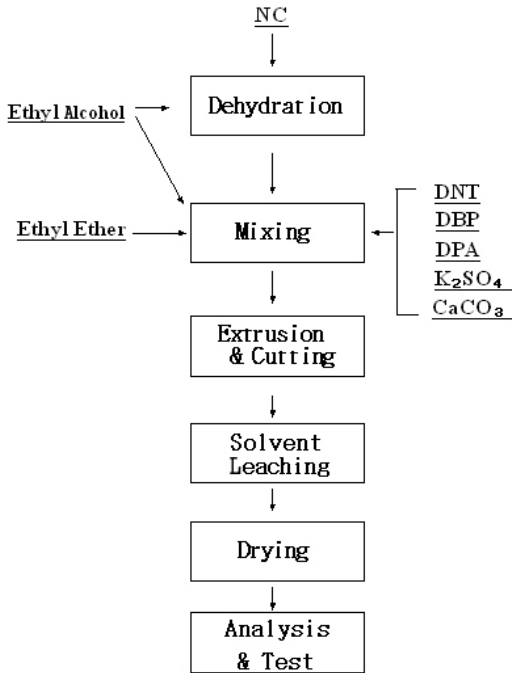
[그림 4] 추진 장약 및 추진제 형상

[표 1] 추진제 KM1 및 KM6 형상 특성

구 분	155MM용	105MM용	
		다공(MP)	단공(SP)
길이/직경 비	2.1~2.5	2.1~2.5	3.0~6.0
직경/구멍경 비	5.0~15.0	5.0~15.0	약 3
구멍수	7공	7공	단공

[표 2] 추진제 KM1 및 KM6 조성^[9]

조 성	KM1	KM6	역 할
Nitrocellulose (NC)	85.00 ± 2.00	87.00 ± 2.00	에너지원
Dinitrotoluene (DNT)	10.00 ± 2.00	10.00 ± 2.00	가소제
Dibutylphthalate (DBP)	5.00 ± 1.00	3.00 ± 1.00	가소제
Diphenylamine (DPA)	1.00 ^{+0.20} _{-0.10}	1.00 ^{+0.20} _{-0.10}	안정제
K ₂ SO ₄	Alternative	1.00 ± 0.30	소염제



[그림 5] 추진제 제조 공정도

나. 실험 및 분석

제조된 추진제를 MIL-STD-286C에 의해 조성에 대한 함량 분석과 폭발 시험, 밀폐 용기시험(Closed Bomb Test) 등을 실시하여 추진제의 특성을 비교하였다.

무기 안정제 CaCO₃가 첨가되지 않은 추진제와 첨가된 추진제 15g을 시험관 튜브에 넣고 밀폐 시킨 후 온도 65, 70, 80℃에서 가속 노화 시험을 실시하였다. 가속 노화 시험을 실시하면서 잔류 안정제 함량이 약 0.2%에 도달될 때까지 일정 간격으로 잔류 안정제 함량을 HPLC(HP-1050, Multiwave Length Detector, ODS Hypersil 5μm Column)를 이용하여 분석하였다. 추진제의 저장 수명은 잔류 안정제 함량 분석 결과를 토대로 0차 분해 반응식 및 Arrhenius 식을 이용하여 예측하였으며 CaCO₃가 첨가되지 않은 추진제와 첨가된 추진제와의 관계를 고찰하였다. 또한 CaCO₃ 첨가에 따른 탄도 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 발사 시험을 실시하였으며 CaCO₃가 첨가되지 않은 추진제는 정부 수락시험용 시험탄으로 CaCO₃가 첨가된 추진제는 가온탄으로 시험하였다.

4. 시험 결과 및 고찰

가. 조성 분석 시험

제조된 시료의 조성 분석 결과는 표 3과 같다.

[표 3] 추진제 KM1 및 KM6 조성 분석 결과

구 분	KM1		KM6		비고
	함량(%)		함량(%)		
	기준 시료	첨가 시료	기준 시료	첨가 시료	
N/C	84.47	84.85	87.37	87.78	155MM KM4A2(KM1): 105MM KM67(KM1)과 유사함.
DNT	10.09	9.94	9.07	8.89	
DBP	5.44	5.21	3.56	3.33	
DPA	0.95	1.00	0.93	0.92	
K ₂ SO ₄	-	-	0.91	0.86	
CaCO ₃	-	0.24	-	0.25	
잔류 용제	0.81	1.02	0.66	0.65	
수분	0.41	0.47	0.49	0.51	

나. 추진제 변색 시간 및 폭발 시간

추진제 변색 시간 및 폭발 시간 측정은 표 4와 같이 추진제의 열 안정도 측정 시험으로 기준 및 개선 추진제 모두 규격 요구 조건을 만족하였다.

[표 4] 단기 추진제 KM6/KM1 변색 및 폭발 시간

요구 조건		결과		비고
		기준 시료	첨가 시료	
변색 시간	135℃, 40 ↑	80분	80분	변색 확인: Methyl Violet 시험지
폭발 시간	5hr ↑	5hr ↑	5hr ↑	

다. 추진제 밀폐 폭발 시험

추진제 연소 속도 측정 방법의 하나인 밀폐 용기 시험은 추진제의 연소 압력을 견딜 수 있도록 제작된 용기 내에서 일정량의 시료를 연소시키면서 압력(P)과 압력 변화량(dP/dt)을 연속적으로 측정하여 기준 추진제와 비교하는 시험이다.

R.F(Relative Force)는 추진제가 가진 총에너지의 크기를 기준 추진제와 비교한 값으로서 기준 추진제와 시험 추진제의 최고 압력(P_{max})의 비로 계산한다.

R.Q(Relative Quickness)는 연소 초기에 나타나는 추진제의 연소 속도를 파악하기 위한 것으로 정해진 각 지점에서 기준 추진제와 시험 추진제의 압력 변화량을 서로 비교한 것으로서 일반적으로 최대 압력의 27, 40, 53, 66%에서의 압력 변화량으로 계산한다.

표 5는 $CaCO_3$ 가 첨가되지 않은 기준 추진제와 $CaCO_3$ 가 첨가된 추진제의 시험 결과이며, 무기 안정제 $CaCO_3$ 0.3% 첨가에 따른 연소 특성 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

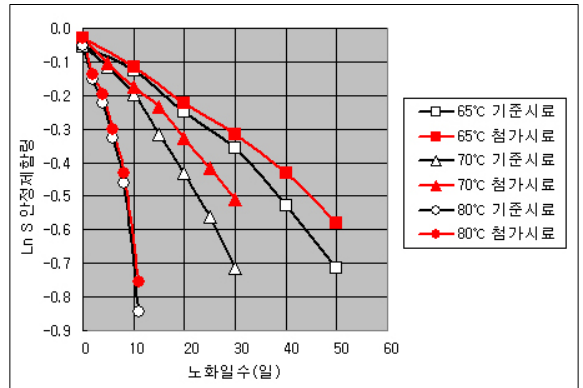
[표 5] 추진제 밀폐 용기 시험 결과

품 명	항 목 (참고치)	기준 시료	첨가 시료
155MM KM119A1 (KM6)	RQ	97.85	98.85
	RF	100.45	100.65
155MM KM4A2 (KM1)	RQ	108.44	104.30
	RF	100.24	99.65
105MM KM67 (KM1)	RQ	104.30	102.20
	RF	102.24	100.15

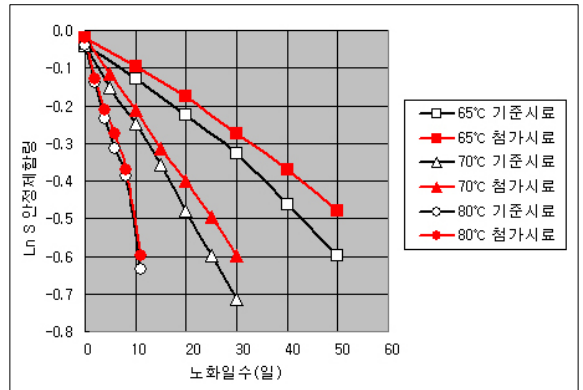
라. 추진제 가속 노화 시험 및 수명 예측

1) 가속 노화 시험 결과

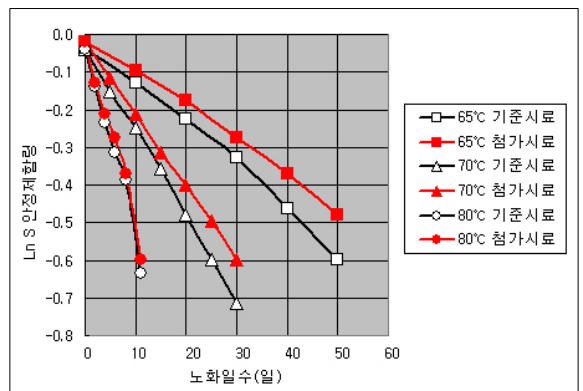
단기 추진제 가속 노화 시험에 대한 시험 온도별 안정제 함량 분석 결과를 그래프로 나타내면 그림 6~8과 같다.



[그림 6] 155MM KM4A2 추진제(KM1) 가속 노화 시험 결과



[그림 7] 105MM KM67 추진제(KM1) 가속 노화 시험 결과



[그림 8] 155MM KM119A1 추진제(KM6) 가속노화 시험결과

2) 저장 수명 예측

Arrhenius식을 이용하여 저장 수명을 예측하기 위해서는 가속 노화 시험 결과로부터 기울기(속도 상수 k)를 구한 다음 1차 회귀 직선 식을 이용하면 된다. 단기 추진제에 대한 시험 조건에서의 반응 속도 상수 k는 표 6과 같다.

반응 속도 상수 k를 Arrhenius식에 대입하면 미지

[표 6] 온도 조건별 반응속도 상수 k

구 분	반응속도 상수 k값			비 고
	온도	기준 시료	첨가 시료	
155MM KM119A1 (KM6)	65℃	0.01665	0.01228	개선 전의 추진제 반응 속도 상수 k가 큼
	70℃	0.04378	0.03401	
	80℃	0.10391	0.08810	
155MM KM4A2 (KM1)	65℃	0.01319	0.01080	
	70℃	0.02221	0.01583	
	80℃	0.06808	0.06242	
105MM KM67 (KM1)	65℃	0.01112	0.00920	
	70℃	0.02244	0.01913	
	80℃	0.05111	0.04964	

[표 7] 추진제의 Arrhenius 상수

구 분	빈도 계수(k ₀)		활성화 에너지(E _a)	
	기준 시료	첨가 시료	기준 시료	첨가 시료
155MM KM119A1 (KM6)	1.97361E-16	3.81414E-17	27853.3632	30045.6946
155MM KM4A2 (KM1)	9.34199E-14	2.37744E-16	26069.4175	28428.1268
105MM KM67 (KM1)	1.97436E-13	7.97830E-14	23530.9782	26149.8893

수인 빈도 계수(k₀) 및 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있으며 그 결과는 표 7과 같다. 표 7에서 구해진 k₀와 E_a로부터 원하는 온도에서의 속도 상수를 구하여 저장 온도 조건 25℃ 및 30℃에서의 반응 속도 상수 k를 구하였다.

표 7로부터 얻어진 결과를 토대로 25℃ 및 30℃에서 DPA 함량이 0.2%에 이르는 저장 수명을 계산하면 표 8과 같으며 무기 안정제 CaCO₃ 첨가에 따른 저장 수명은 약 2배 정도 증가하는 것으로 나타났다.

[표 8] 저장 온도 조건에서의 저장 수명

구 분	예측 수명			비 고
	온도	기준 시료	첨가 시료	
155MM KM119A1 (KM6)	25℃	58.5년	127.4년	저장 수명 약 2배 증가
	30℃	26.9년	55.2년	
155MM KM4A2 (KM1)	25℃	60.3년	129.0년	
	30℃	29.2년	58.4년	
105MM KM67 (KM1)	25℃	39.5년	82.6년	
	30℃	20.5년	39.8년	

마. 성능시험

추진 장약 시사장 성능 시험의 주요 항목은 탄속 및 압력으로 무기 안정제 CaCO₃ 0.3% 첨가에 따른 성능 시험 요구 조건 및 시험 결과를 표 9, 10에 나타났다. 표 10에서 보는 바와 같이 기준 추진제와 개선 추진제 모두 규격의 요구 조건을 만족하였으며 성능상 문제점은 없는 것으로 판명되었다.

[표 9] 단기 추진 장약 성능 시험 요구 조건

구 분	155MM KM119A1	155MM KM4A2	105MM KM67
탄속 (m/s)	676.7~691.9	56.0~572.0	-
압력 (psi)	37,000이하	40,500 이하	31,200 ~39,000

[표 10] 155MM 추진 장약 시사장 성능 시험 결과

품 명	시험 구분	기준 시료		첨가 시료	
		탄속	압력	탄속	압력
155MM KM119A1 (KM6)	약량 확인	681.3	26,410	680.9	28,700
	약량 확인	687.1	29,780	687.9	29,967
	수락 시험	685.3	28,620	684.8	26,433
155MM KM4A2 (KM1)	수락 시험	560.7	34,443	560.8	34,567
	수락 시험	560.2	34,786	560.4	34,433
105MM KM67 (KM1)	약량 확인	463.2	32,086	463.3	32,133
	약량 확인	462.7	32,071	463.5	32,233

5. 결론

질산염에스테르 화합물인 NC을 주원료로 사용하는 단기 추진제에 저장 수명 향상을 위하여 무기 안정제 CaCO₃ 0.3%를 첨가한 결과 단기 추진제의 기본적인 특성 및 탄도 성능상의 문제점은 없는 것으로 나타났다. 저장 수명은 저장 온도 30℃에서 155MM KM119A1 추진제(KM6)는 26.9년에서 55.2년, 155MM KM4A2 추진제(KM1)는 29.2년에서 58.4년, 105MM KM67 추진제(KM1)는 20.5년에서 39.8년으로 약 2배 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] Tadeusz Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. III, PWN-Polish Scientific Publishers, pp. 298~299, 307~313, 1965.
- [2] 박병찬, "KM67 추진 장약의 변질 특성과 변질 추진 장약의 경제적 처리 방안에 대한 연구", 국방품질관리소 선임 논문 보고서, pp. 18~20, 1991.
- [3] (주)한화 여수공장, "155MM KM4A2 추진제 (KM1) 제조 공정 관리도", HWY-C-C02-01D, p. 2, 2002.
- [4] 윤근식, 이종찬, "추진제 저장 수명에 미치는 활성 탄소 첨가의 영향" 신뢰성 응용 연구 제5권 제3호, pp. 45~52, 2005.
- [5] J. M. Bellerby, M. H. Sammour, "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants", Part III, Propellants, Explosive, Pyrotechnics, p. 235, 1991.
- [6] A. D. I, "Product Data Sheet for M67 Propellant", pp. 35~50, 1993.
- [7] E. R. Bixon, J. Haberman, "Storage of Gun Propellants 1 : Reaction Kinetic Modeling of M6 Propellants Degradation", Proceeding of the Jannaf Propulsion Meeting, San Diego, pp. 168~176, 1987.
- [8] Adly A. W. Soliman, "Action of a New Material on Storage of Single Base Propellant", Propellants, Explosive, Pyrotechnics, pp. 105~107, 1985.
- [9] MIL-STD-652D, Propellants, Solid, for Cannons Requirements and Packing, pp. 1~21, 1978.