

## 가열시험장비를 이용한 신속한 추진제 안정제 함량 측정

서지영, 천보하, 이남례\*  
국방기술품질원 이화학시험분석팀

### Rapid Analysis Method for Stabilizer Content in Propellants using Heat Stability Test

Jiyoung Seo, Boha Cheon, Namrye Lee\*  
Physico-Chemical Test Analysis Team, Defense Agency for Technology and Quality

**요약** 추진제는 탄약을 목표지점까지 비행할 수 있도록 추진력을 추가하는 역할을 하며 질산 에스테르 화합물을 기반으로 제조된다. 이러한 질산 에스테르 화합물은 장기 저장 시 여러 가지 환경요인(수분, 직사광선, 열 및 산성 물질 등)에 의해서 자연 분해되어 스스로 발화하는 경향이 있다. 이러한 추진제의 자연 분해 및 자동촉매반응을 억제하고 지연시키기 위해서 안정제(stabilizer)를 첨가하며 추진제의 안전수명(safe life)은 질소 산화물과 반응하여 소모되는 안정제와 밀접한 관계가 있다. 이에 1998년부터 국방기술품질원(기품원)에서는 군에서 저장하고 있는 탄약이 최적의 성능을 유지하고 저장 안정성을 확보할 수 있도록 저장 탄약 신뢰성 평가(ASRP)를 실시하고 있는데 현재 안정제 함량 평가방법은 스팀 추출법으로 화학적 안정성을 평가하고 있다. 본 연구에서는 기존의 시험법인 스팀 추출법과 가열시험법을 병행하여 ASRP 대상시료 중에서 위험 시료(안정제 함량 0.3% 미만)를 신속하게 긴급 판단, 우선적으로 사용군에 시험결과를 통보하여 위험 추진제를 긴급 폐기 처리하여 추진제 자연발화에 의한 인명피해 및 탄약부대 재산 피해를 미연에 방지하고자 한다.

**Abstract** This study sought to evaluate the rapid analysis method for evaluating the stabilizer content in propellants using the heat stability test. It is well known that nitroglycerine, nitrocellulose, and other nitric acid esters are not stable. During storage, they start to degrade, a process that accelerates with time. The propellants of nitrate esters can be stabilized by some aromatic amines such as diphenylamine(DPA) or ethyl centralite(EC) because of their anti-oxidative properties. The stabilizers are consumed in storage and there is again a risk for the commencement of violent degradation, causing self-heating of the propellant and possibly self-ignition (if, 0.3% > stabilizer content) at the end. To prevent this, it is recommended that the stability of the propellants be determined regularly. In this study, we have successfully developed a unique sample sorting system using a heat stability test for rapid screening and qualitative assessment of the stabilizer content in propellants. This could be a better system for the determination processes of ASRP (Ammunition Stockpile Reliability Program) for the stabilizers in propellants.

**Keywords** : ASRP, Propellant, Stabilizer, Self-Ignition, Heat Stability Test

\*Corresponding Author : Namrye Lee(Defense Agency for Technology and Quality)  
email: nrlee@dtaq.re.kr

Received September 19, 2022  
Accepted December 7, 2022

Revised October 19, 2022  
Published December 31, 2022

## 1. 서론

우리 군에 야전 배치·저장된 탄약은 실전 하에서 즉각 지원되어야 한다. 또한, 전쟁의 반발과 전쟁 기간의 지속을 위한 전쟁 예비 물자의 개념으로 장기간 저장되고 있다. 탄약 추진제는 탄약을 목표지점까지 비행할 수 있도록 추진력을 부가하는 역할을 하며 NC(nitrocellulose), NG(nitroglycerine), 및 NGu(nitroguanidine) 등과 같은 질산 에스테르 화합물을 기반으로 제조된다. 주원료로 사용된 -C-O-NO<sub>2</sub>-기를 가진 질산 에스테르 화합물은 다른 에스테르 화합물과 마찬가지로 장기 저장 시 수분, 직사광선, 열 및 산성 물질 등에 의해 자연분해되어 질소 산화물(NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 생성시키는 것으로 알려져 있다[1]. 추진제는 불안정한 물질로 안정된 저장시설에서도 제조 후 일정 기간이 지나면 자연분해 하여 스스로 발화(자연발화)하는 경향이 있다. 질산 에스테르의 자연분해(1차 분해반응)는 근본적으로 방지할 수는 없으나, 분해 생성물에 의한 자동촉매반응(2차 분해반응)을 억제하면 추진제의 분해를 지연시킬 수 있다. 따라서 질소 산화물과 질산을 고정하고 질소 산화물의 산화작용을 방지하기 위하여 안정제(stabilizer)를 첨가한다. 안정제는 NC보다 질소 산화물과 훨씬 더 친화력이 있으므로 질소 산화물이 NC와 반응하기 전에 안정제와 반응하여 1차 분해반응에서 유지된다[2]. 이러한 조건을 만족시키는 안정제의 종류에는 여러 가지가 있으며, 현재 화포 추진제에서 많이 사용하고 있는 안정제는 diphenylamine(DPA, 단기 추진제에 사용)이나 ethyl centralite(EC, 복기 및 대기 추진제에 사용) 등이 있다 [3,4]. 추진제가 자연발화로 인하여 폭발하게 되면 인명과 재산에 엄청난 손실을 초래할 수 있다.

현재 국방부에서는 군에서 저장하고 있는 탄약이 최적의 성능을 유지하면서 저장 안정성을 확인할 수 있도록 저장 탄약 신뢰성 평가(ASRP, Ammunition Stockpile Reliability Program)를 실시하고 있다. 국내에서는 국방기술품질원(기품원)이 국방부로부터 ASRP 종합관리부서로 지정받아 업무를 주관하고 있다. 기품원은 육·해·공군이 보유하고 있는 저장탄약에 대해서 ASRP를 수행하고 그 결과에 따라 양호한 로트는 신뢰성을 보장하고, 성능이나 안전성이 저하된 로트에 대해서는 적기에 비군사화(폐기)하거나 경제적으로 성능을 복구하는 정비방안을 제시함으로써 국방전력의 유지와 예산 절감에 기여하고 있다.

추진제의 수명은 안정성과 밀접한 관계가 있으며 기계

적 및 탄도 안정성은 화학적인 안정성에 많은 영향을 받으므로 현재 추진제의 안정성을 평가하는 방법으로는 화학적 안정성을 평가하는 방법이 가장 많이 연구되고 있다[5,6]. 이러한 근거를 토대로 우리는 매년 220여 로트의 추진제에 대한 안정성을 평가할 수 있는 이화학적 시험방법(스팀 추출법)으로 저장 탄약 신뢰성 평가 사업을 수행하고 있다. 이 평가방법을 결과로 하여 추진제 안정제 함량에 따라서 저장 안정성이 분류되는데 Table 1과 같다[7]. 추진제 특성에 따라 안정제 함량 조성은 다르지만, 일반적으로 추진제에 약 1.0% 정도를 첨가하여 사용한다. 저장 시 안정제 함량이 일정 조건(0.3% 이상)을 유지해야 하며 0.3% 미만으로 저하될 경우 조기 불출하여 사용하고, 0.2% 미만이면 비군사화 작업을 통해 폐기해야 한다.

Table 1. Propellant stability category(SC) codes

Stability category	Percent effective stabilizer	Action
A	0.30 or more	Safe for continued storage
C	0.29 ~ 0.20	Treated within one year
D	Less than 0.20	Demilitarized within 60 days

ASRP의 등급체계는 시험분류에 따라 탄약상태기호(CC, Condition Code)로 구성되어 있으며, 1등급과 A 등급은 평가 탄약의 성능이 양호한 것으로 계속 사용이 가능한 품질에 대한 등급이며, 2등급과 B등급은 평가 탄약의 신뢰성이 저하된 것으로 사용이 제한된 품질에 대한 등급이다. 그리고 해당 탄약이 안정상 위험요소가 있는 품질 수준 또는 치명적인 결점이 발생 된 경우 D등급으로 부여하게 된다. 저장 안정성 등급은 잔류 안정제 함량을 측정하여 그 결과에 따라 구분하며, 미 육군의 보급회보(SB-742-1300-895)의 기준에 의하여 A, C, D와 같은 3개 등급으로 구성되어 있다. SC-A는 계속 저장, SC-C는 1년 내 소모, SC-D는 60일 이내에 폐기되어야 한다는 것을 의미한다. 따라서 보급회보에 규정된 잔여 안정제 함량과 수명 연한과의 관계에 따라서 안정제 함량 0.3% 미만이 되면 자연발화의 가능성이 있는 위험 시료(potentially explosive samples)로 간주한다. 아래 Table 2를 보면, 2016년부터 ASRP 대상시료에 대한 연도별 안정제 함량 미달(0.3% 미만 로트) 건수는 당해연도 총 로트의 1.6~4.2% 수준으로 해마다 발생하고 있

다. 또한, 현재는 연도별 ASRP 대상시료에 대해서 입고 순서대로 시험을 수행하는 등 특별한 기준 없이 무작위로 스팀 추출법을 실시하고 있다. 이런 이유로 '16년도부터 5년 동안 안정제 함량 미달인 위험군의 발견 시점은 당해 시험이 시작되는 3월부터 마무리되는 12월까지 산발적으로 나타난다는 것을 알 수 있다(Table 2(아래)).

Table 2. Amount of ammunition propellant stabilizer content less than 0.3% in ASRP by year(top) and time of analysis (bottom)

Year	Item	Lot	No. of Sample (0.3% > stabilizer content)
2016	33	239	10(4.2%)
2017	47	242	8(3.3%)
2018	61	255	4(1.6%)
2019	33	209	5(2.4%)
2020	23	137	3(3.2%)
Total		1,082	30(2.8%)

Month	Year(No of lot)				
	2016	2017	2018	2019	2020
3					
4					
5					
6					
7		2	1	4	
8			1		
9					
10	5		1		
11	5	2			
12		4	1	1	3

본 연구에서는 국방규격(KDS1376-0018)이 규정하고 있는 추진제 규격 중 「가열시험」 방법을 노화된 추진제에 적용하고자 하였다. 그리고 소모된 추진제 안정제 함량에 따른 가열시험 변색시간과의 상관관계를 알아보는 연구를 수행하였다.

## 2. 시험방법 및 결과

### 2.1 시험방법

#### 2.1.1 스팀 추출법을 이용한 안정제 함량분석

탄약의 경우에는 저장 기간이 매우 길고 대부분을 전

투준비상태(stand-by readiness)로 보내게 되면서 안정성이 서서히 저하된다. 따라서 저장 탄약에 대한 주기적인 잔류 안정제의 함량분석을 통해서 빠른 위험시료 선별 후에 신속하게 군에 통보할 수 있어야 한다. 추진제의 안정제 함량 측정은 미군이 사용하는 기준 MIL-STD-286C(201.4.2, Steam distillation spectrophotometric method)에 따라 추진제 안정제 물질인 DPA 혹은 EC를 95% 에탄올 용액(benzene free)에 용해하여 표준용액을 제조하고, UV-Vis 분광광도계를 이용하여 분석 파장대 285(DPA) 혹은 247(EC) nm에서 흡광도를 측정하여 표준 농도 검량선을 구한다. 대상 시료는 50% NaOH와 95% 에탄올 용액에 넣고 가열한 후 스팀 증류법에 따라서 안정제를 추출하고 표준 용액과 동일한 방법으로 흡광도를 측정한 후 표준 물질의 검량선을 이용하여 안정제 함량을 구한다. 아래 Fig. 1과 같이 그 결과값은 정량적인 시험값으로 10<sup>-2</sup>까지 검출할 수 있지만, 시료 전처리부터 결과값 도출까지 많은 시간(결과 분석까지 4시간 소요)이 필요하다.

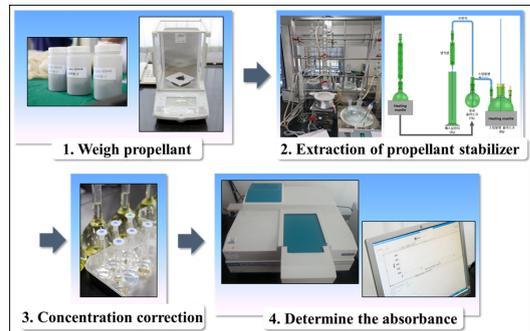


Fig. 1. Propellant stabilizer steam distillation method

#### 2.1.2 가열시험장비를 이용한 안정제 함량분석

가열시험장비(Fig. 2)를 이용한 안정제 함량분석은 추진제 노화 정도에 따라서 발생한 NO<sub>x</sub> 기체에 의한 메틸 바이올렛 지시용지의 변색 여부를 측정하여 종말점을 확인하는 시험법으로 시험규격 MIL-STD-286C(404.1.2, Heat tests)에 명시되어 있다. 가열시험법은 국방규격(KSD 1376-0018)에 제시된 추진제에 대한 이화학적 검사 항목 중의 하나이다. 복·다기 추진제의 경우에는 시험 온도 120℃에서, 단기 추진제의 경우에는 시험 온도 134.5℃에서 가열시험을 수행하며 유리관에 지시용지를 시료와 함께 넣고 5분 간격으로 확인하면서 종말점을 변색 완결로 확인한다.



Fig. 2. Equipment for heat stability test

## 2.2 시험결과

### 2.2.1 추진제 안정제 함량과 가열시험 결과 상관관계

추진제 안정제 함량과 가열시험과의 상관관계를 알아보기 위해서 추진제 시료를 선정(WC844(단기), K670(단기), K677(M30A1)(다기), KM9(복기))하여 고온가속노화시험(80°C)을 진행하면서 주기적으로 샘플링하여 습식분석방법을 이용하여 잔류 안정제 함량을 분석하였고, 그 결과를 가열시험 결과와 비교하여 상관관계를 알아보았다.

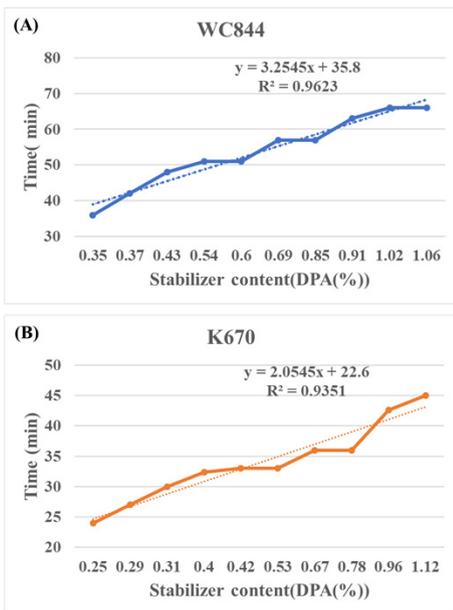


Fig. 3. Relationship between propellant stabilizer, DPA contents(%) and heat stability test results(min)

위의 Fig. 3에 따르면, DPA가 안정제로 들어간 추진제 WC844(Fig. 3(A))와 K670(Fig. 3(B))의 경우, X축에는 추진제 안정제(DPA) 함량(%)을 Y축에는 가열 시험(시간) 결과를 넣었을 때 결정계수( $R^2$ )가 각각 0.96, 0.94로 높은 상관관계를 가진다는 것을 확인하였다.

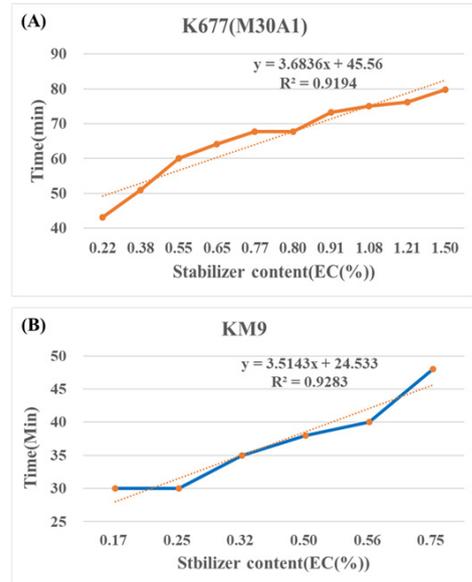


Fig. 4. Relationship between propellant stabilizer, EC contents(%) and heat stability test results(min)

Fig. 4에서 보는 바와 같이 안정제인 EC를 포함한 추진제 K677(M30A1)(Fig. 4(A))와 KM9(Fig. 4(B))의 경우, 결정계수( $R^2$ )가 각각 0.92, 0.93으로 역시 높은 상관관계(결정계수의 값은 종속변인과 독립변인 사이에 상관관계가 높을수록 1에 가까워짐[8])를 가진다는 것을 확인하였다. 이것은 안정제 함량이 떨어질수록 가열시험 결과에서 변색 시점이 점점 짧아진다는 것을 알 수 있다. KM9 추진제는 이번 고온가속노화시험에서 다른 추진제보다 상당히 큰 기울기 변화로 안정제 함량이 떨어진다는 것도 알 수 있었다. 이런 결과에서 가열시험으로 잔류 안정제 함량을 정성적으로나 측정할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 향후 연구에서는 여러 가지 추진제 형태에 따른 잔류 안정제와 가열시험 결과와의 상관관계 그리고 안정제 함량이 미달된 위험 추진제(0.3% 미만 로트)에 대한 가열시험 결과(열 안정도, 시간)들이 정립되어야 할 것이다.

### 2.2.2 스팀 증류법과 가열 시험법의 병행 시스템 도입

이번 연구에서 제시하고자 하는 병행 시스템은 Fig. 5와 같이 당해연도에 선정된 ASRP 대상시료의 노화상태를 가열시험(정성적) 결과를 통해서 1차적으로 긴급 판단하여 분석대상에 대한 우선순위를 정한 다음, 먼저 선별된 위험군을 대상으로 정량적 분석인 2차 스팀 증류법을 수행하는 것이다.

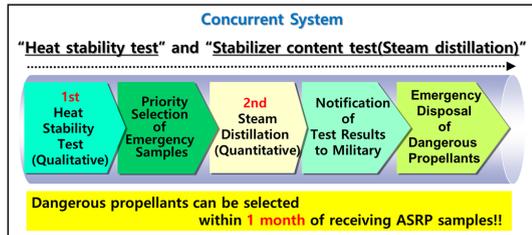


Fig. 5. Concurrent system for heat stability test and stabilizer content test

기존의 방식대로 한다면 당해연도 ASRP 대상시료를 입고 순서대로 무작위로 시험을 진행해야 했지만, 병행 시스템을 도입하게 되면 입고된 시료들에 대한 분석 우선순위를 1달 이내(연간 220로트 시험 시 약 10 근무일 수 소요)에 가열시험법으로 정한 다음에 짧은 변색시간을 나타내는 위험 시료 후보군부터 먼저 스팀 증류법을 수행할 수 있다. 스팀 증류법 결과값은 정량적인 시험값으로  $10^{-2}$ 까지 정확하게 산출해낼 수 있고 이러한 병행 시스템을 통해서 위험한 추진제를 당해연도 동안 보관하면서 ASRP 대상시료를 분석하는 담당 기관의 부담도 줄일 수 있을 뿐만 아니라 이러한 결과를 사용군에 즉시 통보하여 위험 시료를 우선 비군사화함으로써 추진제 자연발화에 의한 인명피해 및 탄약부대의 재산 피해를 미연에 방지할 수 있게 된다. 이러한 병행 시스템 이용한 추진제 안정제 평가기법 연구가 ASRP 효율성 제고와 추진제의 저장 안정성 평가 신뢰도 향상에 이바지할 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 결론

화포 추진제는 질산 에스테르 화합물로 장기간 저장할 때 주위의 환경조건에 따라 열분해 및 가수분해를 일으켜서 자연분해 된다. 추진제의 자연분해가 가속화되면 자연발화 및 폭발사고를 야기할 가능성이 있다. 그러나 안정제가 안정주기에 들어갈 만큼 충분히 남아 있다면

자연발화는 일어나지 않는다[9]. 본 연구에서는 추진제 안전사고를 예방하기 위한 “가열시험”과 “안정제 함량 시험(스팀 증류법)” 병행 시스템을 제안하였고 기존의 시험법 개선방안에 대한 타당성 입증 여부를 확인하기 위하여 실시한 고온가속노화시험 결과, 가열시험 결과와 추진제 안정제 함량과 높은 상관관계가 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 그러나 같은 안정제 함량값을 갖더라도 추진제 품목별로 가열시험 시간의 차이가 생긴다는 것도 확인했으며 이에 따라 앞으로 품목별로 위험 시료 판별을 위한 기준(가열시험 시간)을 확립해 나가야 할 것으로 생각된다. 앞으로는 더 다양한 추진제 품목별 안정제 함량에 따른 가열시험 결과와 안정제 함량 시험 결과와의 연관성 및 타당성을 통계적으로 확인해 나갈 것이다. 이런 결과들을 토대로 저장 탄약에 대한 제조연도별, 저장 위치별, 저장 탄약고별 탄약의 상태, 성능 및 안정성을 분석하고 이를 구축된 시스템 내에서 추적성을 향상시키고, ASRP에 따른 탄약 신뢰성 시험 결과 및 관련 자료를 공유할 수 있는 관리체계의 확보를 통해 획득된 잔류 안정제 함량 시험 결과나 기술자료의 환류, 제조/운영 품질 개선 및 탄약의 신뢰성이 향상될 수 있다고 기대한다 [10]. 이에 본 연구에서는 새로운 안정제 함량 평가 시스템을 통해서 신속한 탄약의 신뢰성을 제시하고 향후 신뢰성 변화를 예측할 수 있도록 평가방법을 개선하는 방안을 제시하고자 하였다.

가열시험 장비를 이용한 신속한 추진제 안정제 함량 측정 시험 결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째로는 ASRP 대상시료의 노화 상태를 긴급 판단하여 시료의 우선순위를 결정하여 위험시료를 빠르게 식별하여 군에 즉시 통보하여 긴급 폐기함으로써 추진제 자연발화에 의한 인명피해 및 탄약부대 재산 피해를 미연에 방지하고자 한다.

마지막으로 안정제 함량 시험과 가열시험 병행으로 추진제의 저장 안정성에 대한 국방기술품질원의 ASRP 평가 신뢰도 향상뿐만 아니라 더 나아가서 군부대에 가열 시험 장비 보급으로 현장에서 긴급을 요하는 추진제 안정제 함량의 정성적인 분석이 가능할 것으로 기대된다.

### References

[1] K. Cho, E. Y. Kim, "Life expectancy estimation of the propellants KM10 using high temperature acceleration aging tests and stockpile analysis test", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.48, No.6,

pp.695-699, 2010.

- [2] Z. Sun, X. Fu, H. Yu, X. Fan, X. Ju, "Theoretical study on stabilization mechanisms of nitrate esters using aromatic amines as stabilizers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.339, No.5, pp.401-408, 2017.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.025>
- [3] L. S. Lussier, H. Gagnon, "On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.25, pp.117-125, 2000.  
DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200006\)25:3<117::AID-PREP117>3.0.CO:2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200006)25:3<117::AID-PREP117>3.0.CO:2-8)
- [4] T. Lindblom, "Reaction in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.27, pp.197-208, 2002.  
DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200209\)27:4<197::AID-PREP197>3.0.CO:2-W](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200209)27:4<197::AID-PREP197>3.0.CO:2-W)
- [5] S. Cho, Y. Bae, D. Kim, "A study on the development of ASRP for improvement of the stockpile ammunition reliability", *Journal of Institute of Military Science and Technology*, Vol.8, No.4, pp.32-40, 2005.
- [6] K. Cho, "A study on the self-life estimation of the propellant KM10 by using high temperature acceleration aging tests", *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, Vol.11, No.5, pp.1735-1740, 2010.
- [7] US Army, "Propellant Management Guide", 2014.
- [8] S. W. Kim, Basic Statistics, p.127, Hokwoo Publishers, 2007, pp.15-17.
- [9] J. W. Lee, H. B. Kim, Y. I. Kim, Y. G. Hong, "Prediction of the shelf-life of ammunition by time series analysis", *Journal of Military Operations Research Society of Korea*, Vol.37, No.1, pp.39-48, 2011.
- [10] Y. Kim, Y. H. Kim, H. Go, "The report on the evaluation of the stability for gun propellant", *Defense Quality Assurance Agency Press*, 2004.

천 보 하(Boha Cheon)

[정회원]



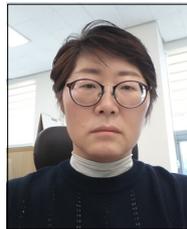
- 2009년 8월 : 인하대학교 화학과 (이학사)
- 2013년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

<관심분야>

ASRP

이 남 레(Namrye Lee)

[정회원]



- 1996년 2월 : 경희대학교 대학원 화학과 (이화학석사)
- 2016년 2월 : 충남대학교 식품영양학과 (식품학박사)
- 1995년 12월 ~ 현재 : 국방기술품질원 책임연구원

<관심분야>

화생방물질 신뢰성평가, 전투물자 품질보증

서 지 영(Jiyoung Seo)

[정회원]



- 2005년 2월 : 광주과학기술원 환경공학과 (환경미생물학석사)
- 2010년 2월 : 광주과학기술원 환경공학과 (환경미생물학박사)
- 2010년 3월 ~ 2012년 2월 : 한국생명공학연구원 연구원
- 2015년 10월 ~ 현재 : 국방기술품질원 선임연구원

<관심분야>

대사물질분석, ASRP