

니트로글리세린의 이동과 안정제(DPA, ECL)에 의한 소진탄피 저장수명 연구

임호영^{*,1)} · 장일호¹⁾ · 서지현²⁾ · 정용근²⁾ · 조민수³⁾ · 한창호³⁾

¹⁾ 국방기술품질원 품질경영본부

²⁾ 육군 탄약지원사령부 탄약기술연구소

³⁾ (주)한화 여수사업장 품질보증 2팀

The Study on the Shelf Life of the Combustible Cartridge Case by the Stabilizer(DPA, ECL) and Migration of Nitroglycerin

Hoyoung Lim^{*,1)} · Ilho Jang¹⁾ · Jihyun Seo²⁾ · Yonggeun Jung²⁾ · Minsoo Jo³⁾ · Changho Han³⁾

¹⁾ Directorate of Quality Management, Defense Agency for Technology and Quality, Korea

²⁾ Ammunition Technical Research Center, Ammunition Support Command, Korea

³⁾ Quality Assurance 2nd Team, Hamwha Co., Korea

(Received 15 March 2019 / Revised 10 May 2019 / Accepted 21 June 2019)

ABSTRACT

It is well known that nitroglycerin(NG) may evaporate and migrate from the triple base propellant grains in storage. This physical process makes it double base environment to the CCC(combustible cartridge case) which is based on nitrocellulose(NC) without NG. Meanwhile, it is not appropriate to use diphenylamine(DPA) as a stabilizer for CCC in this double base environment because of incompatibility between DPA and NG. So we estimated the shelf life to study the effect of NG migration from propellant to CCC by following the procedures in the STANAG 4257. And we found out that CCC with ethylcentralite(ECL) has 7.5 years longer shelf life than with DPA, when NG migrates to CCC from triple base propellant grains.

Key Words : Combustible Cartridge Case(소진탄피), Stabilizer(안정제), Nitroglycerin(니트로글리세린)

기 호 설 명

$S(t, T)$: 시간 t , 온도 T 에서의 안정제함량, wt%

$S(0)$: 초기 안정제 함량, wt%

$k(T)$: 반응속도 상수, day^{-1}

t : 시간, day

Y_S : 안정제의 소모 정도, $Y_S = \frac{S(t_{Y_S})}{S(0)}$

$t_{Y_S}(T)$: 안정제 함량이 $S(t_{Y_S})$ 로 도달 하는데 걸리

* Corresponding author, E-mail: hylim999@dtqa.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

는 시간

E_a : 활성화에너지, kJ/mol

R : 이상기체상수, $R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

T : 온도, K

A : frequency factor, s^{-1} (1차 반응)

1. 서론

추진제나 소진탄피(CCC, Combustible Cartridge Case)는 종류에 따라 Nitrocellulose(NC), Nitroglycerin(NG), Nitroguanidine(NQ) 등과 같은 Nitrate Ester계열의 에너지물질로 구성된다. Nitrate Ester계열의 에너지물질은 화학적으로 불안정 하여, 시간이 지남에 따라 자연적으로 분해(decomposition) 되는데 이로 인하여 고유성이 저하될 뿐만 아니라 분해 후 발생하는 NO, NO₂, HNO₂, HNO₃ 등의 생성물에 의해 자동촉매분해(auto-catalytic decomposition)반응이 유발되고, Self-heating이 일어난다. 이러한 일련의 과정이 연쇄적으로 반복하여 진행된다면 자연발화(auto ignition)로 인한 화재 또는 폭발가능성이 있다. 자연발화를 일으키는 자연분해 자체를 근본적으로 방지 할 수는 없지만, 안정제를 첨가하여 자동촉매반응을 억제하여 자연발화를 지연시킬 수 있다^[1-5].

Nitrate Ester계열 에너지물질은 그 종류와 구성성분에 따라 서로 다른 안정제가 사용되는데, 일반적으로 NC로 구성된 Single Base Propellant(SBP)와 소진탄피에는 Diphenylamine(DPA)가 사용되며, NC 및 NG로 구성된 Double Base Propellant(DBP)와 NC, NG, NQ로 구성된 Triple Base Propellant(TBP)는 Ethylcentralite(ECL), 2-NDPA 등이 사용된다^[6,7].

한편, NG는 DBP 또는 TBP에 에너지원이자 가소제로써 첨가되며, 섬유질인 NC에 물리적으로 섞여 있어 저장 중 증발(evaporation) 및 이동(migration)된다고 알려져 있다^[8-11]. 우리나라에서 사용하고 있는 155 MM 추진장약 K677은 NC가 주요 에너지원인 소진탄피와 TBP(M30A1 계열)로 구성되는데, 이 소진탄피와 TBP는 각각 DPA와 ECL을 안정제로 사용한다. 완제품 상태에서는 TBP가 소진탄피 사이 밀폐된 공간에 갇혀 있어, 장기 저장 시 TBP의 NG가 소진탄피로 이동하면서 소진탄피는 DBP와 유사한 환경이 된다.

DPA는 반응성(reactivity)이 좋아서 SBP의 안정제로 널리 사용되나, DBP와 TBP와 같이 NG를 포함한 추

진제나 소진탄피에서는 사용될 수 없다. 이는 DPA의 염기도(basicity)가 ECL에 비해 상대적으로 높아 NG를 가수분해 시키기 때문에 DPA와 NG는 서로 양립(compatibility) 할 수 없는 것이다^[12,13].

따라서, 155 MM 추진장약 K677과 같이 TBP의 NG가 소진탄피로 이동하게 되면 DPA의 함량이 급격하게 변화할 수 있고 나아가, 저장 수명이 급격하게 짧아질 수 있으므로, NG 이동으로 인한 DPA 함량변화를 확인할 필요성이 있다.

본 연구에서는 NC를 주요 에너지물질로 사용하고 DPA가 안정제로 첨가된 소진탄피에 NG의 이동여부에 따른 저장수명을 비교하였고, 다음은 ECL을 안정제로 사용한 소진탄피와 DPA가 안정제로 사용된 소진탄피에 대해 저장수명을 비교하였다. 그 결과 DPA가 첨가된 소진탄피는 추진제로부터 NG의 이동에 의해 약 11.4년 저장수명이 짧아짐을 확인하였으며, NG의 이동이 발생하는 조건에서 DPA보다 ECL이 첨가된 소진탄피 저장수명이 7.5년 더 길어, 실제 군에서 저장하고 사용하는 추진장약과 같이 NG의 이동이 가능한 환경에서는 DPA보다 ECL이 소진탄피의 안정제로써 더 적합하다는 것을 확인하였다.

2. 이론적 배경

Nitrate Ester계 에너지물질은 화학적으로 불안정하여 자연분해되며, 자동촉매반응을 억제하고자 안정제를 첨가한다. 첨가된 안정제가 완전히 소모되면 자동촉매반응이 급격하게 진행되어 Self-ignition이 발생할 수 있다. 따라서, 안정제의 함량은 저장가능성을 판단하는 기준으로 사용되고, 시간에 따른 안정제 함량의 변화로부터 남은 수명을 예측 할 수 있다.

본 연구에서는 STANAG 4527에 따라 가속노화 중 소진탄피 안정제 함량을 1차 반응속도 모델로 적용 및 분석하여 수명을 예측하였고, 안정제의 함량이 0.2 % 일 때를 저장수명의 한계로 가정하였다^[14,15].

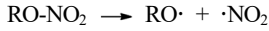
2.1 Nitrate Ester의 자연분해

Nitrate Ester의 자연분해는 두 가지 주요한 과정으로 진행된다. 하나는 열분해(thermolysis)이며, 다른 하나는 가수분해(hydrolysis)이다. 두 과정 모두 alkoxy radical(RO·)과 Nitrogen dioxide(·NO₂)가 관여한다^[16,17].

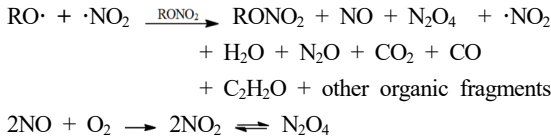
2.1.1 열분해

Nitrate Ester의 열분해는 결합해리에너지가 작은 RO-NO₂ 결합이 끊어지면서 시작된다.

2.1.1.1 개시단계



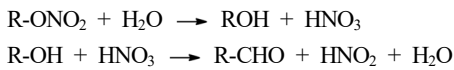
2.1.1.2 전파단계



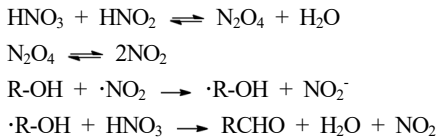
2.1.2 가수분해

Nitrate Ester의 가수분해는 산성조건에서 물과 함께 진행된다.

2.1.2.1 개시단계



2.1.2.2 전파단계



2.2 1차 반응속도 모델

가속노화 후 시간에 따라 감소되는 안정제 함량변화는 1차 반응속도 모델을 적용하면 식 (1)과 같다.

$$-\frac{dS(t, T)}{dt} = k(T)S \tag{1}$$

식 (1)을 변수분리하여, 적분 후 정리하면 식 (2)로 나타낼 수 있고, 특정 함량의 안정제로 도달하는데 걸리는 시간은 식 (3)과 같다.

$$\ln \frac{S(t, T)}{S(0)} = -k(T)t \tag{2}$$

$$t_{Y_S}(T) = -\frac{\ln Y_S}{k(T)} \tag{3}$$

2.3 반응속도상수의 온도의존성

반응속도상수(k)의 온도의존성은 식 (4)와 같이 Arrhenius 식으로 확인할 수 있으며,

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4}$$

이를 변형한 식 (5)로 나타낼 수 있다^[18,19].

$$\ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{5}$$

3. 실험 및 결과

3.1 시료 준비

본 연구에서 사용된 소진탄피 및 추진제 등 모든 시료는 155 MM 추진장약 K677과 동일하며, 비교하고자 하는 소진탄피의 안정제만 ECL로 변경하였다. 소진탄피 제조순서를 포함한 시편 제작방법은 Fig. 1과 같다. 시편은 Fig. 2와 같이 제작된 소진탄피에 M30A1계 열 추진제를 둘러싸고 포장하여 밀봉하였다.

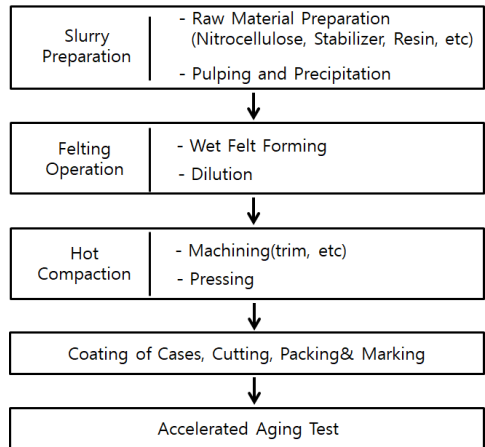


Fig. 1. Procedure of making specimen for accelerated aging test



Fig. 2. Procedure of making specimen

3.2 실험 방법

준비된 시료를 이용하여 Table 1과 같이 소진탄피에 첨가된 안정제 종류 및 온도 조건에 따라 환경시험기 (Fig. 3의)를 이용하여 가속노화시험을 진행하였다.

Table 1. Accelerate aging test conditions of CCC

구 분		가속노화 온도
안정제 종류	가속노화시험 조건	
DPA	CCC	60 °C, 70 °C, 80 °C
	CCC + TBP	
ECL	CCC	
	CCC + TBP	



Fig. 3. Chamber for accelerated aging test

DPA, ECL 함량 분석은 MIL-C-70461에 따라 소진탄 피로부터 추출(extraction)하고, 각각의 안정제에 대하여 MIL-STD-286 METHOD 208.5.1 및 213.5.1을 따라 분석하였다. Table 2, 3, 5, 6에 나타낸 각 데이터는 3 회 분석한 결과의 평균값이다.

3.3 시간에 따른 안정제 함량 변화

소진탄피 안정제 함량을 가속노화시간과 온도에 따라 확인하고 안정제가 감소하는 화학반응에 대해 1차 반응속도 모델을 적용한 결과 Fig. 4 ~ 7 및 Table 4, 7과 같다.

안정제가 DPA, ECL 모두의 경우 가속노화시간이 지날수록 안정제 함량은 감소하였으며, 낮은 온도조건 보다 높은 온도조건에서 시간에 따른 안정제 변화량이 큰 것으로 확인되었다.

또한 DPA, ECL 종류에 상관없이 동일 온도 조건에서 반응속도 상수의 크기는 소진탄피와 TBP가 함께 가속노화 되었을 때 더 크지만, DPA가 안정제로 사용된 경우 ECL보다 그 차이가 더 크다는 것을 확인할 수 있다.

Table 2. Consumption of DPA in CCC

60 °C		70 °C		80 °C	
t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)
0	0.99	0	0.99	0	0.99
1	0.99	1	0.99	1	0.93
2	0.97	2	0.95	2	0.86
3	0.96	3	0.95	3	0.83
5	0.95	5	0.94	4	0.79
7	0.94	7	0.92	5	0.76
9	0.93	9	0.88	7	0.7
-	-	-	-	9	0.58
-	-	-	-	8	0.51

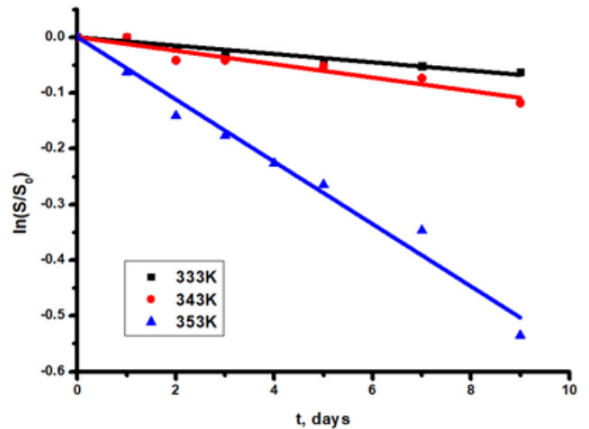


Fig. 4. Consumption of DPA in CCC

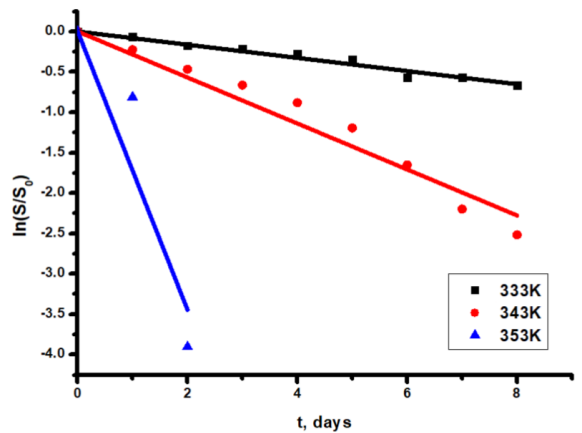


Fig. 5. Consumption of DPA in CCC with TBP

Table 3. Consumption of DPA in CCC with TBP

60 °C		70 °C		80 °C	
t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)
0	0.99	0	0.99	0	0.99
1	0.93	1	0.79	1	0.44
2	0.83	2	0.62	2	0.02
3	0.8	3	0.51	-	-
4	0.75	4	0.41	-	-
5	0.7	5	0.3	-	-
6	0.56	6	0.19	-	-
7	0.56	7	0.11	-	-
8	0.51	8	0.08	-	-

Table 4. Reaction rate constants of the consumption of DPA on the temperature

Values	CCC	CCC + TBP
k_{333K} (day^{-1}) R^2	0.00748 0.97667	0.08143 0.98830
k_{343K} (day^{-1}) R^2	0.01206 0.96572	0.28460 0.98186
k_{353K} (day^{-1}) R^2	0.05587 0.99178	1.72298 0.9018

Table 5. Consumption of ECL in CCC

60 °C		70 °C		80 °C	
t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)
0	1.25	0	1.25	0	1.25
1	1.24	1	1.23	1	1.19
2	1.23	2	1.2	2	1.14
3	1.23	3	1.15	3	1.1
5	1.21	5	1.11	4	1.04
7	1.19	7	1.07	5	0.93
9	1.16	9	0.99	7	0.81
-	-	-	-	9	0.69

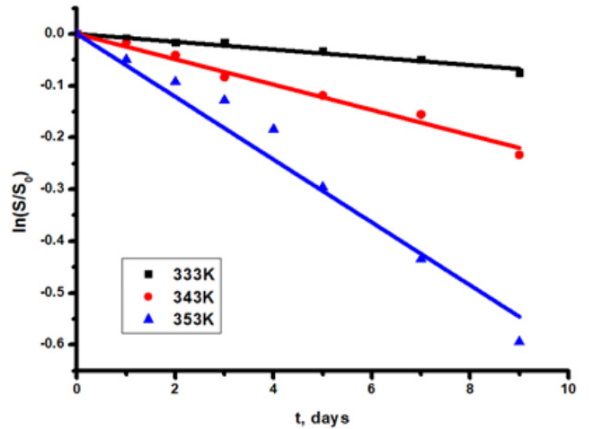


Fig. 6. Consumption of ECL in CCC

Table 6. Consumption of ECL in CCC with TBP

60 °C		70 °C		80 °C	
t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)	t (days)	S (wt%)
0	1.25	0	1.25	0	1.25
1	1.24	1	1.21	1	1.19
2	1.23	2	1.19	2	1.15
3	1.22	3	1.17	3	1.02
5	1.21	4	1.15	4	1.01
6	1.19	5	1.12	5	0.98
7	1.18	6	1.09	6	0.82
8	1.18	7	1.04	8	0.77
-	-	8	1.03	-	-

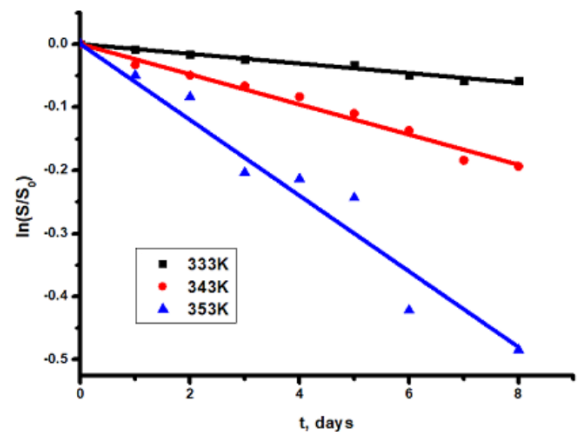


Fig. 7. Consumption of ECL in CCC with TBP

Table 7. Reaction rate constants of the consumption of ECL on the temperature

Values	CCC	CCC + TBP
k_{333K} (day^{-1})	0.00750	0.00763
R^2	0.98427	0.99217
k_{343K} (day^{-1})	0.02443	0.02387
R^2	0.99236	0.99352
k_{353K} (day^{-1})	0.06063	0.06001
R^2	0.98370	0.98039

4. 저장수명예측

저장수명은 DPA와 ECL이 각각 1.00 % 첨가된 소진탄피가 25 °C(298 K) 조건에서 0.2 %까지 소모되는 시간(year)으로 가정하였다.

Arrhenius plot으로부터 수명을 산출하여 비교한 결과 DPA가 안정제로 사용된 경우, “소진탄피”는 44.6년, “소진탄피+추진제”는 33.2년으로, ECL이 안정제인 경우, “소진탄피”는 43.4년, “소진탄피+추진제”는 40.7년으로 각각 산출되었다. 특히 추진제와 함께 장기저장 될 때 DPA가 안정제로 첨가된 경우, ECL보다 안정제 소모가 빨라서 약 7.5년 정도 저장수명이 짧음을 확인하였다.

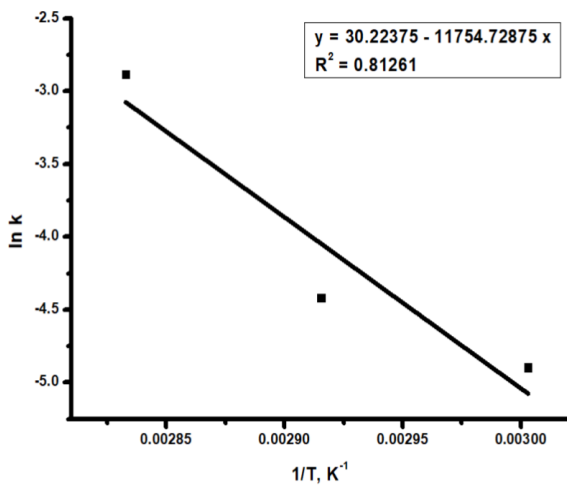


Fig. 8. Arrhenius plot of the reaction rate constants of the DPA consumption in CCC

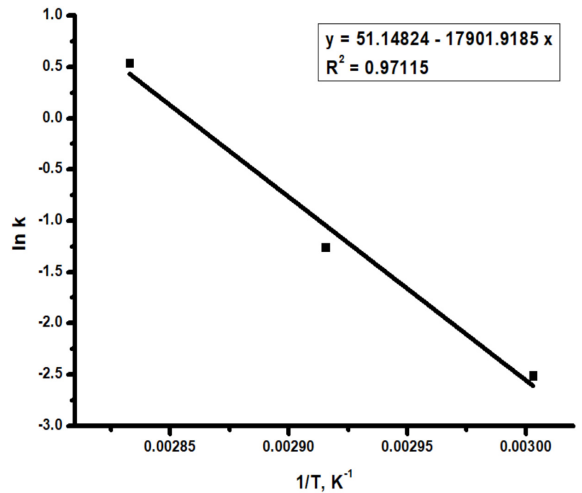


Fig. 9. Arrhenius plot of the reaction rate constants of the DPA consumption in CCC with TBP

Table 8. Kinetic parameters of the consumption of DPA

Values	CCC	CCC + TBP
E_a (kJ/mol) (333K to 353K)	97.73695	148.84618
k_{298K} (day^{-1})	9.88E-05	1.33E-04
$t_{0.2\%}$ (year)	44.6	33.2

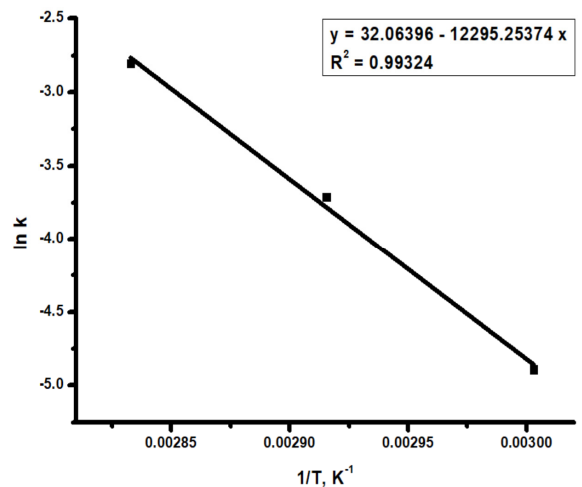


Fig. 10. Arrhenius plot of the reaction rate constants of the ECL consumption in CCC

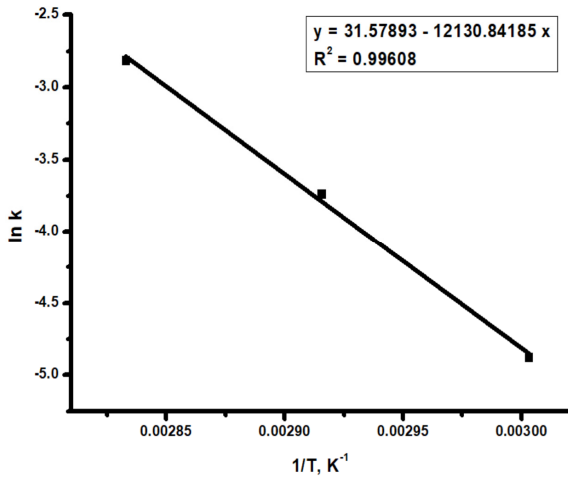


Fig. 11. Arrhenius plot of the reaction rate constants of the ECL consumption in CCC with TBP

Table 9. Kinetic parameters of the consumption of ECL

Values	CCC	CCC + TBP
E_a (kJ/mol) (333K to 353K)	102.2	100.9
k_{298K} (day ⁻¹)	1.01E-04	1.08E-04
$t_{0.2\%}$ (year)	43.4	40.7

5. 결론

본 연구에서는 DPA와 ECL 안정제의 종류 및 NG의 이동 여부에 따라, 에너지물질로써는 NC만으로 구성된 소진탄피의 저장수명을 산출하여 비교하였다. 실제 한국군에서 사용되는 추진장약과 유사한 환경 즉, 추진제의 NG가 이동 가능한 환경에서는 가속노화시험을 실시한 결과 DPA보다 ECL이 안정제로 사용될 때 저장수명이 약 7.5년 긴 것으로 확인되었다. 이는 소진탄피가 NC로만 구성되어 있지만, 추진체로부터 이동한 NG로 인해 DBP와 유사한 환경이 조성되어 DPA 소모속도가 빨라졌으며, 이미 연구되어진 바에 따라 이 환경에서 DPA는 더 이상 양립할 수 없다. 따라서, 추진장약용 소진탄피의 안정제는 저장수명 측면에서 DPA보다 ECL이 더 적합함을 보여준다.

References

- [1] T. B. Brill, P. E. Gongwer, "Thermal Decomposition of Energetic Materials 69. Analysis of the Kinetics of Nitrocellulose at 50 °C - 500 °C," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 22, No. 1, pp. 38-44, Feb, 1997.
- [2] T. Lindblom, "Reactions in Stabilizer and Between Stabilizer and Nitrocellulose in Propellants," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 27, No. 4, pp. 197-208, Sep, 2002.
- [3] L. S. Lussier, H. Gangnon, "On the Chemical Reactions of Diphenylamine and its Derivatives with Nitrogen Dioxide at Normal Storage Temperature Conditions," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 25, No. 3, pp. 117-125, Jul, 2000.
- [4] M. N. Boers, Willem P. C. de Klerk, "Lifetime Prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA Stabilized Triple Base Propellants, Comparison of Heat Generation Rate and Stabilizer Consumption," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 30, No. 5, pp. 356-362, Oct, 2005.
- [5] David A. Reese, Lori J. Groven, Steven F. Son, "Formulation and Characterization of a New Nitroglycerin Free Double Base Propellant," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 39, No. 2, pp. 205-210, Oct, 2013.
- [6] Djalal Trache, Ahmend Fouzi Tarchoun, "Stabilizers for Nitrate Ester-based Energetic Materials and Their Mechanism of Action: A State-of-the-Art Review," J. Mater. Sci., Vol. 53, No. 1, pp. 100-123, Jan, 2018.
- [7] Headquarters. Dept of the Army. Washington D. C., "Military Explosives," TM 9-1300-214, pp. 1-11 (Chapter 9), Jan, 1987.
- [8] Muhamed. Sucecka, Sanja Matecic Musanic, Ivona Fiamengo Houra, "Kinetics and Enthalpy of Nitroglycerin Evaporation from Double Base Propellants by Isothermal Thermogravimetry," Thermochimica Acta, Vol. 510, No. 1-2, pp. 9-16, Oct, 2010.
- [9] C. -H. Ho, B. A. Romkins, R. S. Ramsey, W. H. Griest, "Determination of Nitroester and Stabilizer Migration in Combustible Cartridge Case Wall,"

- Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 21, No. 2, pp. 79-84, Apr, 1996.
- [10] J. P. Agrawal, Haridwar Singh, "Qualitative Assessment of Nitroglycerin Migration from Double-Base and Composite Modified Double-Base Rocket Propellants: Concepts and Methods of Prevention," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 18, No. 2, pp. 106-110, Apr, 1993.
- [11] Hoyoung Lim, Ilho Jang, Jihyun Seo, Younggeun Jung, Minsoo Jo, Changho Han, "The Study on the Effect of Stabilizer(DPA, ECL) in the Combustible Cartridge Case on Shelf-Life," KIMST Annual Conference Proceedings, pp. 1823-1825, 2016.
- [12] TADEUSZ URBANSKI, "Chemistry and Technology of Explosives," PERGAMON PRESS Ltd, pp. 559-569, 1967.
- [13] Wim P. C. de Klerk, "Assessment of Stability of Propellants and Safe Lifetimes," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 40, No. 3, pp. 388-393, Jun, 2015.
- [14] NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION, "Explosive, Chemical Stability, Nitrocellulose Based Propellants, Procedure for Assessment of Chemical Life and Temperature Dependence of Stabiliser Consumption Rates," STANAG 4527, Ed 1, pp. 1-2, Mar, 2000.
- [15] Headquarters. Dept of the Army. Washington D. C., "Ammunition Surveillance Procedures," SB 742-1, pp. 124-134, Feb, 2001.
- [16] Anton Chin, Daniel S. Ellison, Sara K. Poehlein, "Investigation of the Decomposition Mechanism and Thermal Stability of Nitrocellulose/Nitroglycerin Based Propellants by Electron Spin Resonance," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 32, No. 2, pp. 117-126, Apr, 2007.
- [17] J. Kimura, "Kinetic Mechanism on Thermal Degradation of a Nitrate Ester Propellant," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 13, No. 1, pp. 8-12, Feb, 1988.
- [18] Ljiljana Jelisavac, "Life-Time Prediction of Double-Base Propellants in Accordance with Serbian and NATO Standards," Scientific Technical Review., Vol. 60, No. 1, pp. 12-18, Jan, 2010.
- [19] Himanshu Shekhar, "Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants Using Arrhenius and Berthelot Equations," Propellants. Explos. Pyrotech., Vol. 36, No. 4, pp. 356-359, Jul, 2011.