

소진탄피 안정 물질과 탄약 품질 수준 간 상관관계 연구

이재관^{1*}, 김명현¹, 이지훈²
¹국방기술품질원 유도탄약센터, ²(주)풍산 품질보증팀

Study on Relationship between Combustible Cartridge Case Stabilizer and Quality Level of Ammunition

Jae-Gwan Lee^{1*}, Myung-Hyun Kim¹, Ji-Hun Lee²
¹PGM & Ammunition Center, Defense Agency for Technology and Quality
²Quality Assurance Team, Poongsan Corporation

요약 120MM 대전차고폭예광탄은 적 주력전차의 측면장갑 무력화 및 전차 주변 인마살상용으로 사용되는 탄약으로 탄두부, 폐쇄링, 추진제 및 소진탄피(CCC: Combustible Cartridge Case) 등으로 구성되어 있다. 주요 구성품 중 하나인 소진탄피는 탄약 발사 시 추진에너지를 부여하는 기능을 지니며 금속탄피와 비교해 포신 마모율이 낮아 포신 관리 측면에서 이점을 가지며, 특히 소진탄피의 안정 물질로는 유기안정제인 에틸센트럴라이트(ECL: Ethylcentralite) 또는 디페닐아민(DPA: Diphenylamine)이 주로 사용된다. 안정 물질은 자동촉매반응을 억제하여 질산에스테르 화합물의 분해 속도를 지연시키는 역할을 한다. 장기간 저장되어 1회 사용 후 용도가 마무리되는 것이 탄약의 특성으로, 장기저장에 의한 탄약 품질 변화에 관한 연구의 필요성이 인지되고 있다. 이와 관련해 안정 물질이 탄약에 미치는 영향을 분석하여 품질 수준과의 상관관계에 관한 연구를 실시하였다. 안정 물질의 노화시험을 통해 폐쇄링에 미치는 영향을 분석한 결과, DPA의 분해 과정에서 발생한 DPA 유도체가 폐쇄링 표면에 흡착되어 고유색상이 발현되었다. 또한 노화시험 간 안정 물질과 양립하던 폐쇄링의 기계 물성을 실험하여 안정 물질 ECL이 DPA 대비 폐쇄링의 기계 성질 변화에 미치는 영향이 적음을 확인하였다. 본 연구를 통해 소진탄피 안정 물질로 ECL을 사용하여 장기저장 품질 수준을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract The 120MM high explosive anti-tank tracer is the ammunition used to neutralize the side armor of the main tank of the enemy and kill people close to the tank. This ammunition consists of a warhead, closing ring, propellant, and combustible cartridge case(CCC). In particular, the CCC provides propulsion energy for the firing of the ammunition and causes less erosion of cannon tubes compared to the erosion by a metal case. Therefore, using the CCC is advantageous in terms of cannon tube management. Generally, ethylcentralite(ECL) or diphenylamine(DPA) organic stabilizer delaying the decomposition of the nitrate ester compounds by suppressing the autocatalytic reaction is used in the CCC. Also, it is a characteristic of the ammunition that its use is completed at one time after long-term storage of the ammunition. So, research on the quality change of the ammunition due to the long-term storage is required. In this regard, a study was conducted on the correlation between the quality level of the ammunition and the analyzed (by the study) effects of organic stabilizers on the ammunition. In particular, an aging test was conducted on the stabilizers to examine their respective aging effects on the closing ring. The aging test confirmed that the DPA derivative generated during the decomposition of DPA was adsorbed on the surface of the closing ring, resulting in the expression of the intrinsic color of the derivative. Also, a test was conducted to analyze the mechanical properties of the closing ring, which was used with the respective stabilizer during the aging test. This test confirmed that the ECL had a lesser effect than the one DPA had on the mechanical properties of the closing ring. In effect, it is expected based on the study that the long-term storage quality level of the ammunition can be improved by using ECL as the stabilizer for the CCC.

Keywords : Combustible Cartridge Case, Stabilizer, Ethylcentralite, Diphenylamine, Nitrocellulose, Closing Ring

*Corresponding Author : Jae-Gwan Lee(Defense Agency for Technology and Quality)

email: leejae0724@dtqa.re.kr

Received May 4, 2022

Revised May 26, 2022

Accepted August 3, 2022

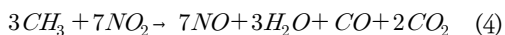
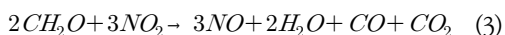
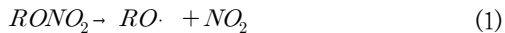
Published August 31, 2022

1. 서론

국내에서 개발하고 양산 중인 120MM 대전차고폭예광탄(High Explosive Anti-Tank with Tracer, HEAT-T)은 육군 K2 전차에서 사용되는 전차탄으로 탄두부, 폐쇄링(closing ring), 추진제와 소진탄피 등으로 구성되어 있다. 소진탄피는 탄약이 발사될 때 니트로셀룰로오스(NC: Nitrocellulose)가 추진제와 함께 연소되는 특성을 가진다. NC는 추진제와 함께 연소되면서 폭발하는 데, 이때 탄약은 부가적인 추진에너지를 받을 수 있다. 또 소진탄피는 보편적으로 사용되는 금속 탄피와 달리 기계적 물성이 약해 포신 마모율이 낮아 포신 관리 측면에서 이점을 가진다.

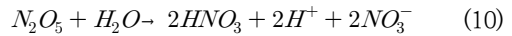
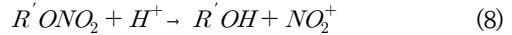
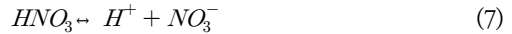
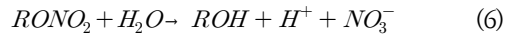
특히 소진탄피는 장기간 저장된 후 사용되어 1회 사용 후 용도가 마무리되는 1회성 시스템(one-shot system)으로[1], 사용 시점에 장기저장에 의한 성능 저하가 없어야 한다. 이와 관련하여 NC의 저장수명에 관한 기존 연구가 주로 이루어졌으나[2-4], 수명 기간 내에서 안정 물질이 탄약의 품질 수준에 미치는 영향에 관한 추가 연구의 필요성이 인지되고 있다.

전차 탄약 주요 구성품 소진탄피의 주성분인 NC는 질산에스테르 화합물로 습기와 온도에 민감하며 불안정한 인화성 고체이다. 그러므로 저장기간과 방법에 따라 수분, 직사광선, 열, 산성 물질 존재 등과 같은 외부요인에 의해 자연 분해되어 NO, NO₂ 등의 질소산화물과 질산(HNO₃)을 생성시킨다[5]. 아래 제시된 열분해 메커니즘[6]을 통해 생성된 질소산화물과 질소는 주변 온도가 상승하고 연소온도 이상에 도달하게 되면 화합물의 자연발화가 발생할 수 있다.



또한 NC는 장기저장 시 주변의 수분과 반응하여 질소산화물과 질산을 생성시키는 가수분해 반응이 이루어지며, 해당 반응은 발열반응으로 주위의 온도를 상승시킨다. 그리고 기존의 질산에스테르와 반응하여 분해를 촉진시키는 자동촉매반응까지 더해져 분해반응을 더욱 가

속화시키며, 가수분해[8]가 일어나게 된다.



이와 관련하여 M. J. Choi (2014)가 NC로 구성된 105MM 고폭탄을 안정 물질 DPA의 함량과 저장수명 간 회귀분석을 실시하였으며, 회귀선을 통해 DPA가 0.3% 이하가 되는 시점은 31년으로 예측하였다[2]. 또한 Mario (2012)의 연구에서는 NC를 대상으로 열분해/자연분해 현상이 발생했을 때를 가정하여 수명 예측 모델을 수립하였고[3], 이를 토대로 국내에서 NC 재질의 수명을 예측한 결과 여수와 부산을 기준으로 약 20년 이상 사용 가능할 것으로 예측되었다[4]. 결국, NC의 자연분해 현상은 근본적으로 방지할 수는 없으나, 외부요인을 통제하여 분해 생성물에 의한 자동촉매반응을 억제하면 분해반응의 가속화를 지연시킬 수 있다는 것이다.

이를 위해 NC보다 질소산화물과 친화력이 큰 안정 물질(stabilizer)을 첨가하여 분해반응으로 생성된 질소산화물이 NC와 반응하기 이전에 안정 물질과 반응하도록 하여 자동촉매반응을 억제시키고 있다. 이때 사용되는 안정 물질은 주로 유기 안정제를 사용하고 있으며, ECL, DPA 등이 가장 많이 사용되고 있다.

DPA는 약염기성 물질로 분자 한개는 NC로부터 분해되는 질소산화물과 최대 6개까지 반응하게 되어 질산에스테르 화합물의 자동촉매반응을 효과적으로 억제할 수 있다[8]. 또한 질소산화물과 결합하여 아래의 Fig. 1과 같은 순차적 반응과정을 거치며 유도체(derivative)를 형성하게 된다[5].

기존에는 안정 물질의 특성과 함량, 저장환경 등에 의한 NC의 저장수명 연구가 주로 이루어졌으나, 본 연구에서는 수명기간 내 안정 물질의 종류가 탄약의 품질 수준에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다. 이를 통해 안정 물질 ECL 및 DPA가 탄약 구성품에 미치는 질적 영향을 분석하여, 국내 전차 탄약 소진탄피에 적합한 안정 물질을 비교·분석함을 목표로 한다.

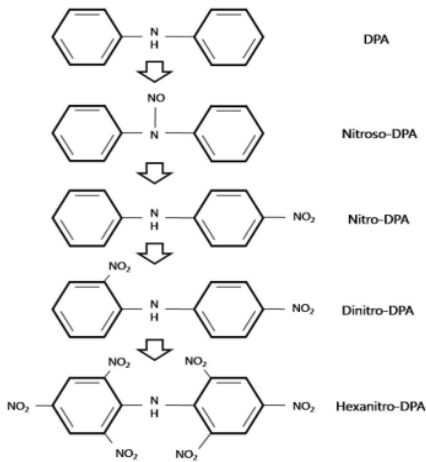


Fig. 1. The Reaction Process of DPA Derivatives

2. 실험

안정 물질이 탄약 구성품에 미치는 영향성 및 상관관계를 분석하기 위해, 안정 물질과 폐쇄링을 혼합하여 시료 구성하고 고온 상태에 노출시켜 가속노화 실험을 진행하였다. 실험 결과를 토대로 탄약 장기저장에 따른 품질특성 변화에 미치는 영향성을 예상하고, 상관관계 실험을 병행하여 안정 물질과 폐쇄링의 양립 가능성을 분석하고자 한다.

구성한 시료를 대상으로 아래의 Fig. 2와 같이 영향성 실험과 상관관계 실험을 연속적으로 병행 실시하였다.

Effect test	Relationship test
Accelerated Aging test	Reactivity test
↓	↓
HPLC test	Mechanical Properties test

Fig. 2. Procedure about the test

2.1 영향성 실험

NC 및 안정 물질 2종과 실제 탄약에 사용되는 재질과 동일한 고무 폐쇄링 시편을 준비하고, (NC + 안정 물질) 50g과 폐쇄링 시편 50g을 하나의 시료로 제작하여 총 2종의 시료를 준비하였다(Table 1).

실험은 NATO 연합 병기 간행물 AOP-48에 따라 밀봉된 1L 용량의 유리병에 Table 1과 같이 구성된 시료를 넣은 뒤 단일온도 90°C에서 10일간 가속노화 실험을 진행하였다. 가속노화 시험 조건은 AOP-48의 방법 1.8

항에 따라 상온 25°C에서 최소 10년 이상의 저장 조건과 동일한 가속노화 조건을 설정하였다. 구성된 시료의 주요 성분 비율은 Table 2와 같다.

Table 1. Specimen Configuration

Type	Composition
#1	(NC + ECL) + Closing Ring
#2	(NC + DPA) + Closing Ring

Table 2. Specimen Components and Proportion

Components		Proportion (%)
#1	NC	31.0
	ECL	0.5
	Kraft pulp + Resin	18.5
	Closing Ring	50.0
#2	NC	31.0
	DPA	0.5
	Kraft pulp + Resin	18.5
	Closing Ring	50.0

이후 가속노화 시험이 완료된 시료 군에서 폐쇄링을 샘플 채취하였으며, 폐쇄링 표면에 안착한 성분을 정성 및 정량 분석하였다. 성분분석 방법은 이동상 용매를 이용한 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 분석법을 사용하였으며, 이때 사용한 HPLC 장비 주요 성능은 Table 3과 같다.

Table 3. HPLC Test Equipment Specification

Classification	Specification
Detector	UV at 254nm
Mobile phase	MeOH(45%) / Water(55%)
Column	XTerra C18, 150 x 4.6mm

HPLC 분석을 위해 채취한 폐쇄링 샘플을 0.1mg 단위로 계량하여 시료 용기에 넣고 미 군사표준 MIL-STD-286C의 방법 104.1.3의 절차에 따라 추출기에서 16시간 이상 추출하였다. 추출액은 항온 수증기 증탕기에서 건조시킨 뒤 MIL-STD-286C의 방법 208.3.1에 따라 추출 물질을 HPLC 장비로 측정하였다. 분석은 DPA 유도체로 구성된 표준물질을 사용하였으며, 표준물질 종류 및 분자식은 Table 4와 같다.

Table 4. Standard Materials Types and Structures

Type	Structure
2,2'-Dinitro-DPA	$C_{12}H_9N_3O_4$
2,4-Dinitro-DPA	
2,4'-Dinitro-DPA	
4,4'-Dinitro-DPA	
2-Nitro-DPA(2-NDPA)	$C_{12}H_{10}N_2O_2$
4-Nitro-DPA	
DPA	$C_{12}H_{11}N$
Nitroso-DPA(N-NO-DPA)	$C_{12}H_{10}N_2O$

2.2 상관관계 실험

안정 물질 2종(ECL, DPA)과 폐쇄링을 혼합한 시료를 준비하여 안정 물질과 폐쇄링 간 화학 반응성(Reactivity) 실험을 실시하였다. 미 군사표준 MIL-STD-286C의 방법 408.1.1항 및 NATO 표준화 협정 STANAG 4556의 Procedure 2A에 따라 단일온도 90°C에서 40시간 동안 가열하여 1분 간격으로 데이터를 획득하였으며, 가열 조건은 MIL-STD-286C의 방법 403.1.3의 안정성 시험을 위한 온도 처리 조건을 참고하였다. 가열 후 가스 발생량에 따른 반응성 산출 관계식은 Eq. (11), 반응성 판정 기준은 MIL-STD-286C의 방법 408.1.1항을 적용하였다 (Table 5).

$$R = C - (A+B) \quad (11)$$

이 때, 각 인자는 아래와 같다.

R = extent of reactivity

C = amount of gas evolved by mixture
(CCC+Closing ring)

A = amount of gas evolved by the CCC

B = amount of gas evolved by the Closing ring

Table 5. Specimen Configuration

Reactivity Calculation	Reactivity Rating
Negative number	Negligible
0 ~ 3	
3 ~ 5	
Over the 5	Excessive

안정 물질과 폐쇄링의 양립에 의해 발생하는 화학반응이 폐쇄링의 기계적 물성 변화에 미치는 관계를 분석하기 위해 폐쇄링 단독시료 및 안정 물질(DPA, ECL)과 양립상태에 있던 폐쇄링 시료 각 5개씩 준비하여 ASTM D 412 규격에 따라 인장강도(Tensile Strength, kgf), 연신 길이(Stretched Length, mm) 등의 기계적 성질을 측정

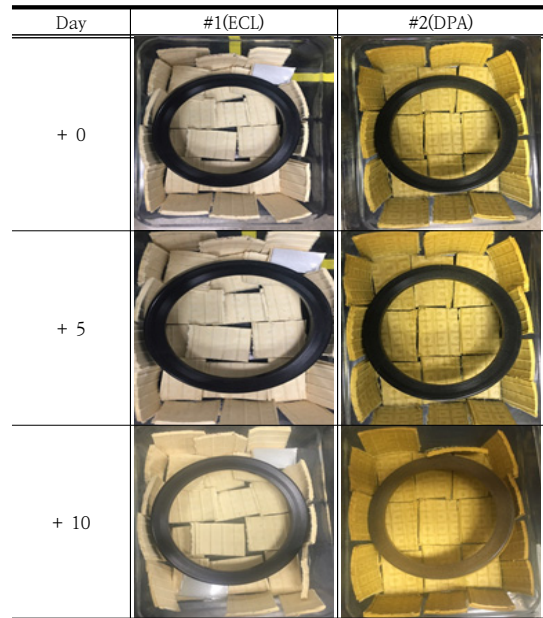
하였다. 고온 조건은 한국 산업표준 KS M 6518의 8.3 공기 가열 노화시험 조건에 따라 100±1°C, 96시간의 환경에서 처리하였다.

3. 실험 결과

3.1 영향성 실험

안정 물질 종류별 소진탄피와 폐쇄링을 양립시켜 가속 노화 시험을 진행하였으며, 안정 물질 DPA와 양립한 폐쇄링 시료(#2)에서 Table 6과 같이 폐쇄링 표면이 변색(노란색, 주황색)됨을 확인할 수 있었다.

Table 6. Accelerated Aging Test Result



변색이 발생한 폐쇄링 표면물질을 채취하여 HPLC 실험 분석한 결과, 실험실에서 보유한 표준물질 이성질체의 머무름 시간(retention time)과 일치하는 3개의 성분이 확인되었으며, 각각 N-NO-DPA(8.5분), DPA(10.5분), 2-NDPA(14분)으로 검출되었다(Fig. 3). 또한 시료에 자외선을 가한 뒤 특정파장에서 흡광도(absorbance)를 측정한 결과, 시료의 흡광도는 2-NDPA와 N-NO-DPA에서 유의미한 값이 확인되었다.

Fig. 3의 HPLC 시험분석 결과와 가속노화 시험에 따른 폐쇄링 표면변색 유발 물질(Table 7)을 보면, 표면변

색을 유발한 물질은 DPA 유도체이며 2-NDPA와 N-NO-DPA가 포함됨을 유추할 수 있었다.

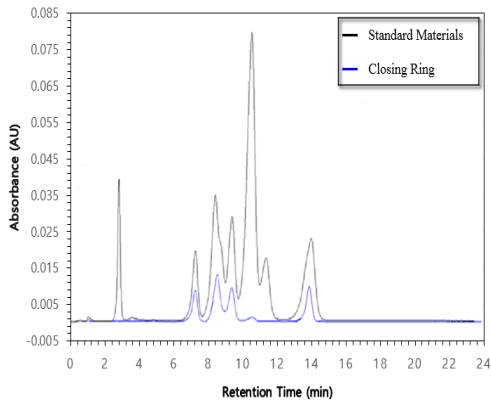


Fig. 3. HPLC Test Result

이를 통해 DPA가 소진탄피의 주성분인 NC의 분해 과정에서 생성되는 질소산화물과 반응하여 Fig. 1의 메커니즘과 같이 생성된 DPA 유도체가 폐쇄링 표면에 흡착된 것으로 판단되었다.

Table 7. Types and Colors of DPA Derivative[7]

DPA derivative	Color
Diphenylamine	White(Colorless)
Nitroso-DPA(N-NO-DPA)	Green or Blue
2-Nitro-DPA(2-NDPA)	Orange
4-Nitro-DPA	Yellow
2,4-Dinitro-DPA	Reddish-brown or Orange-red
4,4-Dinitro-DPA	Orange
2,4,6-Trinitro-DPA	Bright orange-red
2,4,4-Trinitro-DPA	Lemon-yellow
2,4,2,4-Tetranitro-DPA	Chlorine-green

3.2 상관관계 실험

안정 물질과 폐쇄링의 혼합하여 구성한 시료에 대한 화학적 반응성 실험 결과는 Table 8과 같다. 안정 물질 DPA 및 ECL과 폐쇄링 간 반응성 산출 결과는 각각 -0.659(negative), -0.690(negative)으로 나타났으며, Table 5에 따라 모두 무시(negligible)할 수 있는 수준임을 확인할 수 있었다.

또한 안정 물질과 양립상태의 폐쇄링을 열처리 후 품목특성에 영향을 주는 주요 인자에 대한 기계적 물성 분석을 실시하였으며, Fig. 4와 같은 실험 데이터를 얻을 수 있었다.

Table 8. Reactivity Test Result

Classification	Gas Volume (cm^3)	Reactivity Calculation	Reactivity Rating
DPA + Closing Ring	0.616	-0.659	Negligible
DPA	0.722		
Closing Ring	0.553		
ECL + Closing Ring	1.412	-0.690	Negligible
ECL	1.549		
Closing Ring	0.553		

고온 처리한 폐쇄링(B, C, D)은 상온 폐쇄링(A) 대비 인장강도, 연신길이 등의 기계적 물성 저하가 발생했지만, 폐쇄링 단독시료(B)와 안정 물질 양립상태의 폐쇄링(C, D) 시료 간 기계적 물성 변화는 각각 3.68%, 2.07% 수준으로 확인되었다. 또한 안정 물질 DPA와 양립상태의 폐쇄링(C)과 비교하여 안정 물질 ECL과 양립상태의 폐쇄링(D)이 기계적 물성 수준이 보다 우수한 것으로 판단되었다.

상관관계 실험을 통해 폐쇄링 단독시료 대비 안정 물질과 양립상태에 있는 폐쇄링 시료는 기계적 물성 수준이 저하되나, 안정 물질 ECL이 DPA와 비교하여 폐쇄링의 기계적 물성 변화에 미치는 영향성 또한 적은 수준임을 확인할 수 있었다.

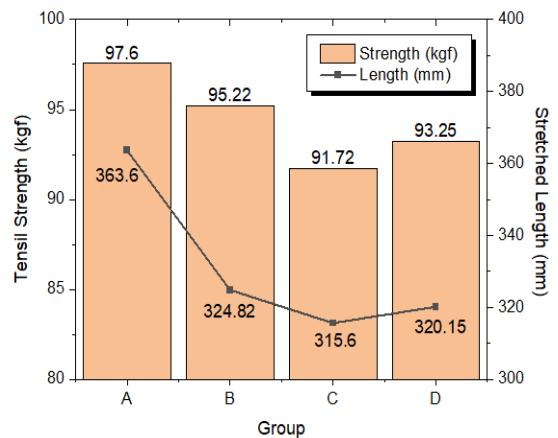


Fig. 4. Mechanical Properties Test Result

이 때, 각 그룹은 아래와 같다.

- A and B = Closing Ring(room and high temp)
- C and D = Closing Ring with DPA and ECL(high temp)

4. 결론

본 연구의 목적은 대한민국 국군 전차 체계에서 사용되는 탄약의 소진탄피에 사용되는 안정 물질이 폐쇄링에 미치는 영향을 분석하고, 안정 물질과 폐쇄링의 품질 수준 간 상관관계를 실험하여 우리 군의 탄약 운용조건에 적합한 안정 물질을 비교·분석하기 위함이다. 이를 위해 안정 물질 DPA, ECL과 폐쇄링을 함께 시료 구성하여 영향성을 실험한 결과, 안정 물질 DPA와 양립한 폐쇄링 시료에서는 표면변색이 발생하였으며, 이는 안정 물질 DPA의 중간유도체가 폐쇄링의 표면에 흡착하여 발생한 것임을 확인할 수 있었다. 또한 안정 물질과 폐쇄링의 품질 수준 간 상관관계 실험을 통해 폐쇄링이 안정 물질과 양립할 경우 폐쇄링의 기계적 물성 저하가 발생할 수 있으며, 이 때 안정 물질 ECL이 DPA 대비 기계적 성질 변화에 미치는 영향성이 적음을 확인하였다.

따라서 우리 군의 운용조건 상 주로 장기저장 이후 사용되는 전차 탄약의 특성을 고려할 때, 고무 폐쇄링에 적합한 안정 물질로써 유도체에 의한 흡착·변색현상이 발생하지 않는 안정 물질 ECL을 사용하는 것이 탄약의 장기저장 품질 수준을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

단, 본 연구의 분석 방법은 AOP-48 규격에 의거하여 가속노화 시험을 실시하였으나, 실제 탄약 저장환경은 환기 상태, 온습도, 적재 형태 등에 의해 다양한 저장환경을 가질 수 있다. 따라서, 다양한 저장환경 변수를 고려한 가속노화 조건을 통해 안정 물질과 품질 수준 간 상관관계에 관한 질적 연구가 필요할 것으로 예상된다.

References

[1] S. H. Park, J. H. Kim, "A Study on the Storage Life Estimation Method for Applying Gamma Process Model to Accelerated Life Test Data", *Journal of The Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 17, No. 3, pp.30-35, Jun. 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2013.17.3.030>

[2] M. J. Choi, H. J. Park, J. K. Yang, J. H. Baeck, "A Study on the Shelf-Life Prediction of the Domestic Single Base Propellants Ammunition : Based on 105mm High Explosive Propellants", *Society of Korea Industrial and Systems Engineering* Vol. 37, No. 3, pp.36-42, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.11627/jkise.2014.37.3.36>

[3] Mario Paquet, "Review of basic concepts related to the thermal decomposition of nitrocellulose", *General Dynamics Technical Paper*, General Dynamic, Canada, pp.1~18, 2012

[4] D. S. Kim, H. S. Jin, "A Study of Life about Naturally Aged Nitrocellulose by Storage", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society* Vol. 21, No. 11 pp.595-601, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2020.21.11.595>

[5] V. Linder, "Explosives-propellants Theory and Practice", *U.S. Army Armament Research & Development Command*, Vol II, pp.228-301, 1978.

[6] J. B. Levy, "The Thermal Decomposition of Nitrate Esters. II. The Effect of Additives on the Thermal Decomposition of Ethyl Nitrate", *The Journal of American Chemical Society*, Vol. 76, No. 14, pp.3790-3793, 1954.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01643a059>

[7] K. S. Yoon, '01 The report on the evaluation of the stability for the propellant, Technical report, Defense Agency for Technology and Quality, Korea, pp.36-40.

[8] S. B. Lee, J. W. Seo, K. S. Choi, S. B. Kim, "The Shelf-life Prediction of Single-base Propellants by applying the Kinetic Model of n-th Order", *Journal of the Korea Academia-Industrial*, Vol. 16, No. 5, pp.3633-3642, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.5.3633>

이 재 관(Jaegwan Lee)

[정회원]



- 2015년 8월 : 경북대학교 화학공학과 (공학사)
- 2016년 1월 ~ 2019년 12월 : 한화솔루션 첨단소재 개발
- 2019년 12월 ~ 현재 : 국방기술품질원 유도탄약센터 연구원

<관심분야>

무기체계, 재료공학, 화학공학

김 명 현(Myunghyun Kim)

[정회원]



- 2014년 9월 : UNIST 신소재공학과 (공학석사)
- 2014년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원 유도탄약센터 선임연구원

<관심분야>

무기체계, 신소재공학, 화학공학

이 지 훈(Jihun Lee)

[정회원]



- 2005년 2월 : 계명대학교 화학시스템공학과 (공학사)
- 2013년 8월 : 경북대학교 고분자공학과 (공학석사)
- 2005년 1월 ~ 현재 : (주)풍산 안강사업장 품질보증팀

〈관심분야〉

신소재공학, 화학공학