

環保型延期藥劑開發 與特性分析

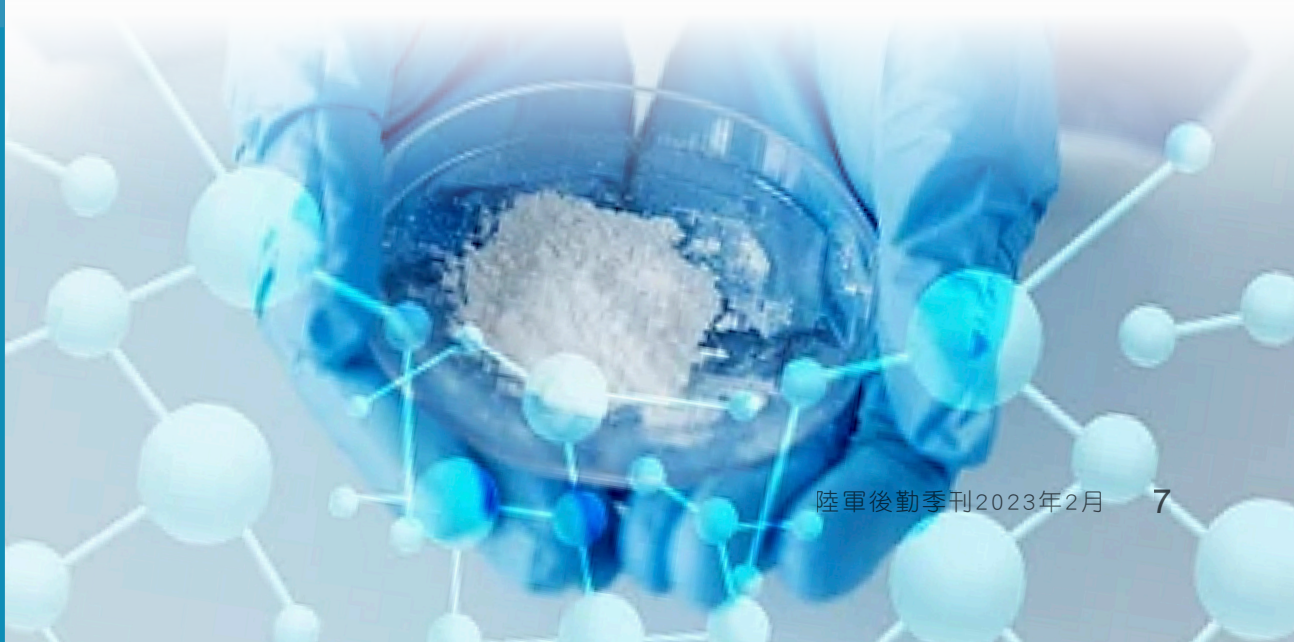
林建宏、邱柏文

提要

- 一、本研究主要探討硼粉與氧化劑組成之延期藥的燃燒性能，氧化劑包括CuO及Fe₂O₃等兩種，再依不同重量比例規劃12個配方，另各配方外加1.5 wt% Viton B作為膠合劑。
- 二、首先運用模擬軟體先期探討燃料與氧化劑的組成對燃燒熱力學參數之影響。其次利用熱分析技術，以微差掃描熱卡計量測延期藥的化學反應性能，建構不同組成配方起始反應溫度、反應熱及活化能。
- 三、製備實體延期藥柱，實際量測延期藥配方之最小點火能量，藥柱燃燒全程以高速攝影機拍攝，配合數位影片剪輯系統觀測燃燒現象並計算平均燃速，同時於石英管末端安置熱電偶量測延期藥輸出火焰溫度，最後建構不同組成配方的燃燒性能數據，據以評估各成分之重量比例改變對延期藥化學反應及燃燒性能之影響。
- 四、實驗結果顯示B/CuO延期藥具點火能量低、輸出火焰溫度高及平均燃速變異性大的燃燒特性，適合作為環保型延期藥配方。

關鍵詞：環保型延期藥、氧化銅、氧化鐵、熱化學特性、燃燒性能

圖片來源：設計圖庫



壹、前言

我國自力研發生產引信已有數十年歷史，生產技術與經驗已累積相當深厚基礎，彈藥整體諸元中，引信可說是最複雜及精密之結構，功能係在預期的時間或狀況下安全可靠的引爆彈藥；引信中控制彈藥起爆時間的火藥稱為延期藥，延期藥柱通常置於火帽和雷管間，由火帽的火焰點燃，經過延期藥柱本身的穩定燃燒來控制引信之作用時間，再點燃雷管，其所能獲得的延期時間取決於藥柱的長度與燃燒速度。由於延期藥結構簡單、製造方便、成本低廉，故迄今仍被大量使用。

世界各國常用的延期藥配方，其氧化劑皆傾向於含有鉛、六價鉻及鉍等化合物，這些有毒材料組成的延期藥，對人體健康及自然環境的污染潛藏危害，明顯不符環保煙火藥的要求。Poret等人致力於研發美國陸軍手持信號彈之煙火延遲元件，舊有的配方均為含有鉍、鉛、鉻酸鹽、高氯酸鹽和重金屬的化學物質，為消除對環境的危害，花了三年時間突破重重難關，成功開發了 $W/Sb_2O_3/KIO_4$ /硬

脂酸鈣及 $B_4C/NaIO_4/PTFE$ 等兩種配方作為新的替代延期藥。¹

國內現正使用之迫砲彈及高爆榴彈等，主要裝配C4A2式及M557式引信，內部M2延期管使用鉛系延期藥，另有多種系統採用鉛系列的煙火藥，例如：爆炸螺栓延期管之加強藥、飛彈點火器發火藥及油氣彈延期藥及各式延期管之點火藥等。由於鉛為不易腐蝕且活性大之化學物質，在核子反應爐使用做為燃料棒的護套材料，現已被各國列為戰略物資，後續進口原料恐獲得不易；可能影響引信的生產製造，因此，以低毒性甚至無毒的材料開發新的延期藥配方，是國軍研製單位現今的重要研發項目。

本研究主要探討以低毒性甚至無毒性的材料配方開發環保型延期藥，除了因應現今的環保趨勢外，彈藥在高空射擊期間，因溫度、壓力的驟然下降及高速旋轉產生散熱快的現象，所導致引信內燃燒藥劑易熄滅或燃速下降的問題，此外，藥劑之發火點、燃燒輸出火焰溫度及固體生成物等因素，亦可能影響延期藥傳火的連續性。因此，需要開發新的延期藥配方，深入探討其性能，建立適當發

1 Poret, J. C., Shaw, A. P., Miklaszewski, E. J., Groven, L. J., Csernica, C. M., and Chen, G., "Versatile Boron Carbide-based Energetic Time Delay Compositions," ACS Sustainable Chemistry & Engineering, American Chemical Society, pp. 1333-1338, 2013.

火感度、平均燃燒速率、最大輸出火焰溫度、化學反應熱及活化能等參數，使其滿足傳火藥鏈的需求。研究過程先將混合的延期藥壓製成圓柱形藥柱，再給予適當的點燃能量，使其燃燒反應的熱量能達到自加熱傳火的作用，使藥柱持續燃燒，藉以證明所開發之環保型延期藥，可實際應用於國軍各式引信。

貳、文獻探討

一、微氣延期藥

為了克服氣體壓力對燃速的影響，美國於1929年開發出Si/Pb₃O₄延期藥後，各類型微氣延期藥配方陸續被開發出來，此種延期藥所含氧化物能分解出氧氣，同時在膠合劑或添加劑燃燒時也會生成少量的氣體，但由於產生氣體量少，燃速受壓力影響不大，因此被廣泛使用。目前常用的微氣延期藥，主要之組成為燃料、氧化劑及膠合劑。²

(一) 燃料

決定延期藥燃燒性能和安定性的主要成分，通常選擇被氧化後能放出大量

熱能的物質，一般區分為金屬、非金屬與有機化合物三類，如B、Zr、Al、Si、Mg及Ti等。

(二) 氧化劑

主要的功能在提供燃燒時所需之氧氣來源，對延期藥的燃燒性能如燃速、感度及安定等有直接影響，為使延期藥的燃速快、燃燒穩定，選用分解溫度低、有效氧量高及燃燒時放出氣體量少的氧化物，為了長期儲存，通常也會考慮易受潮與否等因素，一般可作為氧化劑之材料包括氧化物(Pb₃O₄，PbO，Fe₂O₃，Fe₃O₄，CuO，MoO₃，WO₃)、過氧化物(BaO₂，SrO₂，PbO₂)、過氯酸鹽(KClO₄)、鉻酸鹽(BaCrO₄，PbCrO₄，SrCrO₄)等。

(三) 膠合劑

有助於造粒和壓裝，同時起鈍化作用，降低機械敏感度，提高流散性，便於準確地定量裝藥，並且在藥劑表面形成一層薄膜，改善藥劑的物理化學安定性。³

二、延期藥的燃燒過程

延期藥的燃燒是一種複雜的物理和化學高速變化的作用，實際的燃燒反應

2 Ellern. H., *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company Inc., New York, pp. 385, 1968.

3 Yoganarasimhan, S. R., and Josyulu, O. S., "Reactivity of the Ternary Pyrotechnic System Red Lead-Silicon-Ferric Oxide," *Defence Science Journal*, Vol. 37, No. 1, pp. 73-83, 2014.

是經過許多中間過程，產生許多中間產物，特別是對多組成成分延期藥的燃燒過程，更是有多種反應、多種相態並存，其中間歷程更為複雜。從化學觀點分析，氧化劑和可燃劑分子進行快速的氧化還原化學反應，原來的分子結構被破壞，經過一系列中間產物的變化，最後生成最終產物，在化學反應過程中同時伴隨燃燒過程的物理變化。

燃燒速度是延期藥燃燒性能的一項重要參數，通常有兩種表示方法，即線性燃速與質量燃速，延期藥的線性燃速是指單位時間內沿延期藥燃燒表面的法線方向上，燒掉延期藥的厚度或距離。延期藥的線性燃燒速度由實驗測定，通常測定的燃速為平均燃速，⁴ 延期藥的燃燒速度取決於藥劑成分的性能及配方，也取決於藥劑的燃燒環境和條件，主要影響因素有藥劑成分分配比、成分粒徑及裝藥密度等重要因素。

延期藥的燃速隨藥劑成分分配比的變化而有所改變，通常延期藥的化學反應是氧化還原反應，其反應物的配比是由

計算氧平衡來確定，在零氧平衡條件時，氧化劑可使燃料完全氧化，此時反應放熱量最大，在非零氧平衡時，不論是哪一種多餘物均不能對反應熱做出貢獻，只能作為惰性物在反應過程中吸收反應熱量，使燃燒溫度和燃速下降，但需注意在大多數情況下，零氧平衡的化學計量比、反應熱和燃速的相互關係並不是完全對應的，實際燃速測試方面結果顯示最佳燃速並非在計量平衡點，此現象常在眾多實驗結果發現。⁵

三、自蔓延高溫合成技術

自蔓延高溫合成又稱為燃燒合成，美國科學家Munir在1988年曾指出此種反應具高度放熱且可以自我維持，⁶ 並以燃燒波的形式通過反應物傳播，隨著燃燒波的推進，反應物被轉化成產物（一個或多個）。這種方法合成了許多材料，包括金屬、陶瓷及複合材料，燃燒合成的優點包括產物純度高，能量需求低，技術相對簡單。

四、硼系延期藥及環保要求

硼是種存在自然界廣泛地分布於地

4 勞允亮、盛淦倫，《火工藥劑學》（北京：北京理工大學出版社，西元2011年），頁266-271。

5 Jakubko, J., and ?erno?kov?, E., “Differential Thermal Analysis of the Mixtures of Silicon and Red Lead,” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 50, No. 3, pp. 511-515, 1997.

6 Munir, Z. H., “Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods,” Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 2, pp. 342-349, 1988.

表水及地下水中的複合物，未被列為人類致癌物，1807年由法國科學家蓋·呂薩克和泰納採用金屬「鉀」與「硼酸」反應得到，醫學研究證明骨骼主要由鈣和磷構成，倘若飲食中缺少硼，鈣也會隨著大量流失，一般人可從豆類、堅果、綠色蔬菜及水果中獲得硼，每日約服用3毫克的硼能預防骨質疏鬆症，在食物中較容易吸收，大部分可由尿液排出，據美國動物實驗研究指出，如果吸收大量的硼，將可能會影響男性生殖器官，危害的劑量為成人每日平均攝取量的1,800倍，另尚未有實驗證明硼會造成人類出生缺陷；⁷ 硼具有高熔點(2,043°C)及高硬度(莫氏硬度9.5)，在室溫下可與F₂產生化合反應，加熱後則可與Cl₂、Br₂、O₂及S作用，且硼在空氣氣氛下，加熱會與氧反應生成低毒性酸性氧化物B₂O₃，在硼顆粒外層形成氧化膜，起始反應溫度會隨著氧氣分壓、粒徑和升溫速率而有所影響，實驗結

果顯示，粒徑2.545及10.638 μm之硼粉以空氣氣氛、升溫速率30°C/min時，起始反應溫度分別為600及734°C。⁸

硼系延期藥大致可分為B/Pb₃O₄、B/CuO及B/BaCrO₄等三類，⁹ B/Pb₃O₄點火感度高，燃速在4.7至45mm/s之間，適用於25至200ms的延期範圍；B/CuO點火感度高，燃速在14至48mm/s之間，適用於100至500ms的延期範圍；B/BaCrO₄點火感度較差，需加入點火藥才能點燃，燃速在5至18mm/s之間，燃速較慢，主要用作秒級延期藥。

Pb₃O₄含有鉛，鉛屬重金屬，¹⁰不僅污染環境，對於人體亦會影響生育能力及產生精神障礙之危害，BaCrO₄含有六價鉻，為環保署公告之毒化物，具有致癌性，若吸入人體恐會造成肺癌，Miklaszewski等人於2014年為避免六價鉻和高氯酸鹽毒性造成的環保危害，開發Ti/C-3Ni/Al混合物取代鎢系延期藥，¹¹

7 蘇明德，〈硼的自述〉，《科學發展》，第523期，西元2016年7月，頁50-58。

8 Yu, D., Kong, C., Zhuo, J., Li, S., and Yao, Q., "Oxidation Characteristics of Boron Particles," Science China Technological Sciences, Vol. 58, No. 12, pp. 2016-2024, 2015.

9 夏建材，《火工品製造》（北京：北京理工大學出版社，西元2009年），頁93。

10 韓若怡、李美貴、林南海、楊竹茂，〈傳統硬膏劑安全性評估：黃丹(Pb₃O₄)鉛之釋出及穿皮吸收之研究〉，《嘉南學報》，第38期，西元2012年12月，頁75-81。

11 Miklaszewski, E. J., Poret, J. C., Shaw, A. P., Son, S. F., and Groven, L. J., "Ti/C?3Ni/Al as a Replacement Time Delay Composition," Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol 39, No. 1, pp. 138-147, 2014.

Tichapondwa等人於2015年為相同目的開發新型綠色矽系延期藥。¹²

Liu等人於2016年研究發現，B（粒徑 $5.7\mu\text{m}$ ）因增加了CuO，在空氣中反應時，¹³反應峰溫降低了 116.86°C ；在空氣氣氛中，B會與CuO接觸而反應生成氧化膜 B_2O_3 （超過 450°C 呈液態，氧原子可經由空隙通過氧化膜）及金屬Cu，而Cu與空氣中的氧反應，再度變成CuO，經過不斷氧化還原現象，持續間接提供氧原子給B，並生成大量反應熱；溫度升高至B可自行氧化時，B即可直接且緩慢與空氣中的氧反應，並持續生成熱。

澳洲國防部於1986年研製硼和氧化鐵組成的延期煙火混合物，主因為硼的毒性較低，¹⁴氧化鐵與傳統煙火延期材料相比，對健康的危害較小；原料使用粒徑為 $4.5\mu\text{m}$ 的硼及 $0.7\mu\text{m}$ 的氧化鐵，外加總重2%之膠合劑，直接裝在延期管內點燃

並測其燃速，結果顯示硼含量5%時點火失敗，而硼含量20至25%時，燃燒時間為最高達 3.45cm/s ，同時也針對此型延期藥做不同溫度（ -25 至 80°C ）環境之燃速測試，結果顯示環境溫度升高及降低明顯影響燃速變化。

國內目前僅國家中山科學研究院陳鍾祿於「延期鏈(Delay Element)」專刊中提及 $\text{B}:\text{Fe}_2\text{O}_3=12.5:87.5$ 比例配方，¹⁵平均燃燒時間 1.68cm/s 、反應熱 600cal/g 及點火溫度為 615°C 等效能特性。

五、延期藥點燃能量

煙火材料處於介穩狀態(Meta-Stable)時，在正常情況下藥劑是穩定的，一旦點燃，煙火材料就會燃燒產生能量延續燃燒現象，此步驟能量關係如圖一所示，此係Kosanke等人繪製在點火和燃燒期間煙火組合物內部能量關係圖，¹⁶當能量被添加到組合物中引發點燃，被認

12 Tichapondwa, S. M., Focke, W. W., Del Fabbro, O., and Kelly, C., "Calcium Sulfate as a Possible Oxidant in Green Silicon-Based Pyrotechnic Time Delay Compositions," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 40, No. 4, pp. 518-512, 2015.

13 Liu, T., Chen, X., Han, A. J., Ye, M. Q., and Zhang, S. T., "Preparation and Properties of Boron-Based Nano-B/CuO Thermite," *KnE Materials Science*, Vol. 2016, pp. 95-102, 2016.

14 Elischer, P. P., Cleal, G., and Wilson, M., "The Development of a Boron and Iron Oxide Delay System," *Materials Research Labs Ascot Vale, Australia*, pp. 1-12, 1986.

15 陳鍾祿，〈延期鏈(Delay Element)〉，《新新季刊》，第1卷第4期，西元1973年，頁23。

16 Kosanke, K. L., and Kosanke, B. J., *Selected Pyrotechnic Publications of K.L. and B.J. Kosanke*, Journal of Pyrotechnics Inc, U.S.A, pp. 275-276, 2013.

為是材料內部能量的增加，點火所需的能量被稱為煙火組合物的反應活化能，能量輸入的要求是點燃煙火材料，材料可以在使用前安全地製造和儲存，如果不是存在這種活化能障，燃料和氧化劑會在接觸時點燃，簡單來說，能量添加即為將材料提升到其著火溫度所需的能量。

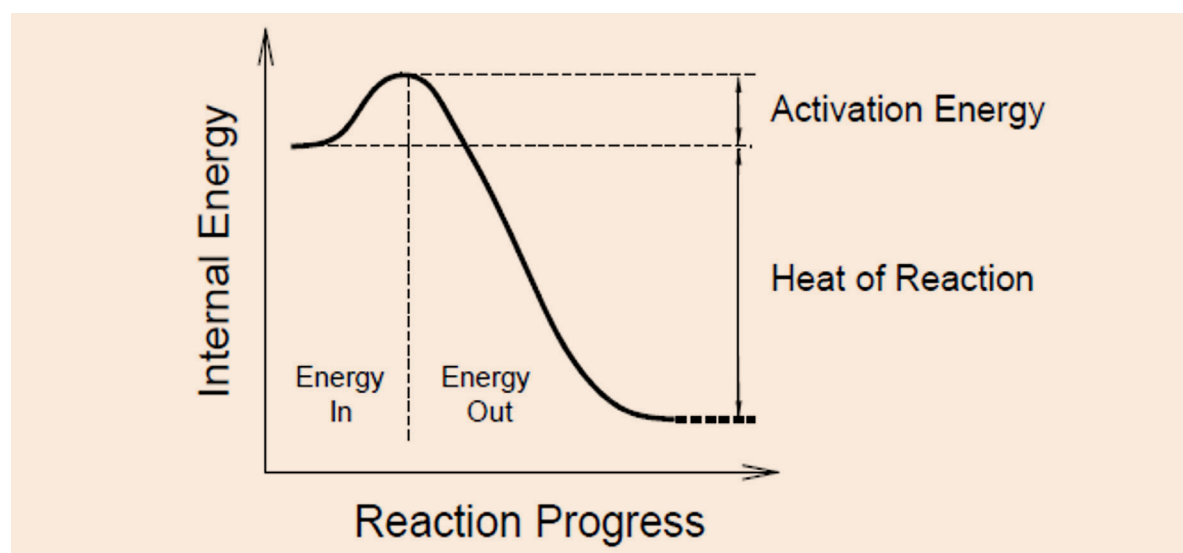
六、視活化能

Griffin和Pfefferle於1990年研究甲烷和乙烷在鉑上的氣相催化燃燒，並探討活化能的變化，¹⁷經測量各種混合物當量比的點火溫度，推斷兩種燃料在表

面點燃溫度下的視活化能(E_{aa})，結果顯示活化能隨著當量比(f)而變化，當 $f > 0.4$ 時，活化能約為 188 kJ/mol ， $0.2 < f < 0.4$ 時為 88 kJ/mol ，由於表面點火溫度隨著當量比變化，所以活化能與當量比的關係可以用來評估活化能和表面溫度之間的關係。

七、燃燒反應動力學計算

熱分析用於動力學研究的特點是快速、便捷及樣品用量少，不需要對反應物及產物進行分析，同時可以瞭解升溫過程中反應的熱效應。熱分析動力學是在不同升溫速率下進行，非等溫動力學



圖一（放熱）反應過程能量之改變

資料來源：同註15

- 17 Markatou, P., Pfefferle L. D., and Smooke, M. D., "A Computational Study of Methane-Air Combustion Over Heated Catalytic and Non-Catalytic Surfaces," *Combustion and Flame*, Vol. 93, pp. 185-201, 1993.

求視活化能和其他動力學參數的計算方法有很多種，其中最常用的計算方法有微分法（Kissinger法）和積分法（Ozawa法）。

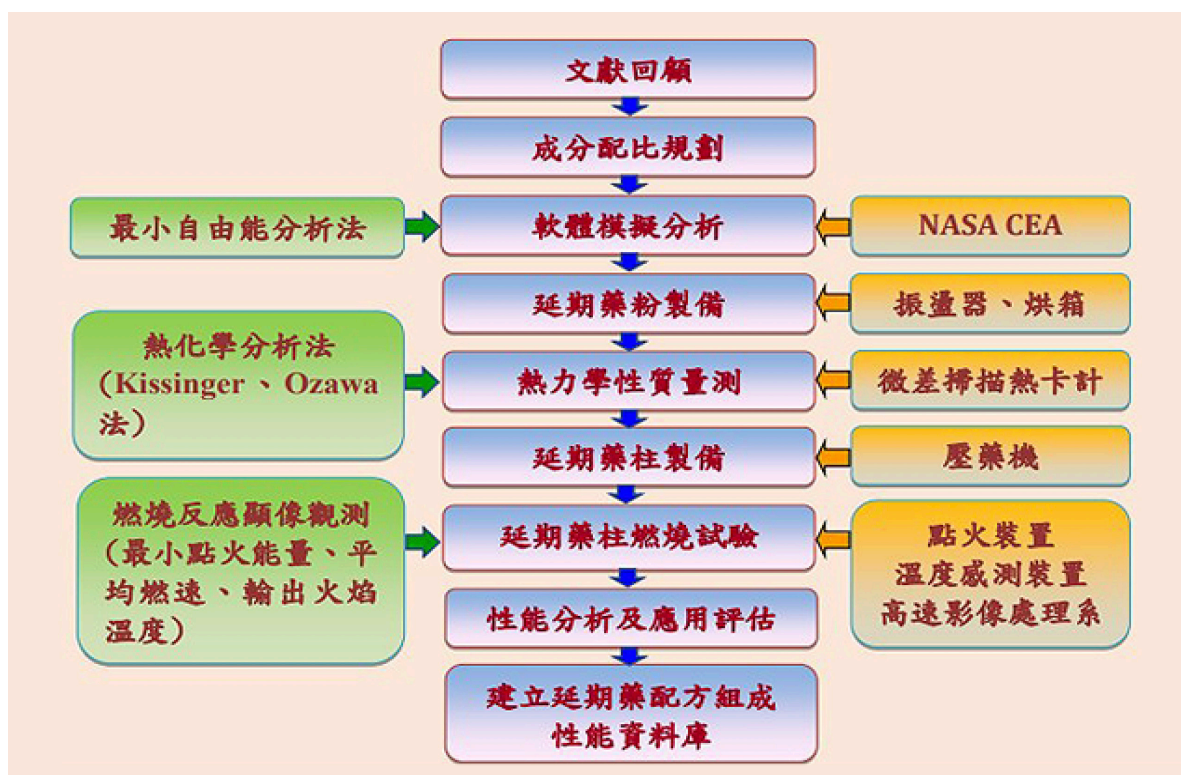
參、研究方法

一、研究流程

本研究主要探討B/CuO與B/Fe₂O₃等兩種延期藥的燃燒性能，建立其配製及

測試流程，並開發燃速穩定、延時準確的高速延期藥配方，提供引信模組設計之參考依據。研究流程如圖二所示，主要分為NASA CEA Program模擬評估熱力學特性、延期藥製備及熱力學性質量測、燃燒性能的量測與評估、延期火藥鏈應用的評估等四部分。

（一）NASA CEA Program模擬評估熱力學特性；本研究首先運用模擬軟體，¹⁸預先瞭解延期藥配方化學反



圖二 研究流程圖

資料來源：本研究繪製

18 Glenn Research Center, <Chemical Equilibrium with Applications>, NASA, <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>, 檢索日期：西元2020年10月15日。

應的特性，此軟體是美國太空總署研發的熱力學特性模擬計算程式，可計算化學反應的產物濃度，並分析熱力參數及反應趨勢，自1950年起即由NASA Lewis研究中心持續開發，此程式係採用最小自由能法(Minimization of Gibbs Free Energy)進行回歸計算，1994年起並開發新的程式(CEA)以提升科技發展，其應用範圍包括指定的熱力學狀態、理論火箭性能、爆轟及震波等參數。

(二) 延期藥製備及熱力學性質量測：延期藥製備的程序包括(1)原料烘乾；(2)細篩；(3)精秤；(4)粗混；(5)膠合劑配製；(6)造粒；(7)篩選；(8)烘乾；(9)壓藥等步驟。熱力學性質量測主要利用微差掃描熱卡計(DSC)，量測藥劑化學反應的熱力學性質，藉以取得各組配方反應的放熱量、放熱速度及放熱起始溫度，評估其化學反應特性，尋求可應用於配製延期藥的配方。

(三) 燃燒性能的量測與評估：用實體延期藥柱裝填於耐熱石英管中，利用自耦變壓器、計時器連接電熱絲通電提供能量點燃延期藥，藥柱燃燒全程以高速攝影機拍攝，觀測燃燒

過程及輸出能量所需時間；同時於石英管末端安置熱電偶量測延期藥輸出溫度；再藉由數位影片剪輯系統，將高速攝影機鏡頭記錄之燃燒現象，截取欲剪輯之畫面，針對延期藥點火及延期性能進行研究分析，實際建構不同組成配方延期藥之量測數據。

(四) 延期火藥鏈應用的評估：延期藥最佳配方必須考量所需最小點火能量、平均燃速及後續的傳火效能，且燃燒後能產生高的燃燒溫度及低的燃燒壓力，藉由實體延期藥柱燃燒性能測試所得延期藥的最小點火能量、燃速及輸出火焰溫度，將據以評估延期藥在延期火藥鏈中應用的可行性及其限制的條件。

二、實驗藥品與儀器設備

(一) 實驗藥品

1. 硼粉(TG)：工業級，純度95至97%，平均粒徑 $3\mu\text{m}$ ，價格：新臺幣11,010元/Kg。
2. 氧化銅：試藥級，純度99%，平均粒徑 $9\mu\text{m}$ ，價格：新臺幣5,429元/50g。
3. 三氧化二鐵：試藥級，純度99%，平均粒徑 $6\mu\text{m}$ ，價格：新臺幣2,000元/Kg。

4. Viton B：膠合劑，價格：新臺幣 8,500元/Kg。

上述藥品均由國家中山科學研究院系統製造中心運用動態影像粒徑分析儀（型號Flowcell FC200M-HR）協助粒徑分析，價格均為民國111年8月詢商訪價獲覆資訊。

（二）實驗儀器設備

1. 熱分析儀：德國STA 449 F3型熱分析儀，具備微差掃描熱卡計(DSC)及熱重分析(TGA)的功能，可同時分析樣品升溫過程中吸熱或放熱量及重量變化情形。試驗樣品測試量3.0至3.5 mg，反應溫度量測範圍為50至800℃，實驗升溫速度為1、2、5及10℃/min，並在升溫的環境通入Air混合氣，以模擬樣品在延期管中燃燒的化學反應。
2. 藥柱製備設備：超音波振盪器、烘

箱、藥柱壓藥機。

3. 藥柱燃燒性能觀測設備：點火裝置、高速暫態溫度量測系統、影像高速處理系統。

三、配方組成規劃

本研究使用的B粉燃料為工業級(TG)，各以CuO及Fe₂O₃為氧化劑構成B(TG)/CuO及B(TG)/Fe₂O₃等兩組配方，採化學計量平衡莫耳數比例為基準，將各主要成分酌量增減，再外加配方總重量1.5 wt% Viton B作為膠合劑，量測各組配方的熱化學及燃燒反應特性，各組測試配方如表一及表二所示。

肆、分析與結果

一、軟體熱力學特性模擬分析

延期藥係在固定壓力的半開放系統下燃燒，運用熱力學模擬軟體，就已知外

表一 B(TG)/CuO延期藥配方組成規劃表

測試編號	莫耳數比		重量比		條件
	B(TG)	CuO	B(TG)	CuO	
			wt%		
1-1	1	3	4.3	95.7	CuO過量
1-2	2	3	8.3	91.7	化學計量係數
1-3	3	3	12.0	88.0	B過量
1-4	4	3	15.3	84.7	B過量
1-5	5	3	18.5	81.5	B過量
1-6	6	3	21.4	78.6	B過量
1-7	7	3	24.1	75.9	B過量

資料來源：本研究整理

表二 B(TG)/Fe₂O₃延期藥配方組成規劃表

測試編號	莫耳數比		重量比		條件
	B(TG)	Fe ₂ O ₃	B(TG)	Fe ₂ O ₃	
			wt%		
3-1	1	1	6.3	93.7	Fe2O3過量
3-2	2	1	11.9	88.1	化學計量係數
3-3	3	1	16.9	83.1	B過量
3-4	4	1	21.3	78.7	B過量
3-5	5	1	25.3	74.7	B過量

資料來源：本研究整理

界壓力及溫度，計算延期藥主要成分平衡狀態組成及熱力學特性，以焓及壓力(H,P)模式指定熱化學狀態，以外界環境為常壓(NTP)之條件做為計算條件，探討B/CuO及B/Fe₂O₃延期藥燃燒特性。

(一) B/CuO延期藥模擬分析：運用NASA CEA Program模擬軟體，依實驗規劃針對B含量4.3至24.1%等7組配方，實施熱力學特性模擬分析，各組熱化學特性重要模擬參數如表三所示，模擬結果顯示反應熱隨B

含量的增加呈現單調上升的趨勢，最大反應熱($i\mu H$)為6,167.63kJ/kg，最大燃燒溫度(T_{max})呈現相似的趨勢，亦隨著B含量的增加而增加，最大燃燒溫度為4,176.95K，B含量與反應熱及最大燃燒溫度關係如圖三所示。

(二) B/Fe₂O₃延期藥模擬分析：運用NASA CEA Program模擬軟體，依實驗規劃針對B含量6.3至25.3%等5組配方，實施熱力學特性模擬分析，各

表三 B/CuO延期藥配方重要熱力學特性模擬參數表

B	CuO	ΔH	T_{max}	C_p	ρ
wt%		(kJ/kg)	(K)	(kJ/kg · K)	(kg/m ³)
4.3	95.7	-2,432.96	2,398.72	9.1032	0.18499
8.3	91.7	-3,097.29	2,797.99	2.0532	0.15101
12.0	88.0	-3,743.97	3,216.37	3.3944	0.12883
15.3	84.7	-4,373.71	3,479.87	4.4552	0.11571
18.5	81.5	-4,987.15	3,683.37	4.4654	0.10604
21.4	78.6	-5,584.93	3,891.82	3.4748	0.09760
24.1	75.9	-6,167.63	4,176.95	1.268	0.08912

資料來源：本研究整理

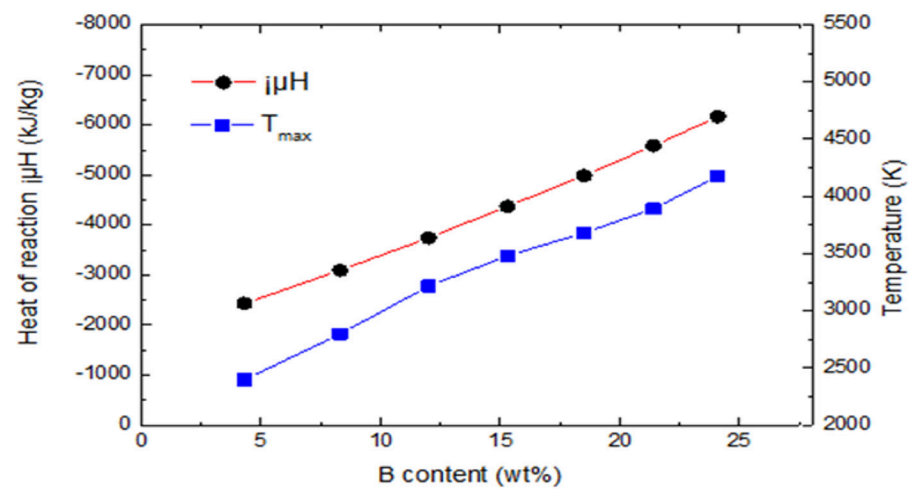
組熱化學特性重要模擬參數如表四所示，模擬結果顯示反應熱隨著B含量的增加呈現單調上升的趨勢，最大反應熱為4,159.21kJ/kg，最大燃燒溫度呈現相似的趨勢，亦隨著B含量的增加而增加，最大燃燒溫度為3,551.45 K，B含量與反應熱($i\mu H$)及最大燃燒溫度(T_{max})關係如圖四所示。

二、熱力學性質量測與評估

熱力學性質量測係運用DSC針對B(TG)/CuO及B(TG)/Fe₂O₃等兩組配方，量測起始反應溫度、尖峰放熱溫度及反應熱，各組延期藥實驗的結果及分析如后：

(一) 延期藥反應過程分析

B/CuO延期藥DSC圖譜顯示具三個波峰，本研究針對Viton B、CuO/Viton B、B



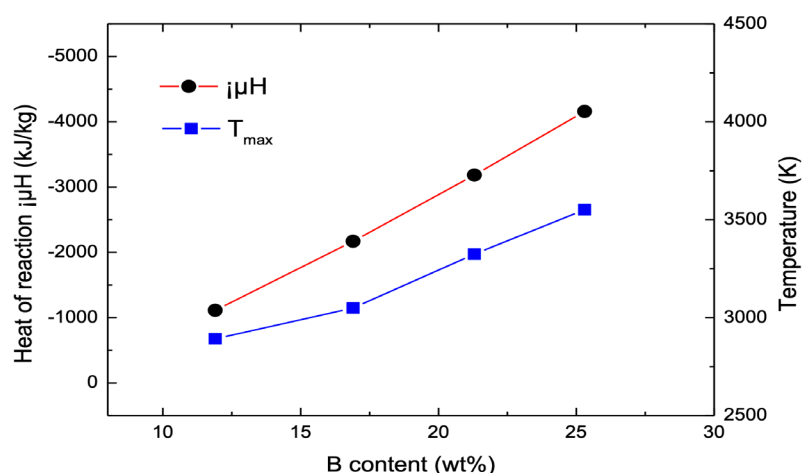
圖三 B/CuO延期藥熱化學特性模擬B含量與反應熱及溫度關係圖

資料來源：本研究繪製

表四 B/Fe₂O₃延期藥配方重要熱力學特性模擬參數表

B	Fe ₂ O ₃	ΔH	T _{max}	Cp	ρ
wt%		(kJ/kg)	(K)	(kJ/kg · K)	(kg/m ³)
6.3	93.7	-	-	-	-
11.9	88.1	-1,112.71	2,892.06	5.4874	0.17726
16.9	83.1	-2,170.60	3,049.26	16.7306	0.15065
21.3	78.7	-3,185.23	3,324.61	5.2278	0.12850
25.3	74.7	-4,159.21	3,551.45	5.7929	0.11363

資料來源：本研究整理

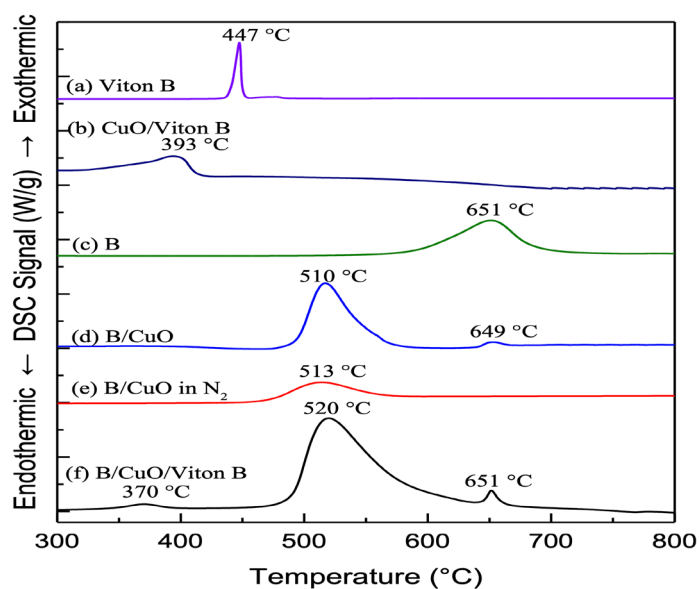
圖四 B/Fe₂O₃延期藥熱化學特性模擬B含量與反應熱及溫度關係圖

資料來源：本研究繪製

及B/CuO (B含量8.3 wt%) 等原料及混合物實施熱分析，並與1-2組延期藥B/CuO/Viton B實施比對分析，結果如圖五所

示。第一波峰：圖譜(a)與(b)尖峰放熱溫度分別為447及393°C，顯示Viton B加入CuO後顆粒變小表面積變大溫度降低，圖譜(d)300至450°C範圍無波峰出現，故可推斷第一個波峰為Viton B於升溫過程分解現象；第二波峰：圖譜(e)與(f)尖峰放熱溫度相近，並比對圖譜(c)與(d)結果顯示，B加入CuO之後尖峰放熱溫度降低141°C，與國外文獻相符，故推斷第二波峰為B/CuO反應放熱現象；第三波峰：圖譜(f)第三波峰與(c)及(d)尖峰放熱溫度皆相近，

且圖譜(e)於600至700°C之間未出現放熱峰，故研判第三波峰為B氧化反應之現象。



圖五 Viton B、CuO/Viton B、B、B/CuO及B/CuO/Viton B DSC圖譜

資料來源：本研究繪製

(二) B(TG)/CuO組延期藥分析

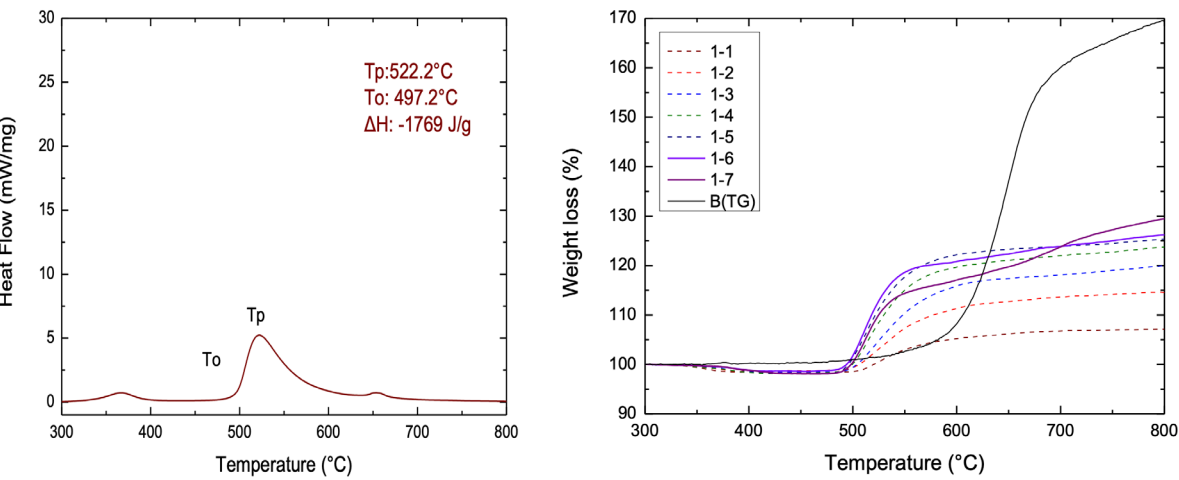
以B(TG)/CuO組延期藥1-1組DSC圖譜為例，如圖六所示，本組實驗數據綜整列於表六，B與CuO起始反應溫度介於484.4至497.2°C之間，起始反應溫度隨著B含量增加而降低，當B的含量達到18.5 wt%時則呈現上升的趨勢，分析本

組TGA圖譜，如表五所示，於450°C時，由於Viton B分解造成約1.5%重量損失，升溫至630°C時，各組經B/CuO反應後，隨著B含量增加呈現上升趨勢，惟B含量達18.5 wt%時，呈現微幅下降，升溫至800°C時，經B自行氧化現象，延期藥重量皆隨著B含量上升呈現單調上升趨勢，

表五 B(TG)/CuO延期藥與B粉TGA實驗結果統計表

組別	B(TG) (wt%)	CuO	Weight(450°C) (%)	Weight(630°C) (%)	Weight(800°C) (%)
1-1	4.3	95.7	98.5	105.8	107.1
1-2	8.3	91.7	98.5	112.4	114.6
1-3	12.0	88.0	98.5	117.1	120.0
1-4	15.3	84.7	98.5	120.6	123.8
1-5	18.5	81.5	98.5	123.0	125.4
1-6	21.4	78.6	98.5	121.7	126.2
1-7	24.1	75.9	98.5	118.6	129.5
B(TG)	100	0	100.0	121.5	169.7

資料來源：本研究整理



圖六 B(TG)/CuO延期藥配方1-1組DSC(左)、與B粉TGA圖譜(右)

資料來源：本研究繪製

表六 B(TG)/CuO延期藥DSC實驗結果統計表

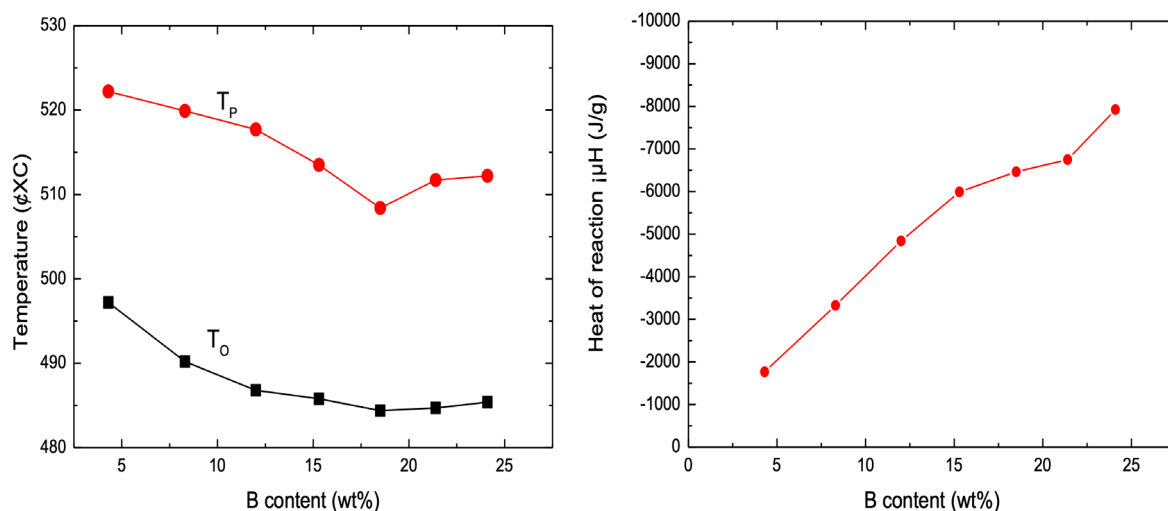
組別	B(TG) (wt%)	CuO	起始反應溫度 T_0 (°C)	尖峰放熱溫度 T_p (°C)	反應熱 ΔH (J/g)
1-1	4.3	95.7	497.2	522.2	-1,769
1-2	8.3	91.7	490.2	519.9	-3,326
1-3	12.0	88.0	486.8	517.8	-4,842
1-4	15.3	84.7	485.8	513.8	-5,992
1-5	18.5	81.5	484.4	508.4	-6,465
1-6	21.4	78.6	484.7	511.7	-6,751
1-7	24.1	75.9	485.4	512.2	-7,924

資料來源：本研究整理

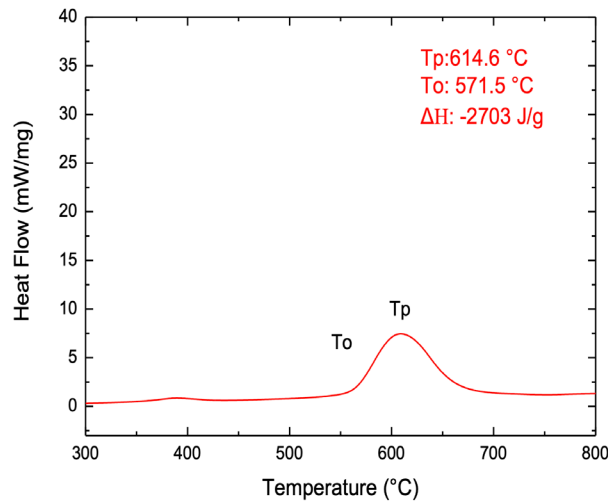
故可研判B含量過度增加時將導致B與CuO接觸面減少所致；尖峰放熱溫度則介於508.4至522.2°C之間，其趨勢隨著B含量增加而降低，當B的含量18.5 wt%時則逐漸上升，B含量與起始反應溫度及尖峰放熱溫度關係如圖七所示；另反應熱介於1,759至7,924 J/g之間，呈現隨著B含量增加而呈現上升的趨勢。

(三) B(TG)/Fe₂O₃組延期藥分析

以B(TG)/Fe₂O₃組延期藥3-1組DSC圖譜為例，如圖八所示，本組實驗數據綜整列於表七，B與Fe₂O₃反應的起始反應溫度介於563.4至571.5°C之間，起始反應溫度隨著B含量增加而逐漸降低，且無因B含量持續增加而上升之趨勢；尖峰放熱溫度則介於612.5至614.6°C之間，亦隨

圖七 B(TG)/CuO硼含量與 T_0 、 T_p 及 ΔH 關係圖

資料來源：本研究繪製



圖八 B(TG)/Fe₂O₃延期藥配方3-1組DSC圖譜

資料來源：本研究繪製

著B含量增加而降低，B含量與起始反應溫度及尖峰放熱溫度關係如圖九（左）所示；反應熱介於2,703至11,493 J/g之間，隨著B含量增加而呈現上升趨勢如圖九（右）所示。

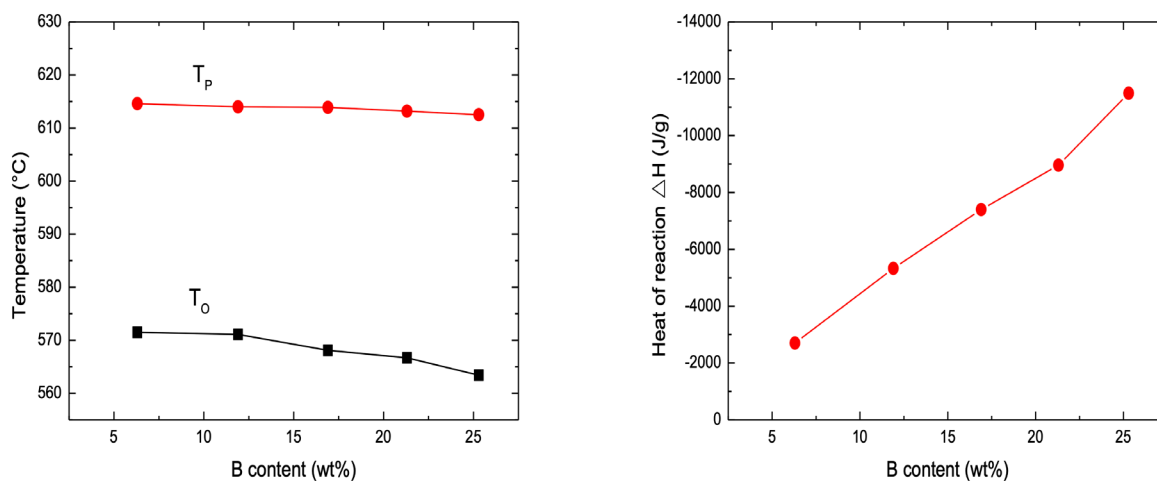
（四）熱力學實驗綜合分析

1. 熱分析實驗結果：B/CuO系及B/Fe₂O₃系延期藥反應熱均隨著B含量增加而逐漸增加，且B/Fe₂O₃系延期藥之反應熱高於B/CuO系延期藥，在起始

表七 B(TG)/Fe₂O₃延期藥DSC實驗結果統計表

組別	B(TG) (wt%)	Fe ₂ O ₃	起始反應溫度 $T_o(^{\circ}\text{C})$	尖峰放熱溫度 $T_p(^{\circ}\text{C})$	反應熱 $\Delta H(\text{J/g})$
3-1	6.3	93.7	571.5	614.6	-2,703
3-2	11.9	88.1	571.1	614	-5,329
3-3	16.9	83.1	568.1	613.9	-7,399
3-4	21.3	78.7	566.7	613.2	-8,960
3-5	25.3	74.7	563.4	612.5	-11,493

資料來源：本研究整理



圖九 B(TG)/Fe₂O₃硼含量與 T_o 、 T_p 及 ΔH 關係圖

資料來源：本研究繪製

反應溫度方面，B/CuO系延期藥隨著B含量增加而降低，當B的含量達到18.5 wt%時則呈現上升的趨勢，另B/Fe₂O₃系延期藥隨著B含量增加而逐漸降低，且無因B含量持續增加而上升之趨勢，B/CuO系延期藥低於B/Fe₂O₃系延期藥，由此可推斷B/CuO系延期藥的點火能量應低於B/Fe₂O₃系延期藥，兩系延期藥各組配方的反應熱均以B含量最高比例配方的反應熱最大。

2. B/CuO系延期藥分析：B(TG)/CuO混合物的起始反應溫度及尖峰放熱溫度皆於B含量為18.5 wt%時（第5組），另B含量大於18.5 wt%時則因B含量較高，B與CuO接觸效果不佳，以致兩者溫度相對較高；另於B過量情況下，有助於提升反應熱。
3. B/Fe₂O₃系延期藥分析：B(TG)/Fe₂O₃混合物起始反應溫度及尖峰放熱溫度隨著B含量的增加而降低；另於B過量情況下，有助於提升反應熱。

三、延期藥柱燃燒實驗

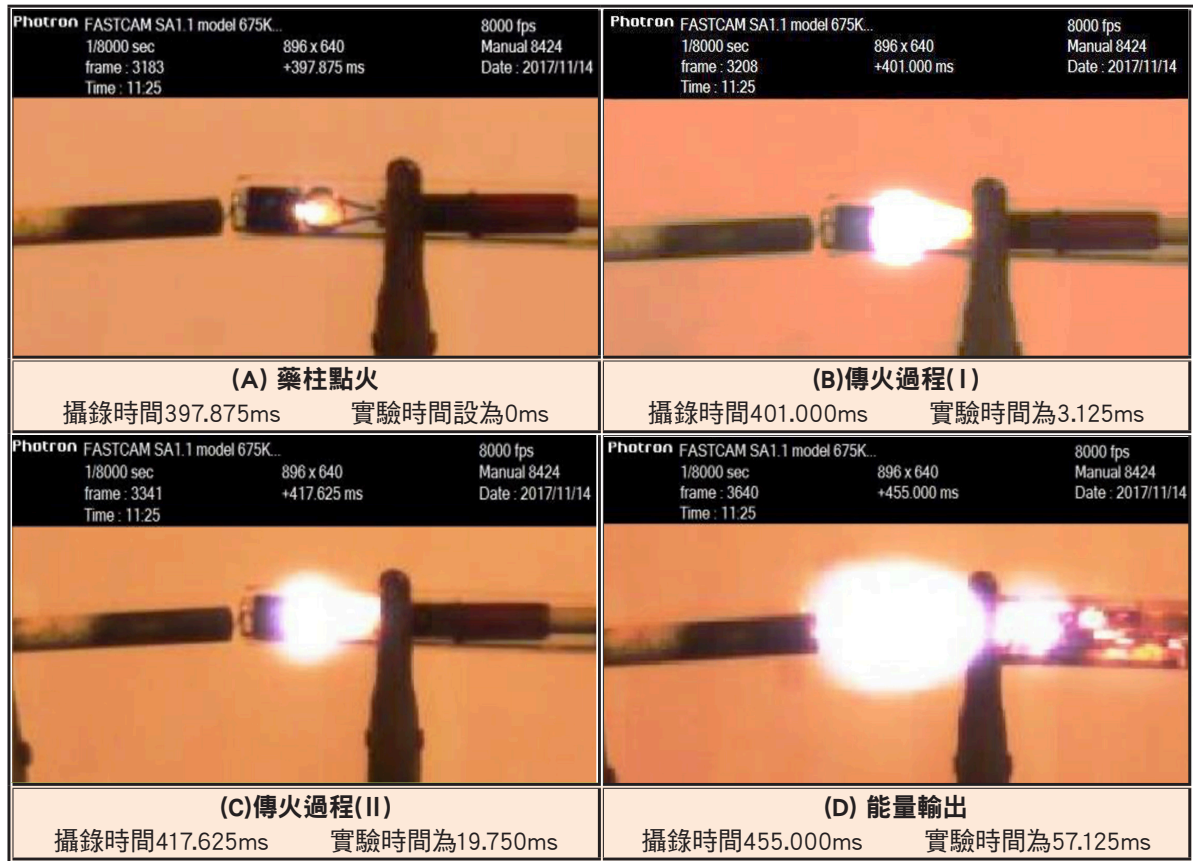
本研究針對B(TG)/CuO及B(TG)/Fe₂O₃各組延期藥柱的最小點火能量、藥柱平均燃燒速度及輸出火焰溫度等性能進行研究分析，實際建構不同組成配方在延期管中燃燒性能的量測數據，研究

成果可評估本系列延期藥在引信機構模組中應用的可行性。

（一）延期藥最小點火能量測定：利用電熱絲通電時間計算，以B(TG):CuO=4.3:95.7（1-1組）配方為例，自耦變壓器電壓設定為20V（使用穩壓器，電源為110V），設定通電時間最小為0.5秒時點燃，依據焦耳定律 $Q=(V^2 t)/R$ 計算，可得該配方延期藥最小點火能量142.9 Joule。

（二）延期藥平均燃速測定：利用高速攝影機拍攝藥柱燃燒全程，同樣以B(TG):CuO=4.3:95.7（1-1組）配方的燃燒過程為例，如圖十所示，(A)攝錄時間397.875ms，延期藥柱點火，實驗時間設為0ms；(B)攝錄時間401.000ms，實驗時間為3.125ms；(C)攝錄時間417.625ms，實驗時間設為19.750ms；(D)攝錄時間455.000ms，延期藥柱能量累積瞬時噴出，實驗時間設為57.125ms。延期藥柱長度5.4mm，從藥柱點火燃燒到能量輸出計57.125ms，可得延期管藥柱平均燃速為9.5cm/s。

（三）輸出火焰溫度測定：則以熱電偶置於延期管藥柱末端，距離約1mm處量測，輸出最大輸出火焰溫度為891℃，如圖十一所示。

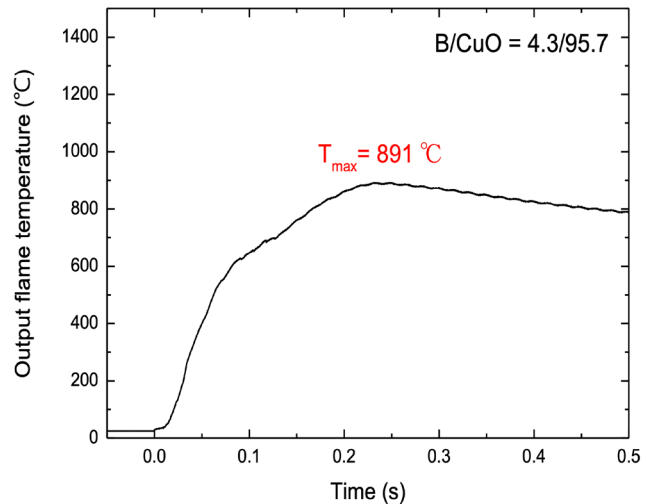


圖十 B(TG)/CuO延期藥1-1組藥柱燃燒顯像觀測

資料來源：本研究繪製

其餘各組延期藥配方製備而成的實體延期藥柱，經燃燒試驗觀測及輸出火焰溫度量測，實驗測試最小點火能量、燃燒時間、平均燃速及最大輸出火焰溫度，經綜整列於表八及表九。

(四) B(TG)/CuO組延期藥柱燃燒性能分析：B(TG)/CuO組延期藥配方製備而成的實體延期藥柱，經燃燒實驗測試所得最小點火能量、燃燒速度及



圖十一 B(TG)/CuO延期藥1-1組藥柱輸出火焰溫度圖

資料來源：本研究繪製

表八 B(TG)/CuO組延期藥柱燃燒測試統計表

組別	B(TG) (wt%)	CuO	最小點火能量 (J)	燃燒時間 (ms)	平均燃速 (cm/s)	最大輸出 火焰溫度 (°C)
1-1	4.3	95.7	142.9	57.125	9.5	891
1-2	8.3	91.7	200.0	17.445	31.0	911
1-3	12.0	88.0	228.6	14.222	38.0	1,004
1-4	15.3	84.7	257.1	12.111	44.6	1,021
1-5	18.5	81.5	271.4	11.700	46.2	1,041
1-6	21.4	78.6	285.7	11.222	48.1	1,184
1-7	24.1	75.9	300.0	10.333	52.3	1,294

資料來源：本研究整理

表九 B(TG)/Fe₂O₃組延期藥柱燃燒測試統計表

組別	B (wt%)	Fe ₂ O ₃	最小點火能量 (J)	燃燒時間 (ms)	平均燃速 (cm/s)	最大輸出 火焰溫度 (°C)
3-1	6.3	93.7	點火失敗			
3-2	11.9	88.1	228.6	735.750	1.0	383
3-3	16.9	83.1	285.7	342.223	2.3	456
3-4	21.3	78.7	314.3	396.800	1.9	478
3-5	25.3	74.7	無法壓製成形			

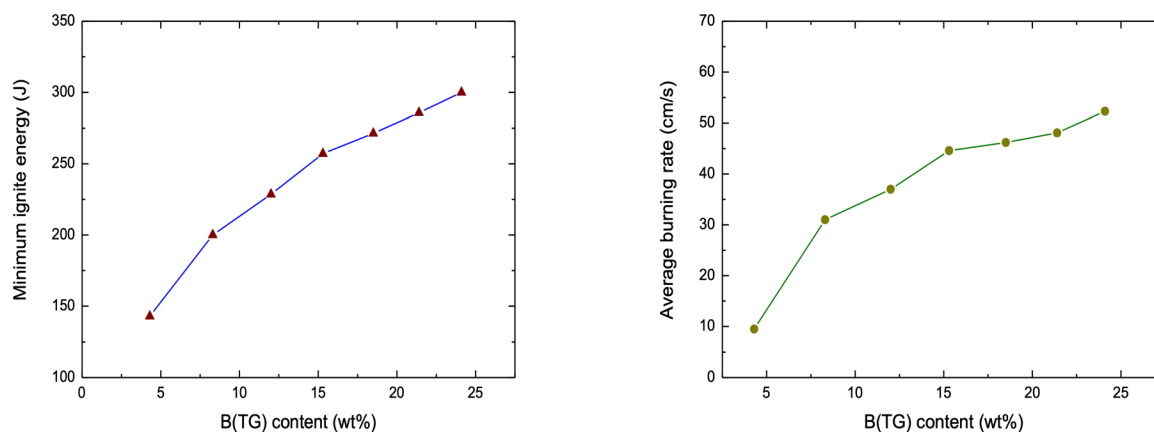
資料來源：本研究整理

輸出火焰溫度的實驗結果分析如下：

1. 最小點火能量分析：比較本組7個組成配方，皆無點火失效現象，B含量與最小點火能量關係如圖十二所示，最小點火能量隨著B含量的增加而增加，係因B的比熱值高於CuO的比熱值，當B含量增加時，欲達到反應溫度則需獲得較多的熱量，故最

小點火能量較高。

2. 平均燃速分析：比較本組7個組成配方的平均燃速，平均燃速隨著B含量的增加而增加，由熱分析實驗結果顯示，當B含量增加時反應熱有增加的趨勢，因反應熱的增加有助於提高燃速，故B含量導致平均燃速增加。
3. 最大輸出火焰溫度分析：比較本組7個組成配方最大輸出火焰溫度如圖



圖十二 B(TG)/CuO最小點火能量、平均燃速趨勢圖

資料來源：本研究繪製

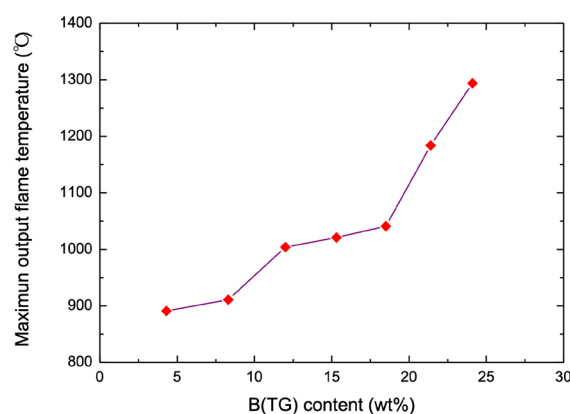
十三所示，最大輸出火焰溫度隨著B含量的增加而增加，此係因B含量增加時，反應熱亦增加導致反應溫度的增加。

(五) B(TG)/Fe₂O₃組延期藥柱燃燒性能分析：B(TG)/Fe₂O₃組延期藥配方製備的實體延期藥柱，B含量於25.3 wt%時，因視密度低、孔隙率較大且B金屬硬度高，外加1.5wt% Viton B膠合劑可能不足，導致該組配方無法壓製成型，另4組經燃燒實驗測試所得最小點火能量、平均燃速及最大輸出火焰溫度的實驗結果分析如下：

1. 最小點火能量分析：比較本組4個組成配方的最小點火能量，其中3-1組點火失敗，研判係因B含量比例過低，反應不完全而無法點燃；另B含

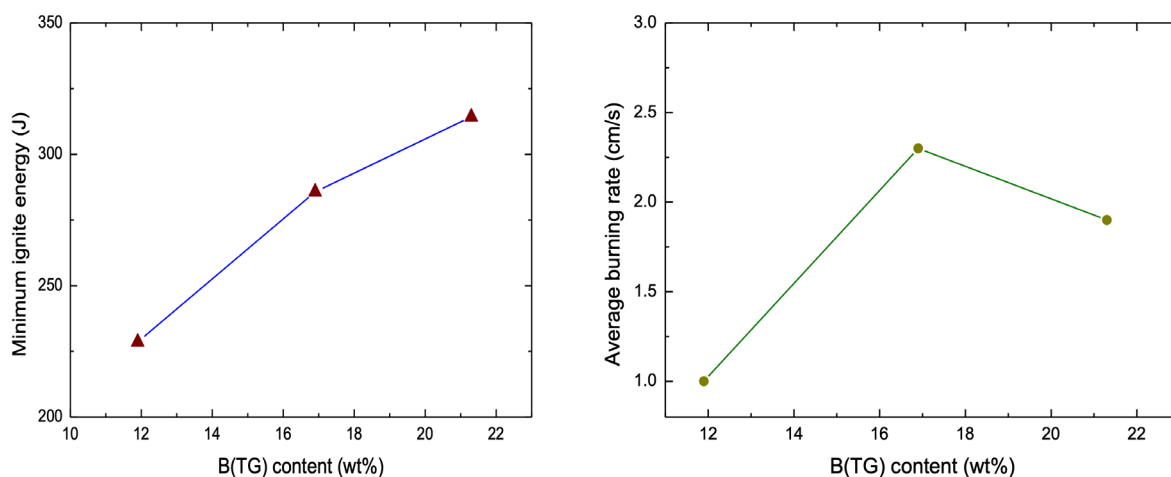
量介於11.9至21.3%之間，最小點火能量隨著B含量的增加而增加如圖十四所示，其原因係B的比熱較高導致需要較大的點火能量。

2. 平均燃速分析：本組各延期藥組成配方的平均燃速，在B含量為16.9%時，平均燃速最高2.3cm/s；B含量為21.3%時，平均燃速降低，研判係因



圖十三 B(TG)/CuO延期藥藥柱最大輸出火焰溫度趨勢圖

資料來源：本研究繪製

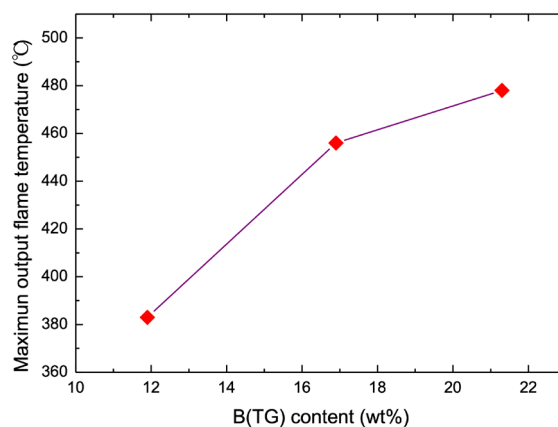
圖十四 B(TG)/Fe₂O₃最小點火能量、平均燃速趨勢圖

資料來源：本研究繪製

B含量較高時視密度低、孔隙度較大且B金屬硬度高，外加1.5wt% Viton B膠合劑可能不足，藥柱機械強度不足影響傳火效果所致。

3. 最大輸出火焰溫度分析：本組各延期藥組成配方的最大輸出火焰溫度如圖十五所示，最大輸出火焰溫度隨著B含量增加而增加，與先期以NASA CEA Program模擬軟體所預測之溫度趨勢相似。

(六) 延期藥在火藥鍊中應用的評估：本研究探討的B/CuO系及B/Fe₂O₃系延期藥，由DSC實驗結果顯示，兩系延期藥均具有釋放高反應熱特性，能滿足所需活化能而形成自蔓延反應，符合延期藥化學反應特性的要求；經由藥柱燃燒觀測的實驗結果

圖十五 B(TG)/Fe₂O₃延期藥藥柱輸出火焰溫度趨勢圖

資料來源：本研究繪製

顯示，確實均具有足夠的燃燒輸出能量，B/CuO系輸出火焰溫度相當高且燃燒速度快，在不同配方的條件下有較大的變異性，相較之下，B/Fe₂O₃系輸出火焰溫度低且燃速慢；延期藥主要用於滿足引信延期傳火作用效能，本研究配方燃燒時間速

率為1.0至52.3cm/s，如表十結果顯示B/CuO及B/Fe₂O₃系延期藥運用於引信火藥鏈，有相當大延遲的使用範疇。

伍、結論與建議

延期藥劑開發研究，主要以程式模擬、熱分析實驗、活化能分析及實際燃燒觀察等步驟分析其特性。以下就上述相關結果實施以下幾點結論分析：

一、運用NASA CEA Program模擬軟體模擬：延期藥各組配方之熱特性，反應熱及輸出火焰溫度均隨著B含量的增加而上升，經DSC熱分析及藥柱燃燒觀測試驗，模擬計算與實驗結果趨勢相符。

二、B/CuO延期藥各組成配方，分別以Kissinger及Ozawa法計算反應活化能，兩者計算結果相近，B(TG)/CuO依組成比例不同，反應活化能介於235.3至271.7kJ/mol之間此兩種計算法皆適用於評估延期藥的反應活化能。

三、DSC熱分析實驗結果：B/CuO延期藥的起始反應溫度及尖峰放熱溫度均隨著B含量的增加而降低，惟當B含量大於18.5wt%時，因B含量較高與CuO接觸面減少，使得起始反應溫度及尖峰放熱溫度微幅增加，另反應熱則隨著B含量的增加而增加；B/Fe₂O₃延期藥的起始反應溫度及尖峰放熱溫度均隨著B含量的增加而降低，反應熱則隨著B含量的增加

表十 延期藥柱平均燃燒速率效能統計表

項次	配方 (wt%)		平均燃燒速率 (cm/s)
1	B(TG) (4.3)	CuO (95.7)	9.5
2	B(TG) (8.3)	CuO (91.7)	31.0
3	B(TG) (12.0)	CuO (88.0)	38.0
4	B(TG) (15.3)	CuO (84.7)	44.6
5	B(TG) (18.5)	CuO (81.5)	46.2
6	B(TG) (21.4)	CuO (78.6)	48.1
7	B(TG) (24.1)	CuO (75.9)	52.3
8	B(TG) (6.3)	Fe ₂ O ₃ (93.7)	1.0
9	B(TG) (11.9)	Fe ₂ O ₃ (88.1)	2.3
10	B(TG) (16.9)	Fe ₂ O ₃ (83.1)	1.9

資料來源：本研究整理

而增加。

四、實體藥柱燃燒顯像觀測試驗結果：

B/CuO延期藥的最小點火能量、平均燃速及最大輸出火焰溫度均隨著B含量的增加而增加；B/Fe₂O₃延期藥配方，當B含量高於25.3%時，因視密度低且B金屬硬度高，外加1.5% Viton B膠合劑可能不足，無法壓製成型，當B含量低於25.3%時，B(TG)/Fe₂O₃組配方的點火能量及最大輸出火焰溫度均隨著B含量的增加而增加，平均燃燒速率則無規律性，可能受限於B含量較高時藥柱機械強度不足影響傳火效果。

五、綜上所述，B/CuO延期藥具點火能量低及輸出火焰溫度高的燃燒特性，且具良好藥柱機械強度，能滿足各式引信延期傳火的性能需求，故適合作為環保型延期藥配方。

六、現今國內砲兵一般彈藥使用引信多以C4A2或M557式兩種為主，國軍近年來持續委由軍備局及中科院等產製單位製造解繳，以滿足演訓部隊射擊實需，且未來作戰形式之演進，勢必以空炸（時間）引信及各式導引式引信為主，必然需要毫秒級或秒級延期雷管，以達到延期起爆、微差爆破或延期引燃下一級火工品之

功能，經實驗結果所示，均能滿足上述性能要求；另現今使用之M2延期管內含鉛系延期藥，該主要原料現已被各國列為戰略物資，恐獲得不易，潛存產製窒礙，本實驗所用延期藥配方，原料取得容易兼具符合環保意識，且經熱力學特性及燃燒性能測試，結果顯示均有良好表現，建議可供國軍研製單位納入重點研發項目。

作者簡介

林建宏中校，中正理工學院機械系95年班，陸軍後勤正規班102年班，國防大學理工學院化學工程碩士班107年班，曾任排長、連長，現任職陸軍後勤訓練中心學員生一大隊大隊長。

作者簡介

邱柏文士官長，陸軍高中95年班，海軍陸戰隊士高班102年班，後勤學校正規班105年班，曾任班長、小組長、副組長、副排長、未爆彈處理士，現任職陸軍後勤訓練中心彈藥組教官。