

## 國軍庫儲單基發射藥安定劑含量變化對儲存安定性及彈道性能影響之分析

楊琮賢<sup>1\*</sup> 吳俊賢<sup>2</sup> 陸開泰<sup>1</sup>

<sup>1</sup>國防大學理工學院化學及材料工程學系

<sup>2</sup>國防大學理工學院化學工程碩士班

### 摘 要

本研究主要探討國軍庫儲單基發射藥安定劑（二苯胺）含量變化對儲存安定性及彈道性能之影響，首先檢整不同儲存期之庫儲發射藥，再使用高效能液相層析儀（HPLC）量測成分中安定劑含量的變化情形，然後利用熱分析的方法獲得發射藥分解反應的動力學參數，藉以探討發射藥的熱安定性，最後利用爆彈儀（CB）試驗探討不同儲存期發射藥燃燒性能的變異程度，並分析其安定劑含量與彈道性能間的關聯性，藉以評估發射藥的有效儲存壽期及使用效能，分析結果顯示安定劑含量在合格範圍內的庫儲發射藥，其彈道性能均合於標準。

**關鍵字：**庫儲發射藥、安定劑含量、爆彈儀、彈道性能。

## Analysis on the Influence of Stabilizer Content Change of Single-base Propellant Stored in Military Ammunition Depot on Storage Stability and Ballistic Performance

Tsung-Mao Yang<sup>1\*</sup>, Chiung-Hsing Wu<sup>2</sup>, Kai-Tai Lu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Master Program of Chemical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,  
National Defense University

<sup>2</sup> Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,  
National Defense University

### ABSTRACT

This study mainly explored the influence of stabilizer (Diphenylamine, DPA) content change of single-base propellant stored in military ammunition depot on the storage stability and ballistic performance. First, the propellants of different storage times were collected and the high performance liquid chromatography (HPLC) was used to measure the variation of stabilizer content. Then, the kinetic parameters of decomposition reaction were analyzed by means of thermal analysis method to explore the thermal stability of these propellants. Finally, the closed bomb (CB) test was used to study the variation of the combustion characteristics of the propellant at different storage times. The relationship between stabilizer content and ballistic performance was also analyzed in order to evaluate the effective storage lifetime and use efficiency. The analysis results indicated that the ballistic performance of the storage propellant whose stabilizer content was within the qualified range met the standards.

**Keywords:** Storage propellants, Stabilizer content, Closed bomb, Ballistic performance.

## 一、前言

發射藥的作用係在砲(槍)膛內燃燒產生高溫高壓的氣體推送彈頭前進,其燃燒所產生之能量是彈頭快速運動能量的來源,目前國軍使用的各式發射藥依其組成,可區分為單基、雙基及三基發射藥三類,均以硝化纖維為基本成分。由於發射藥具有吸濕性[1],在儲存過程中,會產生熱解、自催化及水解三種形式的反應[2],影響其儲存的安定性,其中熱解反應是主要的影響因素,發射藥熱解時會生成氮氧化物,氮氧化物具有自催化的作用,而氮氧化物與水作用亦會生成酸,同時加速水解的反應,由於自催化及水解作用均為放熱反應,又可加速熱解作用的進行,三種形式的反應彼此相互促進與影響,因此必須在發射藥中添加安定劑,目前常用的安定劑主要是二苯胺(Diphenylamine, DPA)及乙基中定劑(Ethyl centralite, EC),二苯胺用於單基藥,乙基中定劑則用於雙基及三基藥。在發射藥中添加安定劑,並不能抑制發射藥的熱解反應,但可與發射藥熱解產生的氮氧化物及酸反應,生成穩定的物質,有效減緩發射藥的自催化及水解作用。

發射藥即使添加了安定劑,仍有一定的儲存期限,久儲的發射藥應定期取樣檢驗其性能,確定是否能繼續儲存和使用,以免發生危安事故。發射藥安定性測試的方法,主要是量測發射藥熱解產物氮氧化物的含量或發射藥內安定劑的殘存量,常用的測試法包括顏色試驗法(Colour Test)[3]、甲基紫試紙測試法(Methyl violet reagent-paper test)[4]、阿貝爾熱試驗法(Abel heat test)[5]、氣相層析法(Gas Chromatography, GC)[6,7]及高效能液相層析法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)[8-11]等,其中高效能液相層析法係量測發射藥內安定劑及其衍生物的含量,對庫儲單基發射藥而言,量測內含安定劑二苯胺(DPA)及其衍生物 2-硝基二苯胺(2-nitrodiphenylamine, 2-NDPA)與 4-硝基二苯胺

(4-nitrodiphenylamine, 4-NDPA)的變化情形,據以評估庫儲發射藥的安全儲存壽期。

有關發射藥熱安定性的相關研究, Ning 等人[12]曾經以 DSC,採非等溫方式研究硝化纖維的熱分解反應,求得活化能為 176.7 kJ/mole;張鐵夫等人[13]則使用 DSC 及 TGA,採非等溫方式分析不同儲存期(5-40 年)庫儲七孔柱狀單基發射藥的熱分解反應動力學參數及爆炸臨界溫度,求得活化能為 169.8-197.1 kJ/mole; Lin 等人[14]亦曾應用 DSC 及 EA (Element analyzer)探討脫脂硝化纖維其含氮量的變化及對分解熱的影響;陳明華等人[15]則曾以數值模擬的方式探討單基發射藥的熱自燃與其剩餘能量的變化。

在發射藥燃燒性能分析方面,爆彈儀是用來量測發射藥在定容條件下,燃燒過程壓力變化的測試設備[16],為了在密閉條件下進行發射藥的點火、燃燒及壓力的量測,爆彈儀採用耐高溫、高壓的合金鋼鑄成的中空圓柱體,兩端分別以點火塞及壓電轉換器承座利用螺紋連接,中空部份則放入待測的發射藥,擊發後,由壓電轉換器將測試所得之壓力轉換成電子訊號傳至數位示波器進行紀錄,經由計算可提供實測之壓力-時間(P-t)曲線和相應數據,這種測試方法也是內彈道學用來研究發射藥燃燒性能的主要方法。Grollman 和 Nelson[17]曾比較使用繩狀燃燒室和爆彈儀方法得到的七種標準美國陸軍用發射藥的燃燒速率值,其研究顯示,對相同的發射藥而言,兩種方法得到的燃燒速率是一致的,Robbins[18]的研究亦得到相同的結論。吳中文等人[19]則以爆彈儀試驗及內彈道模擬程式探討發射藥的成分、密度及藥型等因素對燃燒特性的影響,其研究顯示,硝化纖維確為發射藥能量之主要來源,成份每增加 1%則火藥力約增加 2.1%。劉子如等人[20]亦曾以爆彈儀試驗模擬內彈道性能,並透過實彈射擊評估單基發射藥性能的可靠度,發現儲存壽期可達 30 年以上。趙小敏等人[21]的研究則顯示,爆彈儀獲得的實測數據,可繪製壓力-時間、壓力梯度-發射藥燃燒分率及

動力活度-發射藥燃燒分率三種關係曲線，藉以提供發射藥在砲膛內燃燒現象的預測。

本研究首先檢整不同儲存期之105公厘榴砲彈用M1式單孔柱狀單基發射藥，先利用高效能液相層析儀量測發射藥成分中安定劑二苯胺含量的變化情形，再以熱重分析儀量測發射藥熱失重變化情形並計算其活化能，藉以評估安定性的變化；另利用爆彈儀試驗量測其燃燒特性與彈道性能的變異性，並探討其安定劑含量衰減及燃燒性能與庫儲時間的關聯性，藉以評估發射藥的有效儲存壽期及使用效能，可改善彈藥庫儲安全並提升射擊的準確度。

## 二、實 驗

### 2.1 實驗藥品

- (1) 105 公厘榴砲彈用 M1 式單孔柱狀單基發射藥：不同年份庫儲品，陸軍司令部北部地區彈藥庫提供，如圖 1 所示。
- (2) 二苯胺(Diphenylamine, DPA)：R.D.H.公司製造，層析級試藥。
- (3) 乙醚(Ether)：Mallinckrodt 公司製造，層析級試藥，溶劑使用。
- (4) 甲醇(Methanol)：Mallinckrodt 公司製造，層析級試藥，HPLC 移動相使用。



圖 1. 庫儲 M1 式單孔柱狀單基發射藥

### 2.2 實驗設備

- (1) 高效能液相層析儀(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)：本研究使用日本 JASCO 公司製造 MD-2010 型高效能液相層析

儀，層析管型號為 Supelcosil LC-18，移動相成分為甲醇與去離子水，移動相濃度比例為 85:15，操作流速 0.8 mL/Min，取 15  $\mu$ L 測試樣品進行安定劑成份變化的量化分析。

- (2) 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)：本研究使用 TA 公司生產 Q50 型熱重分析儀，可量測樣品化學反應過程中重量的變化情形，測試樣品盤使用白金盤，樣品測試量 0.5-1.0 mg，反應溫度量測範圍為室溫至 250  $^{\circ}$ C，升溫速率為 1、2、4 及 10  $^{\circ}$ C/min，並在升溫的環境通入氮氣，以避免空氣影響測試樣品的化學反應。

- (3) 爆彈儀(Closed Bomb, CB)：本研究使用奧地利 HPI 公司設計製造的 B180 型密閉器連同壓電式壓力測量裝備、主機、終端機等設備，可耐壓力達 5000 bar，爆體燃燒室容積有 25、200、700 毫升，可依發射藥顆粒大小選用不同容積爆體，在定容條件下，量測發射藥在密閉爆體內燃燒過程中壓力的變化，並用來量測和判定發射藥燃燒性能。

### 2.3 實驗規劃

本研究首先檢整不同儲存期的庫儲 105 公厘 M1 式單孔柱狀單基發射藥 9 組樣品，後續利用高效能液相層析儀(HPLC)量測發射藥成分中安定劑含量的變化情形，再以熱重分析儀(TGA)的實驗數據計算其熱分解的活化能，藉以評估發射藥熱安定性的變化，另利用爆彈儀(CB)試驗量測發射藥的燃燒特性（相對火藥力、相對敏捷值）及彈道性能（初速、膛壓）的變異，藉以評估發射藥的有效儲存壽期及使用效能，實驗規劃如表 1 所示。

表 1. 庫儲發射藥實驗規畫表

| 樣品編號 | A1          | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 |
|------|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 儲存年期 | 1           | 4  | 7  | 11 | 15 | 17 | 20 | 23 | 26 |
| 實驗項目 | HPLC/TGA/CB |    |    |    |    |    |    |    |    |

### 2.3.1 發射藥安定劑含量檢測

- (1) 配製濃度 31.75、50、125、250 及 500 ppm 等 5 種二苯胺(DPA)標準溶液，建立 HPLC 檢測發射藥安定劑含量的標準檢量線。
- (2) 將發射藥測試樣品，利用粉碎器具磨碎(儘可能細小化)，以利完整萃取其中所含安定劑。
- (3) 取磨碎之發射藥樣品 5g，置入濾筒，量取 150 毫升乙醚，倒入萃取瓶，另取 50 毫升乙醚倒入萃取器中，再與冷凝器結合，放至水浴器上，啟動水循環冷卻系統(溫度設定為 5 °C)，開啟索氏萃取器底部加熱器(溫度設為 70 °C)，進行安定劑萃取(時間 12 小時)。
- (4) 萃取蒸餾後之溶質以甲醇稀釋至 100 mL 分裝於定量瓶，取其中 15  $\mu$ L 以 HPLC 檢測發射藥成份中 DPA 的含量。

### 2.3.2 熱重分析實驗

本研究利用 TGA 進行熱分析實驗測試樣品盤使用白金盤，樣品測試量 1.5-2.5 mg，反應溫度量測範圍為室溫至 250 °C，升溫速率為 1、2、4 及 10 °C/min，並在升溫的環境通入氮氣，以避免空氣影響測試樣品的化學反應，實驗結果經過運算後可求得分解反應的活化能，藉以評估庫儲發射藥熱安定性的變化。

### 2.3.3 發射藥燃燒性能測試

- (1) 秤取發射藥測試樣品 30g，置入爆彈儀之爆體燃燒室。
- (2) 將點火塞旋緊後固定於爆體水平位置，並輕微晃動爆體數次使發射藥粒均勻散佈於平放之爆體底部，將點火導線插上並待命點火。
- (3) 發射藥點火引燃後，爆體內壓力經由壓電轉換器產生電壓訊號傳至爆彈儀主機之電荷放大器，再由示波器輸出訊號給電腦，電腦透過內建程式運算處理，即可得到發射藥燃燒性能的量測數據。
- (4) 再利用美軍 MIL-STD-286C method 801.1.2 之規範，運用爆彈儀測得的最大壓力( $P_{max}$ )及壓力梯度( $dP/dt$ )值，計算發射藥的相對火藥力

(RF)和相對敏捷值(RQ)，據以判定發射藥燃燒性能的差異，RF、RQ 計算方式如下：

$$RF = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left[ \frac{T_{pmaxi}}{R_{pmaxi}} \right] \quad (1)$$

$$RQ = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[ \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \frac{T_{ij}}{R_{ij}} \right] \quad (2)$$

其中 m 表測試數目，n 表  $dP/dt$  曲線上所選取的數據數目， $T_{ij}$  表第 i 個測試發射藥位於  $dP/dt$  曲線第 j 點的值， $R_{ij}$  表第 i 個測試參考藥位於  $dP/dt$  曲線第 j 點的值， $T_{pmaxi}$  表第 i 個測試發射藥最大膛壓值， $R_{pmaxi}$  表第 i 個測試參考藥最大膛壓值。此外，依據 WSRL-0291-MA[22] 及 AVL[23]技術手冊，由壓力梯度與壓力分率的關係曲線，可以描述發射藥的燃燒現象，壓力分率介於 0.25 至 0.75 之間的數據可用以計算獲得相對敏捷值(RQ)；另由動力活度與壓力分率的關係曲線，可以顯示發射藥燃燒後能量產生速率的變化，當壓力分率在 0.35 時可以模擬比較最大膛壓，在 0.75 時可以模擬比較初速。

## 三、反應動力學參數評估

反應動力學參數的評估可分為等溫與非等溫反應兩種方式，現今的固態反應大多以非等溫方式測量，故本研究採用非等溫反應的模式探討發射藥分解反應的動力學參數，假設反應速率可以用兩個可分離的函數  $k(T)$  和  $f(\alpha)$  來描述，如(3)式所示

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

其中  $da/dt$  是重量損失率， $\alpha$  是任意時間的轉化率， $k(T)$  則是與溫度相關的速率常數， $f(\alpha)$  可以  $\alpha$  的函數表示，如(4)式所示

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

其中 n 是反應級數，反應速率的溫度關聯性通常由 Arrhenius 方程式描述，如(5)式所示

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

其中  $E_a$  是活化能、 $A$  是前頻因子、 $R$  是通用氣體常數，結合方程式(3)至(5)，可得到(6)式

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

在升溫速率  $T'(dT/dt)$  條件下，(6)式積分可得(7)式

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{T'} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Ozawa 法[24-25]假設  $A$ ,  $f(\alpha)$  及  $E_a$  與溫度  $T$  無關，而  $A$  及  $E_a$  與轉換率  $\alpha$  無關，(7)式經由分離和積分可得 Ozawa 方程式如(8)式所示

$$\log f(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log T' - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

繪製  $\log T'$  對  $(1/T)$  圖可獲得近似直線的關係，活化能  $E_a$  值則可經由斜率  $(-0.4567E_a/R)$  值計算獲得。

## 四、結果與討論

### 4.1 發射藥安定劑含量分析

DPA 檢量線建立係取標準品溶解於甲醇溶劑，分別製備濃度為 31.25、50、125、250 及 500 ppm 的溶液，經由 HPLC 分析顯示 DPA 約在第 4.5 分鐘時出現明顯波峰，如圖 2 所示，且濃度與波峰面積顯示成一線性關係，如圖 3 所示。

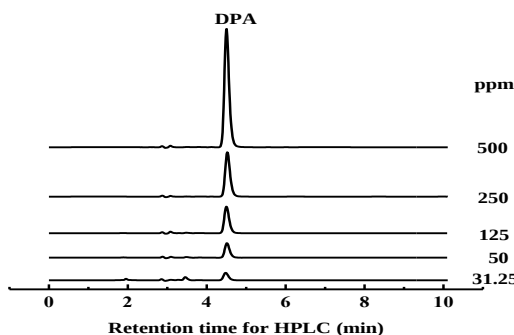


圖 2. DPA 檢量線分析 HPLC 圖譜

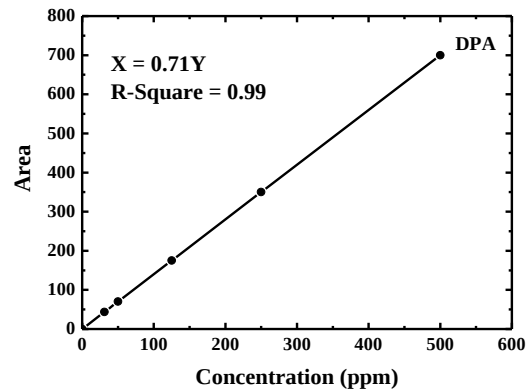


圖 3. DPA 檢量線分析圖

不同儲存期的 105 公厘榴砲彈用 M1 式單孔柱狀單基發射藥，經由 HPLC 分析之圖譜如圖 4 所示，在滯留時間 4.5 分鐘時出現之波峰為 DPA，此波峰的強度隨著庫儲時間的增加而逐漸遞減，顯示發射藥中 DPA 的含量有降低的趨勢，而在滯留時間 3.8 分鐘時出現的波峰，經由標準品檢測確認為發射藥成份中的二硝基甲苯 (DNT)。

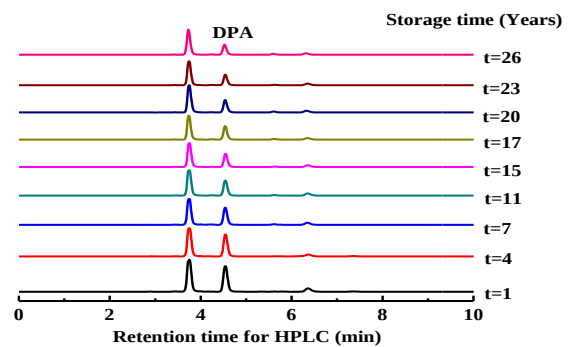


圖 4. 不同儲存期之 M1 式單孔柱狀單基發射藥 HPLC 圖譜

HPLC 圖譜經與 DPA 檢量線比對所得庫儲時間對 DPA 含量的關係如表 2 所示，再藉由數值分析的方法，建立 DPA 含量與庫儲時間關係的擬合曲線，如圖 5 所示，DPA 含量變化隨庫儲時間的增加呈現非線性單調遞減的趨勢，前 10 年呈陡降遞減，10-26 年間則趨於平緩，依據國軍彈藥部隊對於發射藥之安定性分類及儲運規定，若安定劑

含量低於0.2%，考量儲存安全，應立即浸水儲存，60天內完成銷燬[26]，分析結果顯示M1式單孔柱狀單基發射藥在庫儲26年後，DPA含量仍有0.31%，達安全儲存標準。

表2. 庫儲發射藥安定劑含量分析表

| 樣品編號      | A1   | A2   | A3   | A4   | A5   | A6   | A7   | A8   | A9   |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 儲存年期      | 1    | 4    | 7    | 11   | 15   | 17   | 20   | 23   | 26   |
| DPA含量 (%) | 0.90 | 0.73 | 0.58 | 0.56 | 0.49 | 0.41 | 0.41 | 0.39 | 0.31 |

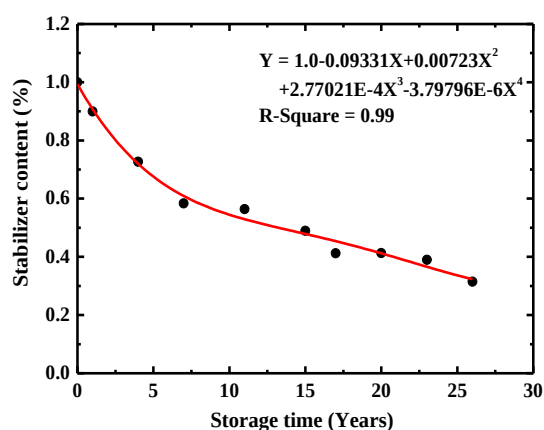


圖5. 庫儲發射藥安定劑含量變化圖

## 4.2 動力學參數值評估

本研究針對不同儲存期的105公厘榴砲彈用M1式單孔柱狀單基發射藥，利用TGA進行熱分析實驗，實驗數據代入方程式(8)的Ozawa法動力學方程式繪製 $\log T'$ 對 $1000/T$ 關係圖，所得斜率值經由數值運算即可獲得活化能 $E_a$ 值。圖6顯

示庫儲1年期的單孔柱狀單基發射藥(A1樣品)在升溫速率1、2、4及 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 條件下的熱失重曲線，取熱失重在10-15%之間的數據進行數值分析，結果如圖7所示，分析所得斜率，經過數值運算後即可求得分解反應的活化能，不同儲存期發射藥的分解活化能綜整列於表3，當發射藥儲存時間愈長時，其分解反應活化能有降低的趨勢，再比對發射藥安定劑的變化情形，顯示發射藥經過長時間儲存後，因安定劑含量隨儲存時間的增加而逐漸減少，導致安定性降低，因此造成其分解反應活化能亦隨之降低。

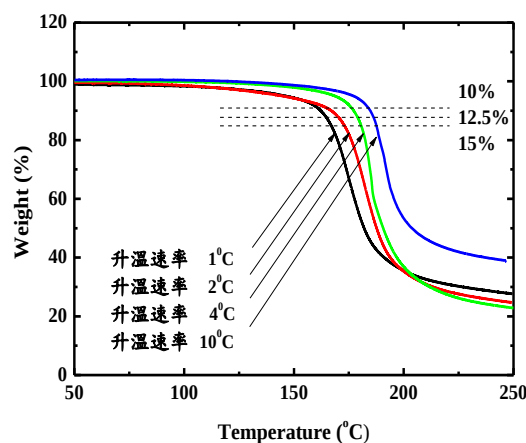


圖6. A1樣品不同升溫速率的TGA圖譜

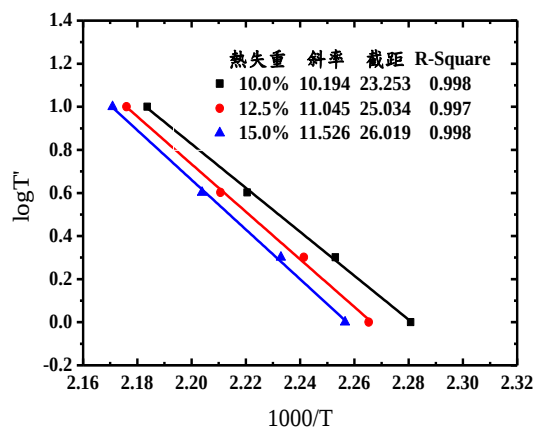


圖7. A1樣品發射藥的 $\log T'$ 對 $1000/T$ 關係圖

表3. 庫儲105公厘榴砲彈用M1式單孔柱狀單基發射藥熱分解活化能分析表

| 樣品<br>編號 | 庫儲<br>年期 | 重量損失<br>(%) | 反應溫度(°C)     |       |       |       | Ea<br>(kJ/mol) |
|----------|----------|-------------|--------------|-------|-------|-------|----------------|
|          |          |             | 升溫速率(°C/min) |       |       |       |                |
|          |          |             | 1            | 2     | 4     | 10    |                |
| A1       | 1        | 10          | 165.3        | 170.7 | 177.2 | 184.8 | 199.7±5.2      |
|          |          | 12.5        | 168.3        | 173.0 | 179.2 | 186.4 |                |
|          |          | 15          | 170.0        | 174.7 | 180.6 | 187.5 |                |
| A2       | 4        | 10          | 164.0        | 168.9 | 179.7 | 184.3 | 194.6±3.7      |
|          |          | 12.5        | 166.5        | 171.4 | 182.8 | 187.4 |                |
|          |          | 15          | 168.2        | 173.5 | 184.8 | 190.1 |                |
| A3       | 7        | 10          | 164.1        | 169.4 | 175.8 | 184.2 | 193.1±4.7      |
|          |          | 12.5        | 166.8        | 172.2 | 178.2 | 185.7 |                |
|          |          | 15          | 168.7        | 174.2 | 179.9 | 186.6 |                |
| A4       | 11       | 10          | 162.2        | 167.2 | 174.9 | 181.9 | 186.0±4.9      |
|          |          | 12.5        | 164.9        | 170.2 | 177.2 | 184.2 |                |
|          |          | 15          | 166.8        | 172.2 | 178.9 | 185.8 |                |
| A5       | 15       | 10          | 162.4        | 168   | 175.4 | 183.4 | 185.8±6.3      |
|          |          | 12.5        | 166          | 171.9 | 178.1 | 185.5 |                |
|          |          | 15          | 168.4        | 174.4 | 180   | 186.4 |                |
| A6       | 17       | 10          | 160.3        | 168.8 | 174.6 | 182.1 | 182.8±7.5      |
|          |          | 12.5        | 163.8        | 171.2 | 176.9 | 183.8 |                |
|          |          | 15          | 166.2        | 172.9 | 178.5 | 185   |                |
| A7       | 20       | 10          | 156.7        | 166   | 174.7 | 180.1 | 182.2±7.2      |
|          |          | 12.5        | 163.6        | 170.8 | 178.9 | 183   |                |
|          |          | 15          | 167.1        | 173.2 | 181.2 | 184.7 |                |
| A8       | 23       | 10          | 157.3        | 164.1 | 176.1 | 181.4 | 181.2±7.8      |
|          |          | 12.5        | 162.3        | 170.6 | 179.2 | 185.2 |                |
|          |          | 15          | 165.3        | 173.6 | 181.6 | 166.4 |                |
| A9       | 26       | 10          | 158          | 165.8 | 172   | 179.2 | 180.2±8.3      |
|          |          | 12.5        | 162.3        | 169.3 | 175.4 | 182.2 |                |
|          |          | 15          | 164.9        | 171.5 | 177.4 | 184.1 |                |

### 4.3 爆彈儀試驗結果分析

不同儲存期庫儲發射藥經爆彈儀試驗測得壓力梯度( $dP/dt$ )及動力活度(Vivacity)對壓力分率( $P/P_{max}$ )之關係如圖8-9所示。依據AVL技術手冊得知，在壓力分率界於0.25-0.75之間為實驗數據最佳擷取範圍，經由數值運算可得最大膛壓( $P_{max}$ )、最大壓力梯度( $dP/dt$ )<sub>max</sub>、動力活度(Vivacity, L)及相對火藥力(RF)和相對敏捷值(RQ)等數據，如表4所示。

#### 4.3.1 發射藥燃燒特性分析

若以A1發射藥(1年期)為標準，測試所得相對火藥力(RF)和相對敏捷值(RQ)均設為100%，圖10-12分別為不同儲存期發射藥的最大壓力梯度( $dP/dt$ )<sub>max</sub>、相對火藥力(RF)及相對敏捷值(RQ)與庫儲年期之關係，圖中顯示不同儲存期發射藥其最大壓力梯度( $dP/dt$ )<sub>max</sub>的差異在±3.9%以內，相對火藥力的差異度在±1.1%以內，相對敏捷值的差異在±5.3%以內，三者均無特定遞增、減趨勢，其原因可能與發射藥批號不同有關。

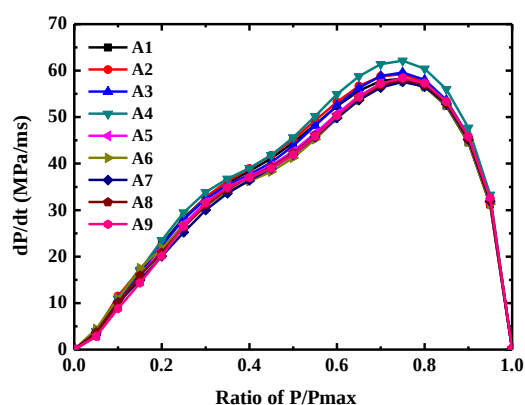


圖 8. 不同儲存期庫儲發射藥的壓力梯度與壓力分率之關係

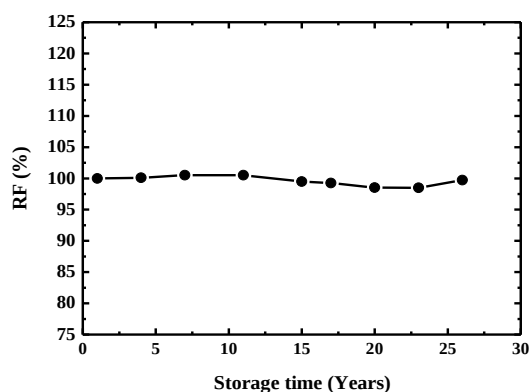


圖 11. 不同儲存期庫儲發射藥相對火藥力與庫儲時間之關係

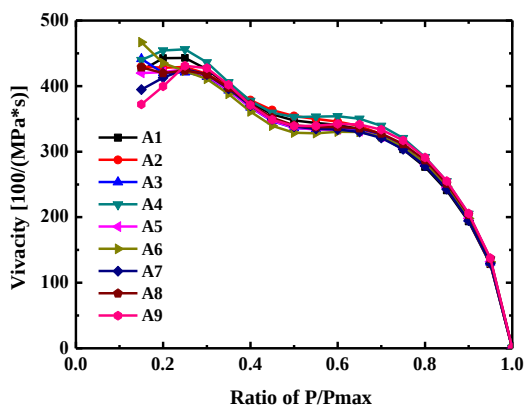


圖 9. 不同儲存期庫儲發射藥的動力活度與壓力分率之關係

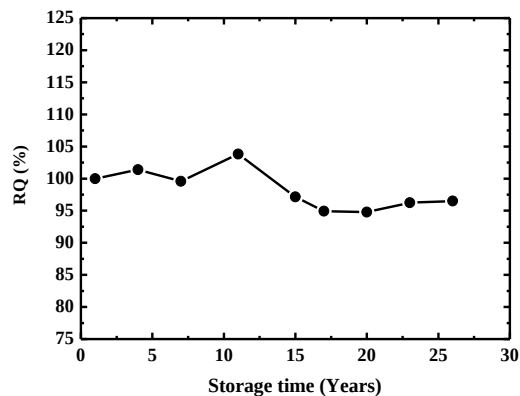


圖 12. 不同儲存期庫儲發射藥相對敏捷值與庫儲時間之關係

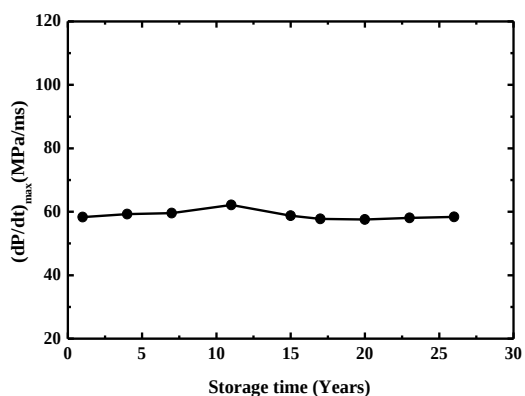


圖 10. 不同儲存期庫儲發射藥最大壓力梯度與庫儲時間之關係

此外，依據Vieille燃燒定律， $r_b = aP_c^n$ ，其中 $r_b$ 為燃速， $a$ 為常數與發射藥初溫有關， $P_c$ 為燃燒室內之壓力， $n$ 則為壓力指數(Burning rate pressure exponent)，一般發射藥的 $n$ 值在0-1之間[27]， $n$ 值愈小表示燃速隨壓力的變化值愈小並且反映了壓力對燃速影響的敏感程度。將爆彈儀測得之燃速及壓力分別取自然對數作圖，且在壓力分率界於0.35-0.75之間取其線性關係經由Vieille的燃燒定律分析，運算所得之壓力指數及速率常數值列於表5，另壓力指數與庫儲時間的關係如圖13所示，圖中顯示不同儲存期發射藥的燃燒速率指數在0.62至0.70之間且無特定遞增、減趨勢，其原因亦可能與發射藥批號不同有關。

表4. 不同儲存期庫儲發射藥爆彈儀測試結果

| 樣品<br>編號 | 庫儲<br>年期 | P <sub>max</sub><br>(MPa) | (dP/dt) <sub>max</sub><br>(MPa/ms) | RF<br>(%) | RQ<br>(%) | L <sub>0.35</sub> (註1)<br>(100/Mpa.s) | 相對最大膛壓<br>(%) | L <sub>0.75</sub> (註2)<br>(100/Mpa.s) | 相對初速<br>(%) |
|----------|----------|---------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|-------------|
| A1       | 1        | 160.00                    | 58.30                              | 100       | 100       | 399.59                                | 100           | 309.06                                | 100         |
| A2       | 4        | 160.16                    | 59.24                              | 100.10    | 101.40    | 399.23                                | 99.90         | 306.90                                | 99.30       |
| A3       | 7        | 160.82                    | 59.58                              | 100.51    | 99.58     | 393.44                                | 98.46         | 307.84                                | 99.61       |
| A4       | 11       | 160.82                    | 62.12                              | 100.51    | 103.82    | 405.92                                | 101.58        | 317.54                                | 102.74      |
| A5       | 15       | 156.98                    | 58.76                              | 98.11     | 97.16     | 393.86                                | 98.57         | 305.79                                | 98.95       |
| A6       | 17       | 158.79                    | 57.72                              | 99.24     | 94.91     | 388.08                                | 97.12         | 307.20                                | 99.40       |
| A7       | 20       | 157.64                    | 57.58                              | 98.53     | 94.79     | 395.76                                | 99.04         | 303.61                                | 98.24       |
| A8       | 23       | 157.57                    | 58.04                              | 98.48     | 96.25     | 397.62                                | 99.51         | 311.61                                | 100.83      |
| A9       | 26       | 159.56                    | 58.41                              | 99.73     | 96.50     | 401.86                                | 100.57        | 317.07                                | 102.60      |

註1：在壓力分率0.35時的動力活度，可模擬比較最大膛壓；

註2：在壓力分率0.75時的動力活度，可模擬比較初速。

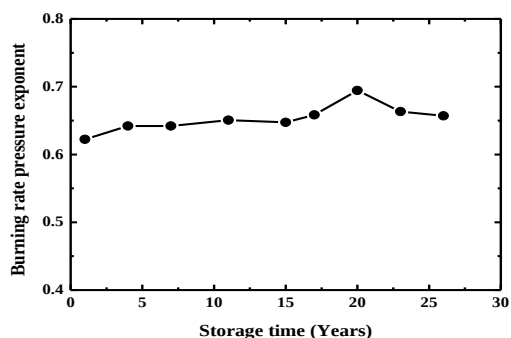


圖13. 不同儲存期庫儲發射藥燃燒速率指數與庫儲時間之關係

表5. 不同儲存期庫儲發射藥之燃速測試數值分析表

| 區分       |          | Vieille's燃燒定律 $r_b = a \cdot P_c^n$ |       |
|----------|----------|-------------------------------------|-------|
| 樣品<br>編號 | 庫儲<br>年期 | a值                                  | n值    |
| A1       | 1        | 0.133                               | 0.622 |
| A2       | 4        | 0.124                               | 0.642 |
| A3       | 7        | 0.114                               | 0.653 |
| A4       | 11       | 0.122                               | 0.651 |
| A5       | 15       | 0.117                               | 0.647 |
| A6       | 17       | 0.110                               | 0.658 |
| A7       | 20       | 0.095                               | 0.695 |
| A8       | 23       | 0.110                               | 0.663 |
| A9       | 26       | 0.116                               | 0.657 |

#### 4.3.2 模擬彈道性能分析

依據AVL技術手冊，當壓力分率在0.35所得之動力活度數值可模擬比較最大膛壓的相對值，而壓力分率在0.75所得之動力活度數值則可模擬比較初速的相對值，圖14顯示不同儲存期庫儲發射藥對於A1發射藥（1年期）的最大膛壓比值與庫儲時間之關係，不同儲存期發射藥相對1年期標準品最大膛壓比值的差異均在±3%以內，圖15顯示不同儲存期庫儲發射藥對於A1發射藥（1年期）的初速比值與庫儲時間之關係，不同儲存期發射藥相對1年期標準品初速比值的差異亦均在±3%以內，分析結果顯示安定劑含量於合格範圍內的庫儲發射藥，其燃燒性能均可合乎標準。

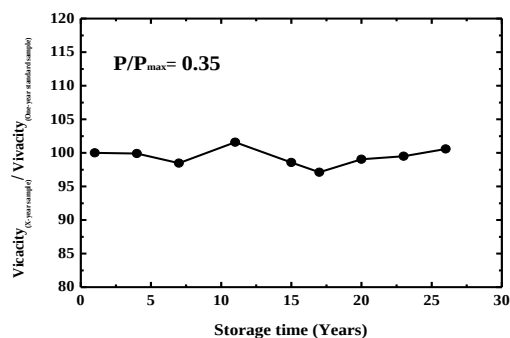


圖14. 不同儲存期庫儲發射藥相對最大膛壓比值與庫儲時間之關係

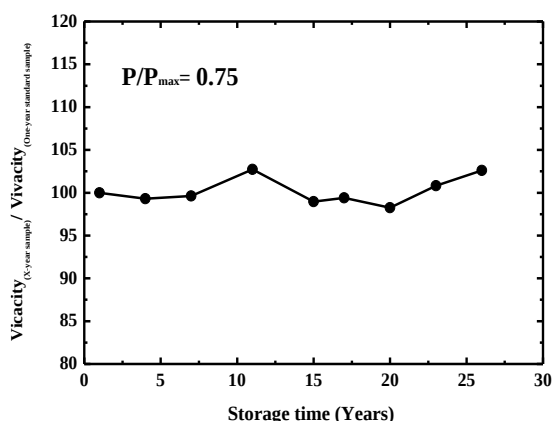


圖 15. 不同儲存期庫儲發射藥相對初速比值與庫儲時間之關係

## 五、結 論

本研究針對國軍不同儲存期105公厘榴砲彈用M1式單孔柱狀單基發射藥，利用高效能液相層析儀、熱重分析儀及爆彈儀試驗分析成分中安定劑二苯胺含量的變化對熱安定性的影響，並分析安定性的衰退與彈道性能的關係，獲得下列結論：

- (1) M1 式單孔柱狀單基發射藥安定劑二苯胺的含量，隨著庫儲時間的增加而逐漸降低，惟在庫儲 26 年後，二苯胺的含量仍有 0.31%，達安全儲存標準。
- (2) M1 式單孔柱狀單基發射藥儲存時間愈長，其分解反應活化能有降低的趨勢，再比對發射藥安定劑的變化情形，顯示發射藥經過長時間儲存後，因安定劑含量隨儲存時間的增加而逐漸減少，導致安定性降低。
- (3) M1 式單孔柱狀單基發射藥安定劑的含量雖然隨著庫儲時間的增加而減少，導致其燃燒性能產生變異，惟經由彈道性能分析，不同儲存期發射藥相對標準品最大膛壓比值及初速比值的差異均在 $\pm 3\%$ 以內，顯示安定劑含量在合格範圍內的庫儲發射藥，其彈道性能可合乎標準。

## 致 謝

本研究感謝陸軍司令部北部地區彈藥庫提供發射藥樣品使研究得以順利完成，特此致謝；另感謝葉早發教授及黃其清教授在數據分析期間給予指導。

## 參考文獻

- [1] 阮望聖，發射藥理論與應用，聯勤203廠，高雄，第1-6、26-33頁，1986。
- [2] 王橋譚，“發射藥安定性研究”，中華民國火藥學會97年度火藥專題暨技術研討會，桃園，第5-7頁，2008。
- [3] 彭竹郎，“槍砲與迫砲發射藥安定性試驗方法之回顧”，火藥技術，第5卷，第2期，第103-113頁，1990。
- [4] 張力、杜仕國、許路鐵、徐同軍，“甲基紫試驗在長貯火藥安定性檢測中的應用”，火炸藥學報，第29卷，第6期，第74-76頁，2006。
- [5] Perry, M. A., Pinson, D. J., Wanat, E., “Correlation of Abel Heat Test Time and Stabilizer Content of Aged Gun Propellants,” Aeronautical Research Labs Melbourne, pp.1-6, 1986.
- [6] 葉靜、郝俊修，“氣相色譜法測定發射藥双安定劑成分的含量”，軍械工程學院學報，第18卷，第4期，第7-9頁，2006。
- [7] 俞朝暉、張余清、李隆瑞，“硝基胍發射藥化學安定性的氣相色譜測定方法”，色譜，第17卷，第2期，第219-220頁，1999。
- [8] Boers, M. N., Willem, P. C., “Lifetime Prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA Stabilized Triple Base Propellants, Comparison of Heat Generation Rate and Stabilizer Consumption,” Wiley-vch Verlag GmbH, Vol.5, pp.356-362, 2005.

- [9] Lindblom, T., Christy, A. A., Libnau, F. O., "Quantitative Determination of Stabiliser in a Single Base Propellant by Chemometric Analysis of Fourier Transform Infrared Spectra," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol.29, pp.243-254, 1995.
- [10] 林育明、高德受、石玉山、陳永吉、邱華樞、吳謀泰, "單基發射藥之安定性與安定劑含量之關係", *火藥技術*, 第1卷, 第1期, 20-29頁, 1985。
- [11] Bellamy, A. J., Sammour, M. H., "Stabilizer Reactions in Cast Double Base Rocket Propellants. Part III: Evidence for Stabilizer Interaction During Extraction of Propellant for HPLC Quantitative Analysis," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 18, pp. 46-50, 1993.
- [12] Ning, B., Hu, R., Zhang, H., Xia, Z., Guo, P., Liu, R., Lu, G., and Jiang, J., "Estimation of the Critical Rate of Temperature Rise for Thermal Explosion of Autocatalytic Decomposing Reaction of Nitrocellulose using Non-isothermal DSC," *Thermochimica Acta*, Vol. 416, pp. 47-50, 2004.
- [13] 張鐵夫、李金樹、陸開泰、葉早發, "庫儲發射藥分解反應動力學參數及爆炸臨界溫度之研究", *中正嶺學報*, 第41卷, 第1期, 第165-176頁, 2012。
- [14] Lin, C. P., Shu, C. M., "A Comparison of Thermal Decomposition Energy and Nitrogen Content of Nitrocellulose in Non-fat Process of Linters by DSC and EA," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 95, No.2, pp.547-552, 2009.
- [15] 陳明華、江勁勇、路桂娥、劉禮斌, 「單基發射藥的熱自燃數值模擬與其剩餘能量變化研究」, *軍械工程學院學報*, 第12卷, 第1期, 第33-34頁, 2002年。
- [16] Ges, M. B. H., B173 Proputer Operating Instructions, AVL List GmbH, Austria, pp. 12-29, September 1988.
- [17] Grollman, B. B. Nelson, O. W., "Burning Rates of Standard Army Propellants in Strand Burner and Closed Chamber Tests," 13<sup>th</sup> JANNAF Combustion Meeting, Chemical Propulsion Information Agency, Pub1. 281, Vol. 1, Dec. pp. 21-43, 1976
- [18] Robbins, F. W., The Burning Rate Behavior of Pure Nitrocellulose Propellant Samples, ARL, U.S.A., TR-82, pp. 1-20. March. 1993.
- [19] 吳中文、黃宗輝、汪成斌, "以爆彈儀探討發射藥成分與密度對燃燒特性的影響", *火藥技術*, 第21-31頁, 2001。
- [20] 劉子如、潘統學、衡淑云, "單基發射藥彈道可靠度和可靠儲存壽命", *彈道學報*, 第3期, 第31-38頁, 1994。
- [21] 趙小敏, 條狀發射藥成分藥型變動對內彈道性能的影響, 碩士論文, 中正理工學院, 桃園, 第28頁, 1998。
- [22] Grivell, M. R., The Closed Vessel Test And Determination of Ballistic Properties of Gun Propellants, Manual WSRL-0291-MA, GPO, Adelaide, South Australia, pp.1-3, 1982.
- [23] Ges, M. B. H., B173 Proputer Operating Instructions, AVL List GmbH, Austria, pp. 12-29, 1988.
- [24] Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Chemical Society of Japan*, Vol. 38, No. 11, pp. 1881-1886, 1965.
- [25] Ozawa, T., "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis," *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 2, pp. 301-324, 1970.
- [26] 宋合印, *國軍批號彈藥檢查手冊(第二版)*, 聯合後勤司令部, 台北, 第3-13頁, 2009。
- [27] 姜珊, 催化劑降低發射藥燃速壓力指數的實驗研究, 碩士論文, 南京理工大學, 南京,

楊琮貿等

國軍庫儲單基發射藥安定劑含量變化對儲存安定性及彈道性能影響之分析

第1頁，2007。