

低溫感度改性單基發射藥之研究

林奕憲^{1*} 鄭凱心² 楊琮賢^{3*} 葉早發³

¹國防大學理工學院國防科學研究所

²國防大學理工學院化學工程碩士班

³國防大學理工學院化學及材料工程學系

摘 要

本研究之目的在開發低溫感度改性單基發射藥，以 M1 單基發射藥配方為參考配方，另添加包覆劑二甲基二苯脲(DMDPU)或二乙基二苯脲(DEDPU)規劃兩組試驗配方製備測試樣品，先利用燃燒彈熱卡計(BC)、微差掃描熱卡計(DSC)及真空安定性測試設備(VST)量測及分析樣品的爆熱、熱分解反應活化能及化學安定性和相容性，再利用爆彈儀(CB)量測發射藥樣品在不同溫度的燃燒性能並分析相對溫度敏感係數，實驗及分析結果顯示 M1 單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲或二乙基二苯脲，其爆熱值無顯著差異，但安定性和相容性較佳，添加包覆劑二甲基二苯脲的樣品相對溫度敏感係數較低，適合作為 M1 單基發射藥降低溫度敏感性的包覆劑。

關鍵字：改性單基發射藥、低溫感度、爆彈儀、燃燒性能。

Study on the Modified Single Base Gun Propellant with Low Temperature Sensitivity

Yi-Hsien Lin^{1*}, Kai-Hsin Cheng², Tsung-Mao Yang^{3*}, Tsao-Fa Yeh³

¹ School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University

² Master Program of Chemical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop a modified single base gun propellant (SBP) with low temperature sensitivity. M1 SBP formulation was used as the reference formulation. Dimethyldiphenylurea (DMDPU) and diethyldiphenylurea (DEDPU) were added as coating agents, two formulations were designed and test samples were prepared. First, bomb calorimeter (BC), differential scanning calorimetry (DSC) and vacuum stability tester (VST) were used to measure and analyze the explosion heat, thermal decomposition reaction activation energy, chemical stability and compatibility of the samples, and then closed bomb (CB) was employed to measure the burning performance of samples at different temperatures and their relative temperature sensitivity coefficients were analyzed. The experiment and analysis results indicated that when a small amount of coating agent (DMDPU or DEDPU) was coated to M1 SBP, there was no significant difference in the explosion heat value, but the stability and compatibility were better. The relative temperature sensitivity coefficient of the sample coated with the coating agent DMDPU was lower, and it was suitable as a coating agent for reducing the temperature sensitivity of M1 SBP.

Keywords: Modified single base propellant, Low temperature sensitivity, Closed bomb, Burning 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,彈頭的速度取決於氣體產生及能量釋放的速率[1]。傳統的火砲發射藥依其組成大致區分為單基(SB)、雙基(DB)及三基(TB)發射藥,均以硝化纖維(NC)為基本成分,近年來,已開發出含有環狀硝胺炸藥(如 RDX、HMX 和 CL-20)的高能低易損性砲彈(LOVA)發射藥,用於需要更高能量的戰車砲彈[2-4]。

火砲發射藥的溫度敏感性定義為環境溫度對發射藥燃燒速率的影響,可導致火炮的內彈道性能產生明顯的變化,換言之,發射藥燃燒速率的變化可直接影響最大的砲膛壓力和砲口初速[5-7],通常發射藥的燃燒速率隨著環境溫度的升高而增加,反之在溫度降低時燃燒速率則降低,這使得最大膛壓和初速增加或減少[8]。因此,溫度敏感係數定義為最大砲膛壓力的變化($\Delta P_{\max}$)除以環境溫度的變化(ΔT),也可以用砲口初速的變化除以環境溫度的變化來表示[9]。Boulkadid 等人的研究[8]也曾使用相對溫度敏感係數 $TC(p)$ 及 $TC(v)$ [$(\%/^{\circ}\text{C})$] 來評估發射藥性能在高、低溫環境的溫度敏感性,其中 $TC(p)$ 表示最大膛壓變異的百分比與環境溫度變化的比值, $TC(v)$ 則表示初速變異的百分比與環境溫度變化的比值。

美國軍用規範 MIL-P-3984J 要求小型武器彈藥的使用溫度範圍為 -54°C 至 $+51^{\circ}\text{C}$,如何在整個工作環境溫度範圍內保持火炮正常的內彈道性能是發射藥的基礎研究[10]。有多種方法可以降低發射藥的溫度敏感性,例如表面包覆、使用化學添加劑、控制燃燒室的體積以及改變發射藥的配方等[11]。發射藥可藉由表面處理以改變其溫度敏感性,高能增塑劑和聚合物通常用於包覆發射藥粒以調節燃燒速率,也可用於降低溫度敏感性[12, 13]。

M1 單基發射藥(M1 SBP)由 85%的硝化纖維

(NC)、10%的二硝基甲苯(DNT)、5%的鄰苯二甲酸二丁酯(DBP, 增塑劑)及外加 1%的二苯胺(DPA, 穩定劑)組合而成,可用於 105 mm、155 mm 和 8 inch 的榴彈砲[14]。M1 單基發射藥具有較低的火焰溫度,因此侵蝕性較小,其燃燒速率可藉由塗覆燃速調節劑來控制,惟其具吸濕性,不規則的燃燒是一個主要缺點。此外, M1 單基發射藥在工作環境溫度範圍內的溫度敏感性較高,這也引起研發人員的關注,並探討在 M1 單基發射藥配方添加安定劑(stabilizer)、膠凝劑(gelatinizer)或減敏劑(phlegmatizer)等添加劑以改善其燃燒現象的可行性[15]。

本研究之目的在開發低溫感度改性單基發射藥配方,以 M1 單基發射藥配方為基準,另添加包覆劑二甲基二苯脲(Dimethyldiphenylurea)或二乙基二苯脲(Diethyldiphenylurea)組成試驗配方並製備測試樣品,先利用燃燒彈熱卡計(Bomb Calorimeter)量測發射藥樣品的爆熱值分析差異性,後續利用微差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimetry)的實驗結果,以 Kissinger 法及 Ozawa 法評估發射藥樣品的分解活化能,分析發射藥樣品的熱安定性,再利用真空安定性測試設備(Vacuum Stability Tester)的實驗結果,評估發射藥樣品的化學安定性和相容性,最後藉由爆彈儀(Closed Bomb)量測不同溫度發射藥樣品的燃燒性能,分析相對溫度敏感係數的差異。

二、實驗

2.1 實驗藥品

- (1) M1 單孔柱狀單基發射藥(批號:A-1-96、直徑:0.045 吋、孔徑:0.016 吋、長度:0.2 吋),軍備局生產製造中心第 205 廠提供,如圖 1 所示。
- (2) 硝化纖維(Nitrocellulose, NC):工業級,含氮量 13.35%,軍備局生產製造中心第 205 廠提供。

- (3) 二硝基甲苯(Dinitrotoluene, DNT): 工業級, 燃速調節劑, 軍備局生產製造中心第 205 廠提供。
- (4) 鄰苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP): 工業級, 增塑劑, 軍備局生產製造中心第 205 廠提供。
- (5) 二苯胺(Diphenylamine, DPA): 工業級, 安定劑, 軍備局生產製造中心第 205 廠提供。
- (6) 乙醇(Ethanol): 試藥級, 純度 99%, 霖愷公司商購。
- (7) 乙醚(Diethyl ether): 試藥級, 純度 99%, 霖愷公司商購。
- (8) 二甲基二苯脲(Dimethyldiphenylurea, DMDPU): 試藥級, 純度 98%, 包覆劑, 霖愷公司商購。
- (9) 二乙基二苯脲(Diethyldiphenylurea, DEDPU): 試藥級, 純度 98%, 包覆劑, 霖愷公司商購。



圖 1. M1 單基發射藥

2.2 實驗設備

- (1) 燃燒彈熱卡計(Bomb Calorimeter, BC): 本研究使用美國 Parr 公司生產的 6200 型燃燒彈熱卡計, 其主要結構為一個堅固的圓柱形高壓罐, 將大約 0.5 公克的發射藥樣品置於高壓罐的坩鍋內, 然後將高壓罐充滿氮氣, 置入裝有 2 公升水的熱卡計內, 熱卡計被空氣夾套包圍, 以防止因輻射造成的熱量散失, 最後, 用電熱絲點燃發射藥樣品以量測爆熱值。
- (2) 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC): 本研究使用美國 TA 公司

生產的 Q-20 型微差掃描熱卡計, 量測發射藥樣品熱分解反應的溫度, 測試樣品盤使用陶瓷坩鍋, 樣品測試量 3-5 毫克, 反應溫度量測範圍為室溫至 350°C, 升溫速率為 1、2、5 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。

- (3) 真空安定性測試設備(Vacuum Stability Tester, VST): 本研究使用的實驗設備係自行組裝, 由反應器、恆溫加熱槽、壓力感測器及數據擷取系統與軟體等組成, 藉以評估發射藥樣品的化學安定性和相容性。實驗依據 MIL-STD-1751A 方法 1061[16] 進行, 將恆溫槽溫度調整至 100°C, 加熱 40 小時, 紀錄試管內發射藥分解產生的壓力隨時間的變化, 再利用理想氣體方程式計算產生的氣體量, 評估是否符合規範標準。
- (4) 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, 用來評估發射藥的燃燒性能。

2.3 實驗規劃

本研究以 M1 單孔柱狀單基發射藥為基準藥, 另添加包覆劑二甲基二苯脲(DMDPU)或二乙基二苯脲(DEDPU)規劃兩組試驗配方, 先完成發射藥樣品的製備, 後續利用燃燒彈熱卡計(BC)量測各配方發射藥的爆熱, 再以微差掃描熱卡計(DSC)在不同的升溫條件下, 量測各配方發射藥的分解反應溫度評估活化能, 及利用真空安定性測試設備(VST)量測各配方發射藥熱分解產生的氣體量, 藉以評估各配方發射藥的化學安定性和相容性, 最後利用爆彈儀(CB)量測各配方發射藥在不同環境溫度的燃燒特性並評估彈道性能, 藉以分析發射藥對環境溫度的敏感性, 配方規劃如

表1所示。

表1. 配方規畫表

配方 編號	配方組成 (wt.%)					
	NC	DNT	DBP	DPA*	DMDPU*	DEDPU*
M1	85	10	5	1	-	-
M1DM	85	10	5	1	0.3	-
M1DE	85	10	5	1	-	0.3

*外加

2.3.1 發射藥的製備

M1單基發射藥配方添加包覆劑製備程序如下：

- (1) 驅水：將無水乙醇倒入裝有硝化纖維之燒杯中，攪拌約 10 秒，將酒精移除。
- (2) 拌藥：取已完成驅水之硝化纖維，加入醇醚溶劑(乙醇 35%、乙醚 65%)、二硝基甲苯及鄰苯二甲酸二丁酯，攪拌形成均勻的藥膠。
- (3) 壓藥：取藥膠置於壓藥機內，調節壓藥機壓力至等速壓出藥條，並維持至壓藥完畢。
- (4) 切藥：切藥前先捻去部分藥條頭後，將藥條插入切藥機內進行切藥。
- (5) 水煮：將切好之發射藥胚裝入藥包後，再將藥包置入水浴機，在 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 的溫度水煮以去除多餘溶劑。
- (6) 烘藥：將發射藥胚平鋪於篩網上，置於烘箱內設定溫度 55°C ，持續烘乾 2 小時以上。
- (7) 包面液製備：依配方規劃的包覆劑重量比例，以酒精為溶劑製備包面液，須將包覆劑攪拌至完全溶解。
- (8) 包面：將定量的發射藥胚及包面液置入燒杯，攪拌均勻使包面液完全覆蓋發射藥，再將燒杯置入水浴機，在 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 的溫度進行包面。
- (9) 烘藥：將發射藥樣品平鋪於篩網上，置於烘箱內設定溫度 55°C ，持續烘乾 2 小時以上。

2.3.2 發射藥的爆熱量測

本研究利用美國 Parr 公司生產的 6200 型燃燒彈熱卡計(BC)進行發射藥的爆熱量測，實驗程

序如下：

- (1) 先將測試樣品置於 60°C 的烘箱中乾燥 2 小時，再放入乾燥器內冷卻至室溫備用。
- (2) 秤取測試樣品 0.5 公克置於高壓罐的坩鍋內，使其與鎳鉻絲接觸，並將鎳鉻絲兩端纏繞於兩電極棒，再連接點火電極。
- (3) 打開高壓罐上方之氣閥，將氮氣筒之氣體導管與高壓罐相連結，以 450 psig 的壓力將氮氣導入高壓罐內。
- (4) 將熱卡計之上蓋打開(其下有兩電線切勿弄斷)，將高壓罐置入定位後注入 2 公升的純水，再將熱卡計上蓋之二電線與高壓罐連結後，蓋上熱卡計上蓋，啟動點火系統量測樣品釋放的爆熱。
- (5) 檢測完畢後，開啟熱卡計的上蓋並拆下與高壓罐相連之電線，取出高壓罐將熱卡計內的水清除，再將高壓罐之氣閥打開排除氣體，打開高壓罐清除殘餘之鎳鉻絲，高壓罐內之水漬及坩鍋內之殘餘灰分一併擦拭乾淨。

2.3.3 發射藥的熱化學特性測試

本研究使用美國 TA 公司生產的 Q-20 型微差掃描熱卡計(DSC)，量測發射藥樣品熱分解反應的溫度，測試樣品盤使用陶瓷坩鍋，樣品測試量 3-5 毫克，反應溫度量測範圍為室溫至 350°C ，升溫速率為 1、2、5 及 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，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，藉以評估發射藥的熱安定性。

2.3.4 發射藥的真空安定性測試

本研究使用自行組裝的真空安定性測試設備(VST)，依據 MIL-STD-1751A 方法 1061[16]，在 100°C 的測試環境下加熱 40 小時，實驗程序如下：

- (1) 實驗前適量取樣置於烘箱，以 65°C 的溫度乾燥 2 小時。
- (2) 每次實驗量取 5 公克試樣，放入加熱試管後，將加熱試管安置於恆溫槽中，利用真空泵將

加熱試管的壓力抽至 5mmHg 以下，關閉壓力控制閥，靜置 4 小時觀察系統有無漏氣現象。

- (3) 若系統無漏氣現象，則開始進行真空安定性試驗，首先調整恆溫加熱槽的溫度至 100°C，並設定實驗時間為 40 小時，同時開啟數據擷取系統記錄試管內的力隨時間的變化情形。
- (4) 到達實驗設定時間 40 小時後，將試管移出恆溫加熱槽，並冷卻至室溫，持續記錄試管內的壓力變化情形。
- (5) 實驗完成後，移除實驗樣品並妥慎儲存，以待後續銷燬作業。

真空安定性測試所得的壓力變化可換算為標準狀態下產生氣體的體積量，可據以評估發射藥的化學安定性和相容性。

2.3.3 發射藥的燃燒性能測試

本研究使用奧地利 HPI 公司設計製造的 B180 型爆彈儀(CB)，選用 200 毫升之爆體，進行發射藥的燃燒性能測試，實驗程序如下：

- (1) 測試樣品依據美軍規範 MIL-P-3984J，測試前先置於真空烘箱或冷凍櫃分別設定溫度為 51°C、21°C 及 -54°C 存放四個小時，以模擬測試樣品的環境溫度。
- (2) 秤取發射藥測試樣品 30 克，置入爆彈儀之爆體燃燒室。
- (3) 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。
- (4) 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。

爆彈儀測試係使用美軍 MIL-STD-286C method 801.1.2[17]之規範，所得壓力-時間曲線(P-t curve)，可用以計算壓力梯度(dP/dt)、動力活度(Vivacity, L)、相對火藥力(RF)和相對敏捷值(RQ)。

三、反應動力學參數評估

化學反應動力學分析通常假設反應速率可以用兩個可分離的函數 $k(T)$ 和 $f(\alpha)$ 來描述如方程式(1)所示

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

其中 da/dt 是反應速率， α 為任何時間反應物的轉化率， $k(T)$ 則是與溫度相關的速率常數， $f(\alpha)$ 可表示為 α 的函數如方程式(2)所示

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

其中 n 是反應級數，反應常數通常與溫度相關可用 Arrhenius 方程式來描述，如方程式(3)所示

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中 E_a 是反應活化能， A 是前頻因子， R 則是氣體常數。結合方程式(1)-(3)可獲得方程式(4)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

3.1 Kissinger法

因為最大的反應速率出現在 $d^2\alpha/dt^2=0$ 時，可將方程式(4)微分獲得方程式(5)

$$\frac{E_a \beta}{RT_p^2} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) (1 - \alpha)^{n-1} \quad (5)$$

其中 T_p 是在線性加熱速率為 $\beta (dT/dt)$ 時 DSC 曲線的峰溫值，Kissinger 法[18]假設乘積項 $n(1-\alpha)^{n-1}$ 與 β 無關，因此推導出方程式(6)

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (6)$$

繪製 $\ln(\beta/T_p^2)$ 對 $1/T_p$ 圖可獲得近似直線的關係，活化能 E_a 值可藉由斜率值計算獲得。

3.2 Ozawa法

在線性加熱速率 $\beta = dT/dt$ 的條件下，方程式(4)可改寫為方程式(7)

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Ozawa 法[19]假設 A 、 $f(\alpha)$ 及 E_a 與溫度 T 無關，而 A 及 E_a 與轉化率 α 無關，將方程式(7)變數分離並積分可得到方程式(8)

$$\log f(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

繪製 $\log \beta$ 對 $1/T_p$ 圖可獲得近似直線的關係，活化能 E_a 值可藉由斜率值計算獲得。

四、結果與討論

4.1 燃燒彈熱卡計測試結果分析

爆熱(Heat of explosion)定義為高能物質在高溫高壓下快速分解反應釋放出的熱量，其為決定發射藥性能的重要參數，本研究利用燃燒彈熱卡計進行配方編號M1、M1DM及M1DE三組發射藥樣品的爆熱量測，平均爆熱值分別為2911、2883及2883 J/g，實驗結果顯示M1單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲或二乙基二苯脲，其爆熱值僅約減少1%左右，無顯著的差異，實驗數據如表2所示。

表2. 發射藥樣品爆熱量測結果

配方編號	爆熱值 (J/g)	平均值 (J/g)
M1	2915	2911
	2910	
	2909	
	2895	
M1DM	2881	2883
	2874	
	2894	
M1DE	2880	2882
	2872	

4.2 微差掃描熱卡計測試結果分析

本研究利用微差掃描熱卡計(DSC)針對配方編號 M1、M1DM 及 M1DE 三組發射藥樣品在升溫速率 1、2、5 及 10°C/min 的條件下，進行熱化學特性量測，圖 2 顯示 M1 組發射藥樣品在不同升溫速率的 DSC 圖譜，各圖譜均顯示單一放熱峰，其為發射藥的放熱分解反應且放熱峰溫隨著升溫速率的增加而增加，另兩組的實驗結果也有相同的趨勢，實驗數據綜整列於表 3。

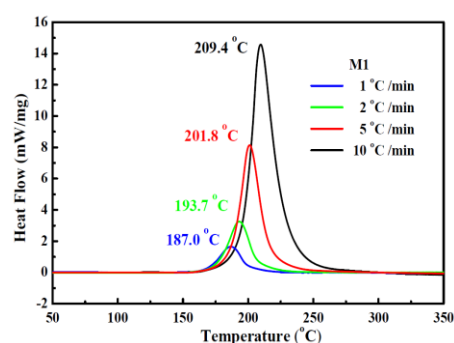


圖 2. M1 發射藥樣品不同升溫速率 DSC 圖譜

表3. 發射藥樣品熱分解反應活化能分析表

配方編號	升溫速率 [β] (°C/min)	放熱峰溫 [T_p] (°C)	活化能[Ea] (kJ/mol)	
			Kissinger法	Ozawa法
M1	1	187.0	184.0	182.4
	2	193.7		
	5	201.8		
	10	209.4		
M1DM	1	187.2	192.6	190.6
	2	193.4		
	5	201.7		
	10	208.4		
M1DE	1	187.8	198.8	196.5
	2	194.0		
	5	201.8		
	10	208.5		

三組發射藥樣品分解反應的活化能可藉由 Kissinger 法及 Ozawa 法利用升溫速率值及相對應的放熱峰溫值計算獲得，圖 3 顯示利用 Kissinger 法繪製的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 對 $1/T_p$ 關係圖，所得斜率經過運算求得的活化能為 184.0 kJ/mol，

圖 4 顯示利用 Ozawa 法繪製的 $\log \beta$ 對 $1/T_p$ 關係圖，所得斜率經過運算求得的活化能為 182.4 kJ/mol，兩者均與文獻值 185.8 kJ/mol 相近[20]。M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲(M1DM)及二乙基二苯脲(M1DE)樣品的分解活化能也利用上述分析方法獲得，所有分析數據綜整列於表 3。由於 M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲(M1DM)或二乙基二苯脲(M1DE)可使分解反應活化能增加，顯示添加包覆劑有助於增加 M1 單基發射藥的熱安定性。

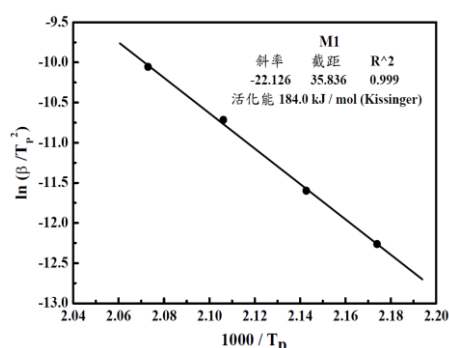


圖 3. M1 發射藥樣品升溫速率與峰溫值依 Kissinger 模式繪製之回歸圖

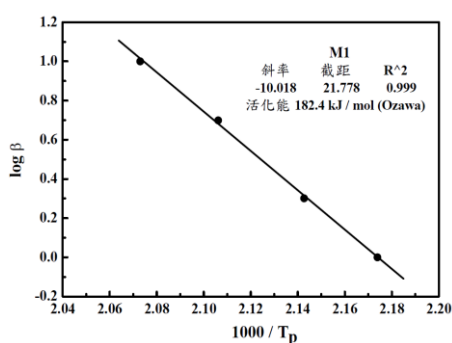


圖 4. M1 發射藥樣品升溫速率與峰溫值依 Ozawa 模式繪製之回歸圖

4.3 真空安定性測試結果分析

本研究利用真空安定性測試設備(VST)針對配方編號 M1、M1DM 及 M1DE 三組發射藥樣品在 100°C 的測試環境下加熱 40 小時，進行發射藥的化學安定性和相容性測試，依據 MIL-STD-1751A

[16] 要求的標準，氣體釋放量必須小於 2 ml/g，三組發射藥樣品真空安定性測試所得試驗壓力變化歷程如圖 5 所示，實驗結果顯示三組發射藥樣品均符合真空安定性測試標準，其中 M1 組發射藥樣品真空安定性的測試結果與李金樹等人 [21] 曾發表的結果近似。

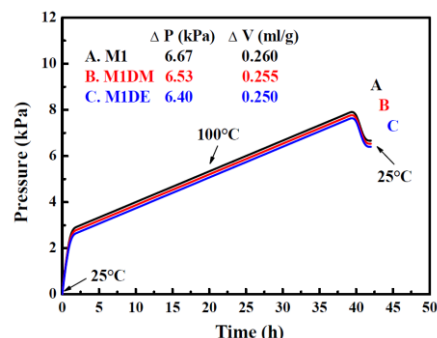


圖 5. 發射藥樣品真空安定性試驗壓力變化歷程圖

4.4 爆彈儀測試結果分析

本研究利用爆彈儀針對配方編號 M1、M1DM 及 M1DE 三組發射藥樣品在常溫 21°C、高溫 51°C 及低溫 -54°C 的條件下，進行燃燒性能測試，實驗前各配方樣品先以低藥量熱砲，再實施 30 克的實際測試，M1 組發射藥樣品爆彈儀測試所得壓力與時間之關係如圖 6 所示，實驗結果顯示最大壓力 (P_{max}) 隨著測試樣品溫度的增加而增加，而到達最大壓力所需時間則隨著測試樣品溫度的增加而減少，此係低溫的測試樣品在燃燒過程先吸收較多的熱量，因而降低燃燒性能，另兩組的實驗結果也有相同的趨勢。此外，M1 單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲及二乙基二苯脲也導致最大壓力的降低。

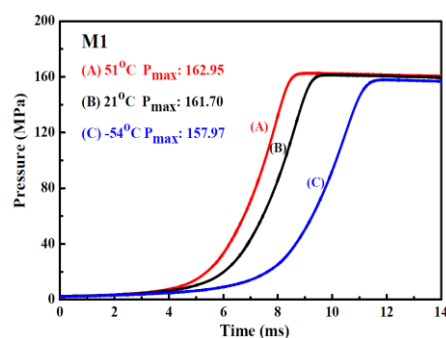


圖 6. M1 發射藥樣品測試的壓力與時間關係圖

圖7-9顯示三組發射藥樣品在51、21及-54℃條件下，壓力梯度(dP/dt)與壓力分率(P/P_{max})之關係，其最大壓力梯度 $[(dP/dt)_{max}]$ 均隨著測試樣品溫度的增加而增加。此外，M1單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲及二乙基二苯脲也導致最大壓力梯度的降低，其原因為二甲基二苯脲及二乙基二苯脲是非含能物質，包覆在M1單基發射藥的表層具有鈍感阻燃效果，使得發射藥樣品的燃速降低因而導致最大壓力梯度的降低。

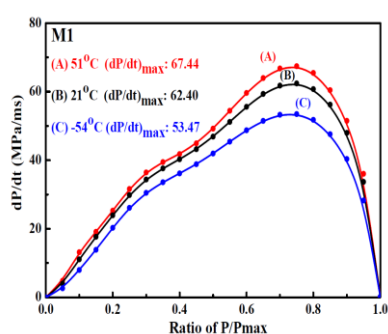


圖7. M1發射藥樣品測試壓力梯度與壓力分率關係圖

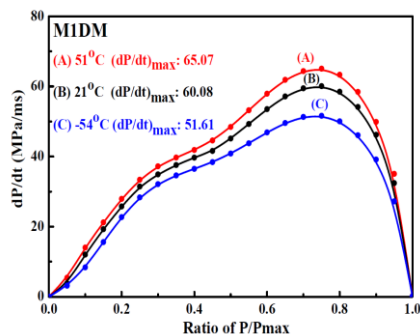


圖8. M1DM發射藥樣品測試壓力梯度與壓力分率關係圖

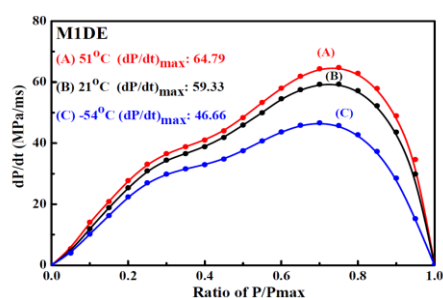


圖9. M1DE發射藥樣品測試壓力梯度與壓力分率關係圖

三組發射藥樣品在51、21及-54℃的條件下，動力活度(Vivacity)與壓力分率(P/P_{max})之關係如圖10-12所示，依據WSRL-0291-MA[22]及AVL[23]技術手冊，在壓力分率0.35時的動力活度($L_{0.35}$)，可模擬比較最大膛壓，在壓力分率0.75時的動力活度($L_{0.75}$)，則可模擬比較初速，三組發射藥樣品的測試結果顯示最大膛壓及初速均隨著測試樣品溫度的增加而增加。

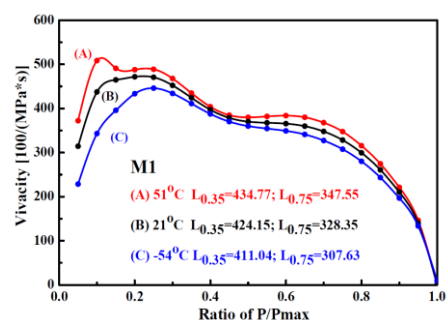


圖10. M1發射藥樣品測試動力活度與壓力分率關係圖

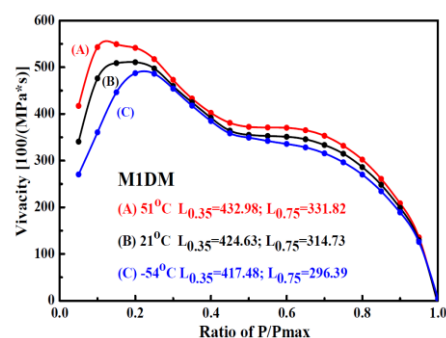


圖11. M1DM發射藥樣品測試動力活度與壓力分率關係圖

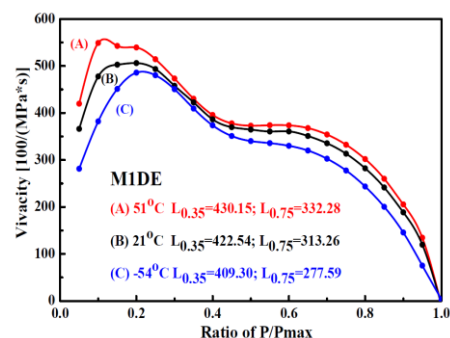


圖12. M1DE發射藥樣品測試動力活度與壓力分率關係圖

此外，M1單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲及二乙基二苯脲也導致最大膛壓及初速的降低。三組發射藥樣品在51、21及-54℃的條件下，爆彈儀測試所得相關數據 $P_{\max}$ 、 $(dP/dt)_{\max}$ 、 $L_{0.35}$ 及 $L_{0.75}$ 經綜整列於表4，也包括在高溫51℃及低溫-54℃時相對於常溫21℃的相對最大膛壓及

相對初速，M1單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲，其高溫51℃及低溫-54℃樣品相對於常溫21℃樣品的相對最大膛壓及相對初速的變異均較M1單基發射藥低，而添加二乙基二苯脲則有較高的變異。

表4. 發射藥樣品爆彈儀測試結果

配方編號	測試溫度(℃)	$P_{\max}$ (MPa)	$(dP/dt)_{\max}$ (MPa/ms)	$L_{0.35}$ (註 1)(100/MPa.s)	相對最大膛壓(%)	$L_{0.75}$ (註 2)(100/MPa.s)	相對初速(%)
M1	51	162.95	67.44	434.77	102.50	347.55	105.85
	21	161.70	62.40	424.15	100.00	328.35	100.00
	-54	157.97	53.47	411.04	96.91	307.63	93.69
M1DM	51	161.40	65.07	432.98	101.97	331.82	105.43
	21	160.31	60.08	424.63	100.00	314.73	100.00
	-54	157.07	51.61	417.48	98.32	296.39	94.17
M1DE	51	161.08	64.79	430.15	101.80	332.28	106.07
	21	159.74	59.33	422.54	100.00	313.26	100.00
	-54	153.44	46.66	409.3	96.87	277.59	88.61

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。

發射藥樣品溫度隨著環境溫度的變化會引起彈道性能的變異，三組發射藥樣品在高溫51℃及低溫-54℃的相對溫度敏感係數如表 5 所示；M1 單基發射藥樣品的 $T(p)$ (模擬最大膛壓對溫度的敏感度)及 $T(v)$ (模擬初速對溫度的敏感度)在高溫 51℃時分別為 0.083%/℃及 0.20%/℃，在低溫-54℃時則分別為 0.041%/℃及 0.084%/℃；M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲(M1DM)樣品的 $T(p)$ 及 $T(v)$ 在高溫 51℃時分別為 0.066%/℃及 0.18%/℃，在低溫-54℃時則分別為 0.022%/℃及 0.078%/℃，其溫度敏感性明顯較 M1 單基發射藥樣品低；另 M1 單基發射藥添加包覆劑二乙基二苯脲(M1DE)樣品的 $T(p)$ 及 $T(v)$ 在高溫 51℃時分別為 0.060%/℃及 0.21%/℃，在低溫-54℃時則分別為 0.042%/℃及 0.15%/℃，其溫度敏感性在高溫 51℃時較 M1 單基發射藥樣品略低，但在低溫-54℃時則較高。另依據美

軍規範 MIL-P-3984J，M1 單基發射藥在操作溫度的最大膛壓變異量為±3%，換算在高溫 51℃及低溫-54℃的相對溫度敏感係數分別為 0.1%/℃及 0.04%/℃，而初速的變異量則未明列，因此，評估二甲基二苯脲比較適合作為 M1 單基發射藥降低溫度敏感性的包覆劑。

表5. 發射藥樣品相對溫度敏感係數

配方編號	相對溫度敏感係數 (%/℃) ^{註1}			
	高溫51℃		低溫-54℃	
	$TC(p)$ ^{註2}	$TC(v)$ ^{註3}	$TC(p)$	$TC(v)$
M1	0.083	0.20	0.041	0.084
M1DM	0.066	0.18	0.022	0.078
M1DE	0.060	0.21	0.042	0.15

註 1：%/°C 表示每°C 的相對模擬最大膛壓或模擬初速變異百分比

註 2：模擬最大膛壓對溫度的敏感度

註 3：模擬初速對溫度的敏感度

五、結 論

本研究之目的在開發低溫感度改性單基發射藥配方，以 M1 柱狀單基發射藥為基準藥，另添加包覆劑二甲基二苯脲(DMDPU)或二乙基二苯脲(DEDP)規劃兩組試驗配方並製備測試樣品，後續進行爆熱量測、熱化學特性測試、真空安定性測試及燃燒性能測試，獲得下列結論：

- (1) 燃燒彈熱卡計測試分析結果顯示，M1 單基發射藥添加少量包覆劑二甲基二苯脲或二乙基二苯脲，其爆熱值僅約減少 1% 左右，無顯著的差異。
- (2) 微差掃描熱卡計測試分析結果顯示，M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲或二乙基二苯脲可使分解反應活化能增加，添加包覆劑有助於增加 M1 單基發射藥的熱安定性。
- (3) 真空安定性測試分析結果顯示，M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲或二乙基二苯脲均符合真空安定性測試標準。
- (4) 爆彈儀測試分析結果顯示，M1 單基發射藥添加包覆劑二甲基二苯脲的相對溫度敏感係數在高溫 51°C 及低溫 -54°C 時均較 M1 單基發射藥樣品低，而添加包覆劑二乙基二苯脲的相對溫度敏感係數則較 M1 單基發射藥樣品在高溫 51°C 時略低，但在低溫 -54°C 時則較高；因此，評估二甲基二苯脲比較適合作為 M1 單基發射藥降低溫度敏感性的包覆劑。

致 謝

本研究承蒙軍備局生產製造中心第 205 廠提供實驗藥品使研究得以順利完成；另感謝陸開泰教授、黃其清教授及李金樹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] Pillai, A. G. S., Dayanandan, C. R., Joshi, M. M., Patgaonkar, S. S., Karir, J. S., "Studies on the Effects of RDX Particle Size on the Burning Rate of Gun Propellants," *Defense Science Journal*, Vol. 46, No. 2, pp. 83-86, 1996.
- [3] Damse, R. S., Singh, H., "Nitramine-Based High Energy Propellant Compositions for Tank Guns," *Defense Science Journal*, Vol. 50, No. 1, pp. 75-81, 2000.
- [4] Pillai, A. G. S., Sanghavi, R. R., Dayanandan, C. R., Joshi, M. M., Karir, J. S., "Ballistic Evaluation of LOVA Propellant in High Calibre Gun," *Defense Science Journal*, Vol. 51, No. 2, pp. 147-153, 2001.
- [5] Boulkadid, M. K., Lefebvre, M. H., Jeunieu, L., Dejeaifve, A., "Influence of Firing Temperature on Properties of Gun Propellants," *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 9, pp. 415-427, 2015.
- [6] Clifford, W., *Temperature Sensitivity of Aircraft Cannon Propellants*. AFATL-TR-82-72, 1982.
- [7] Clifford, W., and Bertram, K., *Ballistic criteria for Propellant Grain Fracture in the GAU-8/A 30 MM Gun*. AFATL-TR-82-21, 1982.
- [8] Boulkadid, M. K., Lefebvre, M. H., Jeunieu, L., Dejeaifve, A., "Temperature Sensitivity of Propellant Combustion and Temperature Coefficients of Gun Performance," *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol. 13, No. 4, pp. 1005-1022, 2016.
- [9] Liu, M. F., Zhang, X. B., Yu, L., Han, X.,

- “Theoretical Study on Ignition Compensating Temperature Sensitivity,” *Advances in Mechanical Engineering*, Vol. 7, No. 9, pp. 1-7, 2015.
- [10] MIL-P-3984J, Military Specification: Propellants for Small Arms Ammunition, U.S. Department of Defense, 25 May, 1992.
- [11] Jahanian, A., Zarei, A.R., Ghanbari Mazidi, M., “The Reduction of Temperature Sensitivity Methods in Gun Propellants,” *Tahghigh va towse mavad por energy*, Vol. 7, No. 2(14), pp. 19-28, 2011.
- [12] Kumari, D., Balakshe, R., Banerjee, S., Singh, H., “Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants,” *Review Journal of Chemistry*, Vol. 2, No. 3, pp. 240-262, 2012.
- [13] Chakraborty, T. K., Raha, K. C., Omprakash, B., Singh, A., “A Study on Gun Propellants Based on Butyl-NENA, *Journal of Energetic Materials*, Vol. 22, No. 1, pp. 41-53, 2004.
- [14] Diaz, E., Brochu, S., Poulin, I., Faucher, D., Marois, A., Gagnon, A., Environmental Chemistry of Explosives and Propellant Compounds in Soils and Marine Systems: Distributed Source Characterization and Remedial Technologies, American Chemical Society, Washington DC, pp. 401-414, 2011.
- [15] Houck, M. M., Materials Analysis in Forensic Science, Academic Press, Elsevier, San Diego, pp. 425-426, 2016.
- [16] MIL-STD-1751A, Department of Defense Test Method Standard: Safety and Performance Tests for the Qualification of Explosives (High explosives, Propellants, and Pyrotechnics), U.S. Department of Defense, December 11, 2001.
- [17] MIL-STD-286B, Propellants, Solid: Sampling, Examination and Testing, U.S. Department of Defense, 1 December, 1967.
- [18] Kissinger, H. E., “Reaction kinetics in differential thermal analysis,” *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 11, pp. 1702-1706, 1957.
- [19] Ozawa, T., “A new method of analyzing thermogravimetric Data,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 38, No. 11, pp. 1881-1886, 1965.
- [20] 吳俊賢, “庫儲單基發射藥安定劑含量與燃燒性能關係之研究”, 碩士論文, 國防大學理工大學, 桃園, 2012。
- [21] 李金樹、鄭正發、陸開泰、葉早發, “長期庫儲發射藥熱安定性之研究—真空安定性試驗法”, *火藥技術*, 第27卷, 第2期, 第49-63頁, 2011。
- [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.12-20, 1988.