

## 庫儲發射藥分解反應動力學參數及爆炸臨界溫度之研究

張鐵夫<sup>1</sup> 李金樹<sup>2\*</sup> 陸開泰<sup>2</sup> 葉早發<sup>2</sup>

<sup>1</sup>國防大學理工學院應用化學研究所

<sup>2</sup>國防大學理工學院化學及材料工程學系

### 摘 要

國軍庫儲大量的發射藥，但除部隊演訓任務外甚少使用，故無法有效推陳換新致紛屆使用壽限或在自然環境下逐漸變質而失去其原有效能。此一數量龐大之發射藥，對國軍官兵及彈庫周遭居民生命及財產安全造成潛在的危機。本研究係針對國軍現有的庫儲發射藥，評估其在熱危害的狀況下儲存的安全性，首先利用熱分析技術探討發射藥的分解反應特性及評估其動力學參數，再利用熱爆炸理論的分析模式，以數值分析的方法，獲得熱爆炸的臨界溫度及延滯時間，研究成果將有助於國軍改善發射藥庫儲的安全管理機制，減少危安事故的發生。

**關鍵詞：**庫儲發射藥，動力學參數，臨界溫度，熱爆炸延滯時間

## Research of Decomposition Kinetics Parameters and Explosion Critical Temperatures for the Propellants in Storage

Tieh-Fu Chang<sup>1</sup>, Jin-Shuh Li<sup>2\*</sup>, Kai-Tai Lu<sup>2</sup>, and Tsao-Fa Yeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Applied Chemistry, 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

The military keeps a huge amount of propellant, but these propellants are seldom used except the period of military maneuvers and training. The propellants of long-term storage cannot be weeded out the old and brought forth the new that can lead to the variation of performance under natural environment or exceed time limit of storage. This potential hazard hangs over the soldiers and the inhabitants in the vicinity. The objective of this research is to evaluate the safety of propellant in the situation of thermal hazard. In the first place, the thermal analysis technique is applied to explore the characteristics of thermal decomposition of propellant and to evaluate the kinetics parameters. Then, the analytic mode of thermal explosion theory is applied to evaluate the critical temperature and delay time of thermal explosion by means of numerical analysis method. The research results will contribute to improving the safety management system of Propellant and reducing the explosive contingency.

**Keywords:** propellant storage, kinetics parameters, critical temperature, delay time of thermal explosion.

## 一、前言

不良的儲存環境是彈藥庫儲安全潛在的危害因子，若因管理不當或外界熱源而引起火災或爆炸時，不僅會因為量大搶救不易，而導致重大的財產損失和人員傷亡，亦可能擴及其他庫房或生活區，造成更大的危害，因此，彈藥庫儲的安全性必須加以重視[1]。

彈藥在儲存過程，環境對其危害是多方面且不易預防，就化學反應動力學的觀點而言，火炸藥由緩慢的分解而導致熱爆炸，關鍵因素在於反應速率隨溫度的變化，在一定的條件下化學變化伴隨著大量的熱效應，如果環境的通風和散熱效果不佳，隨著環境溫度的升高或自催化作用的加劇而不斷累積，必然導致爆炸的結果。由於系統「熱爆炸」就是一個放熱反應系統從起始反應開始一直到達爆炸的過程，其經歷的時間也就是熱爆炸的延滯期(Delay time of thermal explosion)，延滯期數值的大小，關係著一個系統發生熱爆炸的可能性及系統的危險性，故具重大的意義[2]，應加以討論及評估。

國軍部隊目前所使用的傳統彈藥主要為 TNT、B 炸藥 (TNT 及 RDX 混合炸藥)、單基及雙基發射藥均為硝基或硝酸酯化合物，具有受熱分解及熱爆炸的危害特性，因此在庫儲期間具高度的潛在危險與不安定性。近年來發生多起彈藥庫爆炸案，包括民國 94 年國軍聯勤馬祖南竿彈庫，因庫儲火砲發射藥變質分解、產生熱能累積而發生自燃，波及鄰近 90 公厘等彈頭引起殉爆[3]；民國 95 年國軍聯勤南港彈藥分庫的火砲發射藥庫房，因自燃氣爆炸引發鄰近兵舍火災，造成 2 死 2 重傷[4]。因此，這些高危險性物料庫儲期間的安全防護措施，應予重視。有關發射藥熱安定性的相關研究，Ning 等人[5]曾經以 DSC，採非等溫方式研究硝化纖維，求得活化能為 176.7 kJ/mole；Lin 等人[6]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[7]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。

本研究探討國軍現有 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥，在庫儲期間產生熱爆炸的臨界溫度及延滯時間。首先藉由熱分析實驗獲得發射藥分解反應的動力學參數，再結合

Semenov[8]和 Frank- Kamenetskii[9]「熱爆炸理論」的觀念，以數值分析的方法，在熱危害的條件下，估算熱爆炸的臨界溫度及延滯時間，這些研究成果可有效提昇彈藥庫儲及管理的安全性。

## 二、實驗

### 2.1 實驗藥品

- (1)105 公厘 M1 式七孔柱狀單基發射藥，203 廠新藥。
- (2)105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥，聯勤北、中、南彈庫庫儲品。

### 2.2 實驗儀器

- (1)老化試驗機(Aging over)：

本研究使用專機精密公司 JTM-1259 老化試驗機，具備精密設計之空氣置換調整裝置及數位化式電壓計、電流計、計時器、超溫停機設定及定時強制換氣裝置，其水平式強制送風循環系統及內部兩側之氣流調整板，可確保試驗機內部溫度均勻穩定，烘箱控制溫度為室溫~300°C。

- (2)熱分析儀：

實驗儀器為美國 TA INSTRUMENT 公司所生產的 SDT-Q600 型熱分析儀，具備微差掃描熱分析(Differential Scanning Calorimeter, DSC)及熱重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)的功能，可同時量測樣品化學變化的熱量及反應過程中重量的變化情形；測試樣品盤，使用陶瓷坩鍋，樣品測試量 1.5-2.5 mg，反應溫度量測範圍為室溫~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。

### 2.3 實驗規劃

- (1)老化試驗：

取樣 203 廠新出廠 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥，參照 NATO STANAG No.4117 規範[10]以 65.5°C 恆溫之老化試驗機存放 60 天及 120 天進行加速老化試驗，模擬 5 年期及 10 年期常溫庫儲發射藥，另規劃六個老化時間點(間隔 15 天)，老化試驗規劃如表 1。

(2)熱分析實驗：

取樣 M1 七孔柱狀單基發射藥新品老化試驗後的 9 組樣品進行熱分析實驗，實驗規劃同表 1 所示；另取樣 M1 七孔柱狀單基發射藥北、中、南彈庫不同儲存期的庫儲品進行實驗，實驗規劃如表 2 所示。

表1. 新品105公厘M1七孔柱狀發射藥老化及熱分析實驗規劃表

老化天數	0	15	30	45	60	75	90	105	120	合計
模擬儲存年期	0	1.25	2.50	3.75	5	6.25	7.50	8.75	10	
實驗樣品數	4	4	4	4	4	4	4	4	4	36

表2. 庫儲105公厘M1七孔柱狀發射藥樣品熱分析實驗規劃表

單位 年份	北彈庫	中彈庫	南彈庫	總計
5		4		4
8		4		4
12			4	4
17	4			4
21			4	4
25			4	4
30		4		4
36			4	4
40		4		4
合計	4	16	16	36

### 三、反應方程式的推導

#### 3.1 反應動力學參數的評估

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；而非等溫反應動力學方程式一般包含前頻因子  $A$ 、活化能  $E$  與轉化率函數  $f(x)$  (Conversion function)，可表示如方程式 (1)，其中  $f(x)=(1-x)^n$ ， $n$  則為反應級數

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{(-E/RT)} f(x) \quad (1)$$

若升溫速率假設為  $T'=dT/dt$  代入方程式(1)中，則動力學方程式可轉換為

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{T'} f(x)e^{(-E/RT)} \quad (2)$$

整理(2)式轉化率  $x$  的函數，則方程式可表示為

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) = \frac{A}{T'} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \quad (3)$$

依據 Doyle[11]的推導

$$\int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT = \frac{E}{R} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

其中  $P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{R^2 T^2}{E^2} e^{-E/RT}$ ，當  $\frac{E}{RT}$  大於

20 時，則  $P\left(\frac{E}{RT}\right)$  可近似為

$$\log P\left(\frac{E}{RT}\right) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Ozawaz[12]將方程式(4)及(5)帶入方程式(3)則得

$$\log T' = \log\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

利用不同升溫速率實驗條件獲得的 TG 圖譜，擷取相同轉化率時的反應溫度，以  $\log T'$  對  $1000/T$  作圖所得斜率及截距，經過運算後即可求得化學反應的活化能  $E$  及前頻因子  $A$ ，其中不同反應級數的轉化率函數  $g(x)$  如表 3[13]所示。

表3. 反應動力學方程式模式表

反應模式	$g(x)=kt$
零階反應	$g(x)=x$
一階反應	$g(x)=-\ln(1-x)$
二階反應	$g(x)=[1/(1-x)]-1$
三階反應	$g(x)=[1/(1-x)]^2-1$

#### 3.2 熱爆炸延滯時間的推導

有些放熱化學反應的反應速率對於溫度的變化相當敏感，當反應系統的溫度不斷上升時，反應系統將變得非常不穩定，因而導致反應失控甚至爆炸，因此，對於一個放熱化學反應，瞭解其反應失控的臨界溫度及其熱爆炸的延滯時間是非常重要的。Semenov 和 Frank-Kamenetskii 曾提出熱爆炸理論的觀念，並建立了物質發生自發點火必須存在的條件，依照 Semenov 的假設，當熱爆炸發生在

一個溫度均勻的高能物質時，此物質會有一個最大的臨界允許溫度，如果反應溫度超過這個臨界點，穩定狀態將會消失，物質因而快速反應至失控或爆炸狀態。

在數學模式方面，將 Semenov 的假設應用在一個非等溫的反應系統，則熱量的產生率可表示如下：

$$Q_g = qV(r_b) \quad (7)$$

其中  $q$  為反應系統的放熱量， $V$  為反應系統的體積、 $r_b$  則為反應速率。

一個  $n$  階的反應速率方程式可表示為

$$r_b = -\frac{dC}{dt} = kC^n = kC_0^n(1-x)^n \quad (8)$$

其中  $k$  為反應速率常數、 $C_0$  為初始濃度、 $x$  為轉化率。

外界介質的熱量移除率則可利用牛頓冷卻定理 (Newton cooling law) 表示如下：

$$Q_r = hS(T - T_a) \quad (9)$$

其中  $h$  及  $S$  分別表示外界介質的熱對流係數及反應系統的外表面積， $T$  及  $T_a$  則為反應系統及外界介質的溫度，將方程式(8)代入方程式(7)並結合 Arrhenius 方程式，則反應系統的熱量產生率可表示如下：

$$Q_g = qVAC_0^n e^{-E/RT} (1-x)^n \quad (10)$$

整個反應系統的熱量累積率為熱量產生率減去熱量移除率，可表示如下：

$$\rho VC_p \frac{dT}{dt} = Q_g - Q_r \quad (11)$$

結合方程式(9)~(11)，則整個反應系統的能量平衡方程式可表示如下：

$$\rho VC_p \frac{dT}{dt} = qVAC_0^n e^{-E/RT} (1-x)^n - hS(T - T_a) \quad (12)$$

而質量平衡方程式則可表示如下：

$$\frac{dx}{dt} = AC_0^{n-1} e^{-E/RT} (1-x)^n \quad (13)$$

為簡化質量及能量平衡方程式，以利數值運算，建立下列無因次群(Dimensionless groups)：

$$\theta = \frac{E}{RT_a^2} (T - T_a) \quad (14)$$

$$\beta = \frac{RT_a}{E} \quad (15)$$

$$\phi = \frac{EqVAC_0^n}{RT_a^2 hS} e^{-\frac{1}{\beta}} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{hSt}{\rho C_p V} \quad (17)$$

$$\varphi = \frac{\rho C_p VAC_0^{n-1}}{hS} e^{-\frac{1}{\beta}} \quad (18)$$

$$\eta = \frac{\phi}{\varphi} = \frac{qC_0}{\beta T_a \rho C_p} \quad (19)$$

經過無因次化，方程式(11)及(12)可簡化為

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \phi \exp\left(\frac{\theta}{\beta\theta + 1}\right) (1-x)^n - \theta \quad (20)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \varphi \exp\left(\frac{\theta}{\beta\theta + 1}\right) (1-x)^n \quad (21)$$

其中方程式(16)的  $\phi$  值稱為修正 Semenov 數 (Modified Semenov number)[14]。方程式(20)及(21)皆為一階常微分方程式，起始條件為

$$\text{I.C. } \tau = 0, \quad x = 0, \quad \theta = \theta_0$$

若反應系統之起始溫度為  $T_0$ ，則無因次反應起始溫度

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_a^2} (T_0 - T_a) \quad (22)$$

聯立方程式(20)及(21)代入初始條件，即可利用數值分析的方法得到無因次反應溫度 ( $\theta$ ) 及轉化率 ( $x$ ) 與無因次反應時間 ( $\tau$ ) 的關係，經由數值轉換後，亦可獲得反應溫度 ( $T$ ) 及轉化率 ( $x$ ) 與反應時間 ( $t$ ) 的關係。

在不同的外界環境溫度 ( $T_a$ ) 下，反應系統有不同的無因次反應溫度 ( $\theta$ ) 與無因次反應時間 ( $\tau$ ) 的關係曲線，若曲線不存在反曲點，則反應系統的無因次反應溫度隨無因次反應時間的增加而逐漸平緩，呈現穩定的狀態，此穩定狀態的最大外界環境溫度稱為臨界外界環境溫度 ( $T_{a,cr}$ )。當外界環境溫度高於此一臨界值時，曲線將存在反曲點，一旦無因次反應溫度隨無因次反應時間的增加而到達反曲點時，反應系統的無因次反應溫度將快速增加而導致失控狀態，因此，反曲點上的無因次反應溫度，稱為反應系統失控的臨界無因次反應溫度 ( $\theta_{cr}$ )，而到達臨界無因次反應溫度所需的無因次反應時間 ( $\tau_{cr}$ ) 則稱為反應系統失控的無因次延滯時間。上述無因次溫度及時間的數

值，皆可經由數值轉換後，獲得實際的溫度及時間值。反曲點的條件亦即  $d^2\theta / d\tau^2 = 0$ ，可利用方程式(23)取二次微分獲得，如下所示

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} = \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right] \phi^2 \exp\left(\frac{2\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^{2n} - \left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right] \phi \exp\left(\frac{\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^n + \theta_{cr} = 0 \quad (23)$$

方程式(23)為  $\phi \exp\left(\frac{\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^n$  的二次方程式，可得兩解如下：

$$\phi \exp\left(\frac{\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^n = \frac{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right] \pm \sqrt{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right]^2 - 4\theta_{cr} \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]}}{2 \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]} \quad (24)$$

其中

$$\phi \exp\left(\frac{\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^n = \frac{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right] + \sqrt{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right]^2 - 4\theta_{cr} \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]}}{2 \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]} \quad (25)$$

稱為失控反應的臨界點火條件 (Critical ignition condition)，而

$$\phi \exp\left(\frac{\theta_{cr}}{\beta\theta_{cr} + 1}\right) (1-x_{cr})^n = \frac{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right] - \sqrt{\left[ \frac{\theta_{cr}}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} + 1 \right]^2 - 4\theta_{cr} \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]}}{2 \left[ \frac{1}{(\beta\theta_{cr} + 1)^2} - \frac{n}{(1-x_{cr})\eta} \right]} \quad (26)$$

則稱為失控反應的臨界熄火條件(Critical extinction condition)。

## 四、結果與討論

### 4.1 動力學參數值評估

本研究針對 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發

射藥新品老化樣品及庫儲品利用熱分析儀進行熱分析實驗，所得實驗數據代入 Ozawaz 的動力學方程式，評估獲得熱分解反應動力學參數，以作為熱爆炸臨界溫度及延滯時間分析的依據。

(1)105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥新品老化樣品：

105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥新品經老化實驗後，不同老化期的 9 組發射藥各取樣四批，分別經研磨後各取約 1.5 mg 的進行不同升溫速率 (1、2、5 及 10 °C/min) 的熱分析實驗，其中新品、老化 60 及 120 天樣品的 TG 圖譜如圖 1~3 所示，圖中顯示 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥的熱失重曲線，在失重 15% 後呈現瞬間下降的趨勢，當升溫速率越快時下降的趨勢越明顯，導致以  $\log T'$  對  $1000/T$  作圖無法呈現明顯的線性關係，故取熱失重在 10~15% 之間的數據進行數值分析，其中新品、老化 60 及 120 天樣品的分析結果如圖 4~6 所示，分析所得斜率及截距，經過運算後即可求得化學反應的活化能  $E$  及前頻因子  $A$ ，9 組樣品實驗及分析數據如表 4 所示，其中以發射藥新品的  $E$  值 212.1 kJ/mol 最高，而老化 120 天後的發射藥  $E$  值 170.3 kJ/mol 最低，顯示當發射藥新品經過長時間恆溫老化後，因安定劑含量隨老化時間的增加而逐漸減少，導致安定性的降低，造成其活化能亦相對降低，故其分解反應對溫度的變化相對敏感。此外，新品、老化 60 及 120 天樣品的熱分析圖譜如圖 7~9 所示，9 組樣品分解反應的放熱量亦列於表 4，其值介於 2250 至 2570 J/g 之間。

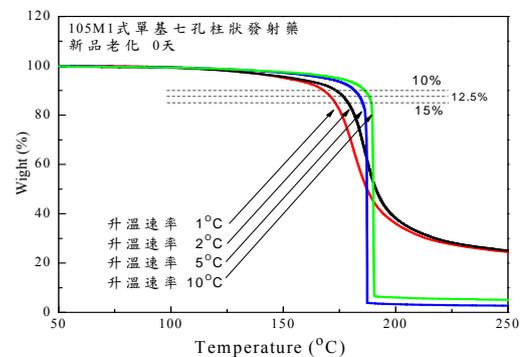


圖 1. 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥新品的 TG 圖譜

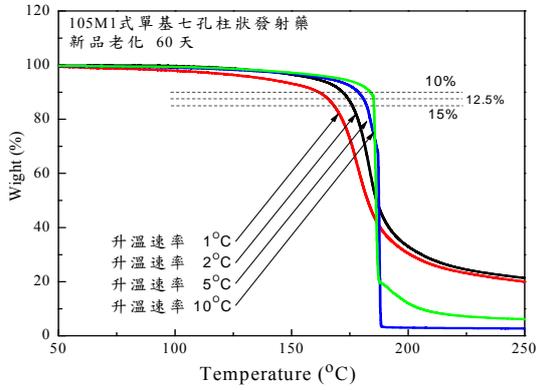


圖2. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化60天樣品TG圖譜

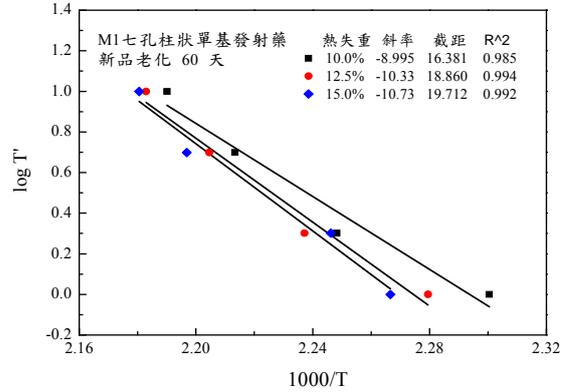


圖5. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化60天樣品熱分析logT'對1000/T關係圖

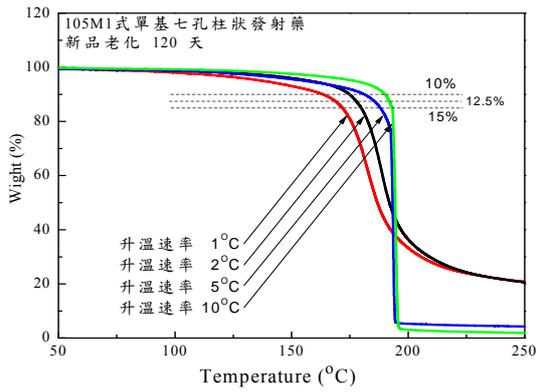


圖3. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化120天樣品TG圖譜

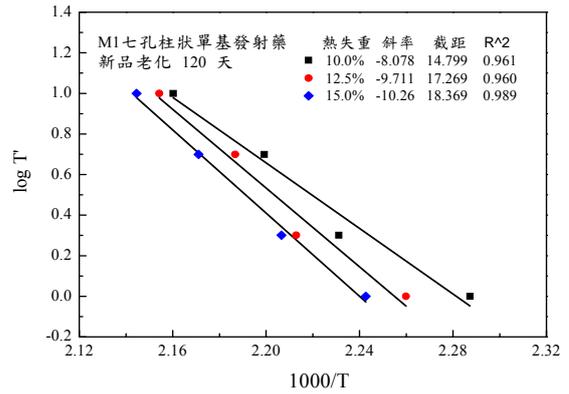


圖6. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化120天樣品熱分析logT'對1000/T關係圖

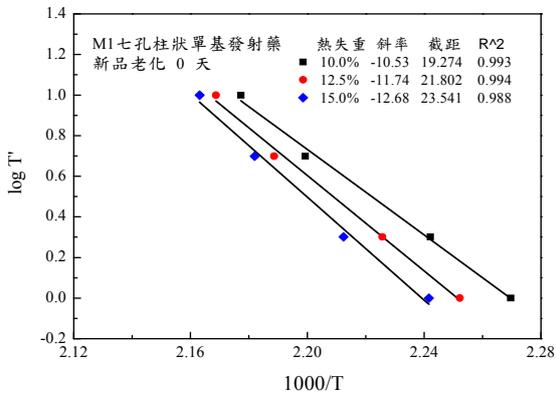


圖4. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品熱分析logT'對1000/T關係圖

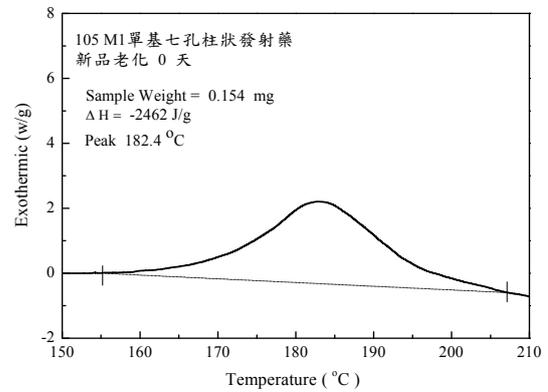


圖7. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品放熱圖譜

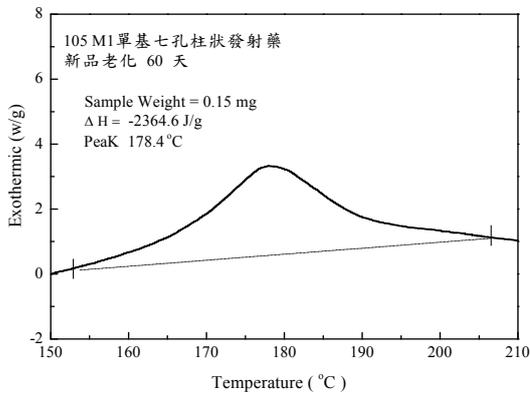


圖8. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化60天樣品放熱圖譜

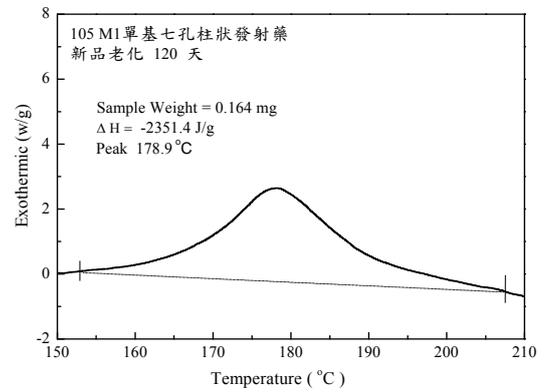


圖9. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品老化120天樣品放熱圖譜

表4. 新品老化105公厘M1七孔柱狀發射藥反應動力學參數表

老化時間 (天)	重量 損失 (%)	反應溫度(°C) 升溫速率(°C/min)				E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	q (J/g)
		1	2	5	10			
0	10	167.6	173	181.7	186.3	191.7	1.77E+19	2462.0
	12.5	171.0	176.3	183.9	188.1	213.7	6.82E+21	
	15	173.1	179	185.3	189.3	230.8	4.20E+23	
15	10	160.4	167.7	175	182	169.1	6.60E+16	2310.6
	12.5	167.2	171.2	179.2	185.8	193.9	4.83E+19	
	15	171.0	173.9	181.9	187.2	219.0	4.23E+22	
30	10	162.2	168.2	176.9	183.6	168.5	4.71E+16	2491.8
	12.5	166.1	172.1	179.4	186.1	185.4	4.51E+18	
	15	168.6	174.6	180.7	186.7	207.9	2.22E+21	
45	10	163.0	168.6	177.2	184.1	171.3	3.02E+16	2286.1
	12.5	167.2	171.8	179.7	187.1	184.1	2.94E+18	
	15	170.1	173.8	181.2	188.7	197.2	1.02E+20	
60	10	161.7	171.8	178.8	183.6	163.8	1.06E+16	2364.6
	12.5	165.7	174	180.6	185.1	188.2	8.83E+18	
	15	168.2	172.2	182.2	185.6	195.5	7.36E+19	
75	10	165.4	175.6	182.1	190.3	152.7	1.08E+15	2568.3
	12.5	170.6	179.3	184	191.3	187.1	4.90E+18	
	15	172.3	180.8	186.5	191.4	198.7	9.30E+19	
90	10	166.4	175.3	183.3	190.6	155.8	7.60E+15	2322.5
	12.5	171.1	178.1	186.1	191.7	175.8	1.03E+18	
	15	174.4	180.2	187.8	194.4	191.4	1.09E+19	
105	10	164.0	174.1	182.9	189.1	146.7	7.09E+14	2259.7
	12.5	170.1	177.1	185.1	191	179.6	5.33E+17	
	15	171.8	179	186.5	191.5	190.7	1.14E+19	
120	10	164.2	175.2	181.7	189.9	147.1	7.76E+14	2351.4
	12.5	169.5	178.9	184.3	191.2	176.8	2.41E+17	
	15	172.9	180.2	187.6	193.3	186.9	3.50E+18	

(2) 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲品：

105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲品，不同儲存期的發射藥各取樣四批，分別經研磨後各取約 1.5mg 進行不同升溫速率（1、2、5 及 10°C/min）的熱分析實驗，其中庫儲 5 年樣品的 TG 圖譜如圖 10 所示，同樣的取熱失重在 10~15% 之間的數據進行數值分析，結果如圖 11 所示，分析所得斜率及截距，經過運算後即可求得化學反應的活化能 E 及前頻因子 A，庫儲 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥 9 組樣品的分析結果如表 5 所示；經檢視不

同儲存期發射藥動力學參數值，發現當儲存時間愈長時 E 值有愈低的趨勢，顯示當 M1 七孔柱狀單基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，導致安定性的降低，因此造成其活化能亦相對降低；惟儲存期 5 年及 17 年的發射藥，E 值明顯偏低，而儲存期 40 年的發射藥，E 值明顯偏高，其原因可能為發射藥經過整修更換發射藥包或曾調撥外島儲存，有待進一步調查分析。此外，庫儲 5 年樣品的熱分析圖譜如圖 12 所示，9 組樣品分解反應的放熱量列於表 5，其值介於 2290 至 2695 J/g 之間。

表5. 庫儲105公厘M1七孔柱狀單基發射藥分解反應動力學參數表

儲存 地區	年 份	重 量 損 失 (%)	反應溫度(°C)				E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	q (J/g)		
			升溫速率(°C/min)								
			1	2	5	10					
中 部 嘉 義	5	10	161.2	168.6	177.4	184.6	155.6	1.30E+15	2517.7		
		12.5	164.8	171.1	180.2	186.3	171.1	172.1		8.73E+16	1.19E+17
		15	167.4	174.1	181.7	186.8	189.7			1.49E+19	
中 部 新 社	8	10	164.3	171	179.7	184.3	178.7	6.22E+17	2544.0		
		12.5	169.2	175.4	182.8	187.4	202.3	197.1		3.36E+20	8.06E+19
		15	172.1	178.1	184.8	190.1	210.1			2.50E+21	
南 部 左 營	12	10	161.8	170.7	178.7	183.4	165.6	1.90E+16	2524.0		
		12.5	168.0	174.2	182.4	186.4	195.6	192.4		6.00E+19	2.55E+19
		15	171.4	177.1	184.4	188.4	216.0			1.45E+22	
北 部 大 溪	17	10	159.2	167.2	173.9	182.5	158.3	3.43E+15	2293.0		
		12.5	164.4	171.1	178.2	186	172.6	169.9		1.46E+17	7.19E+16
		15	167.0	174.3	181.1	188.1	178.8			7.39E+17	
南 部 旗 山	21	10	161.1	168.5	179.5	183.1	155.2	1.14E+15	2668.0		
		12.5	168.2	174.8	183.6	186.9	189.4	182.2		1.03E+19	1.49E+18
		15	171.3	177.2	185.8	189	201.8			2.78E+20	
南 部 旗 山	25	10	158.8	170.1	174.7	179.3	170.2	9.33E+16	2643.2		
		12.5	164.0	173.3	178.9	184.8	178.0	177.6		6.28E+17	5.82E+17
		15	167.3	175.7	181.7	187.7	184.5			3.37E+18	
中 部 新 社	30	10	156.7	166	174.7	182	142.4	4.42E+13	2318.6		
		12.5	163.6	170.8	178.9	186.2	163.5	160.9		1.20E+16	6.16E+15
		15	167.1	173.2	181.2	188.1	176.9			4.41E+17	
南 部 左 營	36	10	154.1	164.1	176.1	181.4	125.6	4.52E+11	2696.4		
		12.5	162.6	170.6	179.2	185.2	161.0	157.8		6.20E+15	2.73E+15
		15	166.9	173.6	181.6	166.4	186.9			7.25E+18	
中 部 嘉 義	40	10	158.2	169.6	177.6	179.6	152.1	5.62E+14	2591.1		
		12.5	163.3	172.7	180.6	184	169.6	169.8		6.20E+16	6.74E+16
		15	166.8	174.8	182.1	186.1	187.7			8.78E+18	

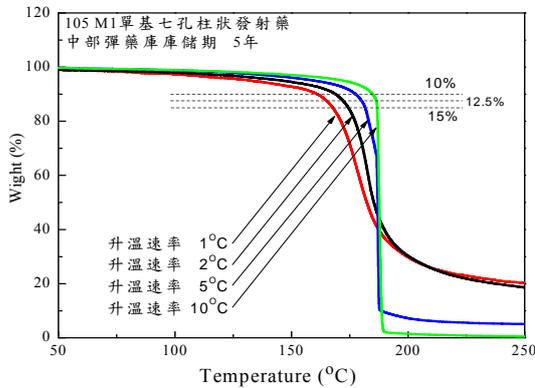


圖10. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥庫儲5年樣品的TG圖

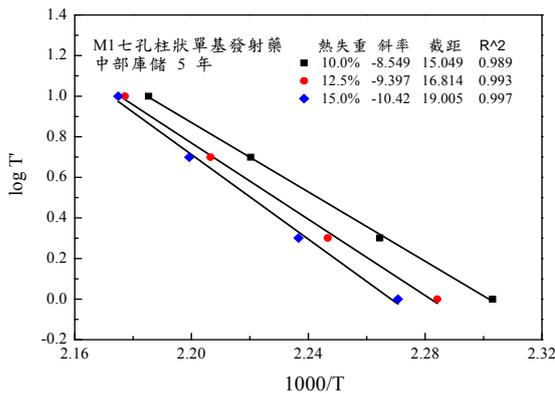


圖11. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥庫儲5年樣品熱分析logT'對1000/T關係圖

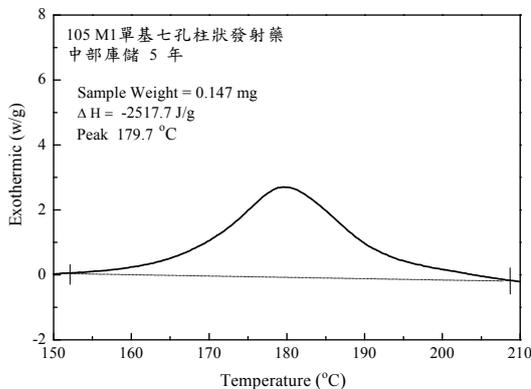


圖12. 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥庫儲5年樣品放熱圖譜

## 4.2 熱爆炸臨界溫度及延滯時間分析

國軍目前庫儲 105 公厘高爆榴彈發射藥包為 M1 七孔柱狀單基發射藥，本研究即針對上述發射藥，利用方程式(20)及(21)，依據表 4-5 分析所得動力學參數及表 6[15-17]所列特性參數進行數值分析，再經由熱爆炸臨界溫度及延滯時間數值轉換後，可獲得上述火炸藥在不同外界環境溫度下反應溫度及轉化率與反應時間之關係。

表 6. M1 七孔柱狀單基發射藥數值分析參數表

裝藥量 (kg)	體積 (liter)	密度 (kg/liter)	比熱 (kj/kg-K)	外界環境熱傳係數 (kw/m <sup>2</sup> -K)	熱傳表面積 (m <sup>2</sup> )
3.575	2.75	1.30	1.073	0.01	0.134

圖 13 及 14 為新品 M1 七孔柱狀單基發射藥在不同外界環境溫度下反應溫度及轉化率與反應時間的關係，數值分析結果顯示，新品 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲的臨界外界環境溫度為 120.86 °C，當外界環境溫度高於此臨界溫度時，新品 M1 七孔柱狀單基發射藥在短時間內即快速分解達到失控狀態導致熱爆炸，其熱爆炸的延滯時間則隨著外界環境溫度的增加而減少，其熱爆炸臨界溫度則為 126.80 °C 左右；不同老化期的發射藥經模擬所得的熱爆炸臨界溫度與外界環境的臨界溫度如表 7 所示，其中發射藥的熱爆炸臨界溫度隨著老化時間的增加而降低，顯示其安定性亦隨著老化時間的增加而降低，此意謂老化的時間愈長，發射藥安定劑的含量將逐漸減少導致安定性的降低；此外，熱爆炸外界環境的臨界溫度亦隨著老化時間的增加而降低，當外界熱源導致環境溫度增加時，老化時間愈長的樣品，熱爆炸的危險性愈高。

圖 15 及 16 為 M1 七孔柱狀單基發射藥 5 年期庫儲品，在不同的外界環境溫度下，反應溫度及轉化率與反應時間的關係，數值分析結果顯示，M1 七孔柱狀單基發射藥 5 年期庫儲品的臨界外界環境溫度為 108.25 °C，當外界環境溫度高於此臨界溫度時，發射藥在短時間內即快速分解達到失控狀態導致熱爆炸，其熱爆炸的延滯時間則隨著外界環境溫度的增加而減少，而其熱爆炸臨界溫度則為 115.11 °C

左右；不同儲存期庫儲品，經模擬所得的熱爆炸臨界溫度與外界環境的臨界溫度如表 8 所示，其中發射藥的熱爆炸臨界溫度隨著儲存時間的增加而有降低的趨勢，顯示其安定性亦隨著儲存時間的增加而降低；此外，熱爆炸外界環境的臨界溫度亦隨著儲存期的增加而有降低的趨勢，當外界熱源導致環境溫度增加時，儲存期愈長的樣品，熱爆炸的危險性愈高。惟儲存期 5 年及 17 年的發射藥，臨界溫度明顯偏低，而儲存期 40 年的發射藥，臨界溫度明顯偏高，其原因可能為發射藥經過整修更換發射藥包或曾調撥外島儲存，有待進一步調查分析。

表 7. 新品老化 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥臨界溫度分析表

老化天數	熱爆炸外界的臨界溫度	熱爆炸的臨界溫度
0	120.86°C	126.80°C
15	113.57°C	119.80°C
30	111.85°C	118.25°C
45	110.26°C	116.69°C
60	109.65°C	116.28°C
75	109.25°C	115.84°C
90	108.47°C	115.14°C
105	107.46°C	114.21°C
120	107.00°C	113.85°C

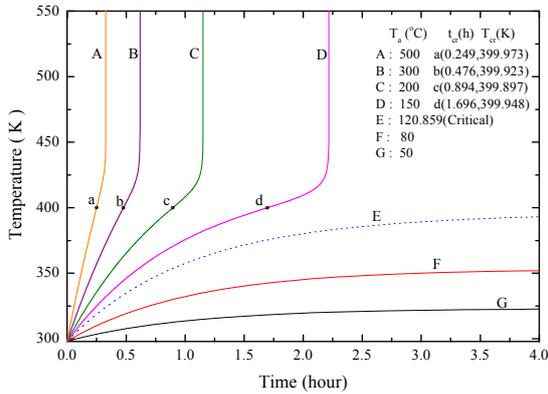


圖 13. 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥新品在不同外界環境溫度下反應溫度與反應時間的關係圖

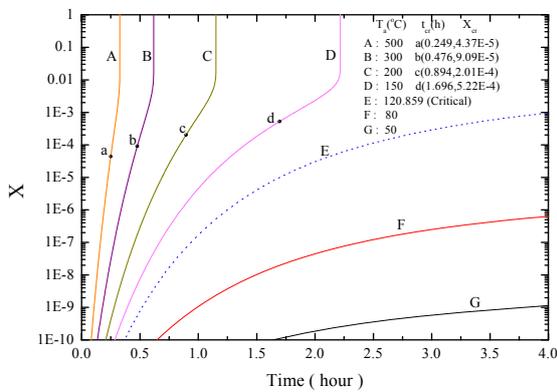


圖 14. 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥新品在不同外界環境溫度下轉化率與反應時間的關係圖

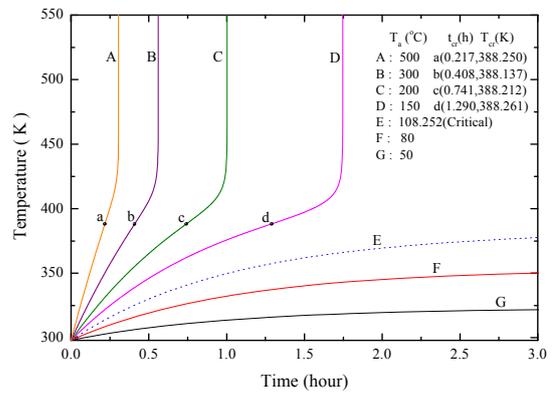


圖 15. 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲 5 年樣品不同外界環境溫度下反應溫度與反應時間的關係圖

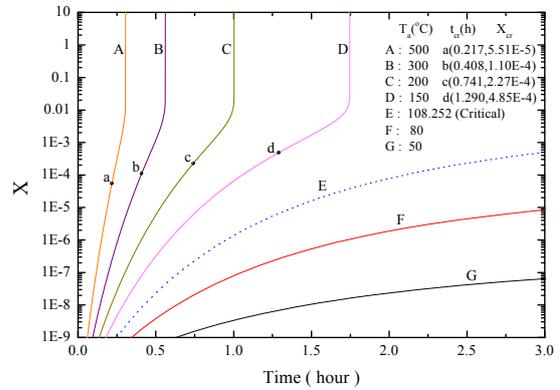


圖 16. 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲 5 年樣品在不同外界環境溫度下轉化率與反應時間關係圖

表8. 庫儲105公厘M1七孔柱狀單基發射藥臨界溫度分析表

儲存地區	年份	熱爆炸外界的臨界溫度	熱爆炸的臨界溫度
中部嘉義	5	108.25°C	115.11°C
中部新社	8	116.11°C	122.33°C
南部左營	12	114.30°C	120.61°C
北部大溪	17	107.67°C	114.53°C
南部旗山	21	111.99°C	118.59°C
南部旗山	25	108.70°C	115.35°C
中部新社	30	105.04°C	110.21°C
南部旗山	36	102.63°C	109.88°C
中部嘉義	40	106.98°C	113.90°C

### 五、結 論

- (1) 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品經老化實驗後，不同老化期的發射藥透過熱分析實驗所得分解反應動力學參數值，以未經老化的發射藥新品  $E$  值 212.1 kJ/mol 最高，老化 120 天後的發射藥  $E$  值 170.3 kJ/mol 最低，顯示當 M1 七孔柱狀單基發射藥新品經過長時間恆溫老化後，因安定劑含量隨老化時間的增加而逐漸減少，導致安定性的降低，造成其活化能亦相對降低，故其分解反應對溫度的變化相對敏感。
- (2) 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥不同儲存期的庫儲品，經由熱分析實驗發現，當儲存時間愈長時  $E$  值亦有愈低的趨勢，與老化實驗後的樣品趨勢相同；惟儲存期 5 年及 17 年的發射藥， $E$  值明顯偏低，而儲存期 40 年的發射藥， $E$  值明顯偏高，其原因可能為發射藥經過整修更換發射藥包或曾調撥外島儲存。
- (3) 105公厘M1七孔柱狀單基發射藥新品經老化實驗後，不同老化期的發射藥經模擬所得熱爆炸臨界溫度與外界臨界溫度，隨著老化時間的增加而降低，顯示其安定性亦隨著老化時間的增加而降低，顯示當外界熱源導致環境溫度增加時，老化時間愈長的樣品，熱爆炸的危險性愈高。另 105 公厘 M1 七孔柱狀單基發射藥庫儲品，經模擬所得熱爆炸臨界溫度與外界臨界溫度，亦均隨著庫儲時間的增加而有降低的

趨勢。

### 致 謝

本研究感謝國發會研究計畫 RES-97-1 及聯勤司令部提供經費補助及憲兵司令部刑事鑑識中心協助樣品分析。

### 符號說明

- $A$  Arrhenius 式之前頻因子 (1/s)  
 $C$  濃度 (kg/liter)  
 $C_0$  初始濃度 (kg/liter)  
 $C_p$  熱容量 (kJ/kg-K)  
 $E$  活化能 (kJ/mole)  
 $f(x)$  轉化率函數 (-)  
 $g(x)$  轉化率函數 (-)  
 $h$  對流熱傳導係數 (kW/m<sup>2</sup>-K)  
 $k$  反應速率常數 (1/s)  
 $n$  反應級數 (-)  
 $q$  反應熱 (kJ/kg)  
 $Q_g$  熱生成速率 (kJ/s)  
 $Q_r$  熱移除速率 (kJ/s)  
 $R$  反應常數 (kJ/mol-K)  
 $S$  熱傳送面積 (m<sup>2</sup>)  
 $r_b$  化學反應速率 (kg/liter-s)  
 $t$  反應時間 (s)  
 $T$  反應溫度 (K)  
 $T'$  升溫速率(K/s)  
 $V$  反應器的體積 (liter)  
 $x$  轉化率 (-)

#### 希臘字母

- $\theta$  無因次參數，定義於 (14)  
 $\beta$  無因次參數，定義於 (15)  
 $\phi$  無因次參數，定義於 (16)  
 $\tau$  無因次參數，定義於 (17)  
 $\varphi$  無因次參數，定義於 (18)  
 $\eta$  無因次參數，定義於 (19)  
 $\rho$  密度 (kg/liter)

#### 下標字母

- $a$  外界  
 $c, cr$  臨界  
 $o$  初始

### 參考文獻

- [1] 張億橋，“地面彈藥庫溫度濕度管理淺析”，山西科技，第5期，第41頁，2007年。
- [2] Luo, K. M. and Hu, K. H., “Calculation of the Stability Criterion in the Reaction of Energetic Materials,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. Vol. 11, pp. 413-421, 1998.
- [3] 聯勤彈藥處，“聯勤馬祖南竿彈藥庫庫房爆炸案檢討報告”，2005年。
- [4] 聯勤彈藥處，“聯勤第三地支部南港彈藥分庫庫房爆炸案檢討報告”，2006年。
- [5] 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.
- [6] Lin, C. P. and 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.
- [7] 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。
- [8] Semenov, N. N., “The Calculation of Critical Temperature of Thermal Explosion,” *Z. Phy. Chem.*, Vol. 48, pp. 571, 1984.
- [9] 馮長根，熱爆炸理論，科學出版社，北京，第V-XIII、XIII-XV、3-5頁，1988。
- [10] Wesche, H. H., “Stability Test Procedures and Requirements for Propellants Stabilized with Diphenylamine, Ethyl Centralite or Mixtures of Both,” NATO STANAG No. 4117, Vol. 2, pp. 8-18, 1973.
- [11] Doyle, C. C., “Kinetic analysis of thermogravimetric data,” *Science*, Vol. 5, pp. 285, 1961.
- [12] Ozawa, T., “Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis,” *Journal of Analysis*, Vol. 2, pp. 301-324, 1970.
- [13] Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, Boston, pp.186-188, 2001.
- [14] 陸開泰，酚-醛樹脂聚合反應批次製程動力學研究及熱危害分析，博士論文，中正理工學院國防科學研究所，第155-157頁，1998年。
- [15] 聯勤二〇三廠，火炸藥特性手冊，第142-153頁，1986年。
- [16] 聯勤司令部，批號彈藥整修手冊，第10章10-26頁，2005年。
- [17] 聯勤司令部，批號彈藥補給作業手冊，第4-18~4-19頁，1996年。