

遲延火藥의 燃燒에 關한 研究

김용욱, 강원만*

경희대학교 화학공학과

* 홍익대학교 화학공학과

A Study on the Combustion of the Ferrosilicon-Minium Delay Powders

Yong-Wook Kim, Won-Man Kang*

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee Univ., Seoul 131, Korea.

** Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik Univ., Seoul 121, Korea.*

ABSTRACT

The results from a study on the combustion of the ferrosilicon-minium delay powder which was examined under the various conditions are as follows .

1. It has been found that in case of these delay powders, decomposition of oxidizing agents occurs first, and then reducing agents are oxidized by the gases evolved from the oxidizing agents and by the oxygen in air. Therefore, the main reactions are heterogenous reaction and especially the gas phase plays an important role in combustion reactions of delay powders.

2. In case the loading pressure is below 100kg per a detonator, the dispersion of burning time is large.

3. Little or no increase in humidity was observed on daily measurement during six month preservation tests.

4. The amperage of electric current for igniting the fuse head has no effect on the burning time of delay composition itself changed in the detonator.

I. 序 論

延時藥은 産業用 段發電氣雷管에서 중요한 역할을 하며 軍事用 爆藥에서도 많이 이용되고 있다. 그러나 실제의 이용에 있어서 遲延時間의 정밀도는 좋지 못하며, 계속해서 研究가 進行되고 있다. 段發電氣雷管用 延時藥의 燃燒는 보통 無가스反應¹⁾이라고 말하는데 黑色火藥과 比較

해서 적은 量의 氣體를 發生하여 密閉管體에 使用할수록 發生氣體가 적다.²⁾ 이 氣體가 燃燒傳과속도에 주는 영향은 中原, 疋田³⁾ 등에 依해서 研究되었으며 氣體壓力外에도 燃燒粒子의 澎潤壓이 있어서, 이 두가지 壓力이 延時藥의 燃燒壓力으로 作用한다고 하였다. 伊藤와 若園⁴⁾ 은 延時藥의 成分, 形狀에 對하여 연구한 結果

균일한 연소에는 球狀이 理想的이고 球狀을 얻을 수 없을 때에는 多面體가 좋다는 것을 알았다.

또한 延時藥의 粒體 또는 粉體間의 自己燃燒反應에 있어서 燃燒速度를 支配하는 因子는 黑色火藥의 경우처럼 原料의 純度, 配合率, 混合狀態, 粒子의 크기, 裝填比重 및 含水量 等이다.⁵⁾

spice⁶⁾는 과산화바륨-鐵系の 연소에 對해서 粒度, 配合率, 裝填壓을 Booth¹⁾는 熱傳導度 및 粒度 等이 燃燒速度를 支配하는 因子라고 한바 있다.

本 研究에서는 中原, 若園^{7), 8)} 等の 안티몬-과망간산카리 延時藥 對한 理論을 參考로 하여 點火玉이 延時藥을 着火시키는 정상연속이론식을 求하고, 鉛丹中の 酸素가 silicate를 生成하여 酸化-還元反應하는 ferro silicon-minium delay powder의 연소에 對해서 加熱에 依한 重量變化, 粒子間의 기체유동상태를 糾明하고자 한다.

또 FeSi-pb₃O₄ 遲延劑를 제조하고 직접 제조에 영향을 미치는 因子에 對해서 燃燒速度를 측정 시찰함으로써 精밀한 燃燒時間을 필요로 하는 產品에 응용해 보고자 하였다. 이때, 點火玉은 線藥(Nitro-cellulose) 5%를 Binder로 한 50對 50의 로단납-염소산칼리를 사용하였다.

II. 理論的 考察

點火玉藥量과 臨界着火距離(着火率 50%의 距離) 사이에는 比例關係가 있다. 따라서 일반적으로 다음식이 成立한다.

$$\ell = am \dots\dots\dots (1)$$

여기서 ℓ 은 臨界着火距離, m 은 點火玉藥量, a 는 常數이다. 또한 延時藥 藥徑과 臨界着火距離 사이에도 어느것이나 原點을 지나는 직선이

된다.

$$\ell = bd \dots\dots\dots (2)$$

여기서 d 는 延時藥의 藥徑이고 b 는 常數이다.

點火玉에서 에너지는 延時藥 단면의 中心에서 半徑方向으로 距離가 增加함에 따라 약하게 된다. 中心에서 距離 r 에 있는 微小部分에 作用하는 에너지는 $k / (r + a)$ 로 나타난다. 여기서 a 와 k 는 常數이다. 따라서 延時藥 단면에 미치는 총 에너지는 다음식과 같다.

$$\int_0^d 2\pi r \cdot \frac{k}{a+r} \cdot dr = \pi k d - 2\pi k a \cdot \ell n(1 + \frac{d}{2a}) \dots\dots\dots (3)$$

(3)式에서 $a \gg d$ 이므로 이식은 $\pi k d$ 가 되어 藥徑에 比例한다. 어떤 點火壓에서 延時藥에 미치는 에너지는 雷管에서 처럼 密閉狀態가 일정할 경우 點火玉의 藥量, 空間場 및 藥徑의 函數로 한다.⁹⁾

이 에너지를 W 라 하면,

$$W = \phi (m \cdot \ell \cdot d) \dots\dots\dots (4)$$

m 과 d 가 클수록 또 ℓ 의 적을수록 W 는 크게 된다. 여기에 W 가 일정할 경우 ℓ 과 d 의 관계식(2)를 대입하면 臨界着火에너지 W 는 다음과 같이 된다.

$$W = k m d / \ell \dots\dots\dots (5)$$

여기서 k 는 常數이며, (5)式은 延時藥의 組成이 일정할 경우 點火玉藥量과 延時裝置의 藥徑變化에 따라 臨界着火距離와 에너지가 어떻게 변화하는가를 나타낸다.

또한 연소를 안정하게 계속시키려면 着火過程과 전과과정(전과과정)이 안정하게 진행되어야 한다. 延時藥의 끝부분에 熱에너지가 供給되면 延時藥의 粒子表面에 일부 分子가 活性化하여 反應한다. 延時藥의 熱發生은 疋田⁷⁾의 理論에 따르

면 還元劑에서 일어나기 때문에 還元劑의 粒子에 關하여 考察하는 것이 좋다.

따라서 延時藥이 反應하려면 最初의 活性化過程에서 發生한 反應熱에 인접한 未反應分子를 움직이게 하는데 必要한 에너지를 갖고 있으며, 酸素 또는 酸化性氣體의 壓力도 充分하여야 한다.

지금 系의 外部에서 에너지 W가 關여할때 溫度는 T_1 으로 된다고 하면, 還元劑 粒子表面의 單位 容積當 分子數 n_0 의 内部酸化性流體와 反應하는 分子數 n_1 의 内部酸化性 流體와 反應하는 分子數 n_1 은 그 衝突에 依해서 活性化에너지 E以上을 얻을 때 n_1 은 다음과 같다.

$$n_1 = k \frac{P n_0}{\sqrt{T_1}} \exp(-E/RT_1) \dots\dots\dots (6)$$

여기서 P는 酸化性流體의 壓力이다.

(6)式에서 壓力을 일정하게 하면 $\sqrt{T_1}$ 는 指數項中の T_1 에 比해서 매우 적기 때문에 (6)式은 다음과 같이 간단히 表示할 수 있다.

$$n_1 = f_1 n_0 \exp(-E/R T_1) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 f_1 은 常數이다.

單位容積當 反應熱을 Q라하면 실제의 初期過程에서 反應에 의해 發生하는 熱量 $n_1 Q$ 에서 自己加熱이나 熱損先때문에 그 내부 1/so이 인접부분으로 움직여 溫度가 T_2 로 된다. 인접부분의 反應 分子數 n_2 는 (7)式과 같은 모양으로 다음과 같이 된다.

$$n_2 = f_1 n_0 \exp(-E/R T_2) \dots\dots\dots (8)$$

反應이 연속적으로 전파하기 위한 조건은 다음과 같다.

$$n_2 \geq n_1, T_2 \geq T_1 \dots\dots\dots (9)$$

$$n_1 Q \geq S W \dots\dots\dots (10)$$

이 式을 (7)式에 대입하면

$$f_1 Q n_0 \exp(-E/R T_1) \geq S W \dots\dots\dots (11)$$

따라서 正常燃燒하기 위한 條件式은 다음과 같다.

$$f_1 Q n_0 \exp(-E/R T_1) = S W \dots\dots\dots (12)$$

또한 (12)式은 다음과 같이 나타난다. 外部에 너지 W는 系의 溫度를 T_1 까지 加熱하는데 필요한 것이므로,

$$W = C_p T_1 \dots\dots\dots (13)$$

여기서 C_p 는 延時藥의 比熱이다.

이것을 (12)式에 대입하면,

$$f_1 Q n_0 \exp(-C_p E/R W) = S W \dots\dots\dots (14)$$

위 式을 변형하면

$$W = \frac{C_p E}{R} / \ln \left(\frac{f_1 Q n_0}{S W} \right) \dots\dots\dots (15)$$

여기서 代數中の W보다 좌변의 W의 영향이 크기 때문에 燃燒熱 Q가 클수록, 活性化에너지 E가 적을수록 臨界着化에너지 W는 작아진다.

(15)式을 (5)式에 대입하면,

$$\ell = \frac{k R m d}{C_p E} \cdot \ln \left(\frac{f_1 Q n_0 \ell}{S K m d} \right) \dots\dots\dots (16)$$

이 式은 Q가 클수록, E가 적을수록 臨界着 火距離 ℓ 는 커진다. 그러므로 着火性이 좋은 延時藥은 活性化에너지가 적고 發熱量이 큰 것이 된다.

(16)式에 있어서 E, P, Q, n_0 , S는 各 延時藥의 固有常數이다.

III. 實 驗

FeSi-Pb₃O₄ 延時藥의 加熱에 의한 重量변화는 熱天坪 Torsion Balance 를 사용해서 酸化劑 Pb₃O₄ 와 還元劑 FeSi 또한 이 들을 混合한 延時藥에 對하여 大氣中 常壓에서 FeSi 含量 10%, 30%, 40%, 60%에 對한 各成分에 따라 測定했다. 이때 Torsion Balance 는 試料重量 1g, 변화량범위 0.2g 까지 測定가능하다. 電氣爐의 溫度는 최고 1150℃ 상용온도는 1100℃ 이다. 溫度上昇速度는 10℃ / min로 實驗하였다.

燃燒壓力에 의한 固體粒子的 流動狀態는 Fig. 1에서 보는 바와같이 FeSi-Pb₃O₄ 延時藥을 한 끝에서 Nickel 線으로 點화하여 氣體의 流出에 의한 水柱의 變化를 測定함으로써 간단한 實驗裝置에 의하여 가능하다.

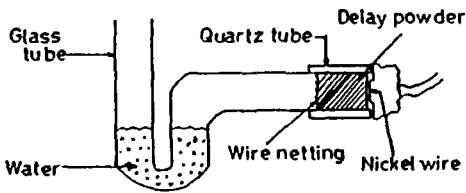


Fig. 1. Gas flow detection during combustion, in delay powders.

流動氣體量은 Fig.2.의 裝置로 測定하며 이는 Fig.1.의 유리관 끝에 메스실린더를 設置하여 Wirenetting을 通過한 流動氣體와 물이 置換되도록 裝置하였다.

延時藥의 燃燒時間은 管體에 powder 를 充填하여 Universal Counter에 의하여 測定한다.

實驗試藥 제조방법은 FeSi 와 Pb₃O₄ 를 混合機

로 混合하고 비닐대 위에서 20~30分間 常溫 乾燥시킨후 표준체를 이용하여 분말화한 후, 50~60℃에서 水分含量 1%以下가 되도록 한다.

이와같이 乾燥된 延時藥(實驗試藥)에 의하여 吉用銀次郎⁵⁾의 各因子에 대한 燃燒速度를 測定 考察하였다.

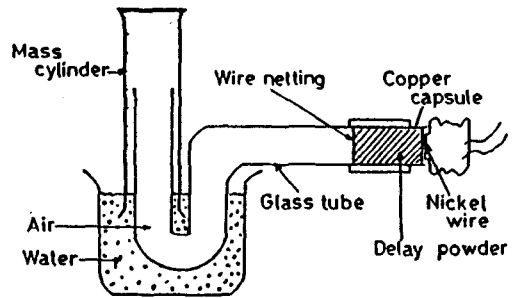
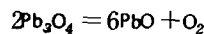


Fig. 2. The arrangement for measuring the volume of the gas escaped forward from the combustion wave fronts.

IV. 結果 및 考察

1. 加熱重量變化

Pb₃O₄ 를 熱分解시키면 200℃ 부근에서 分解가 시작되면서 540℃에서 급격히 發火하여 610℃程度에서 分解가 끝난다. 이 때의 反應式은 다음과 같다.



硅素鐵은 900℃까지 加熱하여도 重量變化가 없었다. 이러한 酸化劑와 還元劑를 混合한 延時藥의 경우 硅素鐵含量 10%에서는 430℃에서 酸化劑가 發火되어 이 때의 分解로 發火가 스량이 많아 重量變化를 測定하기가 어렵다.

試料를 加熱하면 Fig.3과 같이 200℃ 부근에서 酸化劑의 分解가 서서히 일어난다. 0.2%程度 重量이 감소하면 恒量이 되다가 400~

430 C에서 延時藥은 發火한다. 發火前에 酸化劑의 급격한 分解가 發生되면, 發生한 氣體가 還元劑와 反應하여 短時間內에 끝난다. 特히 酸化劑의 配合比가 많을수록 이러한 現象이 顯著하며, 氣體의 發生만큼 重量減少가 일어나는 것을 알 수 있다.

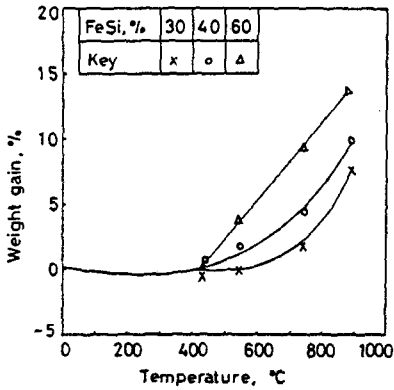


Fig. 3. Weight change curves for Pb_3O_4 -FeSi delay powders.

Pb_3O_4 에서 發生한 酸化性 氣體는 FeSi의 表面을 보다 빠르게 酸化시킨다. 이때 공기중의 酸素도 酸化시키는데 포함된다. 400 C 부근의 FeSi와 Pb_3O_4 의 反應은 不均一性 反應이다.^{9,10,11)}

그리고 硅素鐵만의 경우에는 900 C에서도 反應하지 않으며, Pb_3O_4 와의 混合物은 400 C 부근에서 反應이 일어난다. 이러한 結果는 氣體가 燃燒反應에 크게 작용한다는 中原과 疋田⁷⁾의 燃燒溫度測定 및 壓力測定理論과 一致한다.

2. 粒子間 氣體의 流動

充填된 Powder에 壓力이 加하여 生成되는 流動은 密度增加, 粒子空間을 통한 少粒子의 擴散 및 粒子變型等 3段階로 行한다.

Fig. 1의 實驗裝置로 流動氣體의 燃燒波에 對한 先行性 測定結果는 燃燒波가 0.5 ~ 0.8 cm

진행되었을 때 水柱가 움직인다. 따라서 燃燒波에 對한 流動氣體의 先行性을 알 수 있다.

이 流動氣體를 質量分析器에 의하여 分析한 結果 다음과 같다.

FeSi- Pb_3O_4 (50:50)의 경우: $N_2 > O_2 > CO_2 > CO$

Sb- $KMnO_4$ (80:20)의 경우: $O_2 \gg CO_2 > N_2 > CO$

Sb- $KMnO_4$ (30:70)의 경우: $O_2 \gg CO_2 > N_2$

CO_2 와 CO 가 들어 있는 것은 還元劑中 炭素成分에 의한 것으로서, 이는 $KMnO_4$ 의 分解反應에 의하여 生成된 것이다.^{12,13)}

FeSi- Pb_3O_4 에는 Pb_3O_4 의 分解에 의하여 酸素가 그대로 流動하는 것이 적고, 대부분 反應에 의하여 消費되며 그 일부가 CO_2 , CO 로 되어 流動한다.

Fig. 2의 實驗裝置에서는 流動氣體가 外部에 빠짐없이 Wire netting을 빠져나가 실린더의 물과 置換한다.

Fig. 4를 보면 X표는 藥端에 燃燒波面이 到達된 時間을 보여주는 것으로서, 流動氣體量은 대체로 直線의으로 올라가서 燃燒波面에 到達한 뒤에도 약간 유출된다.

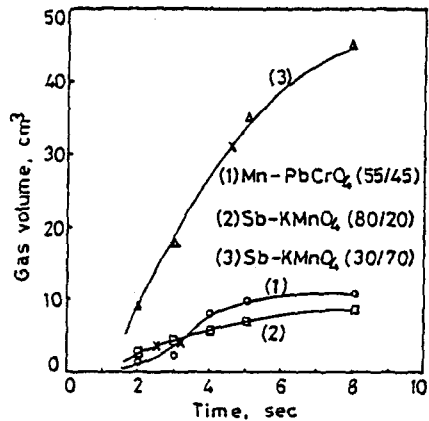


Fig. 4. Volume of the gas, escaped forward from combustion fronts.

燃燒波가 藥端에 到達할 때를 표준상태로 환산하여 구한 氣體의 流動速度 $Q \text{ cm}^2/\text{sec}$ 및 이것을 空管의 斷面積으로 나눈 값을 $4 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 計算해서 Table.1에 表示하였다.

단, $\text{FeSi}-\text{Pb}_3\text{O}_4$ 에서는 流動速度가 너무 빨라서 測定할 수 없으므로 全유동기체량을 delay time 으로 나누어 計算한다.

Table.1에서 보는바와 같이 燃燒波面에 先行하여 氣體가 流動한다. 그 速度는 어느 것이나 燃燒波速度의 10 배 이상이었다.

延時藥은 管體에 裝填할 경우 壓力을 여러가지로 變化시켜 延時藥의 充填藥高와 delay time 을 測定한다. 藥高를 depth gauge로 測定한 結果와 壓力, 燃燒時間과 壓力, 그리고 測定範圍와 壓力의 關係를 圖示하면 Fig.5, Fig.6, Fig.7과 같다.

Table 1. Flow velocity of gases evolved from the burning delay powders.

Sample	Lead- density (g/cm^3)	Porosity (%)	Q (cm^2/sec)	q ($\text{cm}^2/\text{sec.}$ cm^2)	Total Volume of Gas (cm^3)	Burning Velocity (cm/sec)
Mn- PbO_2 (55/45)	4.35	37.8	7.5	36.5	8.5	0.55
Pb- KMnO_4 (9.5/70)	3.46	32.8	2.7	9.5	7.7	0.74
Pb- KMnO_4 (50/70)	2.57	23.6	10.8	30.1	46.0	0.42
Pb- Pb_3O_4 (50/50)	1.97	48.2	28.2	100	6.5	0.5

Fig. 5를 보면 藥高는 壓力이 上昇함에 따라 減少하다가 壓力이 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 이상부터는 거의 變化되지 않는다. 이는 粒子間의 空間이 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度의 壓力에서 最小값에 가까워졌음을 表示하는 것이다. 壓力에 따른 燃燒時間은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 壓力이 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 일때 最大의 값을 나타내었다.

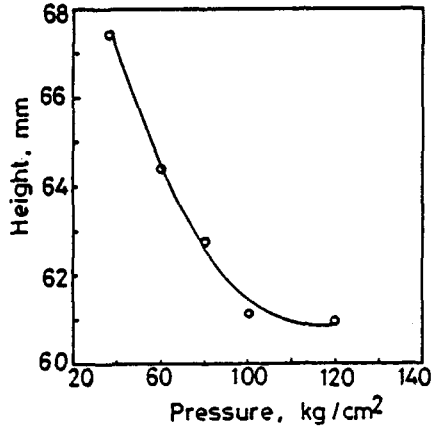


Fig. 5. Relationship between height and pressure.

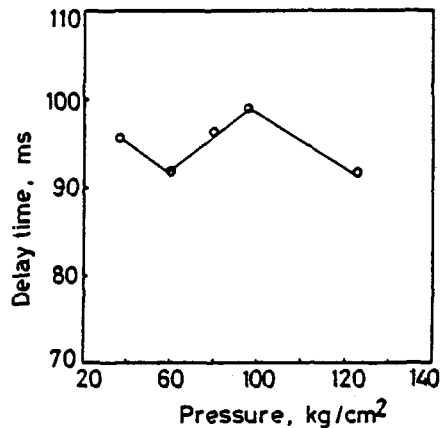


Fig. 6. Relationship between delay time and pressure.

Fig. 7에서 보면 測定範圍는 壓力이 上昇함에 따라 약간씩 減少하는데, 이러한 현상은 測定結果에서 밝혀진 바와 같이 燃燒가 均一하게 進行해서 範圍가 좁아지는 것으로 생각된다.

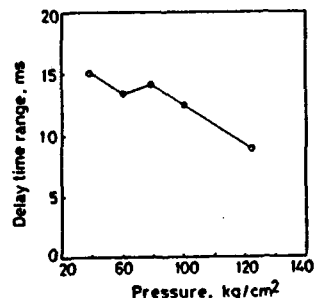


Fig. 7. Relationship between delay time range and pressure.

4. 點火電流

點火電流가 強할때 延時藥의 燃燒에 미치는 영향을 檢討한 結果 Fig. 8과 같다. 電流가 弱할 경우는 燃燒時間이 長고 電流가 強함에 따라 燃燒時間이 短아지고 測定範圍도 좁아진다.

별도로 同一 點火玉으로 雷管을 만들어 여러 強度의 點火電流에 의하여 爆發시킨 경우는 Fig. 8의 아래 곡선에서 보여주는 바와 같다.

Fig.8에서 兩者의 곡선을 比較하면 延時藥의 곡선과 瞬發雷管의 곡선이 비슷한 傾向인데, 이는 延時藥의 燃燒時間도 電流置의 크기에 따라 變化하는 것을 보여주는 것이다. 즉 點火電流의 強度는 點火玉이 燃燒하여 延時藥이 着火하는데 影響을 주고 燃燒에는 影響을 주지 않음을 알 수 있다.

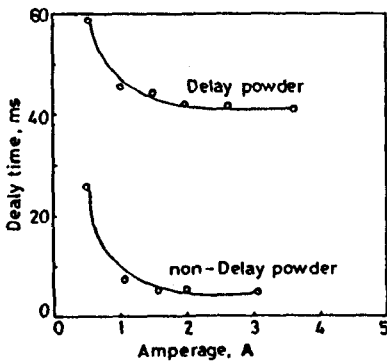


Fig. 8. Relationship between delay time and amperage.

5. 吸濕性과 經時變化

P B Report)에서는 $KMnO_4$ -Sb系 延時藥은 $KMnO_4$ 의 吸濕 및 Sb의 酸化의 影響을 받아서 燃燒秒時가 늦어진다고 하였다. 여기서는 Pb_3O_4 -FeSi의 延時藥에 대한 吸濕性과 經時變化를 試驗하여 燃燒에 미치는 影響을 檢討하였다.

Pb_3O_4 와 FeSi의 各各을 單獨으로 또 70대 30의 比率로 延時藥을 만들어 吸濕性을 살펴보았다. 各 試料 5g을 料量병에 採取해서 뚜껑을 열고, 물을 넣은 다음 데시케터속 到 放置하여 水分의 增加量을 測定한 結果를 Fig. 9에 圖示하였다.

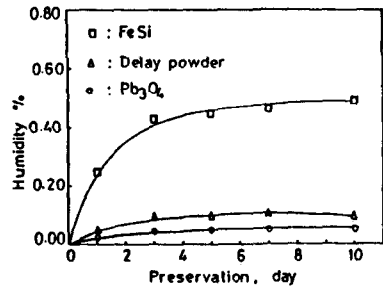


Fig. 9. Relationship between humidity and preservation.

같은 試料를 試料병에 넣고 실내에서 3個月 放置한 后 水分을 측정하면 Pb_3O_4 는 0.01% FeSi는 0.09%, 延時藥은 0.03%의 水分을 含有하였다. Pb_3O_4 에 比하여 FeSi의 吸濕性은 대단히 크다. 따라서 Pb_3O_4 대 FeSi의 比率를 70대 30%로 하면 延時藥의 吸濕性은 Pb_3O_4 보다 크다. 이 延時藥의 燃燒速度도 Fig.10에 圖示하였다.

Fig.10에서 보는 바와 같이 Pb_3O_4 -FeSi의 延時藥의 吸濕性은 적고 delay time에도 별 支障을 주지 않는다.

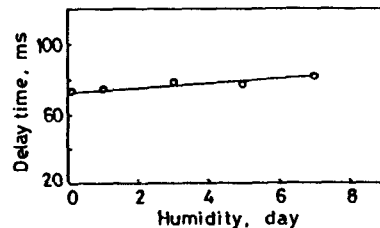


Fig. 10. Relationship between delay time and humidity.

그러나 제 3 성분인 Fe_2O_3 등이 첨가되면 Fe_2O_3 의 吸濕性에 의해서 延時藥이 단기간내 濕氣를 吸收하여 燃焼速度가 느려진다.^{15,16)}

V. 결 론

Ferrosilicon-Minium 延時藥을 제조하고 여러 가지 條件下에서 燃焼에 관한 研究를 한 結果 다음의 結論을 얻었다.

1. 延時藥은 먼저 酸化劑의 分解가 일어나고, 다음에 還元劑의 酸化가 일어난다. 이때 空氣中에 酸素도 酸化反應에 參與한다. 그래서 延時藥의 燃焼反應은 酸化劑와 還元劑의 接觸點에서 일어나고 純粹한 固體-固體反應에서 시작하여, 主反應은 不均一反應으로 氣相이 燃焼反應에 큰 역할을 한다.

2. 燃焼壓力에 의해서 氣體가 流動하고, 이것이 燃焼波에 先行하는 것은 실험을 통해서 확인되었다. 반응하지 않고 流動하는 氣體는 Pb_3O_4 -Fesi의 경우, CO 및 CO_2 이고 $sb-KMnO_4$ 에서는 O_2 가 많다.

3. 裝填壓力는 管體 1個常 $100 kg/cm^2$ 程度인 것이 좋다.

4. 點火電流는 雷管의 延時藥에 거의 영향을 주지 않는다.

5. Pb_3O_4 -Fesi의 成分만으로는 吸濕가 미세하여 그 性能에도 變化가 없다. 그러나 Fe_2O_3 등을 첨가하면 그 範圍가 吸濕에 의해서 영향이 있다.

REFERENCES

- 1) F. Booth: Trans, Faraday Soc. 49 (1953) 272.
- 2) 中原正二·疋田強, (1959), 工火協誌, Vol. 20, No. 5, 356 (1959)
- 3) 中原正二, (1960), 工火協誌, Vol. 21, No. 6, 363 (1960)
- 4) 伊藤若園, (1955), 工火協誌, Vol. 16, No. 4, 214 (1955)
- 5) 吉田銀次郎, (1943), 火藥協會誌, No. 4, (1943)
- 6) J. E. Spice: J. Soc. Chem. Ind., 68 (1949) 313
- 7) 中原正三, 疋田強, (1960), 工火協誌, Vol. 21, No. 2 (1960)
- 8) 中原正二, (1961), 工火協誌, Vol. 22, No. 2, 83 (1961)
- 9) P. Rochlin: Picatinny Arsenal Technical Report 2006, Mass Spectrometric Analysis of Gaseous Combustion Products from Delay Powders (1954).
- 10) B. Lewis and G. Von Elbe: Academic Press, Inc. N. Y., Combustion Flames and Explosions of Gases, 2nd Ed. (1961).
- 11) A. G. White: Journal of the American Chemical Society, Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Limits (1925) 127.
- 12) T. Urbanski: Chemistry and Technology of Explosives pergamon, Oxford, 1 (1964).
- 13) Robert F. Reinking: Designing with Explosive Devices, Manchine Design (1968).
- 14) Dynamite A. G., Troisdorf: p137 4679. Part 1, Fr. 3116-3153.
- 15) Karl. O. Braner: Handbook of Pyrotechnics, Explosives and Composition (1974) 14.
- 16) AMCP 706-185, Engineering Design Handbook, Chap 5 (1967).