

爆薬の燃焼温度測定

(昭和34年7月28日 受理)

水 島 容 二 郎

(東京工業試験所第7部)

1. は し が き

爆薬、若干の起爆薬、及び火薬は空気中でも酸素のない雰囲気中でも常圧下では燃焼させることができる。この場合多くのものは焰をあげるが、その温度測定は従来されていない。燃焼温度は燃焼機構を知るためにも燃焼より爆発への転位機構の解明にも、爆轟機構の解明にも有力な資料であり、又ロケット火薬銃砲用火薬の威力の直接因子でもあるから、その測定法の確立と実際の温度値を知ることは重要である。著者は各種実用爆薬と起爆薬について、光学法により測定したので大要と報告する。

2. 各種測定法の検討¹⁾

直接法は焰中に測温部分を置く方法で Pt-PtPh 熱電対によるときは焰の温度を低下させる恐れがあるので²⁾ そのための考慮を要する。この場合の使用最高温度は 1600°C に限られる。より高温用のものは材質の関係で細線が得難く実用的でない。電流加熱の抵抗線によるときは³⁾ 焰の温度を低下させる誤差はないが、使用最高温度は同じである。抵抗温度計によるときは⁴⁾ 同じ制限があるが、箔状にするときは時間レスポンスは良好になる⁵⁾。焰中に電極を使用する電気伝導度測定方法によるときは、比較的簡単で高温に適用できるが、Saha の解離式⁶⁾ によるので種々の仮定を要し⁷⁾ 精度がよくない。

焰より発散する輻射を利用する遠隔測定法の内でも広く利用されているのはスペクトル線反転法特に Na-D 線反転法で例は枚挙に遑⁸⁾ がない。ガソリンエンジン気筒内温度⁹⁾、分光分析用焰¹⁰⁾、煙火用光剤¹¹⁾、Na 焰¹²⁾、高速度カメラ併用ロケット排気焰¹³⁾、衝撃波波面¹⁴⁾、石油機関気筒内¹⁵⁾、石炭ガス焰¹⁶⁾ 等無数である。

本法で測定されるのはガスの中の Na 原子の電子励起温度である。焰中の煤粒子乃至遊離電子に起因する連続スペクトルを利用する方法も一般的である。その一法として色温度¹⁷⁾ を測定する方式があるが、最も直

接的に色度をカラーフィルムに撮影記録する方法は著者の実験¹⁷⁾ では困難なことが判明した。時間分解分光器によりフィルム上に連続スペクトルを得、分光写真測定により分光学的色温度を求めた J. C. Fox (PB 36957) は妥当な値を得た。外 Xenon 高圧電弧プラズマ¹⁸⁾、酸素アセチレン焰¹⁹⁾、星の温度²⁰⁾、PETN の爆轟温度²¹⁾ の例がある。輝度温度測定法の一法である二光路法では、C₂H₂ 焰²²⁾、低圧燃焼²³⁾、焰ロケット排気焰²⁴⁾、瞬間焰用パイロメータ²⁵⁾ がある。一波長についての吸収能より測定²⁶⁾ してもよい。輝く焰について写真法を利用したものもある²⁷⁾。

以上の方法の実施上の基礎となるべき焰よりの輻射については第 4, 5, 6 回国際燃焼討論会議事録の外²⁸⁾、焰の反射率²⁹⁾、Na 原子を含む焰³⁰⁾ についての研究があり、又赤外線射³¹⁾ 及び紫外線射³²⁾ によつても測定できる。

以上は何れも原子又は分子の電子励起温度を測っているが、回転振動エネルギー準法への分配率を測定しても測温でき、CuCl 帯³³⁾、OH 帯³⁴⁾、N₂ 帯³⁵⁾、CN 帯³⁶⁾、CH 帯³⁶⁾、遠赤外の OH 回転帯³⁷⁾、C₂ 帯³⁸⁾、CO の Ångstrom 帯³⁹⁾、OH の振動帯⁴⁰⁾ 強度等多数あり、単一スペクトル線の外形より測温する方法⁴¹⁾ もある。以上の外衝撃法の伝播速度、X-線吸収⁴²⁾ マイクロ波ノイズ⁴³⁾ 等によるものがある。

本研究では主として Na-D 反転法を採用し、一部に二光路法をも利用した。

その理由は(1) 後述の如く爆薬の燃焼スペクトルは Na-D 線を殆んど常に有すること、(2) 精度がよいこと：即ち肉眼で 1,900°C 附近で ±5%、小型分光写真機による原板を理研 B 型ミクロホトメータで反転点を検出するに ±10°C の誤差であること⁴⁴⁾、(3) 常圧で測定するのでガス分子の各種エネルギー交換は一応十分で、平衡の成立が期待できること、(4) 大分解能分光器を要しないこと、である。

3. 爆薬の燃焼スペクトル

爆薬は内部に酸化及び被酸化成分を有しているの

で、外界より酸化性雰囲気気の補給なくして燃焼継続可能である、従つてこの焰は常に Premixed Flame で拡散焰は存在しない。酸素平衡正の爆薬では外界の酸素は燃焼に関係しないが、負のものは一次分解焰の後ガスが再び燃焼し得る。燃焼温度測定に適用すべき方法を決定するにはまずそのスペクトルを知らねばならぬので次の方法で撮影した。

(1) 底辺 12cm の日本光学製硝子ニプリズム (SF₂) と Xenar F 3.5f=400 のカメラレンズよりなる 明るい可視分光器 (分散率 13Å/mm 4,358Å, 70Å/mm Na-D), (2) E₂ 型英製水晶分光器により空気中及び CO₂ 気中での燃焼スペクトルを撮影した。通電した 200~300W の小型電熱器上の 0.3mm 厚の銅皿 5×8cm の上に爆薬を 20cm の高さより 1 回に 0.1~0.5g 宛数回乃至数十回投下すると燃焼焰を撮影できる。トリニトロトルオール (TNT), ピクリン酸 (PA) の燃焼時間は数秒、ペントリット (PETN), ヘキソゲン (HEX), カーリットは 1 秒以下、黒色火薬 (0.1~0.2g) は 16mm 撮影機による 1/10 秒であつた。酸素及び CO₂ 中で燃焼させるには後述の測温に用いた燃焼容器を使用した。スリット幅は 0.01~0.05mm, F3.5 ヘキサ又は F9 の水晶レンズを集光レンズに使用してスリットにピンントを合わせたので薬部焰部の位置がそのまま撮影された。得た写真は Bild 1 に示す。これより A. G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra (1950) を用い確認した結果は Tab. 1 に示す。

一般に酸素バランス負でなく高温の焰を発生するものは原子線帯スペクトルを多く与え、炭素過剰で煤を発生する焰の帯スペクトルは甚だ弱い⁽⁴⁾。しかし Na-D 線は常に認められる。雰囲気の種類が燃焼スペクトルに及ぼす影響は本質的なものでなく、輝度、速度、煤の生成に関係する。焰の下部爆薬に近い所のみ出現する NH, CN 帯は試料の初期分解機構を知る手段となる。

以上の結果より黒色火薬, TNT, PA, Tet (テトリル) には二光路法又は直接輝度測定法及び Na-D 線反転法が適用され, PETN, 産業用ダイナマイト, カーリットには Na-D

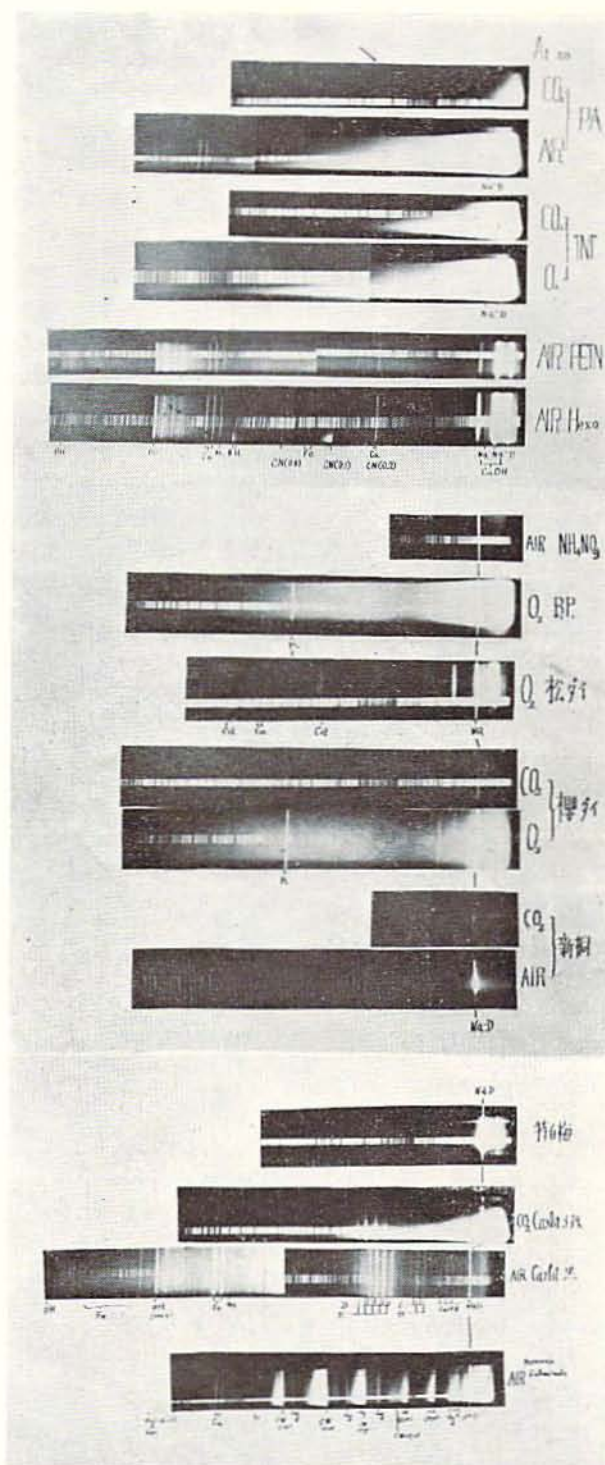


Bild 1

Tab. 1

Stoffe	In der LUFT		In der O ₂	
	BANDENSPEKTREN	LINIENSPEKTREN	BANDENSPEKTREN	LINIENSPEKTREN
PIKRINSÄURE	Kontinuierlich, OH (0,0)	Na-D Cu (3.248, 3.274 Å)		
TNT	Konti, CN Violett (0,0), (0,1), NH (0,0), OH (0,0)	Na-D		
Tet	Konti, CN (0,1) NH (0,0)	Na-D		
Hex	CaO, NH (0,0) CN (0,1)	Na-D, Cu, K, Ca	CaO, CN (0,2)(0,1) (0,0) NH (0,0)	Na-D, Ca
PETN			CaO OH (0,0)(1,0)	Na-D, Ca, Fe, Cu
NH ₄ NO ₃			Konti. (Schwach)	Na-D
MATU DYNAMIT	CaO, OH (0,0)	Na-D, Ca, K		
SAKURA ▶	Konti. (Schwach)	Na-D, Fe, K		
SINKIRI ▶	Konti. (Schwach)	Na-D		
TOKUSIRAUME ▶	Konti. (Schwach), CaO	Na-D		
CARLIT (KURO)			CaCl (A, B, C, D, E) OH (0,0) (1,0), Konti.	Na-D, Cu, Fe, Na
CARLIT (Nr. 3)			CuCl (A, B, E) Konti.	Na-D
SCHWARZ PULVER	Konti. (Stark)	Na-D, K		

反転法が適用できることが判る。

4. 温度尺度の設定

1948年国際度量衡会議⁽⁶⁾で金点以上の温度はPlanck放射式に基いた光高温計によることとなり、その第二輻射定数 C_2 は $14380 \mu^{\circ}K$ に変った。従来の Wien 式は高温では誤差⁽⁷⁾ ($4000^{\circ}K26^{\circ}$) を生ずるが、 $\lambda T \leq 0.3 \text{ cmdeg}$ のとき 1% 以内で Planck 式と一致し、計算の簡単のためここでは Wien 式を採用した。しかし輻射値の計算には山内、岡松の表⁽⁸⁾ を利用したので Planck 式を採用したことになる。 C_2 は常に新値を採用した。

輻射の基準には黒体輻射⁽⁹⁾ が理論的に最良であるが、その温度測定用熱電対は矢張り校正を要し、鉄材と水晶パイプによる白金箔抵抗炉を自作した著者の経験では $1,500^{\circ}C$ 以上は使用不能のため、中央計量検定所校正済のタングステンリボンヒラメントランプ (バンドランプ) を採用した。ガラス球壁を通じて光をとり出す点が難点であるが、安定なこと、偏光してないこと、発光面が平面であること、大きさがあるからセクター使用时、その光軸をきる方向を考えなくてよいこと⁽¹⁰⁾、使用し易いこと等のため二次標準として広く

実用されている。真空大型 (10V, 10A) と、ガス入小型 (6V, 4A) 計 2 個を標準として保持し、別のガス入小型 1 箇を必要に応じて標準でチェックしながら実験に供する。検定所による目盛りは $1,600^{\circ}C$ までであるので、セクターを自作しこれよりリボンの輝度を既知の割合で減じ低温 ($1,800^{\circ}C$ まで) で校正した光高温計⁽¹⁰⁾ の測定範囲を持ち来り高温にまでリボンの温度目盛りを延長させた。ランプは $2,800^{\circ}K$ (輝度温度) 程度まで安全に使用できる。より高温では高価なランプの消耗を避けて 30W 小型タングステンアークランプを使用した。アークランプは本質的に不安定になり勝ちだが、幸い使用の本球は比較的安定で標準抵抗とレコーダで変動を検するに 1 分間で $\pm 5 \text{ mA} \approx \pm 10^{\circ}$ に相当する変動であつた。セクターは厚さ 1mm の黄銅板製、開孔角は $1/1000$ 耗まで読める理研製コンパレータで 70 点につき読取り、三角公式で角度を求め開孔角比として $0.0319338 \pm 0.03\%$ を得た。

温度を移す媒体に使用する光高温計の赤フィルタガラスの分光透光率は Kipp-Sohnen 全反射系ダブルモノクロメータと Photovolt 社製光電光度計により $\pm 0.1\%$ まで測定した。モノクロメータは鉄アークスペクトルで厳密に波長校正した。これより有効限界波長

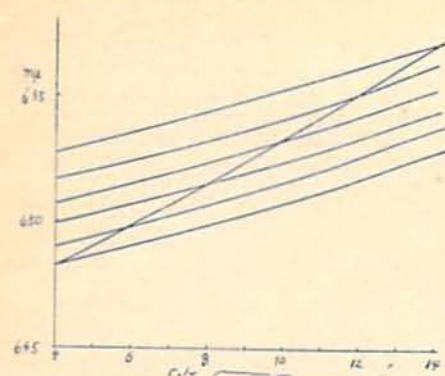


Bild 2 Die effective Wellenlänge

を算出更に有効波長を求める。これを Bild 2 に示す。

タングステンアークランプの電源は水銀整流器による直流幹線 110V より得たが、他は凡て 60~120AH の鉛蓄電池を用い、接続はできるだけ半田付し、使用電球は凡て枯化³¹⁾を施し、横河製精密電位差計と標準抵抗により 5 桁まで電流値を測定した。一温度で 4~6 回、略 100~200° 置きに全部で数百回測定した。得た電流温度関係は大型グラフ用紙に記入して実用に供する。曲線上の測定点のバラッキより誤差は 1,500°K で ±1°, 1,800°K で ±2°, 2,400°K で ±5°, 3,000°K で ±10° (何れも輝度温度) の程度である。しかし計量検定所の校正には ±5° の誤差があるのでこれに加わる。焰の測定時には同じ電位差計によつたこともあるが、多くは調整しなおした Minneapolis Honeywell 製 T V レコーダと標準抵抗によつた。この時紙幅上 1 目盛 2.5mm が約 10° に相当する。以上の手続の大略を図示すると Bild 3 の如くなる。

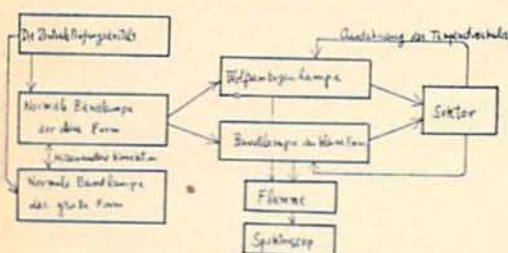


Bild 3 Das System der Temperaturskala

以上では良質の無色の単凸レンズを小型ランプ使用時に常に併用し、像を拡大して見易くしているが、実際燃焼温度測定時にも常に同じレンズを使用して結像させているので、その使用による輝度温度の低下誤差は一応消去される。単レンズのために焦点がよくなくややフレアーを生ずるのでそのためのレンズの使用位

置による温度低下の変化については後述の如く補正計算をした。Na-D 線反転温度測定時には波長 5893Å での輝度を利用するので、光源のタングステンの分光発散率の波長差による輻射強度の補正を行わねばならぬ。タングステン分光発散率³²⁾は従来利用された L. S. Ornstein の値に代つて温度範囲は狭いがより新しい J. C. de Vos のグラフより数値を読取り大形グラフに書きなおし内挿線を引き用いた。計算式は後述するが、光高温計による各輝度温度値に対する電球内タングステンの真温度を田治米の表³³⁾より内挿して求め、この温度について Bild 2 の原因より有効波長を求め、これより上記発散率グラフを利用して各波長に対する発散率を求め、赤フィルターによる輝度温度と Na-D 線波長による輝度温度との換算表 (1400°K より 2900°K まで 100° おき) を作製して置き実用に供した。

実際の燃焼の際、雰囲気を変更するため容器を使用した光の通路には厚さ 3mm 径 40mm の熔融石英窓 2 枚を用いたので、光源側の窓の存在は、反射によつて比較光源のみかけの輝度を減少させるのでこれにつき計算した。その方法はセクターの場合と同じである。

まず Landolt-Bernstein の熔融石英の屈折率の値³⁴⁾をグラフにし、100mμ 毎の値を読み取り Fresnel の計算式³⁵⁾で直入射分光透過率を計算し 648mμ~658mμ 間の値をグラフにして置く。これより 1000°K より 3000°K に到る間 100° 置きに有効波長の変化に従つて見掛けの輝度温度低下を計算作表して実用に供した。Na-D 線の波長に対しても同様であるが計算はより簡単である。もつとも以上の熔融石英の分光透過率の変化分による影響は実際は無視して差支えない程度である。

5. 4 項の計算に関係ある式

光高温計の基本式は次の如くである³⁶⁻³⁸⁾。

$$\int e(\lambda, T) F(\lambda) V(\lambda) d\lambda$$

$$= \int E(\lambda, S_p) F(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$e(\lambda, T)$ ……被測定体の輻射エネルギー

$F(\lambda)$ ……使用フィルタの分光透過率

$V(\lambda)$ ……測定者の分光視感度で D. B. Judd³⁶⁾の値を採用した。著者の色覚は一応正常なことを確めた。この国際値に近い

将来変更される模様である。

$E(\lambda, S_F)$ …温度 S_F の黒体輻射
この式で規定される S_F が測定輝度温度である。

$$H_F(S_F) \equiv \int E(\lambda, S_F) F(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$\alpha_F(T) H_F(T) \equiv \int \alpha(\lambda T) E(\lambda T) F(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

(3) 式で規定される α_F を用いて (1) 式は

$$\alpha_F(T) H_F(T) = H_F(S_F) \quad (4)$$

$$\frac{H_F(T_1)}{H_F(T_2)} = \frac{E(\lambda, T_1)}{E(\lambda, T_2)} \quad (5)$$

(5) を満足する λ を T_1, T_2 に対する有効波長 λ_F とすると

$$\frac{H_F(T)}{H_F(S_F)} = \frac{E(\lambda_F(S_F, T), T)}{E(\lambda_F(S_F, T), S_F)} \quad (6)$$

となるから Wien 則より

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{S_F} - \frac{\lambda_F(S_F, T)}{C_2} \cdot \ln \frac{1}{\alpha_F(T)} \quad (7)$$

この式で見かけの輝度温度より真温度を求める。
 λ_F, α は温度の函数だが、大きく変化しないから 1 回か 2 回の漸近計算で T が決まる。

セクター使用で温度目盛りを切上げるには、その透過率を N とすると始めの輝度温度 S_N を見掛けの輝度温度 S_1 に減ずる。

$$N \int e(\lambda, T) V(\lambda) F(\lambda) d\lambda = N \int E(\lambda, S_N) V(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

$$(8) \text{ 式} = H_F(S_1) = N H_F(S_N) \quad (9)$$

$$\therefore \frac{1}{S_N} = \frac{1}{S_1} - \frac{\lambda_F(S_N, S_1)}{C_2} \cdot \ln \frac{1}{N} \quad (10)$$

現在の目的には、かくて求めたタングステンアークランプの輝度温度値を使用した。

熔融石英窓の光吸収による温度低下も同じ式で計算できる。但しこのときの透光率 τ はその屈折率 n より Fresnel 式 (10) で求めた。

$$\tau = \frac{4n}{(n+1)} \dots \dots (11)$$

集光用レンズのフレナーによる輝度損失の変化は 1000°K より 1800°K まで 100° おきにレンズの 2 つ

の位置で、輝度温度を測定し (10) 式により N を求め、その平均 $N=96.77\%$ を求め、この値で逆に 1200° ~ 3000°K まで 200° 置きに輝度温度低下を求め、補正值とする。従つて補正值は (水晶窓の反射)+(フレナー損失)+(波長変化によるタングステン輻射率変化) の三項の和となる。計算の結果は 1000 ~ 3000°K の間で $\pm 1^\circ$ の程度に相殺される。

次に (5) 式と Wien 則より

$$(5) = \exp(-C_2/\lambda T_1 + C_2/\lambda T_2)$$

即ち

$$C_2(1/\lambda T_2 - 1/\lambda T_1) = \ln H_F(T_1) - \ln H_F(T_2)$$

$$\therefore \frac{1}{\lambda} = \frac{\ln H_F(T_1) - \ln H_F(T_2)}{C_2(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (12)$$

$T_2 \rightarrow T, T_1 \rightarrow T$ における (11) の極限値を微分法で求めて、

$$\lim(1/\lambda) = \frac{\int 1/\lambda E \cdot F \cdot d\lambda}{\int E F V d\lambda} \quad (13)$$

$$\lambda(T_1, T_2) = 1/2 \{ \lambda(T_1) + \lambda(T_2) \} \quad (14)$$

10m μ おきに山内、岡松の表を利用して数値積分で λ を求めたのが Bild 2 である。

6. 測定法原理

比較光源、焰、受光部を Bild 4 の如く配置し波長においてその受光器に入るエネルギーが焰の有無に関したいときは、

$$E_B(\lambda, T_B) [1 - A_F(\lambda, T_F)] + E_F(\lambda, T_F) = E_B(\lambda, T_B) \quad (15)$$

$$\text{即ち } E_F = A_F E_B \quad (16)$$

ここに E_B …波長 λ , 温度 T_F の焰の吸収率
従つて $T_F = T_B$

実際の測定法は特定の波長 (λ) において、分光器に入る両者の光が共にコリメータレンズのスリットに対してなす立体角を完全に満たすことが光電管判定によるときは必要、又は少なくとも比較光源の光東がこの立体角を完全に充たすことが肉眼判定のときは必要である。この条件のときピント面の照度が等しくなること、即ち Na-D 線の位置に暗線も輝線もなく一律な連続スペクトルがあるとき、焰の温度と背景の比較光源の輝度温度が等しい。これが反転温度である。上の関係式は λ の如何に拘らず成立するから、 $0 < A_F < 1$

ならば連続スペクトルを発する焰例えば煤のある焰についてはその煤を利用して測定できるし(古くより Kurlbaum 法⁵³⁾として知られている)煤の連続スペクトルと Na-D 線を双方含んでもそのまま差支えない。

上の諸式では焰の反射率⁵⁴⁾を無視しているが、5Amp の D. C. カーボンアーク光をレンズで濃い煤のあるヘフネル灯焰上に集光させて同じ方向より光高温計で肉眼測定をしたが、輝度温度の上昇は全く認められなかったため、焰の反射率は無視して差支えない。濃い Na-D 光を出す焰についても同様に試みたが同じ結果であった。火薬類は常に微量乃至相当量の Na 分を含むので特に添加する必要がなかった。従つて添加による温度低下の問題は発生しない。

以上の測定法では Na 原子の電子励起温度を測定しているだけであるが、反応帯外ではこれは他の自由度へのエネルギー分配と平衡していると一応考えてよい⁵⁵⁾。殊に本実験では一気圧下の燃焼であるから $\tau_{Na} = 10^{-8} \text{sec} \gg$ 分子衝突時間間隔 $\times 10^{-12} \text{sec}$ でありこのことについては一応無視してよい。

H. Zeise⁵⁶⁾はガス爆発後ガス分子が過剰の並進エネルギーを含まないかについて問題を提起しているが、該当しない。焰中 OH^{\bullet} 分子は往々回転温度異常を示し、高い温度値を与えることはよく知られているが⁵⁷⁾、Na 原子線については反応帯外⁵⁸⁾では認められていない。

次に焰の各部分により温度が異なることは当然であるが、高温部低温部双方を光行路に含むときは中間の反転温度⁵⁹⁾を示す。この場合双方の厚さ既知なら、補正計算可能であるが、火薬の燃焼焰はその不定常性のため、かつ連続的温度分布のため補正は実施不能である。

以上は反転法について述べたが、後出 Tab. 2 のヘフネルランプ、蠟燭の焰については二光路法を適用した値を示す。

即ち焰より数十 cm に正対して光高温計で常法で測定する。但しそのとき焰の背後には黒紙を置く、次に黒紙の代りに表面反射鏡を置き、その鏡による像と実物とが重なつて光高温計視野に見えるように配置して再び測定する。すると次式に従つて焰の吸収率 α 即ち発散率 α が計算され、(10)式中の N に α を代入した式で焰の真温度がとまる。焰より発する光エネルギー I 、鏡の反射率 R 、焰の吸収率 α 、とすると鏡より反射する光は IR 、これが焰を通過すると $IR(1-\alpha)$ となり重ね像としては $IR(1-\alpha)+I \equiv I'$ となる。 I'/I の

比は光高温計の読みの間に Wien 則により次の関係がある。

$$\ln I'/I = -C_2/\lambda_{eff}(1/T' - 1/T)$$

10)式と本質は同一

これらより α を求め得る。実値は 0.2-0.6 である。又鏡の反射率 R は次の如くして求めた。比較光温のバンドランプ光を種々の角度、 $58^\circ, 33^\circ, 19^\circ, 13.5^\circ, 12^\circ, 10^\circ$ で鏡に反射させてその輝度温度を測定(22点)し、鏡を用いない直接輝度温度とで上式で I'/I の比即ち反射率 R を求め、これは角度の函数であるからグラフ用紙上で 0° 即ち垂直反射の値を外挿で求める。89±2% を得た。

7. 実験装置

光源には4項の温度尺度設定にのべたバンドランプ及びタングステンアークランプを用い、観測装置は次の如くである。(1) 爆薬燃焼の場合は、そのスペクトル撮影に用いた分光器と拡大鏡を用いて肉眼観測による。(2) 起爆薬燃焼の場合は、Kipp-Sohnen 社全反射系ダブルモノクロメータ(スリット幅0.1~0.2mm)をNa-ランプで波長校正し、その条件で出口にマツダ光電子増倍管 MS-9S を附し、これに自作の電子安定電源装置より 800V D. C. を供給し、出力電流を 30 K Ω の負荷抵抗に通じ発生する電圧降下をオシロスコープ Tektronix 535-53C の入力端子端子に加える。(20V/cm; 1cm/10ms, 単掃引手動トリガー) 光電管電圧をあげると雑音が発生するので時定数1msのCR回路で高周波を除去した。電圧安定電源は KX 80-12AT7-12AC7-9001-OC3 の構成、カソード結合による直結増幅掃選回路(リップル電圧実測10mV以下)で露田⁶⁰⁾の回路に近いが、校正電圧には放電管⁶¹⁾を用いた。オシログラフの曲線を撮影記録これを観察することにより、焰の発生前のNa-D線位置の背景光の輝度と、焰の発生時の輝度の比較が容易にできる。配置図を Bild 4 に示す。

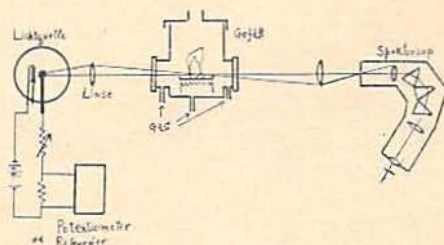


Bild 4

燃焼室は厚さ1mmの軟銅板を溶接して自作した高さ16cm 径20cmの円筒容器で内部に200Wのニクロム線電熱器があり、その上面に銅皿を置きその側面容器壁に径4cm 長さ15cmの2円筒を附しその両端面に全4cm 厚さ3mmの熔融石英板を窓につける。容器の上面はかぶせ蓋とし短い煙突を附す。従つて大気圧でしか燃焼させられない。0.5~0.05gの試料は煙突より投入する。焰の大きさは薬の種類により、投下時の試料の分散状態により一様ではないが1cm²~数cm²の拡がり、測定点は皿上0.5~1.5cmの高さを水平に見透した位置で、試料の上方になる。

光源側のレンズはバンドランプに附属して用いて来たもので、これで光源像を焰の位置に作る。分光器側のレンズはF:7f=120mmのCongoで焰及び光源の像をスリット上に作る。この透光率は特に問題にならぬが、前述の光束条件を確実に満足させる。

投下薬量を0.01gより3g程度まで変化させて2,3の薬種で測定した結果は、この範囲では薬量の燃焼温度に及ぼす影響は殆んどない。

一般に焰は安定せず、全体の形と大いさは一定せず

横吹き中途消火等急に变化することが多いので測定位置は前述の如く焰の低部、皿上0.5~1.5cmの間にあつても、焰について相対的に測定位置が大きく変動し従つて測定温度は各瞬間毎に異なつた値を与え得る。

そのため判定には1回の薬の焰の継続時間(1/20秒~数秒)を通じて一度も反転しないような光源最高温度、及び常に反転している光源最低温度を求め、夫々焰の最低最高温度とする。この際光源温度は数段乃至十数段に変え、その度に数回乃至数十回薬を投入して観測する。焰の最外層は常温にまで連続しているため最低温度は決定できぬ管であるが、實際上観測可能である。

試料については、産業用ダイナマイト類は凡て工場の実用製品で、単体爆薬は当部合成研究室の製品で純度は特に高くはないが、有機ニトロ化合物は2回又は3回再結晶したものである。ニトロセルローズはルングのナイトロメータで11.6%を得た。使用前乾燥する。雷汞はチオ硫酸ソーダ液で高純度99%以上であつた。

8. 測定結果

現用の各種爆薬及び大気圧で燃焼可能な起爆薬につ

Tab. 2

Stoffe °K	in der Luft	in O ₂	in Ar	in CO ₂
Bunsenbrenner	1930±20			
Kerze	1550~1630 (inner) 1550~1600 (äusser)			
Hefnerlampe	1630~1710 (inner) 1600~1700 (äusser)			
T. N. T.	Zu Russig	2250~2330	Zu Russig	
P. A. (Pikrinsäure)	Zu Russig	2200~2300	Zu Russig	
Amatol 50/50	Zu Russig	2330~2350		
Amatol 20/80	Zu Russig	2300~2400		
Tetryl	2280~2200			
Octryl	~2360~	~2300~	Zu Russig	
Hexogen	2570~2600	2400~2700	2280~2340	2330±50
PETN	2140~2250	~2400~	1580~1650	1660~1750
NC (N=11.6%)	2090~2030	2350~2400		
Matsu-dynamit	1965~1850	2110~2200		
Shinkiri-dynamit		1810~1870		
Sakura-dynamit	2020~2080	2020~2300		1850~1970
Kiri-dynamit	1820~1890			
Sumire-carlit	2100~2500	2100~2300		2100~2300
Kuro-carlit	2400~2600	2700<		2600~2650
Knallquecksilber	2500±200	2400~2700		2300~2600
DDNP	1890±70	2200~2500		1530~1850
Tetracen	nicht Flamme	2500≤		
Trinitroresorcin	2200~2300	2500~2600		Zu Russig

Tab. 3

Stoffe	Chemische Formel oder Bestandteile
Bunsenbrenner	H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C _n H _m , N ₂ u. s. w.
Kerze	Paraffin
Hefnerlampe	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁
Oetryl	Hexanitrodiphenylethylendinitramin
Matsu-dynamit	Nitroglycelin 91%, NC 8% u. s. w.
Shinkiri-dynamit	NgGel 19~33%, NH ₄ NO ₃ 58~66% u. s. w.
Sakura-dynamit	NgGel 50~60%, KNO ₃ 37~40% u. s. w.
Kiri-dynamit	Ng. Gel 30~50%, NH ₄ NO ₃ 54~58% u. s. w.
Sumire-carlit	NH ₄ ClO ₄ 84%, Ferrosilixium 10%, Holzmehl 14%, Schweröl 2%
Kuro-carlit	NH ₄ ClO ₄ 75%, FeSi 16%, Holzmehl 6%, Schweröl 3%.

いて、空中、酸素中、二酸化炭素中、アルゴン中で上記の方法で燃焼温度を測定した所 Tab. 2 の結果を得た。使用試料の内註記を要するものの標準成分を Tab. 3 に示す。

T.N.T., P.A., Tet., トリニトロロゾルシンの如き酸素不足の爆薬は空中でも煤を発生する傾向があり、Ar, CO₂ 中では大量の煤のため測温不能であるが、肉眼観察で比較的低温と認められる。これらが酸素中で燃焼するときには 2300~2400°K の高温となるのは酸化不十分の生成物が二次燃焼を起すためで、事実酸素中では殆んど煤を発生しない。空中で煤のない透明な焰を発生する PETN, Hex, 松ダイナマイトの如きは O₂ 中でも CO₂ 中でも略同様に燃焼し、その温度も大體なく比較的高温である。透明な焰で安定に燃焼するものほど当然上限下限間温度差が小さく、特にブンゼン灯焰は測定しやすい。もつともこれは時日によつて変動する。透明な焰であつても雷派は不規則燃焼をするので測定がやや困難であつた。

燃焼温度の計算法は周知の如く、温度の函数である解離平衡下の反応生成物の分子種の濃度で定まる発熱量が、その分子種の熱含量に等しくなるような温度を求めればよい⁶⁾。簡単にとけないので逐次代入法による外はないが、本報告ではこれについては述べない。

9. 総 括

スペクトル線反転法による焰の温度測定法の概要につき説明し、その温度尺度設定につき述べ、必要な補正を計算、この方法で各種の単体及び実用爆薬の空中、酸素中、二酸化炭素中、Ar 中の燃焼焰につき温度を測定した。

文 献

- 1) 神山：応物，28，1~9 (1959).
- 羽浅：工火誌，59，346 (昭32).
- Herzberg：Spectra of Diatomic Molecules (1950) p. 465.
- A. E. Hershey：I. E. C. 24，867 (1932).
- 尾中：分光研究，7，1 (1959)，高温の場合につき述べてある。
- Ornstein：Physica XIX 549 (1953).
- 2) R. W. Ladenburg：Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion (1955) p. 367.
- 3) Griffith and Awbery：Proc. Roy. Soc. 123 A 401 (1929).
- 4) Loah：Phil. Mag. 41 468 (1950).
- M. Gilbert et al：4th Symposium on Combustion (1953) p. 285.
- 5) J. G. Clouston, A. G. Gaydon：Proc. Roy. Soc. 248, 429 (1958).
- 6) Saha：Phil. Mag. 40, 472, 809 (1920).
- 7) T. Kinbara：5th Symposium on Combustion (1955) p. 289.
- 8) Gaydon, Wolfhard：Flames (1953) 216~235.
- 9) 栗野外：航研報告，18，242 (昭17).
- 富塚：航空発動機，p. 125 (昭19).
- 10) 石田：東工試報告，51，333 (昭31).
- 11) 清水：工火誌，No. 64 308 (昭33).
- G. W. Bauserman R. S. I. 25, 640 (1954) は Al+Ba (NO₃)₂ の光剤につき波長反転法電子管化法で ±25°K, 3msec まで測定
- 12) H. A. Wilson：Proc. Roy. Soc. A 118, 362~6 (1928).
- 13) F. Rössler：Z. angew. Phys. 229, (1954).
- 14) J. G. Clouston et al：Nature 181, 1325 (1958).

- 15) S. S. Watt et al: Eng. 23, 362 (1934).
- 16) 東: 色, (昭21) p. 16.
- 17) 水島, 中村: 日字学誌, 19, 162 (昭31).
- 18) K. Larchèet al: Naturwiss. 39, 376 (1952).
- 19) E. K. Plyler: N. B. S. Res. Pap. 47, 2272, 456 (1951). 場合によつては平衡しない。
- 20) W. M. H. Graves: Proc. 7th Internat. Congress of Photo. (1928) p. 347.
- 21) R. L. Boyer: Phys. Rev. 74-II, 1221 (1948) 光電管2波長で比重の大なる程低温を得た。
- 22) J. A. Sanderson, J. A. Curio et al: Phys. Rev. 24, 1221 (1948). 干渉フィルタ使用, 低い値となる。
- 23) S. S. Penner: J. C. P. 19, 272 (1951), 20, 1331 (1952). 自己吸収効果の補償をする。
- 24) Frederick, Simons, de Bell: J. O. S. A. 48, 909 (1958).
- 25) J. H. Hett: J. O. S. A. 39, 909 (1949)
- 26) J. A. Curio: J. O. S. A. 41, 173 (1951). OH 3,064Å 帯の吸収で $\pm 40^\circ\text{K}$, $\pm 0.1\mu\text{sec}$ の精度を得た。
- 27) J. Galay: Compt. rend. 233, 575 (1951).
- 28) A. Sack: Z. tech. Phys. 6, 530 (1925).
- 29) van F. Kurlbaum: Phys. Z. 332, (1902). 反射率は極めて小さい。
- 30) H. A. Wilson: Proc. Roy Soc. A 118, 362 (1928).
J. W. Bouma: Phys Rev. 40, 105 (1932).
- 31) Silverman: J. O. S. A. 39, 275 (1949).
- 32) Hikita: 6th Symposium on Combustion (1956) p. 385 この種の文献は 1) の p. 465
- 33) H. Heise Z. f. Elektrochem. 47, 172 (1941) 不平衡の問題
S. S. Penner J. chem. Poys. 20-I 507 (1952)
W. R. Kane: I. chem. Phys. 21, 347 (1953).
K. E. Shuler J. chem. Phys. 18, 1221, 1466 (1950), 20, 1976 (1952).
G. H. Dieke: Bumblebee Rep. No. 87 (1948) p. 28.
- 34) Harlinger: Z. Phys. 77, 788 (1932) (N_2+Hg) の気体について測定。
Ornstein: Z. Phys. 49, 315 (1928).
浜田: 電学誌, 57, 72 (昭12).
- 35) W. Loch-Holtgreven: Z. Phys. 10, 51 (1937).
- 36) H. P. Broida: J. chem. Phys. 21-I 340 (1953) CH 帯は化学的励起を受け異常温度を示す。
- 37) Broekhijon: Physica XXI 9 (1955) 695.
- 38) A. G. Gaydon: Proc. Roy. Soc. A201, 561 (1950). 低圧焰。
- 39) K. D. Knauss: Phys. Rev. 52, 1143 (1937). 高周波励起。
- 40) K. E. Shuler: J. chem. Phys. 18, 1221 (1950).
- 41) O. Koch: Z. Phys. 129, 140 (1951).
- 41) O. Koch: Z. Phys. 129, 140 (1951). 1Atm 前後で水銀線の拡大を Unsöld の理論で解く。
H. M. Strong: Phys. Rev. 68, 1221 (1948).
Kantrowitz: J. Appl. Phys. 26, 83 (1955) Ar 4,330Å の衝撃波管による線幅拡大。
- 42) G. J. Muliang: Rev. Sci. Inst. 29, 87 (1958). Fe^{25} を線源とする。
- 43) Dieke: Phys. Rev. 20, 340 (1946).
- 44) 著者の昭18和年の実験, 発表せず。
- 45) W. W. Wharton: 6th Symposium on Combustion (1957) 173.
A. G. Gaydon A. R. Farrbain: Proc. Roy. Soc. A239, 464 (1957). 爆発, 燃焼, 衝撃波スペクトルの比較をなした。
芝亀吉: 温度, p. 196 岩波版 (昭24).
- 47) Estey: J. O. S. A. 28, 293 (1938).
平井, 中村: 電試叢, 14, 294 (1951).
J. C. de Vos: Physica XX 669 (1954).
- 48) 山内, 岡松: 電試報, No. 395
- 49) 山内: 電試報, No. 737 (1958).
岡山: 応物, 27, 737 (1958).
G. T. Lalos: Rev. Sci. Inst. 29, 505 (1958).
H. G. Mal Pherson: Temperature (1941) p. 1141.
- 50) (1) Ribaud: Traite de Pyrometrie Optique (1931).
(2) 村山: 科学, 14, 298 (昭19).
(3) 田治米: 物理実験学, 5, 467.
(4) 学振報告, 19 IX (昭14).
- 51) D. B. Judd: J. O. S. A. 26, 409 (1936).
- 52) L. S. Ornstein: Physica III 561 (1936).
上原: 化学実験学, I-IV, 5, p. 339.
Forsythe: J. O. S. A. 35, 110 (1945).
J. C. de Vos: Physica XX 890 (1954).
- 53) 田治米: マツダ研, 13, 175 を田治米氏の語で訂正したもの。
- 54) Müller Weithauer: III erg. (1935) p. 1469.

- 55) Born: *Optik* (1932) p. 31.
- 56) D. B. Judd *J. O. S. A.* **21** 267 (1931). 測色の基準である。
- 57) A. G. Gaydon: *Flames* (1953) p. 217.
- 58) 57) の p. 228
 28) 煤の温度は焰より 1° 低い。
 19) 煤粒子が温度平衡にあるときもないこともある。
 清水: *工火誌*, **19**, 308 (昭33).
- 59) 57) の p. 227.
- 60) H. Zeise: *Z. Elektrochem.* **47**, 172 (1941).
- 61) 例えば H. P. Broida, Kistiakowski: *J. chem. Phys.* **25**, 676 (1957).
 A. G. Gaydon: *The Spectroscopy of Flames* (1957) p. 144.
- 62) David: *Phil. Mag. ser 7*, XXIII 251 (1937)
- Na-D 線反転法で反応帯は真温度より高くなることあり。
- 63) 2) の p. 355 2410°K と 2120°K の重なった焰は 2285°K を示す。
- 64) 霜田: *応物*, **23**, 214 (1954).
- 65) Chasey: *Electronis* (1949) p. 369 安定化特性は $\pm 0.125\%$ が普通。
 西川: *応物*, **27**, 394 (1952) によると放電管では $\pm 0.1\%$ 残留する。
 W. A. Higinbotham: *Rev. Sci. Inst.* **22**, 429 (1951) は OC 3 の代りに 5691 をよいとしている。
- 66) Weinberg: *Proc. Roy. Soc. A* **132**, A 241, (1957).
 D. S. Villars: *J. Phys. Chem.* **63**, 521 (1959) 電子計算機による方法。

Die Flammentemperaturenmessungen der Sprengstoffe nach der Spektrenlinienumkehrungsmethode

Yojiro Mizushima

In der Atmosphären, die ein oxydierbaren Bestandteil nicht enthält, und natürlich auch in der Luft, Sprengstoffe und einige Initialsprengstoffe können ohne Explosion verbrennen. Ihre Flammentemperaturen werden bisher nicht gemessen.

Optische Messungsmethoden sind allerbest vor andere Kontaktsmethode wegen ihrer Abwesenheit der Störungen, z.B. Erniedrigung der Flammentemperatur infolge einer Wärmeleitung.

Insbesondere wird die Spektrenlinienumkehrungsmethode weit für den Messungen der Temperature des inneren Teils des Benzinmotorszylinders, der Flammen für der Spektrenanalysen, der Raketenflammen, der Stosswellensfronten u. s. w. verwendet, und kann im allgemeinen guten Resultate ergeben.

Als die Spektrenlinien sind beide Na-D Linien und kontinuierliches Spektren verwendbar.

Bei den Verbrennungen, ihren Sauerstoffgehalt gemäss, geben Hexogen, Pentlit

und Industrielle Sprengstoffe klare und gelbe Flammen, während Pikrinsäure, T. N. T., Tetryl und DDNP die mit Russ undurchsichtigen Flammen.

Die mit einer Quarzprismaspektrograph und mit einer Glasprismenspektrograph aufgenommenen Spektrographien erweisen, dass Na-D Linien sind immer erkennbar, und, wenn die Kontinua abwesend sind, die Bandenspektren wie CN, OH, NH, CaO (CaOH) sind stark.

Hier wird die Na-D-linienumkehrungsmethode wegen ihres Genauigkeit und ihre Unnötigkeit des Hoher Lösungsvermögens des Spektroskops aufgenommen.

Als die Vergleichlichtquelle wird eine Bandenlampe, die nach eine anderen Normalbandenlampe gekorrigiert wird, mit einfachem Linse verwendet, und eine Wolframbogenlampe wird auch benützt, wenn die Temperaturen zu messen hoch sind, wobei die Lampe mit einem optischen Pyrometer und einem

Sektor gekorrigiert wird.

Die Umkehrungen werden durch die Spektroskop beobachtet bei den Verbrennungen der Sprengstoffe mit blossen Augen, und bei Verpuffungen der Initialsprengstoffe mit einer Lichtelektrischen Zelle und einer Oscillograph.

Vier Rechnungen für Korrekturen sind folgende:

(1) die effektive Wellenlänge des roten Filters des optische Pyrometer, (2) die Helligkeitsveränderung des Wolframbandes

infolge der Emissivitätsveränderung nach der Wellenlänge, (3) die Absorption der Licht durch ein Fenster des Verbrennungsgefässes, (4) der Helligkeiterniederung nach dem Verluste infolge "Flare" der Linse.

Die Verbrennungsspektren werden in Photo. 1 reproduziert.

Die Schema des Apparat wird in Bild 3 gezeichnet.

Die erhaltene Daten der Flammentemperaturen werden in Tab. 4 gegeben.

延時薬に関する研究

(第1報) 延時薬の燃焼温度測定

(昭和34年9月2日 受理)

中原正二・疋田 強

(日本化薬株式会社, 東大総合試験所)

(東京大学総合試験所)

I. 緒 言

燃焼温度測定は圧力測定と共に延時薬の燃焼機構を知る上で重要な実験であるが、同時に種々むずかしい問題を含んでいる。われわれは延時薬の燃焼温度-時間曲線を求める方法として白金-白金ロジウム(ロジウム10%)熱電対による測定法を採用し、試料にはわが国で広く使用されている珪素鉄(珪素92%)—鉛丹延時薬を選んでその燃焼温度測定方法を確立すると共に燃焼波面の特徴を求めた。

延時薬柱内部の燃焼過程における過渡的な温度を測定する方法として熱電対は最も適当であるが、一方次の様な制約もある。

(1) 白金-白金ロジウム熱電対の測定可能な温度はせいぜい1,600°Cであるが延時薬の燃焼温度にはそれ以上のものもある。この場合スペクトルによつて測定する方法もあるが、延時薬柱内部と外周部分とでは温度の異なる場合があるので測定には色々注意を要する。

(2) 酸化剤の熱分解などによる気体発生量の多い延時薬では燃焼圧力が大きく、熱電対が切れてしまうので細い熱電対による正確な温度-時間曲線の測定は困難である。

この為、熱電対で測定できない延時薬も少くないが、幸い珪素鉄—鉛丹系延時薬は測定可能で、しかもかなり細い熱電対まで使用できた。

II. 実験方法

実験装置のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示した。図には熱電対は1本しか使用していない様に書いてあるが、実際には直流増幅器が3台あり、同時に3本の熱電対で3点の測定ができるようにした。点火には6V蓄電池を使用し、オートマチック・スイッチによつて行つた。熱起電力の校正は1.5V乾電池と摺動抵抗器により5mV又は10mVを出して増幅器を通してオシログラフに入れた。電圧はミリボルトメーターに切換スイッチでつないで予め読んでおく、図のボルト・メーターは3台の増幅器の増幅率が一致する