

火薬類の光音響分光

遊江和夫*, 中原正二*, 和田英男*
守本 純*, 宮川 洸*

火薬類のレーザー起爆に有効なレーザー波長を検討するため、最近固体に対する応用が盛んな光音響分光法 (Photoacoustic-Spectroscopy) を用いて、可視から近赤外領域での吸収スペクトルに対応する光音響スペクトルを測定した。測定に用いた火薬類のうち多くのものについて 1.0 あるいは 1.3 μm 付近にルビーレーザー波長 (0.6943 μm) での吸収よりも大きな吸収ピークを見出した。また、添加活性炭濃度に対応して PA 信号強度の検量線を求めることができた。

レーザー発火感度は、衝撃感度とも関連するが、PA 信号強度とかなり強い相関をもつことを明らかにした。

1. 緒言

近年、推進薬に対する新しい点火源として、レーザーが注目されているが、どの火薬類に対し、どの波長のレーザーを照射すれば、より低い臨界点火エネルギーで起爆できるかについては報告されていない。この問題に答えるには、火薬類の吸収スペクトルを知ることが一つの手がかりとなろうが、粉末試料に対する吸収スペクトル測定は、従来の方法では、反射、屈折、散乱が伴うため正確な測定値を与えられない。このためか、従来、可視光領域においてはあまりデータが発表されていないようである。これに対して最近応用が盛んになってきた光音響分光法¹⁾ (Photoacoustic-Spectroscopy: PAS) は、吸収されたエネルギーが熱から音に変換される成分を観測するので、そのままの状態、粉末試料に対して測定可能なことが一つの特長とされている。そこで、本研究においては、光音響分光法 (マイクロホン法) を用いて吸収スペクトルの測定を試みた。また、レーザー光吸収物質添加時の検量線から臨界点火エネルギーの検討を行い、これらのデータと、落つい感度の落高、レーザー起爆反応区²⁾の爆、不爆との相関を調べ、レーザー発火感度に対する熱、衝撃などの効果についても考察を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

試料としては、Table 1 に示す10種類の火薬類につ

いて常温あるいは、45°Cで24時間真空乾燥を行った後に、PA スペクトルの測定を行った。試料状態、粒度については、表に示す通りである。また、PETN, RD X に関しては、活性炭を5~25%、その他のものについては、5%添加した試料についても測定した。なお、使用した火薬類は、レーザー起爆³⁾の際用いたものと同である。

2.2 実験系および測定法

2.2.1 PASによるPA信号の測定

Fig. 1 に実験系を示す。光源には、500Wのキセノンアークランプ (UXL-500D:ウシオ電機) を用いた。励起光は、チョッパーにより 40Hz の断続光となりモノクロメーター (H-20IR:Jobin Yvon) で0.4~1.6 μm まで分光後、試料上に照射された。試料は、光を吸収し、40Hz で膨張、収縮を繰り返してセル内のガスにそれを熱の形で伝えた。そのガス振動をマイクロホン (ECM 56P:ソニー) で検出し、ロックインアンプ (LI-575:エヌエフ回路設計ブロック) で増幅後、レコーダー (KA-52H:理化電機) で記録した。なお、雑音をできるだけ除去するため、ボックスカー積分器 (BX-531:エヌエフ回路設計ブロック) で平均化した。また、測定したスペクトルは、入射光波長感度で補正し、最大値で規格化した。

Fig. 2 は、試作した PAS セルの概略図である。本体は二重構造になっており、試料室 (12mm ϕ ×8mm) はジュラルミン製で、窓材には石英ガラスを用いた。

2.2.2 落つい感度および発火点試験

発火点試験は、クルップ発火点試験を使用し、一回の試料量を約 10mg として、発火待時間が 5 秒のとき

昭和59年7月13日受理

*防衛大学校

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

Table 1 Measurement condition of sample explosives.

Explosive	Appearance	Drying	Powder diameter (mesh)
Tetryl	Powdery	Vac. 45°C, 24hrs,	48—100
PETN	"	"	"
RDX	"	"	"
HMX	"	"	"
TNT	"	"	32—
Black Powder	"	Vac. room, temp. 24hrs,	100—
ANFO	Granulous	"	
Comp. B	Powdery	"	
Comp. A-3	Granulous	"	
Hexal	Powdery	"	100—

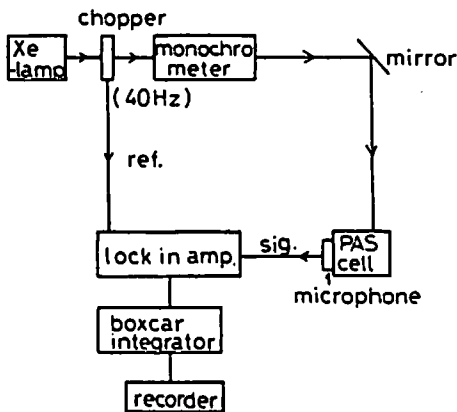


Fig. 1 Measurement system of PAS.

の温度を求めた。落つい感度試験は、JIS K 4810に従って、5kgの落つい感度試験機により、同一落高で6回づつ試験し、50%爆点を求めた。

3. 実験結果

3.1 各種火薬類のPAスペクトル

Fig. 3(a)~(j)に得られた火薬類のPAスペクトルを示す。XMAXと表示されているのは、PA信号強度の最大値(0.8μV/10μWを単位としている)、XRと示しているのが、ルビーレーザー波長(0.6943μm)におけるPA信号強度である。

全般的な特色としては、黒色火薬、ANFO、HMXを除いて、1.0、1.3μm付近に共通のピークが見られることが挙げられる。これらのピークは、PETN、RD

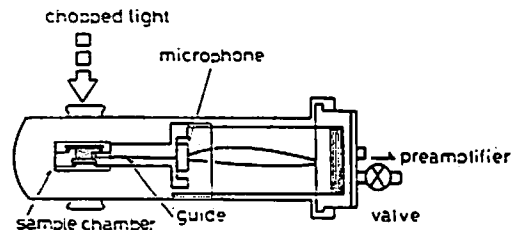


Fig. 2 Cross-sectional view of PAS cell.

Xに特に顕著に見られた。

(A) 黒色火薬

可視光領域においてその強度は、一様でありグラファイトのものによく類似している。PA信号強度は、他の火薬類に対して大きな値をとる。

(B) Hexal

可視から紫外光領域において大きな値をとるが、1.0μm、1.3μm付近にも顕著なピークが見られる。

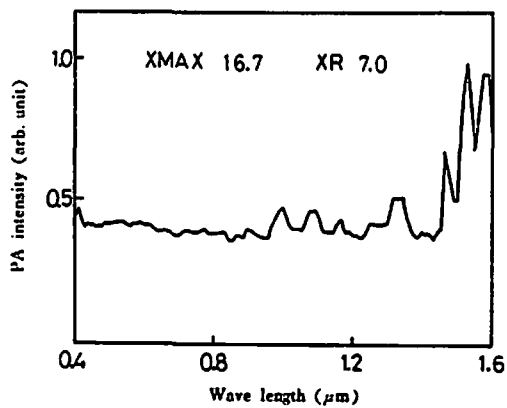
(C) PETN, RDX

1.0、1.3μm付近に顕著なピークが見られ、ルビーレーザー波長でのPA信号強度は、比較的大きな値をとる。

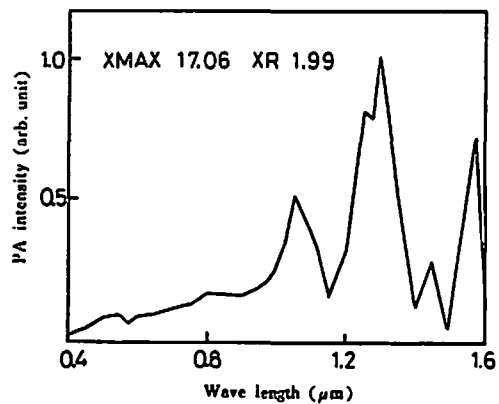
(D) HMX, ANFO

1.4μm付近の近赤外領域に顕著なピークが見られる。PA信号の最大値は、ルビーレーザー波長でのPA信号強度の約20倍に達する。

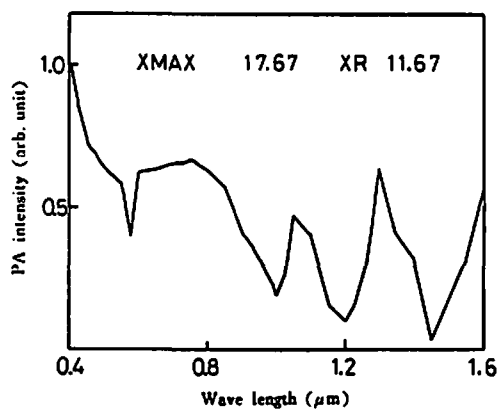
(E) Comp. A-3, Comp. B



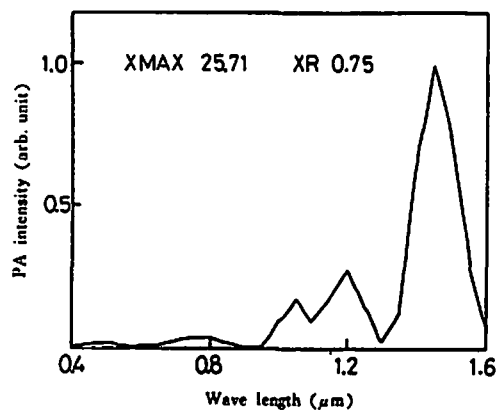
(a)



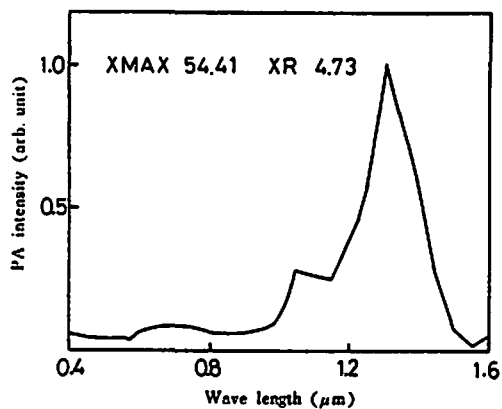
(d)



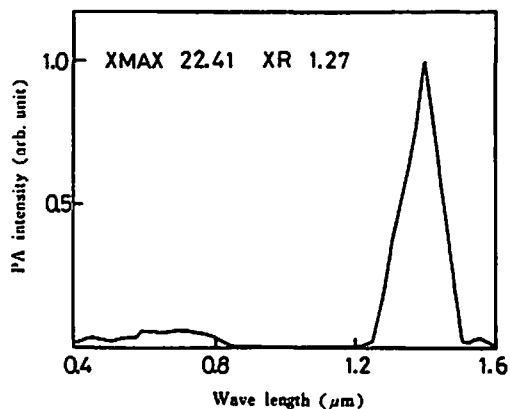
(b)



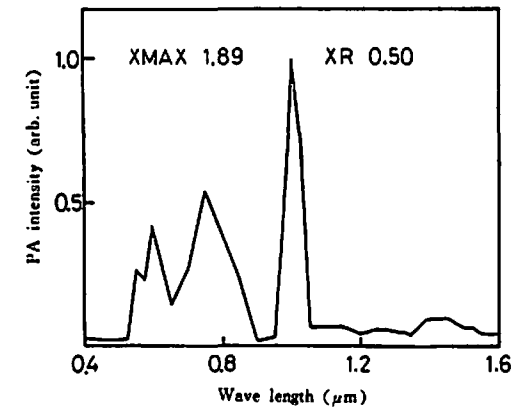
(e)



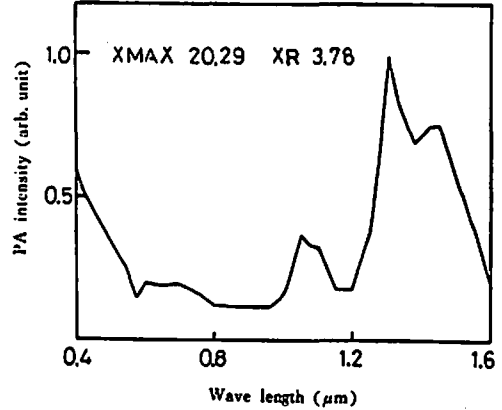
(c)



(f)



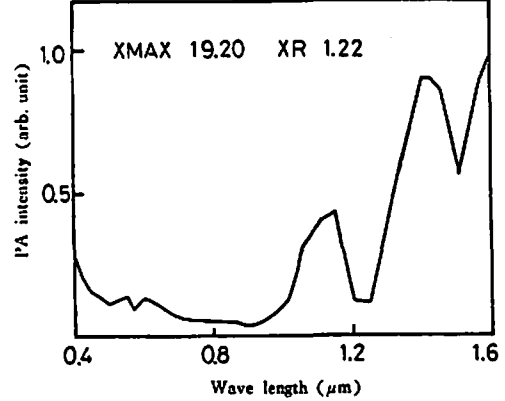
(g)



(i)



(h)



(j)

Fig. 3 PA spectra of explosives

(a) Black powder (b) Hexal (c) PETN (d) RDX (e) HMX (f) ANFO (g) Comp. A-3
(h) Comp. B (i) TNT (j) Tetryl

PA 信号強度は全体に小さく、ルビーレーザー波長での PA 信号強度は全体に小さく、ルビーレーザー波長での PA 信号強度においては、1 以下と非常に小さい値を示している。

(f) TNT, Tetryl

PA 信号強度は、どちらも比較的大きく、測定を何度も繰り返すと、可視光領域で信号強度が増す傾向が見られた。

3. 2 落つい感度および発火点試験

Table 2 に活性炭を 0 および 5% 添加した時の発火点落つい感度の落高、ルビーレーザー波長での PA 信号強度と前回測定した火薬類に対するレーザー起爆反応区

分、臨界点火エネルギーを示した²⁾。PETN RDX については、活性炭を加えてない場合にも爆に至っているわけであるが、活性炭を加えると臨界点火エネルギーは、8 分の 1 程度に下がり、PA 信号強度は、約 10~20 倍程度になって、PA 信号強度の逆数とレーザー起爆の際の臨界点火エネルギーは、単調増加関数になっていることがわかる。

しかしながら、RDX の場合、発火点は、6℃も上がったが、落つい感度の落高についてはそれほど急激に下がったとは言えない。一方、HMX においては、活性炭を加えることにより爆に至ったにもかかわらず、落高は上がっていた。また、Tetryl においては、活性炭

Explosive	Ignition temperature, 5s(°C)	Drop hammer test 5kg, (cm)	Laser initiation test**		PA. int. at 0.6943 μ m (Ruby) (arb.unit)
			Classification of reaction	Pulse energy (J)	
PETN (*A.C.0%) (A.C.5%)	225	26	D	0.84	4.73
	214	9	D	0.11	47.20
RDX (A.C.0%) (A.C.5%)	272	18	D	0.99	1.99
	278	14	D	0.14	40.90
HMX (A.C.0%) (A.C.5%)	335	19	N	0.99	0.75
	288	22	D	0.30	37.60
Tetryl (A.C.0%) (A.C.5%)	257	50	I	0.39	1.22
	235	35	I	0.33	40.20
TNT (A.C.0%) (A.C.5%)	475	>100	N	0.87	3.78
	---	>100	N	0.99	46.80
Comp. B (A.C.0%) (A.C.5%)	278	100	N	1.19	0.57
	---	20	I	0.39	36.10
Comp. A-3 (A.C.0%) (A.C.5%)	250	60	N	0.96	0.50
	249	22	N	0.97	36.00

D:detonation, N:non-detonation, I:imcomplete detonation.

* A.C.: active carbon, ** Ref.2 .

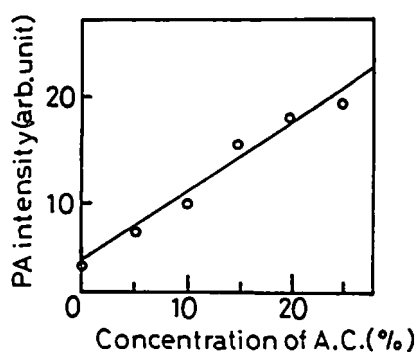


Fig. 4 PA intensity (PETN) at 0.6943 μ m versus concentration of active carbon

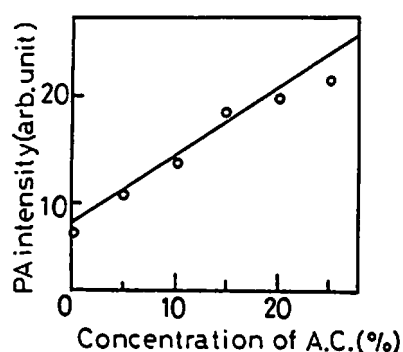


Fig. 5 PA intensity (RDX) at 0.6943 μ m versus concentration of active carbon

を加えると発火点が著しく下がるにもかかわらず、起爆反応区分は変化していなかった。

3. 3 活性炭添加時の PA 信号強度の検量線

Fig. 4 および Fig. 5 は、PETN, RDX に活性炭を加

えた場合の添加活性炭濃度に対応したルビーレーザー波長での PA 信号強度で、弱励起状態においては、添加活性炭濃度にほぼ比例する検量線が得られた。

データは、次式で直線回帰した。

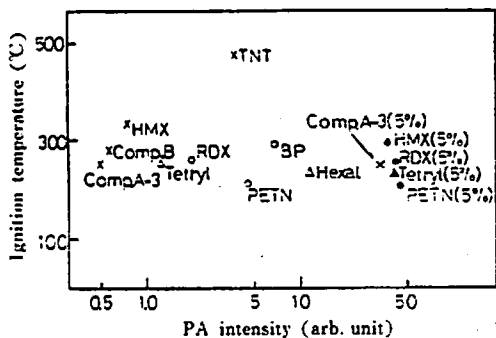


Fig. 6 PA intensity, ignition temperature and laser initiation of explosives (Ref. 2)
 ○ ● : detonation △ ▲ : incomplete detonation × : incomplete detonation

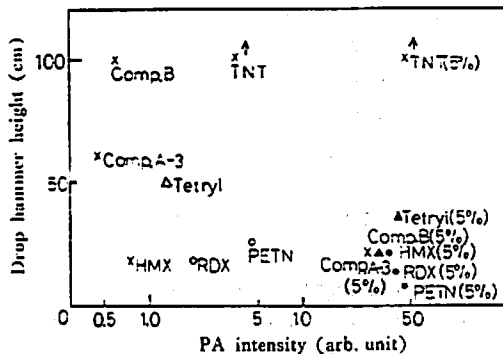


Fig. 7 PA intensity, drop hammer height and laser initiation of explosives (Ref. 2)
 ○ ● : detonation △ ▲ : incomplete detonation × non-detonation

Table 3 PA intensity and experimental results for laser initiation of explosives.

Explosive	XMAX PA int. (arb. unit)	Ruby PA int. at 0.6943 μm (arb. unit)	Classification of reaction*
Black powder	16.70	7.0	Co
Hexal	17.67	11.67	I
Tetryl	19.20	1.22	I
PETN	54.41	4.73	D
RDX	17.06	1.99	D
HMX	25.71	0.75	N
Comp. A-3	1.89	0.50	N
Comp. B	7.92	0.57	N
TNT	20.29	3.78	N
ANFO	22.41	1.27	N

Co : combustion, Other symbols are the same as Table 2.

*Ref. 2.

$$y = ax + b(1 - x)$$

y : 全光吸収量, a : 活性炭の光吸収率
 b : 火薬類の光吸収率, x : 活性炭の濃度
 1 - x : 火薬類の濃度

PETN においては, a=71.4, b=3.65

RDX においては, a=69.1, b=7.7

となった。

また, これにより活性炭の光吸収率と火薬類固有の光吸収率が求められたことになる。

4. 考察

4.1 火薬類の吸収スペクトル

各種火薬類の吸収スペクトルに対応する PA スペクトルから 1.0, 1.3 μm 付近の共通のピークが見られることがわかった。これらは, 水の吸収ピーク 1.14, 1.39 μm に近いが, 火薬類による差のあること, 水分を含んだ試料でこのようなピークの見られないことから, むしろ硝酸エステル基, ニトロ基, あるいはニトラミン基に関連した吸収と考えられる。

レーザー光を試料に照射すると反射, 透過および吸収が起る。吸収されたエネルギーは, 熱, 光の形で放出

されるか、化学反応に使われる。このうち熱の形で放出されるエネルギーを測定するのがPASであるが、TNT, Tetrylのような測定を繰り返すと可視光領域で信号が増す傾向がある火薬類については、光誘起化学反応による変色が介在していたためであろう。これらの火薬類についてPA信号が比較的大きな値であっても、レーザー起爆には至らないのは、これが原因かもしれない。

4.2 PA信号強度とレーザー起爆反応

PA信号強度とレーザー起爆反応区分の実験結果を比較してみると、Table 3に示すとおりルビーレーザー波長でのPA信号強度は、爆、半爆、燃焼であった火薬類では大きく、不爆であった火薬類は、比較的小きな値をとることがわかった。しかしながら、TNTなどはルビーレーザー波長でのPA信号強度が比較的大きな値をとるにもかかわらず不爆であった。また、不爆であった火薬類の中にもPA信号強度の最大値が大きいものも見られた。

そこでFig. 6およびFig. 7にルビーレーザー波長時のPA信号強度を用いてレーザー起爆反応区分の爆、不爆と発火点、落つい感度との相関を示した。Fig. 7を見ると、爆に至っている火薬類が右下に集まり、不爆である火薬類が左上に集まっていることから、衝撃感度が高く、吸収が大きい火薬類ほど起爆しやすいことがわかった。Fig. 6では、爆を示した火薬類は比較的右側に多いが、発火点の高低はあまり関係ないようである。

Yang³⁾は、レーザー発火機構は、Tetrylの場合、衝撃波と関係があり、RDXではわずか関係があり、PETNでは関係がないといっている。しかし、多くの火薬類で活性炭5%添加したとき、その落高や発火点

は大きく変化しないが、臨界添加エネルギーが著しく減少したという結果を見ると、レーザー光が熱源として作用している効果はかなり大きいと考えられる。さらに、3.3で示したPA信号強度の添加活性炭濃度に対する比例関係から臨界点火エネルギーに至る添加活性炭の臨界濃度を推定することができると思われる。

5. 結論

火薬類に対し、可視から近赤外領域での光吸収スペクトルを光音響分光法(PAS)を用いて測定して次の結論を得た。

- (1) レーザによる火薬類の起爆の場合、ルビーレーザー光(0.6943 μm)は、波長としては最適とは言えず、1.0および1.3 μm 励起が有効だと思われる。
- (2) レーザ発火感度は、衝撃感度とも関係が深いが、PA信号強度とかなり強い相関をもつことがわかった。
- (3) PETN RDXにおいてルビーレーザー波長での添加活性炭の検査線が得られ、その傾き、PA信号強度の軸との切片から火薬類の光吸収と添加活性炭の光吸収の割合が求められた。

文 献

- 1) A. G. Rosenwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", (1981) Academic Press.
- 2) 蓮江和夫, 門馬遠也, 中原正二, 守本純, 田平憲一郎, 官川淡, 工業火薬, 44, 281 (1983).
- 3) L. C. Yang and V. J. Menichelli, Applied Physics Letters 19, (11), 473 (1971).
- 4) V. J. Menichelli and L. C. Yang, "Proceedings of 7th Symposium on Explosives and Pyrotechnics", III-2-1 (1972).

Photoacoustic Spectroscopy of Some Explosives

by Kazuo HASUE*, Shoji NAKAHARA*, Hideo WADA*,
Jun MORIMOTO*, and Toru MIYAKAWA*

Photoacoustic spectra of powdered samples of explosives were measured in the wavelength range from visible to near infrared.

Most explosives showed peaks in the PA spectra around $1.0\mu\text{m}$ and $1.3\mu\text{m}$. A linear dependence of the PA signal on the fractional density of added laser absorptive substance (active carbon powders) was found.

The critical energy for laser ignition was found to depend strongly on the PA signal intensity at the laser wavelength and, to a lesser extent, the impact sensitivity.

(*The National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka,
Kanagawa, 239, Japan.)
