ショック・チューブによる化学反応の研究* Studies on Chemical Reactions by Means of Shock Tubes

河 田 治 男**
Haruo KAWADA

1. ま え が き

ショック・チューブは駆動ガスを入れた高圧室管とテスト・ガスを入れた低圧室管の組み合わせから成る衝撃波発生装置である。その基本形を第1図に示す。仕切膜 D を破断させることによりこの装置は始動し、テスト・ガス中をほぼ一定速度で伝わる平面衝撃波がつくられる。膜の破断が3次元的な現象で有限な時間 (10~1,000 μ s) を要するにもかかわらずこのような理想的な挙動がえられる原因としては、一つに気体力学現象のもつ非線形性 (圧縮波を速やかに急しゅん化する作用)、また一つに平面衝撃波のもつ強い安定性 (3次元じょう乱に対しての) がある。

衝撃波はテスト・ガスを断熱圧縮して加熱するとともに、それ自身の進行方向にガスを加速する。基本形ショック・チューブで、駆動ガスの圧力 P_H を高くすることにより、また同じ駆動圧力においても、水素やヘリウムのような軽いガスを用いることによって、比較的容易に強い衝撃波をつくりテスト・ガスを室温から数千 $^{\circ}$ K の高温にまで加熱するとともに、これを数百 m/s の高速に加速することが可能である。このことから、ショック・チューブは航空・宇宙工学の分野において高速・高エンタルピー気流の簡便な実験装置として早くから着目され、広汎に利用されてきた^{1), 2)}。一方、

ショック・チューブは高温反応の実験装置としてもいちじるしい有用性をもっている。高温の“反応容器”としてのショック・チューブの特徴は、テスト・ガスの加熱が衝撃波面をととして階段関数的におこなわれて均質な高温ガス領域がえられることである。高温の持続時間は後で述べるように普通の大きさの装置では数百 μ s~数 ms と非常に短い。しかし、しらべようとする反応がこの短時間内でおこる“高速反応”であるならば、このこともさしたるデメリットとはならない。高速現象の測定技術は最近めざましい進歩をみせており、持続時間の短いことは装置の断熱や冷却などの配慮を不要とする点でかえって大きなメリットになっている。

ショック・チューブのこのような応用については、すでに何冊かのテキストブックが刊行されている^{3)~7)}。ショック・チューブに関して隔年に開かれる国際シンポジウムがあり、1973 年にはその第9回が催される。毎回その proceedings が刊行されているが^{8)~10)}、これを見るだけでもこの分野の研究の最新の動向を十分よくうかがい知ることができる。ほかに、やはり隔年に開かれる国際燃焼シンポジウムにおいてもしばしばショック・チューブによる研究のセッションが設けられるなどして多くの研究が発表されている^{11)~13)}。なお、国内のショック・チューブ・シンポジウム (1968 年より) および燃焼シンポジウム (1963 年より) でも毎回数編ずつの関連研究が発表されている。

さて、一般に化学反応とよばれるものは幾つかの素反応から成り立ち、素反応は (a) $A \rightarrow X + Y$, $A + M \rightarrow X + Y + M$, (b) $A + B \rightarrow X + Y$, $A + B + M \rightarrow X + Y + M$ のような反応方程式で表現される。A, B が反応分子, X, Y が生成物分子, M はそれ自身反応により変化しない第三体分子である。(a) の型の反応として $O_2 \rightarrow 2O$ のような解離反応や $A \rightarrow A^+ + e^-$ のような電離反応、さらに複雑な分子の熱分解反応がある。(b) の型としては $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ のような交換反応、解離や電離の逆反応としての再結合反応があり、さらに後述の燃焼反応を組み立てる素過程として

第1図 基本形ショック・チューブ。(高圧室長さを可変としたもの; ISM, RSM は2節で述べる両方法における測定位置を示す)。

* 昭和48年6月19日原稿受理

** 東京工業大学機械工学科

$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 等々の遊離基 (OH , H , O 等) を含む反応が重要である。化学反応は、それを組み立てる素反応系が定められ (すなわち“反応機構”が定められ)、その上各素反応の反応速度定数が温度の関数として求められたときに完全にわかったと見なすことができる。近年の研究はおおむねこの方向に沿ってすすめられている。水素・酸素混合気の燃焼反応はこのような意味での説明が完全におこなわれたケースである。

以下、ショック・チューブによる高温化学反応の実験の原理、手法について概説し、また特に最近数年間の研究の動向につき、文献 8)~13) などに依りレビューすることとしよう。ただし、さきに述べた広義の化学反応のうち、ここでは対象を燃焼反応を中心とした“分子反応”に限り、プラズマ領域 (いちじるしい電離のおこる温度範囲、したがって普通の気体分子が完全解離している範囲) は除外する。この領域は核融合などに関連してショック・チューブの興味ある応用分野であるが別の解説にゆずる。このため以下で扱う温度範囲はたとえば $1,000^\circ\text{K} \sim 2,500^\circ\text{K}$ の間である。この上限は“火炎”の温度に相当する。また分子の内部自由度励起 (これも広い意味の化学反応) の緩和過程の問題もここでは除外する。また本稿で扱う“shock-induced combustion”はデトネーションの研究 (デトネーションの構造、発生機構) と密接に関連するが、この面についても別の解説があるのでここでは触れない。

2. ショック・チューブと反応過程の測定³⁾⁻⁷⁾

化学反応の研究におけるショック・チューブの役割は、テスト・ガスに所望の温度履歴を与えることである。まず第1図に示した基本型ショック・チューブの場合について考えよう。反応過程の測定に incident shock 法 (IS 法) と reflected shock 法 (RS 法) の二つの方法が併用されている (第2図)。IS 法では、始動前に測定点 A と膜 D の間にあったテスト・ガスの各部分が衝撃波 SW によって加速されてつぎつぎに A 点を通りすぎるのを観察、測定する。SW が一定速度 W で伝わる時、その直前後の一次元的流れ場および化学反応の場は、SW に固定した座標系から見ると定常であると思なすことができる。(いいかえれば、時間的に不変のパターンが速度 W で測定点を過ぎてゆくことになる。)この際、A 点で測定した反応進行状況 (オイラー時間軸) をテスト・ガスの同一実質部分のそれ (ラグランジュ時間軸) に引きなおすことが必要であるが、両時間軸の間の縮み比は SW をよこぎってのガス密度比に等しいことが容易にわかる。オイラー

第2図 IS 法。測定状態における波のパターンと圧力分布、温度履歴、 $x-t$ 図例を示す

第3図 RS 法。波のパターン、圧力分布、温度履歴、 $x-t$ 図例。

時間軸では実際のラグランジュ時間軸におけるより反応の進行速度が数倍高く測定されるので、それだけ時間的分解能が下がり、これが IS 法のデメリットの一つとなっている。A 点での温度履歴は図に示すように T_1 から T_2 ヘステップ状になる。テスト・ガスと駆動ガスの境界は接触領域 CZ を形成し、これは SW うしろのテスト・ガス速度 u_2 と同じ伝ば速度で下流へ進行するが、CZ が A 点に到着すると測定時間が終わる。

A 点での高温の持続時間 τ_1 , τ_p (オイラーおよびラグランジュ時間軸) は

$$\tau_1 = \alpha L_1 (1/u_2 - 1/W) \quad (1)$$

$$\tau_p = \alpha L_1 (1/u_2 - 1/W) \cdot (\rho_2/\rho_1) \quad (1a)$$

で与えられる。ただし ρ_1, ρ_2 はそれぞれ SW 前後の状態のテスト・ガス密度、 α はショック・チューブの非理想性の補正係数である。SW が膜破断とともに瞬時に形成され、CZ の拡散や側壁境界層の効果が無いとすればこの式の補正係数 α は 1 であるが、実際には種々の効果により 0.5 内外になる。

RS 法 (第 3 図) では測定点 B を低圧室端に置く (実際には壁の冷却効果をさけるため小さい距離 d (数 mm 以上) だけ離す必要がある)。この位置に最初あったテスト・ガスは、SW により加熱 ($T_1 \rightarrow T_2$)、加速された直後に低圧室端からの反射衝撃波 RSW により再加熱 ($T_2 \rightarrow T_3$) されて停止する。したがって、この方法では同じ駆動ガスでより高い温度がえられ、またオイラー時間軸とラグランジュ時間軸とが一致している。RS 法におけるテスト・ガスの温度履歴を図に示す。この場合は、膜の破断によって高圧室へ伝わる膨張波 RW がその上流端で反射し、ここで出来た反射膨張波 RRW の先端が駆動ガス内をよぎり、接触領域を経て B 点に達したときに温度の降下がはじまって一定高温の持続時間が終わることになる。

前節で述べたように通常の化学反応の研究に必要な温度の上限は 2,500°K 程度である。IS 法および RS 法で指定された温度を得るのに必要な高圧室・低圧室圧力比を第 4 図に示す。温度は後に示す反応速度のアレニウス・プロットに対応して逆数で目盛っている。また、高圧室長さ $L_H = 2.3\text{m}$ 、低圧室長さ $L_L = 4.0\text{m}$ 、IS 法測定点位置 $L_1 = 3.0\text{m}$ のときの高温持続時間を IS 法 (オイラー時間 τ_1 、ラグランジュ時間 τ_p) と RS 法の双方について第 5 図に示す。一般の寸法のショック・チューブでは IS 法での持続時間は L_1 に比例し、RS 法での持続時間は $L_H + L_L$ に比例するとしてよい。

ショック・チューブにおける化学反応の測定に際しては応答速度の高い測定方法が必要であることはいう

第 4 図 テスト状態ガス温度に対応する所要圧力比。(駆動ガス: ヘリウム, テスト・ガス: 空気, アルゴン, キセノンにつき IS 法および RS 法の両方の場合を示す; M_s : 衝撃波マッハ数 $= W/a_1$, a_1 はテスト・ガス初期状態音速)

第 5 図 テスト状態ガス温度に対応する持続時間。(駆動ガス: ヘリウム, テスト・ガス: アルゴン)

までもない。ガスの状態量のうち、圧力は圧電素子などによって記録されるが、これは最も信頼性の高い測

定量である。密度は比較的高密度の領域では干渉計により求められるが、定量的シュリーレン法（既知の密度変化による光学定数の決定を必要とする）を用いればかなり低密度まで測定範囲を延長できる。ただし、これら光学測定によって求められるのは厳密には屈折率であって、化学反応が進行して組成の変る場合にはこれを密度にひきなおす際に若干の不確かさをさけられない。温度は最も正確に知りたい量であるが、ここで対象とする温度範囲ではスペクトル線反転法による測定が目下のところ唯一の可能な手段である。しかし、この際にはナトリウムのような発光・吸光原子をテスト・ガス中に導入する必要がある、これと母ガス分子との間の温度の平衡の問題があるあいまいさを生じる。通常の実験では SW の伝ばん速度（3けたの精度で測定できる）から Rankine-Hugoniot 関係式によって T_2 または T_0 を計算しこの値を用いることが多い。

化学反応の進行状況を直接に記述するには反応分子、生成物分子のほか遊離基などの中間生成物を含む諸成分の濃度変化をできるだけ定量的に追跡することが望ましい。このための手段として紫外、可視、赤外にわたる分光測定が多用されている。しかしながら分光だけによって反応過程に関する十分な情報がえられるのは比較的簡単な系に限られるし、発光測定では定量的解釈がむずかしく、一方吸収測定では吸光係数の大きい成分しかとらえられない等の欠点がある。

バーナーなどでおこなっているようにガスのサンプリングをおこない、これをガス・クロマトグラフまたは質量分析器にかければ最も直接的な組成追跡ができることはもちろんであるが、ショック・チューブにおけるような短い持続時間内でこれを行うのには特別の工夫を要する。一つの方法としては基本型のショック・チューブで、低圧室下流端の細孔から入射・反射衝撃波を沿びて反応しつつあるガスを高速でリークさせ飛行時間型質量分析器 (TOF) に導く。これによればリークした少量のサンプルで多くの成分の濃度を数 μsec おきに記録することも可能である (第6図)。

第6図 飛行時間型質量分析器とショック・チューブの組み合わせ

第7図 単一パルスショック・チューブ。(a: Glick 型, b: Magic hole 型 c: 温度履歴)

もう一つの方法は、テスト・ガスを入射・反射衝撃波である時間加熱して反応させたあと急冷して反応を停止させ (quenching), この状態のガスをガス・クロマトグラフ等により分析することである。基本型ショック・チューブ (RS 法) でも、下流端のテスト・ガスは τ の間だけ加熱された後、膨張波によって冷却される。しかし、その後ショック・チューブ内を衝撃波、膨張波が何回も往復して温度履歴は複雑な形をとる。加熱-冷却の簡単な温度履歴をつくるために、最初の衝撃波 SW を追いかけて強い膨張波を発生させるようにすればよく、そのために単一パルス・ショック・チューブ (single-pulse shock tube, 略して SPST; 化学ショック・チューブ chemical shock tube とも称する) が考案された。第7図(a)は GLICK らによってつくられた二重膜式の原型、第7図(b)はこれを改良した magic hole 型とよばれるもので二つの膜を破ることを必要としない。テスト・ガスの温度履歴を第7図(c)に示す。0.1~1°K/ μsec という高い冷却速度が容易に得られる。SPST による実験では簡単な分析機器の使用が可能で、少量の成分の検出も可能であるが、不安定な中間生成物をとらえることができない。加熱時間 (すなわち反応時間, dwell time とよぶ) τ を変えて測定をくりかえすことにより反応過程を追跡することができるが、実際上えられる τ には上限 (100 μsec 程度) がある。

3. 気相系の反応³⁾⁻⁷⁾

ショック・チューブを用いて研究されてきた化学反応として、まず最も簡単なものは2原子分子の解離反応である。酸素分子 O_2 の解離は 2,000°K 以上で顕著になる高温空気の“実在気体効果”として特に詳しく調べられた。この反応およびその逆反応である再結合反応は次の単純な反応式で記述される。

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[O]}{dt} = k_f [O_2][M] - k_b [O]^2 [M] \quad (3)$$

[] はモル濃度を示し、 k_f は右向き(順)反応、 k_b は左向き(逆)反応の反応速度定数であるが、これらは温度によって変化し、また第三体 M によって変わる。解離反応の測定は IS 法により、衝撃波うしろの密度変化の測定によってなされる。密度変化は最も正確には干渉縞移動により、また干渉縞移動量の小さい低密度ではシュリーレン法により求められる。干渉計による場合も、衝撃波前後の場の瞬間写真をとる方法と流しカメラまたは光電子増倍管によって測定断面の衝撃波通過時刻前後の干渉縞移動を記録する方法とがある。

前節で述べたように入射衝撃波に固定した座標系では流れは定常であるから、次の3つの保存則(質量、運動量、エネルギー)が成立する。

$$\rho v = \rho_2(W - u_2) = \rho_1 W \quad (4)$$

$$P + \rho v^2 = P_2 + \rho_2(W - u_2)^2 = P_1 + \rho_1 W^2 \quad (5)$$

$$h + \frac{v^2}{2} = h_2 + \frac{(W - u_2)^2}{2} = h_1 + \frac{W^2}{2} \quad (6)$$

P, ρ, h, v は密度、圧力、エンタルピーおよびこの座標系での流速で、いずれも波面からの距離 ξ の関数である。添字 1 は衝撃波前のテスト・ガス初期状態量、2 は衝撃波直後の解離のはじまる前の状態の諸量をあらわすが、これらは既知量である。まず、テスト・ガスが純酸素の場合、解離度を α とすると、エンタルピー h は

$$h = (1 - \alpha) \int C_{P,O_2}(T) dT + \alpha \left(\int C_{P,O}(T) dT + Q_d \right) \quad (7)$$

とあらわされる。ここで $C_{P,O_2}, C_{P,O}, Q_d$ は O_2, O の定圧比熱および解離エネルギーである。なお、 P, ρ, T の間に状態方程式

$$P = (1 + \alpha) \rho R^{O_2} T \quad (8)$$

が成立する。 $\rho(\xi)$ が測定されていれば、解離度の流れに沿う変化 $\alpha(\xi)$ を決定することができる。衝撃波の直後では第三体 M として O_2 を考えればよく、ま

た再結合反応は考えないでよい。すなわち

$$v \frac{d\alpha}{d\xi} = k_f [O_2]^2 = k_f(T_2; O_2) \frac{P_2^2}{(RT_2)^2} \quad (9)$$

の関係によって解離反応速度定数を決定することができる(R は一般気体定数, 1,986 kcal/mole °K). O_2 をたとえば Ar のような不活性気体で大きく希釈したものをテスト・ガスとすれば、 $k_f(T_2; Ar)$ が求められる。このさい、エンタルピー式と状態方程式がこれに応じて変わる。多くの測定から種々の第三体についての $k_f(T)$ が決定されている。逆反応の速度定数 k_b は k_f と平衡定数 $K(T) = k_f(T)/k_b(T)$ から間接的に求められる。なお、 O_2 の真空紫外域での吸収を利用して反応速度 $-d[O_2]/dt$ を直接求めた実験もある。

O_2 のほかに、2原子分子として N_2, H_2 、さらにハロゲン気体分子 I_2, Br_2 についても k_f, k_b が求められている。(ハロゲン分子は 1,000°K 程度で解離し、また可視域に吸収帯をもつので光学的に濃度変化測定ができる。)

解離反応速度定数は一般に次の形をとる。

$$k_f = A \exp(-E/RT) \quad (10)$$

すなわち

$$\log k_f = \text{const} - 2,303 E/RT \quad (10a)$$

したがって片対数グラフで k_f (縦軸) を温度の逆数 $1/T$ (横軸) に対してプロットすると(いわゆる“アレニウス・プロット”)右下がりの直線が得られ、その勾配が活性化エネルギー E を示す。

より複雑な多原子分子は 1,000°K 程度の高温に加熱されると何らかの形で分解して分解生成物をつくる。

この熱分解反応は総括的に

の形の反応式のあらわされるが、実際には複雑な素反応系から成る連鎖反応であると考えられることが多い。種々の炭化水素分子の熱分解は、その燃焼反応(次節)にいわゆる“前炎反応”として大きな役割を演ずるためにとくに重要であり多くの実験が行われているが、その機構はまだ完全には解明されていない。

反応(11)を第三体による A 分子の励起・失活過程 $A + M \rightleftharpoons A^* + M$ と励起分子 A^* の自発的分解過程 $A^* \xrightarrow{k_1} X + Y + \dots$ の組み合わせで近似することがよく行われる。圧力の高い極限では最初の過程(順・逆反応)の反応頻度が後の過程のそれに比べて大きくなるから、 A と A^* は平衡を保ち、反応(11)は後の過程で律速される。このとき

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A^*] = k_{uni}[A] \quad (12)$$

ただし $k_{uni} = k_1 K$ (K は最初の過程の平衡定数)

である。分解反応の測定結果はしばしばこの“見かけの”1次反応速度定数のアレニウス・プロットの形であらわされる。

熱分解反応は単純な解離反応とちがって多種の生成物を生じるので密度測定からその反応速度をきめることがむずかしい。反応物自体、または中間生成物や最終生成物のあるものが便利な特性吸収波長帯をもつ場合には、吸収分光によりその成分の濃度の時間的変化を追跡することができる。用いられる波長は赤外域にあることが多い。また一般的な場合の手段としてSPSTでdwell timeを変えて生成物を分析することが行われる。この方法は反応全体につきより直接的な情報をもたらすが既述のように短い時間の間の測定ができないことと不安定成分が直接つかめないという欠点をもつ。

比較的簡単な分子としては、 CO_2 , H_2O (赤外吸収により), NO_2 (可視吸収), O_3 (紫外吸収) などの熱分解反応が測定されている。これらはそれぞれ $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ のような初期ステップで分解する。

炭化水素の熱分解機構についてはSPSTによるサンプリングのほか若干の分光測定結果^{14), 15)}にもとづいて推論がなされている。最も簡単なメタン¹⁶⁾について初期ステップは主として $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ であると考えられるが $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ の形も提唱された。同様にエタン¹⁷⁾は $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ から始まり複雑な連鎖過程 ($\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ または $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$, さらに遊離基の再結合反応など) を経ると考えられる。パラフィン系高級炭化水素についてもこれは同様であって、一般に最終生成物として CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 などが多く得られるのが普通である。アセチレンの熱分解^{18), 19)}はすすを生成するため興味があるが脱水素、重合過程が重要な役割を演じる²⁰⁾。

燃焼反応は一般に連鎖反応である。燃料と酸化剤の可燃性混合気は衝撃波によって高温に加熱されると、“着火”して強い発光や圧力上昇を示す。ここで特徴的なことは加熱から着火(反応開始)までにあるおくれ時間(induction periodと呼ばれる)があり、反応は始まると急激に加速して完了することである。着火おくれ時間 τ_i は内燃機関の作動などを支配する一要因にもなることにより古くから注目され、種々の燃料についてこれを加熱温度や圧力、混合比などと関係づける試みがなされてきた。 τ_i の測定には、(i)混合気を入れた容器を外部から加熱する、(ii)混合気をピストンで断熱圧縮して加熱する、(iii)高温容器(炉)中へ混合気を噴射する、さらに(iv)ショック・チューブ

で衝撃波により加熱するといった方法があるが、一様でステップ状の温度上昇の得られる点でショック・チューブの方法が格段にすぐれている。衝撃波による加熱から光、圧力信号の立上がり点までの実時間(ラグランジュ時間)が着火おくれ時間 τ_i として定められる。RS法による方が便利であるから多くの場合これにより、したがって測定されたおくれ時間がそのまま τ_i となる)燃料・酸素混合気を稀ガスまたはちっ素などで大幅に稀釈したものをテスト・ガスとすると反応による温度変化が小さくなり、等温に近い条件下での着火過程が観察される。このとき、圧力上昇も小さくなるが、なお顕著な発光を検出することができる。これは過渡的に大量に生成する遊離基によるのであるが、特定の遊離基の特性波長の吸収をモニターし(普通水酸基 OH の $3,061 \text{ \AA}$ を用いる)これがある値になった時間をもって τ_i とするような方法が最も正確で客観的である。 τ_i は加熱温度の上昇につれて急激に短くなり、普通次の関係に近似的に従う。

$$\tau_i = A \exp(E/RT) \quad (13)$$

$$\log \tau_i = \text{const.} + 2.303 E/RT \quad (13a)$$

すなわち実験データをアレニウス・プロットすると右上がりの直線に沿って並び、見かけの活性化エネルギー

第8図 種々の燃料-酸素理論混合気(アルゴンで稀釈)の着火おくれ時間データ(テスト状態圧力1気圧に換算;第1表参照)

第 1 表 種々の混合気の着火おくれデータ (1 気圧)

No.	fuel	Ar %	reference
1a	H ₂	97	Asaba T, et al.
1b	H ₂	0	Oppenheim A.K. et al. (1)
2a	CO	80	Myers B.F. et al. (without H ₂)
2b	CO	80	ibid. (with 0.011% H ₂)
2c	CO	80	ibid. (with 0.13% H ₂)
3a	CH ₄	75	Seery D.J. et al.
3b	CH ₄	89.5	Skinner G.B. et al. (1)
4	C ₂ H ₆	91	Skinner G.B. et al. (2)
5	C ₃ H ₈	95	Kistiakowsky G.B.
6	C ₄ H ₁₀	90.4	Skinner G.B. et al. (3)
7	n-C ₇ H ₁₆	70	Oppenheim A.K. et al. (2)
8	i-C ₄ H ₁₀	70	ibid.

Asaba T. et al., 10th Symp. (Int.) Comb. (1965), 295, Combustion Institute
 Oppenheim A.K. et al. (1), 13th Symp. (Int.) Comb. (1971), 1153, Combustion Institute.
 Myers B.F. et al., J. Chem. Phys., 42 (1965), 3969
 Seery D.J. et al., 12th Symp. (Int.) Comb. (1969), 589, Combustion Institute
 Skinner G.B. et al. Comb. & Flame 16 (1971), 311
 Skinner G.B. et al. (2), Comb. & Flame 18 (1972), 115
 Kistiakowsky G.B., J. Chem. Phys., 36 (1962), 1707
 Skinner G.B. et al. (3), 13th Symp. (Int.) Comb. (1971), 745, Combustion Institute
 Oppenheim A.K. et al. (2), Comb. & Flame 18 (1972), 327

第 9 図 IS 法による着火のシュリーレン流シカメラ写真, 燃料: プタン, 酸化剤: 酸素量論比 0.1, $T_0 = 1400^\circ\text{K}$

E がその勾配からきまる。水素や主要な炭化水素と酸素の混合気に対する τ_i の測定値のアレニウス・プロットを第 8 図に示す。(各曲線に対応する混合気とデータの出所を第 1 表にリストした。) 個々の場合について実験点は第 8 図の各曲線のまわりになんて大きくばらついているのが普通である。この原因として温度決定の誤差のほか着火現象自体のもつランダムネスがある。第 9 図は IS 法による着火実験のシュリーレン流シカメラ写真例とそれに対応した圧力, 発光のオシログラムを示す。発熱反応帯 (密度減少を示す) が入射衝撃波と平行に $x-t$ 面上に走り, 前節に述べた定常パターンを示している。第 10 図は RS 法による着火実験の流シカメラ写真である (衝撃波を壁で反射

第 10 図 RS 法による着火のシュリーレン流シカメラ写真。混合気は第 9 図に同じ, $T_0 = 1015^\circ\text{K}$

させるかわりに, 等しい強さの衝撃波を衝突させて静止ガス領域を作っている²¹⁾, 着火が複数個所でおこっていることが見られる。

第2表 ショック・チューブによる化学反応の実験
(1967年以後の国際シンポジウムに発表されたもの); 1: 熱分解, 2: 燃焼 (気相), 3: 多相系

	テスト気体	温度°K	方法	著者, シンポジウム	備考
1.	CsBr (+Ar)	2800	RSM	Coplan 他 ST-6	chemical overshoot の観察
	C ₄ H ₁₀ (+Ar)	900-1500 (10 atm)	SPST	Wittig "	k_{uni} (T) 決定
	C ₂ F ₆ C ₂ F ₄ (+Ar)	1200-2000	SPST	Bauer 他 "	生成物決定
	N ₂ H ₄ H ₂ O ₂ (+Ar)	1000-1500 (≤ 300 atm)	RSM	Meyer 他 C-12	C ₂ H ₄ /O ₂ の添加効果
	CsBr (+Ar)	4000	RSM	Ewing 他 ST-7	CS ⁺ +Br ⁻
	CH ₄ (+Ar)	1800-2500 (5-220 atm)	RSM	Hartig 他 C-13	k の [Ar] 依存
	C ₂ H ₂ (+Ar)	1200-1700 (2-8 atm)	(SPST ISM)	浅羽他 C-13 ST-8	H ₂ O ₂ の添加効果
	NO (+Ar)	3000-6000	ISM	Myerson C-14	NO+Ar, NO+NO の速度定数決定
2.	H ₂ /CO/O ₂ (+Ar)	1400-3000	ISM	Browne 他 C-12	H ₂ -O ₂ chain への CO の効果
	H ₂ /CO/O ₂ (+Ar)	1000-2500	RSM	Schott "	[CO] 測定
	CH ₄ /O ₂ (+Ar)	1800-2500	ISM	Higgin 他 "	C ₄ H ₁₀ 添加効果
	H ₂ /O ₂ (+Ar)	1300-2300	RSM	Getzinger 他 ST-7	赤外分光
	H ₂ /CO/O ₂ (+Ar)	2000-2700	RSM	Just 他 "	H+CO ₂ +Ar→OH+CO+Ar 反応追跡
	NH ₃ /O ₂	1100-1400	SPST	Lifschitz 他 "	N ₂ H ₄ 添加効果
	C ₂ H ₆ /O ₂ (+Ar)	1250-1600	SPST	Burcat 他 C-13	
	C ₂ H ₆ , CH ₄ /O ₂	1400-1800 1700-2400	ISM	Cooke 他 "	反応機構モデル
	NH ₃ , CO, CH ₄ /N ₂ O (+Ar)	1600-3200	ISM	Soloukhin "	
	H ₂ /CO/O ₂	1100-1900	ISM	Brabbs 他 "	OH+H ₂ , H+O ₂ , O+H ₂ , OH+CO の速度定数決定
	H ₂ /N ₂ O (+Ar)	1400-3000	ISM	Soloukhin C-14	赤外 (N ₂ O) 紫外 (OH) 測定
	CO/N ₂ O (+Kr)	1200-1700	SPST	Milks 他 "	
	C ₂ H ₆ /O ₂ (+Ar)	1300-1700	SPST	浅羽他 "	
3.	ポリスチレン, アン トラセン/O ₂	900-1000	RSM	Elaasar 他 ST-8	粒子 (10-20 μ) の着火 (パ ルス状および連続) の観察
	セルローズ/O ₂	1500-1800	RSM	Beaumont 他 "	20-75 μ
	Fe (CO) ₅ (+Ar, Kr)	2600 ($\tau=5$ ms)	RS+ 膨張波	Kung 他 "	Fe 蒸気凝縮, 表面張力決定
	Pb (CH ₃) ₄ (+Ar)	600-1200	IS+ 膨張波	Homer "	Pb 蒸気凝縮

前にも述べたように、燃焼反応研究の最終目標はその連鎖機構 (素反応系) を明らかにすることである。この目標は水素の酸化反応についてはほぼ完全に達せられた。この反応における素反応系は次のように書け、これが観察される種々の H₂-O₂ 混合気についての着火現象を良く説明する。

開始反応: H₂, O₂→H, O, OH (H₂+O₂→OH+OH, H₂+M→H+H+M, O₂+M→O+O+M など)

分岐反応: OH+H₂→H₂O+H, H+O₂→OH+O,
O+H₂→OH+H

破壊反応: H+O₂+M→HO₂+M

再生反応: HO₂+H₂→H₂O+OH

終結反応: H, O, OH→H₂, H₂O, O₂ (H+OH+M→H₂O+M, H+H+M→H₂+M など)

これらの素反応の反応速度定数 k_i が与えられているとき、着火おくれ時間 τ_i を理論的に計算することが可能である。すなわち、着目するガス部分中の各成分のモル濃度の時間微分を次のように書く。

$$\text{安定成分について: } d[\text{H}_2]/dt = -K_1(\text{H}_2) - k_1[\text{OH}](\text{H}_2) - k_3[\text{O}](\text{H}_2) + K_T(\text{H}_2), \dots \quad (14)$$

$$\text{遊離基について: } d[\text{H}]/dt = K_1(\text{H}) + k_1[\text{OH}](\text{H}_2) - k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}](\text{H}_2) - \sum_M k_4^M[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] - K_T(\text{H}), \dots \quad (14a)$$

ここで K_i , K_T は開始反応、終結反応によるカッコ内の成分の生成、消滅速度 (いくつかの項の和) をまとめて表示したものである。各速度定数は $k_i(T)$ のように温度の関数であるので、温度変化 $T(t)$ が与えられれば上の連立常微分方程式を衝撃波直後 (未反応状

態)の初期条件から積分して $[H_2]$, $[H]$ 等を時間の関数として求めることができる。この解で一般に遊離基濃度が指数関数的に増大してゆき、反応分子(燃料, 酸素)濃度はある時間から急激に減少する。遊離基濃度が反応分子濃度減少量の適当なスレッショールドを決めてこれより着火おくれを定める。ここで、実際には $T(t)$ を諸成分濃度と同時にきめる必要があり、このためエネルギー式(14), (14a)と連立して用いることになるがこの際普通等容を仮定する。さらに着火おくれ時間まで ($0 < t < \tau_i$) の計算には等温 ($T(t) = T_0$; RS 法の場合) の仮定をするのが普通である。もちろんこれらの仮定を置かず衝撃波をふくむ一次元非定常の場に反応式(14), (14a)を入れて流体力学の方程式を数値的に解くこともできる。が、上記の仮定はかなり広い条件下で許されることがわかる。

炭化水素の燃焼については確定した素反応系が知られていないが、それは開始反応として前節で扱った熱分解反応を含み、考える成分数(分子, 遊離基とも)も格段に増えて複雑になる。一般に素反応系の一つの反応が特におそく、“律速段階”となっている場合に式(13)の形の τ_i の温度依存が得られる。

なお燃焼反応についても SPST を用い、種々の加熱時間で組成を求めることができる²²⁾。これより着火おくれ時間前の熱分解反応と着火後の急激な反応分子減少の様子がとらえられる。

第2表はショック・チューブによる化学反応の実験で過去3回の国際ショック・チューブ・シンポジウムおよび燃焼シンポジウムに発表されたもの(気相系反応のほか次節の多相系反応を含む)をリストしたものである。これによって最近の研究の大ざっぱな動向を見ることができる。

4. 凝縮相を含む系の反応

液相または固相を含む高速反応はショック・チューブの興味ある応用分野である。最近さかんに行われている種々の試みを簡単に展望する。

まず、燃料液滴を酸化剤ガス(空気)中に懸垂または浮遊させた状態で衝撃波を通過させると、酸化剤ガスが高温に加熱され、一方液滴から燃料分子が蒸発してこれに混合して燃焼反応がおこる。この場合にも予混合気の時と同様にある着火おくれ時間が存在するが、それは化学反応機構のほか流れ、伝熱、拡散といった物理機構に支配されるものである。この実験を IS 法で行う場合には、衝撃波うしろの高速気流により液滴表面の液体がはぎとられて霧状になりやがて全液滴が下流方向へ四散する(第11図)。この微粒化機構は NICHOLLS によって詳しく解析された (boundary-

第11図 IS 法による液滴(テトラリン, 約1mm 径)の微粒化のシュリーレン流しカメラ写真, $M_\infty = 3.0$

第12図 RS 法による液滴(第11図に同じ)の着火のシャッタ開放写真

layer stripping theory)²³⁾。第11図からも明らかにように衝撃波通過後微粒化開始までにも $10 \mu s$ オーダーのおくれ時間が認められる。微粒化された液体はすみやかに蒸発して高温酸素と混合し着火がおこる。この IS 法による液滴の着火過程はジーゼル機関シリンダ内の燃料噴霧の挙動を近似的にシミュレートするものと考えられる。RS 法では着火に先行する微粒化がおこらず、伝熱・拡散過程が着火おくれ時間 τ_i を決定する。 τ_i は温度とともに急激に減少する。第12図は液滴(1 mm 径)に両側から等しい強さの衝撃波を当てた時の着火・発光状況を示す開放写真である²⁴⁾。

液滴の代わりに液膜でも同様の実験がある²⁵⁾。またカーボン粒子²⁶⁾やプラスチック粉^{27), 28)}のような固体粒子の燃焼の実験も最近行われている。

上述のものは不均一相反応であるが、衝撃波を液体中に伝ばさせ、液体中に均一相反応をおこさせ、これを測定することも考えられる。しかしながら液体中の衝撃波は気体中のそれと異なり非常に大きな圧力上昇を与える場合でも温度上昇はきわめて小さい²⁹⁾。したがって化学反応として研究できるのは実質上常温での高圧にともなう反応に限られまた反応の進行は導電度変化の測定か可視光吸収率変化の測定でモニターされるのが普通である^{30), 31)}。

蒸気が急激に冷却されて凝縮しその中に浮遊する液滴群をつくる相変化過程も広義の化学反応に含めることができるが、ショック・チューブで膨張波をテスト・ガス中へ伝ばさせることによりこれを容易に実現することができる³²⁾。この均一凝縮現象において蒸気は一度過冷却の状態まで膨張し、凝縮核が過飽和蒸気中につくられその周りに液滴が成長してはじめて気液平衡の状態ができる。この過冷却現象は液体の表面張力が凝縮核生成のさいのエネルギー障壁になっていることによるのであって到達過飽和度は冷却過程と物性から定量的に予知できる、生成される液滴径は一般に過飽和度によって大きく変る。燃焼に関連した現象として固体ロケット・ノズル中で蒸発した金属または金属酸化物の凝縮による液滴生成がある。また一般にすす粒子(すす)もこのような過程で高温熱分解生成物からつくられると考えられるが³³⁾、この場合はイオンが重要な役割を演じていると見られ、現象は複雑である。ショック・チューブによる最近の興味ある実験として、衝撃波によって金属を添加した混合気を燃焼させ、これに膨張波を送りこんで冷却し金属蒸気を凝縮させたものがある^{34), 35)}。金属は表面張力がとくに大きいため過冷却現象がいちじるしい。

5. あとがき

高温反応容器としてのショック・チューブはなお大きな可能性を秘めており、前節で扱った多相系の反応のほか種々の新しい領域への進出が期待される。しかしながらここでショック・チューブの問題点として次の二つを挙げておくことが必要であろう。一つは、作動時間が短いことのために、測定がたとえばパーナーにおけるように³⁶⁾自由自在ではないということである。2. で述べたように温度測定の信頼性がその中でもとくに大きな問題点となっている。これに対する一つの興味ある対策として“H₂-O₂ thermometer”のアイデアが提案されている³⁷⁾。H₂-O₂の反応機構・反応速度が広い温度範囲で十分良くわかっていることに基づき、しらべようとする反応と平行してH₂-O₂反応を進行させ、これをモニターして温度を決定しよ

うという着想である。もう一つの問題点は衝撃波によりつくられた高温場の一様性である。入射衝撃波のうちろでは境界層が側壁面に成長し、その存在は反応の測定を阻害するし、また断面中心部分へもじょう乱を与える(圧力が時間とともに上昇する等)³⁸⁾。ただしこれらの効果は管径を大きくとれば十分小さく、入射衝撃波直後の場合は乱れないきれいな場であることが知られている。一方、反射衝撃波のうちろの場合は理想的には気体が静止し反応の研究にずっと使いよい場であるけれども、反射衝撃波と前記の境界層との干渉による強い非一様性が壁近傍のみならず断面中心部にもあらわれることが早くから指摘された³⁹⁾。この場の非一様性は反応測定データの解釈に重要な意味をもつために詳細に研究されている⁴⁰⁾。

単純なIS法、RS法のほかに膨張波を利用して反応を途中から凍結させる方法(SPST)や生成物の一部を凝縮させる実験について前に述べたが、一般に衝撃波と膨張波を組み合わせてエンジンやガス・タービン内のガスの状態(温度・圧力)履歴をシミュレートすることができれば、ショック・チューブの応用として非常に有効であろう。比較的低サイクルの状態履歴をショック・チューブでつくるため、慣性の大きい自由ピストンをこれに併用した試みが現に行われている⁴¹⁾。

ほかに、ショック・チューブでつくられる高速流れを反応の研究に積極的に利用し、その中での反応の進行を測定した実験も本稿では触れなかったがいくつか発表されている^{42), 43)}。このタイプの“反応ショック・タンネル”も将来広汎に用いられると期待される。

最後に本稿の執筆に関して御示唆と御激励をいただいた名古屋大学の保原充教授に感謝の意を表す。また資料・図面の作成に協力された東京工業大学の吉沢善男氏にお礼を申し上げたい。

文 献

- 1) HALL, J.G.: Shock Tubes, Part II, Shock Tube Applications, UTIA Review No. 12, Univ. of Toronto (1958), pp. 164-176.
- 2) 神元五郎: 超高速流動における最近の実験装置, 日本機械学会誌, Vol. 76, No. 634 (1971), pp. 1401-1409.
- 3) BRADLEY, J.N.: Shock Waves in Chemistry and Physics, Methuen, London (1962).
- 4) GAYDON, A.G. & HURLE, I.R.: The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics, Chapman & Hall, London (1963).
- 5) GREENE, E.F. & TOENNIES, J.P.: Chemical Reaction in Shock Waves, Edward Arnold, London (1964).
- 6) SOLOUKHIN, R.I.: Shock Waves and Detonations in Gases, Mono Book Corp., Baltimore (1966).
- 7) 倉谷健治, 土屋莊次: 衝撃波の化学物理, 裳華房(1968).
- 8) (ST-6) The Physics of Fluids, Supplement I Proceedings of the Sixth Int. Shock Tube Symp, (1969).
- 9) (ST-7) Shock Tubes-Proceedings of the Seventh

- International Shock Tube Symposium (Edit. I.I. GLASS), Univ. of Toronto Press (1970).
- 10) (ST-8) Shock Tube Research-Proceedings of the Eighth International Shock Tube Symposium (Edit. J.L. STOLLERY et al.), Chapman & Hall (1972).
 - 11) (C-12) Twelfth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh (1969).
 - 12) (C-13) Thirteenth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh (1971).
 - 13) (C-14) Fourteenth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh (1973).
 - 14) ORR, C.R.: Combustion of Hydrocarbons Behind a Shock Wave, Ninth Symp. (Int.) on Combustion, Academic Press, N.Y. (1963).
 - 15) LEVINSON, G.S.: High Temperature Proflame Reactions of n-Heptane, Combustion and Flame, Vol. 9, No. 1 (1965), pp. 63-72.
 - 16) HARTIG, R., TROE, J. & WAGNER, H. Gg.: Thermal Decomposition of Methane Behind Reflected Shock Waves, C-13, pp. 147-154.
 - 17) BRADLEY, J.N. & FREND, M.A.: Single-pulse Shock Tube Studies of Hydrocarbon Pyrolysis II, The Pyrolysis of Ethane, J. of Physical Chemistry, Vol. 75, No. 10 (1971), pp. 1492-1501.
 - 18) HOOKER, W.J.: Shock Tube Studies of Acetylene Decomposition, Seventh Symp. (Int.) on Combustion, Oxford, London (1959), pp. 949-952.
 - 19) BRADLEY, J.N. & KISTIAKOWSKY, G.B.: Shock Wave Studies by Mass Spectroscopy II, Polymerization and Oxidation of Acetylene, J. of Chemical Physics, Vol. 35, No. 1 (1961), pp. 264-270.
 - 20) PALMER, H.B. & CULLIS, C.F.: The Formation of Carbon from Gases, Chemistry and Physics of Carbon (Ed. P.L. WALKER), Marcel Dekker, N.Y. (1965), pp. 265-325.
 - 21) KAWADA, H., YOSHIKAWA, Y. & KUROKAWA, K.: The Production of High-Temperature Stagnant Gas Region by Colliding Shock Waves, Trans. J. Soc. Aero. & Space Sci. (to appear).
 - 22) BURCAT, A. & LIFSHITZ, A.: Shock-Tube Investigation in Propane-Oxygen-Argon Mixtures, C-13, pp. 745-755.
 - 23) RANGER, A.A. & NICHOLIS, J.A.: Aerodynamic Shattering of Liquid Drops, AIAA J., Vol. 7, No. 2 (1969), pp. 285-290.
 - 24) KAWADA, H., YOSHIKAWA, Y. & KUROKAWA, K.: The Ignition of a Fuel Droplet in the Stagnant Gas Region Produced by Colliding Shock Waves, Ninth Int. Colloq. on Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems (1973).
 - 25) BORISOV, A.A., KOGARKO, S.M. & LYUBIMOV, A.V.: Ignition of Fuel Films Behind Shock Waves in Air and Oxygen, Combustion and Flame, Vol. 12 (1968), pp. 465-468.
 - 26) PARK, C. & APPLETON, J.P.: Shock Tube Measurements of Soot Oxidation Rates. Fluid Mechanics Lab. Publ. No. 72-8, Dept. of Mech. Engg., Massachusetts Institute of Technology (1972).
 - 27) ELSAASER, M.F.K. & NAPIER, D.H.: Combustion of Hydrocarbons in a Shock Tube, ST-8, Paper No. 48.
 - 28) BEAUMONT, T.N. & BROWN, D.J.: The Ignition and Combustion of Cellulose Particulate Clouds in Shock Heated Gases, ST-8 Paper No. 49.
 - 29) GLASS, I.I. & HEUCKROTH, L.E.: Hydrodynamic Shock Tube, The Physics of Fluids, Vol. 6, No. 4 (1963), pp. 543-547.
 - 30) HAMANN, S.D.: Effects of Intense Shock Waves, Advances in High Pressure Research, Vol. 1, (Edit. R.S. BRADLEY) Academic Press, London & N.Y. (1966), pp. 112-121.
 - 31) HOFFMANN, H. & YEAGER, E.: Pressure Shock Technique for the Study of Chemical Relaxation, Rev. of Scientific Instruments, Vol. 39, No. 8 (1968), pp. 1151-1155.
 - 32) 河田治男, 森康夫: 衝撃波管による凝縮の動力学的研究, 日本機械学会論文集, Vol. 38, No. 315 (1972), pp. 2843-2853.
 - 33) HOWARD, J.B.: On the Mechanism of Carbon Formation in Flames, C-12, pp. 877-887.
 - 34) KUNG, R.T.V. & BAUER, S.H.: Nucleation Rates in Fe Vapor: Condensation to Liquids in Shock Tube Flow, ST-8, paper No. 61.
 - 35) HOMER, J.B.: Studies on the Nucleation and Growth of Metallic Particles from Supersaturated Vapors, ST-8, Paper No. 62.
 - 36) FRISTROM, R.M. & WESTENBERG, A.A.: Flame Structure, McGraw Hill N.Y. (1965).
 - 37) GARDINER, W.C., MCFARLAND, M., MORINAGA, K., TAKEYMA, T. & WALKER, B.F.: The Shock Tube as a Chemical Reactor, ST-8, Paper No. 23.
 - 38) GLASS, I.I.: Shock Tubes, Part I, Observed Flows in a Constant-Area Shock Tube, UTIA Review No. 12, Univ. of Toronto (1958), pp. 123-136.
 - 39) STREHLOW, R.A. & COHEN, A.: Limitations of the Reflected Shock Technique for Studying Fast Chemical Reactions and Its Application to the Observation of Relaxation in Nitrogen and Oxygen, J. of Chemical Physics, Vol. 30, No. 1 (1959), pp. 123-136.
 - 40) BELLES, F.E. & BRABBS, T.A.: Experimental Verification of Effects of Turbulent Boundary Layers on Chemical-Kinetic Measurements C-13, pp. 165-175.
 - 41) 古山幹雄, 佐山松三, 間間弘樹: 自由ピストン圧縮特性の研究, 日本機械学会通常総会 (1973-4).
 - 42) SLACK, M.W., BRAY, K.N.C., EAST, R.A. & PRATT, N.H.: Steady Expansion of Shock Heated Gases for Recombination Studies, ST-6, pp. 113-117.
 - 43) KAWADA, H. & TAKAHASHI, S.: The Formation and Stabilization of Deflagration Wave Around an Obstacle in the Shock Tube Flow, Ninth Int. Shock Tube Symp. (1973).

追 記

9th International Shock Tube Symposium が1973年7月16日~19日に Stanford 大学で開催された。Shock-induced Chemical Reactions のセッションが設けられて編の論文が発表されたが、他のセッションでも化学反応に関連したものが幾つかあった。以下にこれらを列挙しておく(ただし分子振動励起、電離に関するものは除いた)。

1. Decomposition of Propane Behind Reflected Shocks in a Single-Pulse Shock Tube. Assa LIFSHITZ et al.
2. Shock Tube Studies of Chemi-Ionization Processes in Hydrocarbon Combustion Systems. T. W. LESTER et al.
3. Light-Scattering Measurements on Aerosols in a Shock Tube. J. B. HOMER & S. C. GRAHAM.

4. The Mechanism of Transition from Combustion to Detonation in a Mixture of Coal Dust and Gaseous Oxidizer. S. WOJCICKI et al.
5. Methane Chemistry by Infrared Absorption Spectroscopy. J.H. OWEN & W.C. GARDINER, Jr..
6. The High Temperature Reduction of Sulfur Dioxide by Hydrogen. S.H. BAUER et al.
7. Pyrolysis of Nitroalkanes in Shock Waves. K. GLÄNZER et al.
8. Rate Constants along Shock Wave Profiles in Dissociating Bromine. H.B. PALMER et al.
9. The Dissociation of Shock-Heated Carbon Monoxide. R. K. HANSON.
10. Rate of the Dissociation of Vibrationally Excited Cyanogen Formed During the Pyrolysis of Cyanogen Bromide. P. KAYES & B.P. LEVITT.
11. Pyrolysis and Oxidation of Cyanogen Bromide. T. C. CLARK et al.
12. Computation of Gas Parameters and Compensation of Attenuation Effects in Real Shock Tube Flows. L.Z. DUMITRESCU.
13. Vapor-Liquid Condensation in a Shock Tube. W.R. SMITH.
14. Shock Tube Measurements of Soot Oxidation Rates at Combustion Temperatures and Pressures. Chul PARK et al.
 1. では実験結果を説明するためのプロパン熱分解反応機構モデル (8つの素反応) が提案されている。2. は燃焼にともなう化学電離 (すす生成に重要な役割をもつ) を調べたもの、3. は鉛エアロゾルの凝集、よう化フェニルの熱分解からのすすの生成の定量測定 (アルゴン・イオンレーザーによる)、4. はショック・チューブ中に置いた石炭粒子の燃焼現象の観察である。12. は直接に化学反応を扱ったものでないが、反応測定に障害になる入射衝撃波うしろの非一様性 (圧縮波による圧力上昇) を高圧室からの連続的な膨張波送入により打ち消す工夫で、非常に有用なものといえよう。13. は四塩化炭素蒸気の管壁面への凝縮を測定・解析したもの、14. は本文文献 (26) と同じでカーボン・ブラック粒子群をショック・チューブ中へ導入し、広い温度、圧力範囲でのその消滅速度 (すなわち酸化速度) を定量的に求めたものである。