爆発から発生したメタン―空気当量混合気体中を伝播する 衝撃波に関する研究(第3報)

一 自由空間への噴流による着火 一

米田圀昭*,浅羽哲郎*,松井英霐**, 松為宏幸*,越 光男*

自由空間へ噴出する衝撃波のエネルギーがどのような形で着火するかを明らかにするために 実験を行った。このため臼砲試験を想定して、爆薬の爆発により強い衝撃波を伴った火炎を均 一断面管中に作り、これを大容量容器へ入射させ着火の様子と限界条件を観測した。実験系を 単純化し、爆発によって生ずる衝撃波の挙動に着目し、着火機構の本質の解明を行い、また低 温着火に関する反応機構の考察を行った。

1. まえがき

爆薬の爆発によって発生した衒撃波によって若火さ れたメタン一空気当量混合気体の火炎を伴った衒撃波 が,一定断面積の管中を伝播した後自由空間に入射し た時屢々着火が生ずることは炭鉱災害の例でも明らか である。

本研究の目的はこのような自由空間中へ噴出する衝 撃波のエネルギーがどのような形で着火に寄与するか を実験的に明らかにすることである。

このため臼砲試験を想定して爆薬の爆発により強い 衝撃波を均一断面管中に作り出し、これを大容量容器 中へ入射させ着火の様子と限界条件を観測することと した。過去にも三次元的な衝撃波によるメタン着火の 研究は多く行われている¹¹。前の報告²¹でも述べたよう に種々の着火の要因が重復して着火がおこると考えら れている。このような過去の多くの研究にもかかわら ず、着火機槨は明確にされていない。一般にこの場合 現象が複雑で、実験条件によって支配的になる因子が 異なるためその本質を明確にし難いためであると考え られる。従って本研究では実験系を単純化し、爆発に よって生ずる衝撃波の挙動に着目し、着火機樽の本質 の解明を行う事を目的としている。又、低温着火に関

昭和62年1月21日受理 *東京大学工学部反応化学科 〒113 文京区本郷 7--3--1 TEL 03-812-2111 内7297 **労働省産業安全研究所 〒204 溶瀬市梅園 1--4--6 TEL 0424-91-4512



Fig. 1 Critical shock speed for ignition vs ¢

する反応機構の考察を行った。

2. 実験および結果

(1) 日砲試験を想定した実験

実験装置はFig.1 に示したように、爆薬を装填す る臼砲のかわりに、長さ L,径φのガラス管又は金属 管を用い、その下端に爆薬(PETN)を装着する。こ れを電圧3000V,容量4μFのコンデンサーの放電に よる線爆発により起爆する。ガラス管又は金属管の



Photo. 1 Streak photo. of incident shock wave with flame

上端は円筒状の鉄製容器(爆発室)に接続する。起爆に 先立ち鉄製容器およびガラス管内に約9.3%メタン-空気混合気体を1気圧満たしておく。爆薬の爆発によ り発生した火炎を伴った衝撃波が管中を伝播し鉄製容 器に入射する過程を回転ドラム型流しカメラにより扱 影する,これにより容器に入射する衝撃波速度を測定 する(Photo 1, 4=20mm,入射衝撃波速度約 2000 m/secでスピン爆轟が観察される)。又、金属管を用い た場合は、容器入口直前に100mm間隔に取り付けた 3 ~ の水晶圧力変換器の信号より入射衝撃波速度を測 定した。

結果の一例をTable1に示してある。U₂は爆発室 に入射直前の衝撃波速度で、U₁₁はそれより400mm 上流の速度である。爆発室内のメタンに着火した場合



Photo. 2 Streak photo. for Fig. 1

は爆発室の上部の窓より火炎が噴出する亦によって確 認する(Photo 2)。 Table 1における○印は着火した 場合で、×印は若火しない場合を示す。

これからわかるように着火は、管長、薬量に関係な く入射衝撃波速度 U₂に依存することが推察される。 管径4を変えて行った実験結果を一緒にしてFig.2に 示してある。また、爆発室の大きさ(径の)を変化させ 同様な実験を行いその結果の総括をFig.3に示した。

以上の結果より、1) 若火は爆発室に入射する直前 の衒撃波速度 U₂に依存する、ii) 臼砲の径に相当す

y izmm glass tube										
Run	PETN(g)	CH47%	L(cm)	h(cm)	igni.	Ust (m/s)	US\$ (m/s)			
1	0.4	9.8	100	0.44	·x	2410	1860			
2	0.2	9.8	60	0.22	X	2500	1550			
3	0.2	9.7	100	0.22	٠x	1870	990			
4	0.3	9.7	100	0.33	X	2700	1410			
5	0.2	97	60	0.22	X	2600	1470			
6	0.2	9.8	40	0.22	0	2660	2210			
7	0.8	98	100	0.88	0	2880	2060			
8	0.2	9.8	60	0.22	0	2600	2080			
9	0.6	9.8	100	0.66	0	2700	2120			
10	0.4	9.7	100	0.44	0	2500	2010			
11	0.25	9.7	60	0.28	0	2780	1920			
12	0.2	9.7	60	0.22	0	2800	1900			

Table 1	Experimental	results
---------	--------------	---------





Fig. 2 Critical shock speed for ignition vs ϕ

る管径¢の小さいもの、又爆発室の径 Φ の大きいもの 程着火限界入射衝撃波速度(U₂)は大きくなることが わかった。

- (ii) 爆発室内部の観察
- a, 流し写真による観察

爆発室内部の着火状況を詳細に観察するため、内径 105mm,長さ200mmの円筒形容器の全面にガラス 板を取り付け、前述と同様に流し写真によって測定を

Photo. 3 Record of streak photograph

U_{s2}=2300 m/sec

行った。裝置の略図をFig.4に示した。実験は内径 12mmのガラス管内での街撃波を爆発室に入射させた。 得られた写真をPhoto.3に示した。火炎を伴った街 撃波(U₁₂=2300m/sec)は爆発室に入射すると急激に 波衰していることがわかる。注目すべき事は、入射し た火炎は膨張による冷却効果により消炎する、そして 上壁での何回かの反射後約300µsecの遅れで上壁付近 より再着火していることである。我々の前に行った二 次元的の研究³においても、街撃波と火炎は膨張によ る冷却効果で分離がおこりやがて消炎することが認め



Fig. 3 Critical shock speed for ignition vs ϕ and Φ



Fig. 4 Experimental apparatus for observation in the explosion chamber



Fig. 5 Experimental apparatus for pressure measurement at the top of the explosion chamber

られた。三次元の場合は膨張による冷却効果は増大す るので当然の結果である。再着火が上壁による反射に よっておこることは、上述した実験(1)において、管径 および爆発室によって、着火条件が影響をうけた結果 とも関連のあることと考えられる。これを確かめるた めに次の実験をおこなった。

b, 爆発室上壁の圧力測定

爆発室での着火は、上壁での衝撃波の反射によって おこることが認められたので、爆発室上壁部に圧力計 を取り付け圧力履歴を観察した。英位はFig.5に示し た、実験(ii) a,に用いたものと同じであるが、図のよ



Photo 4 Record of streak photograph

うに(1), (2), (3)[間隔100mm]と上壁(4)の位置に木晶 圧力変換器を設置し、入射衝撃波速度(U₁₂)および上 壁における反射衝撃波圧力の挙動を観察し、又流し写 真も併用し内部の着火状況を観察した。流し写真の記 録を Photo. 4,位置(4)における圧力計の圧力履歴を Photo. 5に示した(掃引速度を変化させて記録してあ る)。Photo. 4 および Photo. 5(a)は着火した場合で、 V₁₂=1810m/sec である。これからわかるように、着 火した場合は何回かの衝撃波の反射後、流し写真にお いては強い発光を示し、上壁の圧力履歴はゆるやかな 圧力上昇を示している。勿論、着火しない場合は発光 および圧力上昇はない。結果から考えられることは、

(1) 入射した火炎を伴った衝撃波は、爆発室内のメタンをそのまま着火することはなく、流し写真にみられるように一度消炎し、ある誘導期の後に再着火がおこる。

(i) 若火点は反射衝撃波により繰り返し加熱される 管端壁付近であるということである。Photo.5に示さ れた圧力波形から,管端における未然のメタン-空気 当量混合気体の圧縮過程の履歴が求まり,これを基に して衝撃波関係式⁽¹⁾と等エントロピー断熱圧縮式を併 用して,管端における気体の温度履歴を計算すること ができる。得られた結果をFig.6に示した。これによ れば,管端における混合気体の温度は最高でも 500°~600°K,加熱時間約1msec程度が音火の限界で あることがわかる。1気圧のメタン-空気当量混合気 体が断熱圧縮をうけた時の着火誘導時間の計算結果の

— *245* —



Fig. 6 Calculated temperature profiles for Photo. 5

外挿値⁵⁾をTable 2 に示した。明らかに実験的に観測 された限界条件とは大きく異なり、再着火がこのよ

Table 2 Extrapolated induction delay time

Т (°К)	Ignition Delay (sec)
800	15. 6
700	1. 26×10 ³
600	4. 29×10 ⁵
500	1.69×10 ⁹

うな低温の反射衛撃波のみによって誘起されるとは 考え難い。

この推定された温度は壁における圧力履歴を基に 推定したものであるから、もし非常に小さなスケー ルで局所的に高温、高圧部が衝撃波の干渉により生 じたとしてもこれを検出することは出来ない。また、 入射衝撃波背後で発生した活性種がどのような役割 を果たすかについても明確でない。

Photo. 3. Photo. 4 より、流れは種々の反射波の 干渉により大変複雑な変動を伴っていると考えられ るが本研究では取政えず、発火に至る迄の大体の状 況は次に述べるような過程を経ているとのモデルに 基づく検討を行うこととした。すなわち、(a)均一断面 部からの火炎を伴った衝撃波の入射と、拡大容器壁

P. (mm Hg)

Fig. 8 Critical shock speed for ignition vs P_o and Additive %

における衝撃波の反射,(b)均一断面部における強い衝 撃波の背後で生成した,活性額を豊富に含む反応生成 物の流入と反射衝撃波との干渉,(c)最初,拡 大容器内に存在したメタン-空気当量混合気体の拡大 容器感における衝撃波圧縮,つづいて上記活性種との 接触,および拡散による混合,(d)拡大容器鹽付近にお ける局所的なホットスポットの生成による発火。従っ て反射衝撃波による再着火過程では、強い衝撃波によ っていったん生成した活性種(H,OH,CH」等)が,一 部反応凍結した状態で拡大容器内へ流入し反射衝撃波 の干渉により容器箆付近に局所的に生成したホットス ポット内で生ずる着火過程にどのように寄与するかを 検討する必要がある。これらの検討を次に行う。

(四) 衝撃波管による実験

a. 活性獄の効果

実験装置はFig.7に示した。内径25mmで高圧部 (P₄)と低圧部(P₁)よりなる衝撃波管に、内径75mm, 長さ200mmの円筒形の拡大断面積試料容器(P₀)をつ けたものである。

高圧部には水案(8~12atm),低圧部にはアルゴン (50~250mmHg)を用い,マイラー際にて隔離する。 これより発生した衝撃波をメタン-酸素等量混合気体

マイラー膜にて隔離する。 に取り付けて実験を行った

Kögyő Kayaku, Vol. 48, No. 4, 1987 — 247 —

を入れたセロファンで仕切られた試料容器(P₀=P₁) 内に打ち込む。衝撃波速度を瓠々変化させて試料気体 の着火の可否を流し写真にて観察した。

試料容器内への入射衝撃波速度U2は図の(1),(2), (3)の位置につけた圧力変換器により測定する。低圧部 にアルゴンのみを入れた純粋な衝撃波による場合と、 アルゴン中にメタン-酸素等量混合気体を容積%で1, 3,5%混入した場合について実験を行った。アルゴ ン中に予めメタン-酸素等量混合気体を混入した場合 は、衝撃波による加熱によって活性種(0,OH,C H₃等)が生成し、それらが試料容器内に流入すること によって着火に影響を与えるか、否かをしらべた。

得られた結果を Fig.8 に示した。統軸は入射衛撃 波速度で、横軸は試料気体の初期圧である。これから わかるように、活性種の存在する場合は明らかに着火 し易くなっている。(Fig.8の印の白ぬきは着火した 場合、黒はしない場合を表す。)

b. 反射による効果

反射による着火条件に対する影響をしらべるために, Fig.9 の上部に示すような反射板を試料容器の末端 に取り付けて実験を行った。装着した状態はPhoto.7 に示してある。

Photo. 6 Streak photograph within the sample chamber

Fig. 9 Critical shock speed for ignition vs Po and reflectors

この場合アルゴンのみの純粋な衝撃波を、衝撃波管 低圧部で発生させ、それを試料容器内のメタン-酸素 等量混合気体中に入射させた。結果はFig.9 にまと めた。

反射板の形状による顕著な差異は認められないが, 反射板の開き角θ=180°の場合は明らかに着火し易く なっている。これは試料容器の長さが短くなった場合 に相当していて、上述の実験(1)の結果と一致している。 なお、この実験において着火点はいずれも反射板に接 近していることが確認された(Photo, 6)。これは反 射板のない時の狩火にいたる過程の流し写真である。

更に衝撃波によるホットスポットの生成位置をずら すために、Photo.7に示すようなθ=90°の反射板に よって実験を行った。入射衝撃波の反射後、反射板か らはなれた衝撃波が収れんしたと思われる位置で発火 が生じる過程が示されている。

従って反射した衝撃波が干渉しあった結果生起され た局所的な高温,高圧部(ホットスポット)から着火す

工業火薬

Photo. 7 Streak photograph within the sample chamber with reflector

ることが確認された。

このようなホットスポットの高温, 圧力が どの程度の値を有するかは本実験のみでは決 定できない。しかし,明らかに入射衝撃波速 度に対して再現性ある限界マッハ数が観測さ れること,着火に至るまでに多数回の衝撃波 の通過が必要であること等の実験的結論が得 られる。このような現象は大変複雑であるが 比較的低温における衝撃波加熱過程において メタン-空気予混合気が着火する限界条件に 関して化学反応論的な考察を行う必要がある。

3. 考察

極々の角度から着火条件に関する検討をお
こなった結果をまとめると次のような結論が
得られる。

(1) 拡大容器内へ衝撃波が入射する時直接 の入射衝撃波によるメタン-空気の着火は行 われない。

拡大容器系,入射衝撃波を打込む均一断面 管の直径等による入射衝撃波の着火限界速度 依存性の実験等から,明らかに反射衝撃波の 干渉が着火の主原因であると考えられる。

(1) 多くの実験で着火点が反射壁付近で表れるのは、 ここで最も反射衝撃波が強くなるためである。反射板 の形状を変えると着火位置がずれることから、最も強 く衝撃波加熱を受けた部分がホットスポットとなるこ とが確認された⁵⁾。

(Ⅲ) 入射衡撃波が燃焼反応によって生ずる活性額を 含む時,明らかに着火限界衝撃波速度は低下する。この傾向は着火を行うメタン-酸素混合気体の初期圧が 低い程顕著である。

Fig. 10 A plot of induction delay time vs 1/T

(m) 管壁に取り付けた圧力計の圧力履歴から,試料 気体の温度履歴を換算により求め、その条件下での外 挿を行うと、実験的に観測された着火遅れ時間よりも はるかに長くなる。以上の実験結果を定性的に説明す るためには、試料気体が均一加熱を受けているとする モデルは不十分であり、局所的に衝撃波の干渉によ り高温部分が生ずることを考慮しなければならない。 しかし、着火遅れの実験値(1msec)を説明すること ができるホットスポットの温度は、もし入射衝撃波背 T=1200°K程度であると考えられる。このような高 難い。従って着火はより高温のホットスポットにより

後の活性額が試料気体に混入しない時には、平均して 温ホットスポットが長時間持続するとは物理的に考え

	Rate	C	onst		k=	<u></u> חחי	AnBern	(_	E /R	<u>т</u>)		Δ	B	E (K/mol)
			- -	•	~-	20	T evh	`.	"a′ "	-/		10 00	0	
1.	н2	+	02			+	^{HO} 2	+	H			13.82	0	58.35
2.	н	+	°2			+	0	+	OH			14.35	0	10.81
3.	0	+	н ₂			+	н	+	ОН			10.26	1	8.9
4.	н ₂	+	OH			*	H	+	^н 20			13.34	0	5.15
5.	H	+	°2	+	M	+	HO2			+	M	15.30	0	-1.0
6.	но ₂			+	M	+	H	+	°2	+	М	18.69	-1	47.85
7.	н	+	OH	+	M	+	н ₂ о			+	M	22.45	-2	0
8.	2H			+	М	+	^н 2			+	M	15.48	0	0
9.	сн			÷	М	+	CH3	+	Н	+	М	17.10	0	88.4
10.	сн4	+	н			+	СНЗ	+	н2			14.1	0	11.9
11.	сн ₄	+	0			+	СНЗ	+	OH			13.2	0	9.2
12.	СН4	+	OH			+	СНЗ	+	н ₂ 0			3.50	3.08	2.0
13.	CH3	+	OH			+	CH ₂ O	+	H ₂			12.6	0	0
14.	CH3	+	0			+	CH ₂ O	+	H			14.1	0	2.0
15.	CH3	+	02			+	CH ₂ O	+	0	÷	H	13.4	0	29.0
16.	CH20		-	+	М	+	сно	+	H	+	М	16.7	0	72.0
17.	ск_о	+	ОН			+	сно	+	н,0			14.7	0	6.3
18.	CH_O	+	H			+	СНО	+	H2			12.6	0	3.80
19.	CH20	+	0			+	сно	+	੦ਸ			13.7	0	4.60
20.	сно			+	М	+	со	+	н	+	М	14.2	0	19.0
21.	CO	÷	0	+	M	+	co2			+	М	15.80	0	4.1
22.	CO	+	OH			+	c02	+	H			7.1	1.3	-0.80
23.	co,	÷	0			+	ເວັ	+	٥,			12.40	0	43.80
24.	co_	+	H			+	со	+	ой			9.43	1.3	22.0
25.	ເວັ	+	0,			+	co,	+	0			11.25	0	37.26
26.	СНО	÷	0,			+	ເວັ	+	HO,			12.50	0	7.0
27.	CH,	+	CH,			+	C ₂ H ₆		6			12.95		
28.	C2HC		J			+	CH,	+	CH,			19.35	0	0.08
29.	C_H	+	н			+	C'H ^C	+	H_			2.73	3.5	5.2
30.	C ₂ H ₆	+	ОН			+	C ₂ H _E	+	нjo			13.05	0	2.45
31.	C ₂ H ₆	+	0			+	C_H_	+	੦ਸ			13.4	0	6.36
32.	C ₂ H ₅			+	·M	+	C ₂ H _h	+	H	+	М	15.3	0	30.0
33.	C_H_	+	0,			+	C ₂ H ₁	+	HO2			12.0	0	5.0
34.	C ² H ⁴		•	+	M	+	C_H_	+	ມຼັ			17.41		79.28
35.	C_H			+	M	+	C,H,	+	H	+	M	17.58	0	98.16
36.	C_H	+	0			+	CHJ	+	СНО			12.52	0	1.13
37.	C_H_	÷	0			+	CHJO	÷	CH_			13.4	0	5.0
38.	C_H_	+	н			+	C.H.	+	H_2			7.18	2	6.0
39.	C_H_	+	ОН			+	с 3 С ₂ Н ₂	+	H_O			12.68	0	1.23
40.	C2H	+	OH			+	CHJ	+	CH ₂ (5		12.3	0	0.96
							2		2					

Table 3 Reaction scheme

				A	в	E _a (K/cal/mol)
41.	с ₂ н ₃	+ M + C ₂ H ₂	+ H + M	14.9	0	31.5
42.	$C_2H_3 + O_2$	+ $C_2 H_2$	+ HO2	12.0	0	10.0
43.	$C_2H_2 + O_2$	+ 2HCO	-	12,6	0	28.0
44.	$C_2H_2 + H$	+ C ₂ H	+ H ₂	14.3	0	19.0
45.	$C_2H_2 + OH$	+ C ₂ H	+ H ₂ 0	12.78	0	7.0
46.	$C_2H_2 + OH$	+ cH ³	+ cō	12.08	0	0.5
47.	$C_2 H_2 + 0$	+ с ₂ й	+ OH	15.51	0.6	17.0
48.	$C_2 H_2 + 0$	+ .CH2	+ CO	13.83	0	4.0
49.	$C_2H + O_2$	+ сно	+ CO	13.0	0	7.0
50.	$CH_{2} + O_{2}$	+ CHO	+ OH	14.0	0	3.0
51.	$CH_3 + O_2$	+ CH ₃ 0 ₂ ((k <u>.</u> .)	12.04	0	0
52.	сн ₃ 0 ₂ + сн ₃	0, + 2CH ₃ 0	+ 0,	11.0	0	0
53.	СН302+ СН4	- сн _л о́ _л н	+ CH2	13.0	0	14.0
54.	снзодн	+ CH_O	+ OH(k_)	15.6	0	-44.0
55.	снзо	+ M + CH ₂ O	+ H + M	14.0	0	-25

生ずるものと考えて良いが、添加気体の効果を説明す るためにはそれだけでは不十分である。このため本研 究においては入射筋撃波中に含まれる活性種を H 原 子と仮定し、これが試料気体に混入するものと想定し たモデルによる反応計算を行った。すなわち、CH₃O₂ が関与する着火過程を基に、Photo.4に示される実験 条件に対応する反応計算を行った⁶⁾。使用した反応素 過程をTable 3,計算結果を Fig. 10 に示す。この反 応モデルによれば、 H 原子がメタン-空気混合気系 に混入しない場合でも、900°K程度のホットスポッ トが実現すれば良い事が示される。更に、入射衝撃波 中の H 原子がこれに混入することにより、着火温度 が低下することも示される。

従ってこのような低温における着火機構が重要であ ると推定されるが、現在までに得られた実験事実のみ から、その正当性に関する議論を行う事は不充分であ り、化学反応論的な検証を行う必要があるものと考え ている。

謝辞

本研究の一部は、第12回火技奨によったものである。

撤

村田 勉, 工業火薬, 11, 17 (1950)
 日野熊雄, 工業火薬, 14, 163 (1953)
 大川禎三, 工業火薬, 18, 304 (1957)
 篠原昌史, 工業火薬, 19, 240 (1958)
 吉河儀一, 工業火薬, 26, 277 (1965)
 鈴木輝彦他, 工業火薬, 41, 84 (1980)

文

- 2) 米田圀昭他, 工業火薬, 43, 210 (1982)
- 3) 米田圀昭他, 工菜火菜, 投稿中
- R. Courant et al., "Supersonic Flow and Shock Wave" Interscince Pablishers (1948)
- N. Nishida et al., Trans. Jap. Soc. Aero. Space Sci., 28, 209 (1986)
- S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 (1965)

The Propagation and the Quenching Processes of the Flame behind the Shock Wave of the CH_4 -Air Mixture

III. Studies on the Three Dimensional Shock Wave

by Kuniaki Yoneda*, Tetsuro Asaba*, Hidenori Matsui** Hiroyuki Matsui* and Mitsuo Koshi*

The shock initiated ignition of the CH_4 -Air stoichiometric mixture in the three dimensional space was investigated in order to simulate the Mortar Test.

The behavior of the flame in the shock wave generated by the detonation of the explosives was observed. It was found that the flame in the explosion chamber was quenched once, and then re-ignited again by the reflected shock wave from the wall. The mechanism of this re-ignition was discussed based on the chemical reaction kinetics.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo, 113 Japan

**The Reseach Institute of Industrial Safety Tokyo, Japan 1-4-6 Umezono Kiyose-city Tokyo, 204 Japan)