

可燃性予混合気の衝撃起爆

南雲義郎*, 米田罔昭*, 松為宏幸*, 越 光男*

二段型衝撃波管を用いて、水素、メタン、エタン等の各種燃料と酸素の予混合気について、減衰衝撃波により直接起爆を誘起するために要する限界入射衝撃波マッハ数を測定した。又、多数の反応素過程を考慮した非定常衝撃波背後の流れにおける発火遅れ時間を計算し、実験結果と比較した。水素-酸素系、エタン-酸素系では、直接起爆に関わる限界マッハ数の測定値は、計算によりほぼ説明される。一方、メタン-酸素系の場合、定常デトネーション伝播速度付近の入射衝撃波を与えないと直接起爆を生じないことが、実験的に見出されたが、このことは計算からも妥当であることが示された。

1. はじめに

可燃性予混合気の衝撃波による起爆条件に関連する研究は、古くから行なわれて来た。衝撃波によって加熱された気体は、緩やかに燃焼する場合と急激に爆発する場合がある¹⁾。また、緩やかな燃焼から自己加熱により爆発に移行する場合もあり、各々起爆条件に関する明確な区別は定まっていない。衝撃波による強い爆発(爆轟)の発生条件に関する実験は主として衝撃波管を用いて行なわれている。1950年代に主として入射衝撃波背後における発火過程により爆轟へ遷移する条件に関する実験が多く行なわれているが^{2)~9)}、不

均一な流れ場と化学反応の結合による複雑な増巾現象である¹⁰⁾ため、その発生条件を定量的に予測することは難しい。

本研究では、直接爆轟を衝撃波によって誘起するための条件を明確にするため、反射膨張波を利用して、衝撃波加熱された試料気体を適当な速度で冷却し、誘導期間内の自己加熱の増巾効果を抑制する¹¹⁾方法を採用した。水素、メタン、エタン等の燃料に対する衝撃波起爆条件を求め、これと一次元非定常流れ場に関する流体保存則と多数の素過程よりなる反応機構を比較し、起爆条件に関する考察を行った。

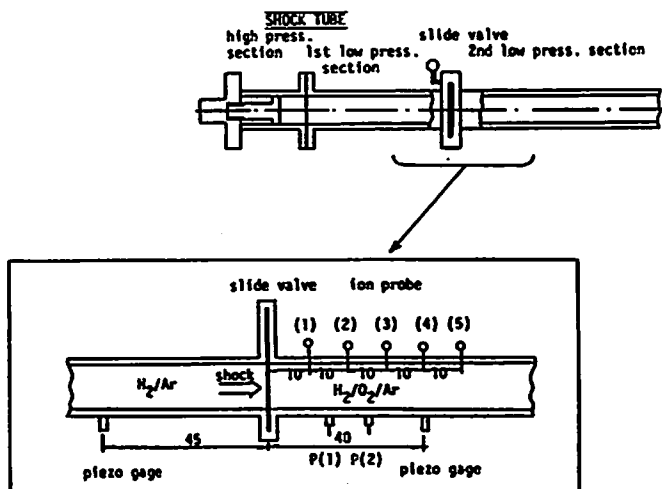


Fig. 1 A schematic of the shock tube and its test section used in this study.

昭和61年10月22日受理

*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-812-2111 内7296

2. 実験

実験に使用した二段型衝撃波管の概略をFig. 1に示す。内径25mmの円管で、高圧部(全長2~100cm可変)、第一低圧部(不活性気体による伝播衝撃波の整形

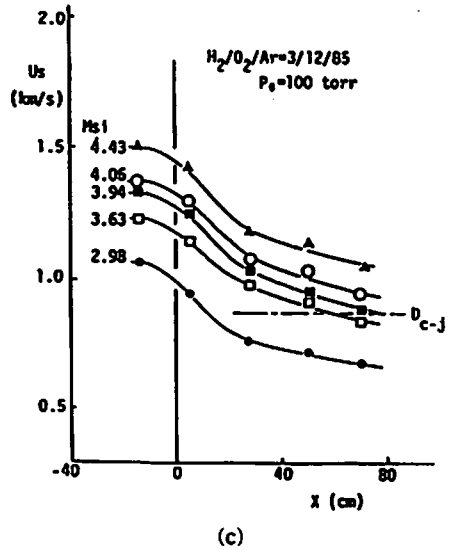
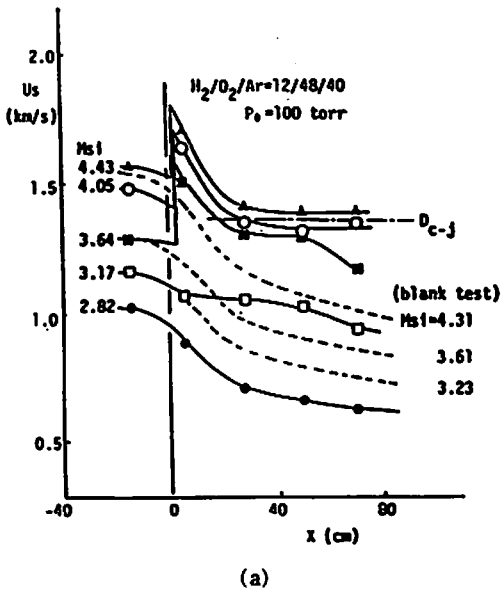
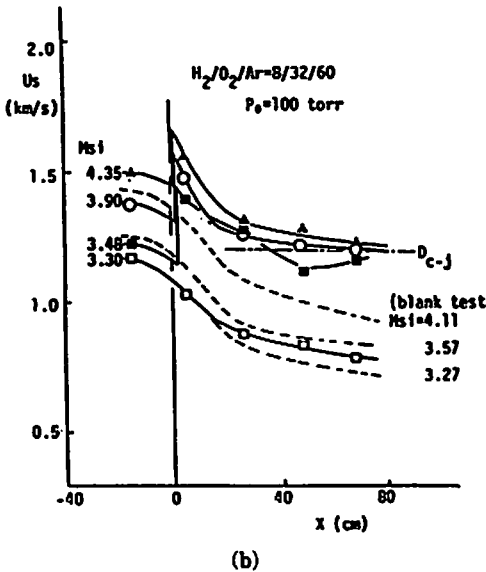


Fig. 2 Experimental results of the variation of the shock velocity in H_2-O_2-Ar mixtures at $P_0=100$ torr. [(a): 12% $H_2+48\%O_2+40\%Ar$, (b): 8% $H_2+32\%O_2+60\%Ar$, (c): 3% $H_2+12\%O_2+85\%Ar$. $x=0$ denotes the position of the slide valve and the experimental results for the combustible gas mixtures are represented by solid lines, while the blank tests for the corresponding incident shock with Mach number Ms_1 are shown by dotted lines.]



部)および厚み1mmのスライドバルブを隔て、第二低圧部(観測部)よりなる。管壁に10~20cm間隔でピエゾ圧力計を取りつけ、衝撃波速度の変化を検出するとともに、 $x=0$ をスライドバルブ位置として、 $x=1\sim13$ cmの間にスリット窓を設け、シュリーレン流し写真撮影を行った。更に、Fig. 1に示すように、スライドバルブ下流に於いて伝播衝撃波速度等を詳細に観測するために、多数のピエゾ圧力計およびイオンプローブが取り付けられている。

試料気体中に入射する衝撃波は、後方からの希薄波により冷却を受けている。試料気体として、可燃性予混合気の替りに、同一の音響特性を有する非反応性子

混合気 ($H_2/N_2/Ar$) を使用することにより、衝撃波の観測部における減衰率に関してblankテストを実施し、これを基準とすることにより、反応による衝撃波加速効果を詳細に調べることができる。高圧部長さを短かく設定すると希薄波の影響が強くなるため、衝撃波が強い場合には最初から爆轟に移移し、また、ある特定の入射衝撃波マッハ数以下では直接爆轟に移移しない。しかし、直接起爆を行わない条件においても、はるか後方 ($x=40\sim60$ cm) において初めて爆轟に移移する場合がある。このように入射衝撃波速度を変えて実験を繰り返すことにより、直接起爆を生ずるために必要な入射衝撃波の限界マッハ数を実験的に定めることができる。

3. 解析方法

直接起爆条件の解析法として、非定常流体保存則と爆発反応過程を記述できる反応素過程を連立させた数値計算が必要となる。本研究では、流れ場の計算法として、非定常、非粘性一次元流体保存則に関する基礎方程式を差分法で解いた¹²⁾。また、反応の進行度が低い誘導期間内においては、特性曲線法による計算を併用した。両者の計算結果は、誘導期内で良く一致し

た。一方、流れ場における反応解析として、Westbrook¹³⁾の提唱した反応機構を基本とし、反応論的な見地から若干の修正を施した。H₂-O₂系で35、CH₄-O₂系で52、C₂H₆-O₂系で156素過程を選び、Gear法により積分を行った。反応機構の妥当性の検討法として、H₂/O₂/Ar系¹⁴⁾および、CH₄/O₂/Ar系¹⁵⁾の衝撃波管による、(OH)誘導期の測定結果を基準とした。広い温度範囲(1000~3000K)において、両者は必ずしも良い一致は示さない(この事は第5章で述べられる)。

4. 実験結果

4.1 H₂-O₂-Ar系

水素-酸素系の爆発を支配する反応機構は、ほぼ確立しているので、高温における反応速度定数の多少の不確定な点を問題にしない限り、本研究に於いて採用した起爆限界条件の決定方法の検証に適していると思われる。実験において使用した予混合気は、水素-酸素モル比5/1、2/1、1/4; Arモル分率=0, 40, 60, 85%の各条件を組合せたものである。初期圧力(P₀)は、25, 50, 100torrで行った。この試料気体に種々の強さの減衰衝撃波を入射させ、試料気体中での衝撃波速度の変化を詳細に測定した実験結果の一例をFig. 2に示す。これは、H₂/O₂=1/4、P₀=100torrについて、Arモル分率を変化させた場合の結果であるが、Arによる希釈率が高い場合、定常爆轟伝播速度(D_c-1点鎖線)は低下し、オーバードライブ状態の衝撃波を入射させない限り起爆しないことが観測される。従ってArモル分率85%の組成については、起爆限界マッハ数は決定できなかった。Arモル分率が0~60%の範囲では、このような困難は無い。また、図中に破線で示される曲線は、管全体に不活性気体を満たした場合の減衰する衝撃波速度(プランクテスト)で、x=0における入射衝撃波マッハ数を決定するために用いられる。

Fig. 3に、一定の減衰率を持つ衝撃波によって加熱された試料気体(H₂/O₂=2/1、アルゴン40%、P₀=100torr)に関する数値計算例を示す。同図に示されているのは、最も加熱時間が長い第一低圧部第二低圧部境界面付近にある試料気体が、流れとともに変化をする様子である。ここで、衝撃波の減衰率($\Delta M_s/\Delta x$)は、プランクテストの結果から、0.025 cm⁻¹とした。

この結果から、入射衝撃波マッハ数が低い場合

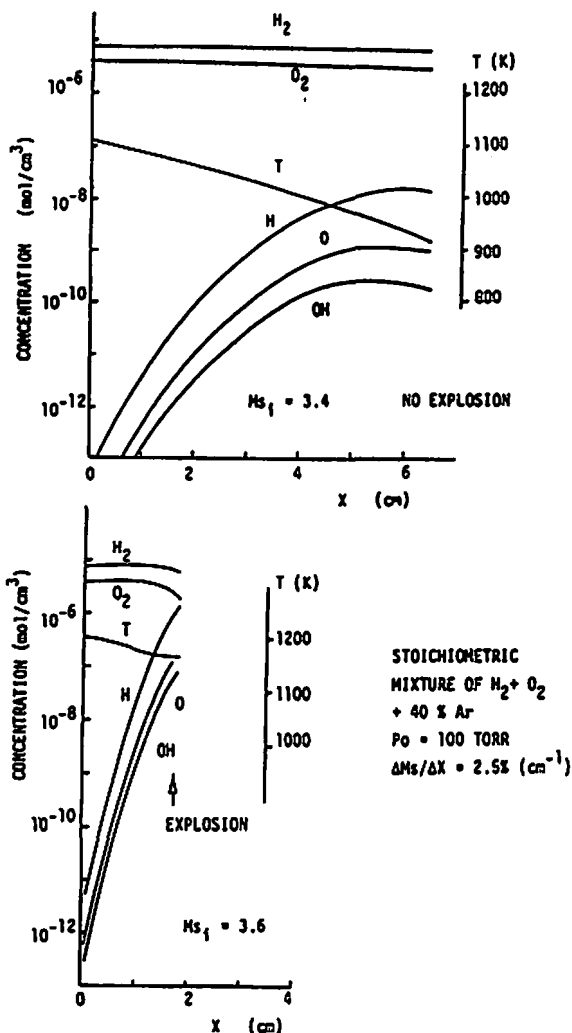


Fig. 3 Examples of the calculation of the temperature and concentrations of species in a 40% H₂ + 20% O₂ + 40% Ar mixture behind the decaying shock wave. [The upper figure shows the results for the incident shock Mach number, Ms₁=3.4 and no explosion comes out, and the lower figure shows for Ms₁=3.6 where explosion occurs at x=2cm down stream of the slide valve. In these calculation, the decaying rate of the incident shock Mach number is assumed to be 0.025 cm⁻¹.]

(Ms₁=3.4)、衝撃波加熱によって開始した反応は、希薄波による冷却効果によって停止し([OH]の減少)、爆轟に至らないが、これより少しマッハ数が大きな衝撃波が入射した場合(Ms₁=3.6)、衝撃波背後で急速に燃焼反応が進行し、爆轟に移移することが理解できる。(爆轟遷移位置は、[OH]/[H₂]=0.01で定義している。)

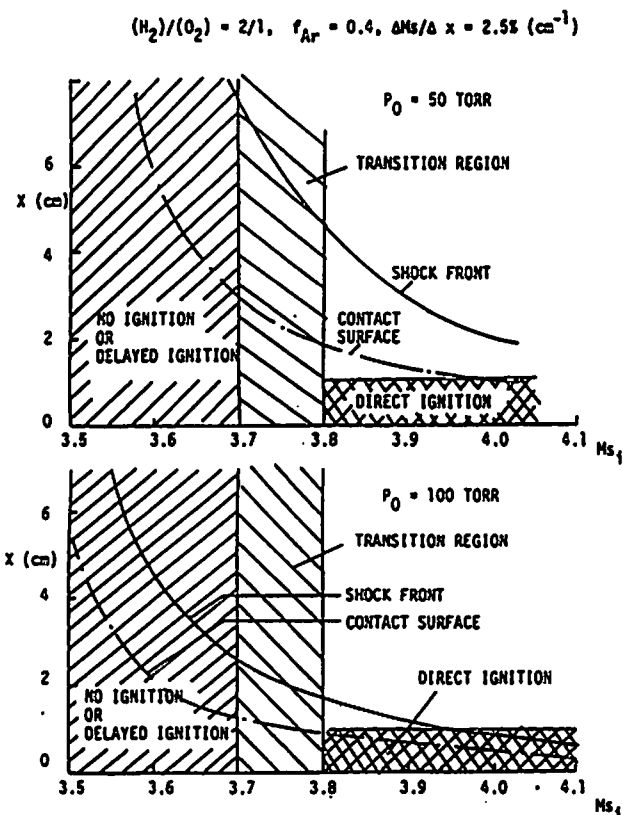


Fig. 4 Comparisons of the experimental and theoretical results of the ignition behaviours of shock heated H_2-O_2-Ar mixture as a function of the incident shock Mach number Ms_1 .

[The experimental results are shown by the shaded region. The solid line and the dash-dotted line are the calculated position of the shock front and the contact surface when the ignition occurs, respectively. test gas. $40\%H_2+20\%O_2+40\%Ar$, upper figure: the results for the initial pressure, $p_0=50$ torr; lower figure: $p_0=100$ torr]

Fig. 4に、測定結果のまとめと計算結果を比較したものの一例を示す。測定結果は、斜線で示したように、次の三つに分類できる。①入射衝撃波マッハ数が大きい場合 ($Ms_1 > 3.8$)、1cm 以内で爆轟に遷移する。②それより僅かにマッハ数が小さい場合 ($Ms_1 < 3.7$)は、爆轟に至らない。(数十cm 後方で起爆する場合もある。)③その中間の挙動を示す場合である。これらは、極めて僅かな入射衝撃波マッハ数の違いによって分けられる。一方、計算結果を示す曲線は、境界面付近の試料気体が、衝撃波加熱による反応の進行によって、 $[OH]/[H_2]=0.01$ になる境界面の位置(一点鎖線)と、その時の衝撃波面(実線)を示したものである。両者の

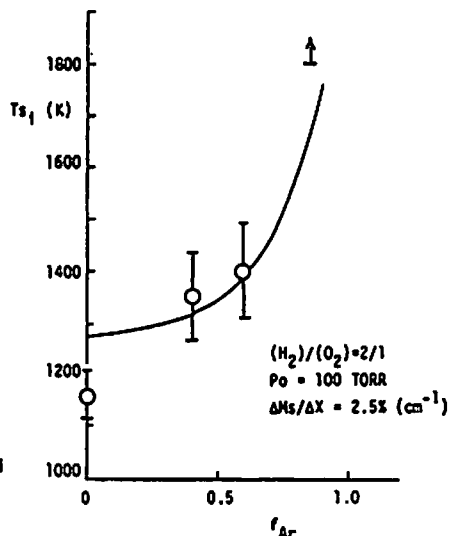


Fig. 5 The threshold shock temperature required to induce direct initiation of detonation as a function of Ar mole fraction. [T_{s1} : critical temperature of the incident shock wave, f_{Ar} : mole fraction of Ar in the stoichiometric H_2+O_2+Ar mixture, solid line: the results of calculation for the ignition point is 1cm downstream of the slide valve, circle: experimental result]

結果を比較した場合、計算結果に示される、入射衝撃波マッハ数の減少に伴う起爆位置の連続的な増加は、実験的には観測されない。しかしながら、実験結果に示される限界付近のCriticalな挙動は、計算によって、ほぼ説明される。

次に、直接起爆 ($\Delta x < 1cm$) を与える衝撃波の臨界温度のアルゴン希釈率に対する依存性について、Fig. 5に示す。○印で

示された測定結果は、 $H_2/O_2=2/1$, Arモル分率=0, 40, 60, 85%, $P_0=100$ torrについて、実験で求めた起爆限界衝撃波マッハ数から臨界温度を求めたもので、実線は、数値計算によって得られた臨界温度を示す。実験値と計算値は、ほぼ良い一致を示している。

4.2 CH_4-O_2 系

メタンの爆発(爆轟)は、化学反応機構上、生じにくい、本実験においても、このことは顕著に示された。本実験においては、 $CH_4/O_2=1/2$; $P_0=25, 50, 100$ torrの各条件による起爆限界の測定を行った。測定結果の一例をFig. 6に示す。これは、 $CH_4/O_2=1/2$, $P_0=50$ torrの場合であるが、酸-水素系の場合と異なり反

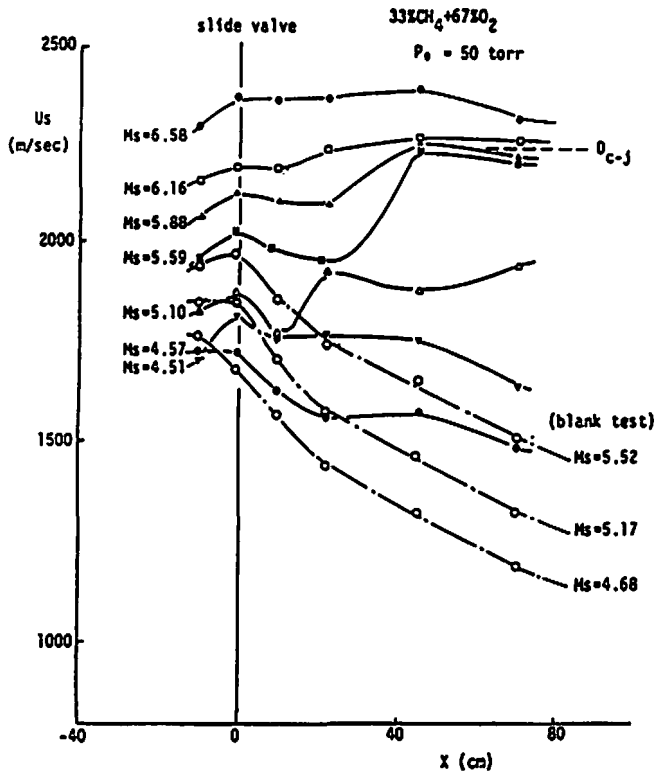


Fig. 6 Experimental results of the shock velocity in a stoichiometric mixture of CH_4 and O_2 , [$p_0=50\text{torr}$, solid line: shock velocity in CH_4 and O_2 mixture, dash-dott line: shock velocity in H_2 and Ar mixture as a blank test]

応による自己加速が直ちに爆轟にはつながらず、定常爆轟速度 (D_{C-J}) に近い衝撃波 ($M_{S_1} \approx 6.4$) を入射させないと爆轟に移行しない。他の条件による測定においても同様の結果であり、本実験方法では、 CH_4/O_2 系に関する起爆限界マッハ数を、明確に求めることはできなかった。

Fig. 7に計算結果を示す。入射衝撃波マッハ数が低い場合 ($M_{S_1}=5.6$)、衝撃波背後の試料気体は、希薄波によって冷却され、反応は進行しない。これより僅かに強い入射衝撃波 ($M_{S_1}=5.7$) では、徐々に反応が進行し、流れが数cm進行してから、急激な温度の上昇及び活性種の急増によって爆轟へ遷移していることが示される。(起爆位置は、 $[\text{OH}]/[\text{CH}_4]=0.01$ で定義している。) こうした計算結果は、Fig. 6で示した実験結果の様相と良く一致している。

4.3 $\text{C}_2\text{H}_6-\text{O}_2$ 系

エタンの測定は、 $\text{C}_2\text{H}_6-\text{O}_2=2/5; P_0=50, 100\text{torr}$ の各条件で行った。測定結果の例をFig. 8に示す。図中の○印は、シュリーレン流し写真によって測定され

た ($x=1\sim 13\text{cm}$) 平均速度を示し、●印は、ピエゾ素子で測定した ($x=40\sim 60\text{cm}$) 平均速度を示す。この結果から、弱い入射衝撃波による実験では、試料気体中での反応による衝撃波の加速は観測されず、シュリーレン流し写真で測定される衝撃波速度は、入射衝撃波マッハ数に、ほぼ等しいが、入射衝撃波マッハ数が限界値を超えると、急速に爆轟へ移行することが明瞭に示される。また、衝撃波の入射直後では起爆せず、後方で起爆する場合があることも示している。Fig. 9に、入射衝撃波マッハ数に対して、起爆位置を求めた数値計算結果と実験的に求めた限界マッハ数との比較を示す。計算結果(実線)は、 $(\text{OH})/(\text{C}_2\text{H}_6)=0.01$ に達するに要する反応誘導距離を示し、斜線部で示される区分は、1cmの衝撃波伝播を基準とした直接起爆の可否に関する実験結果をまとめたものである。なお、○印は、シュリーレン流し写真中で爆轟遷移位置が確認できたもので、この範囲で遷移するのは、むしろ稀である。実験及び計算の結果は、測定された限界マッハ数が、計算値よりやや小さいことを除けば、両

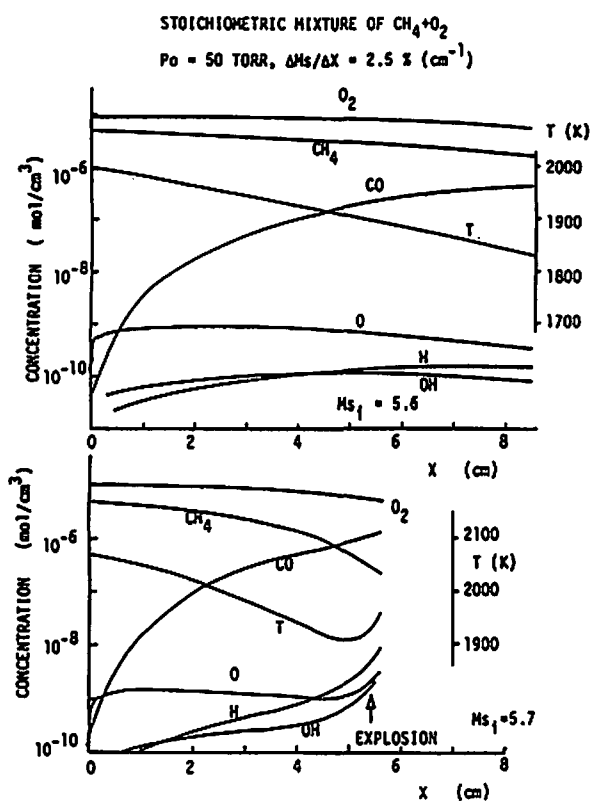


Fig. 7 Examples of the calculations of the temperature and concentrations of species in a 33% CH_4 + 67% O_2 mixture behind the decaying shock wave. [upper figure : $M_{s1} = 5.6$ (no explosion), lower figure : $M_{s1} = 5.7$ (explosion occurs at $x = 5.3 \text{ cm}$)]

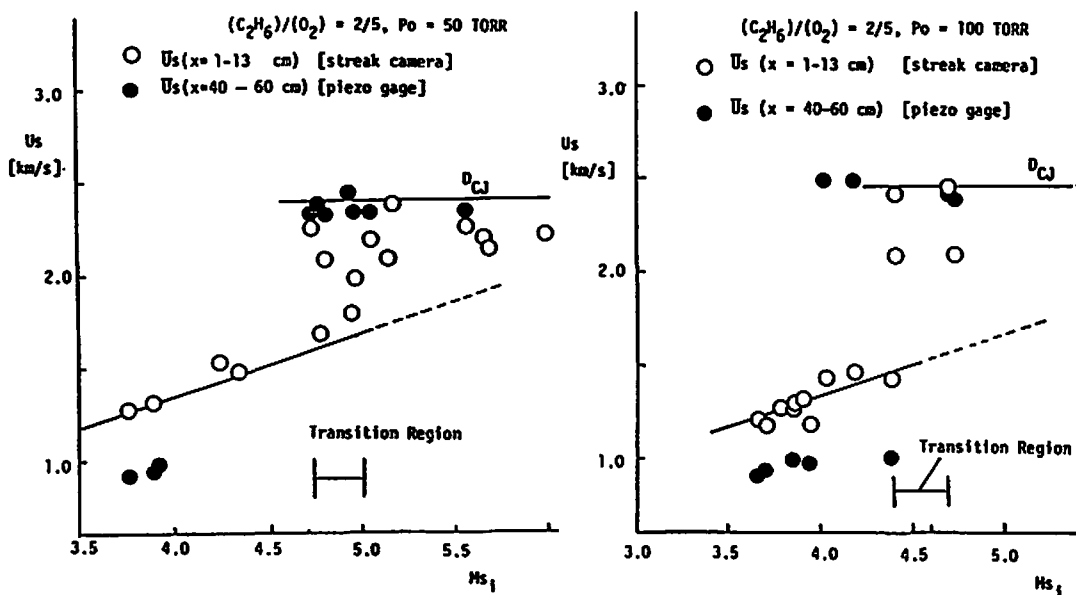


Fig. 8 Summary of the experimental results of the shock velocity in stoichiometric mixtures of C_2H_6 and O_2 as a function of incident shock Mach number M_{s1} . [open circle: averaged shock velocity decided by streak camera record at $x = 1-13 \text{ cm}$, closed circle: averaged shock velocity at $x = 40-60 \text{ cm}$ decided by the time interval of the signals of the piezo transducers]

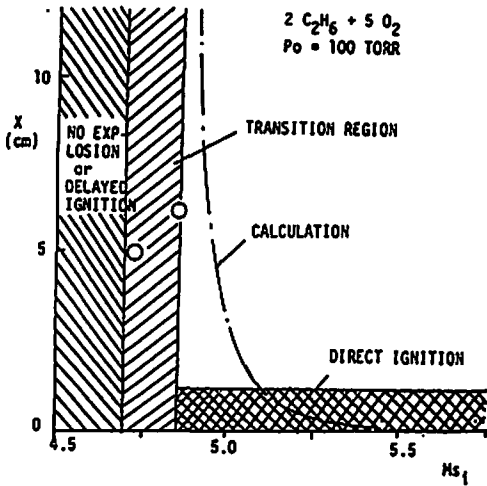
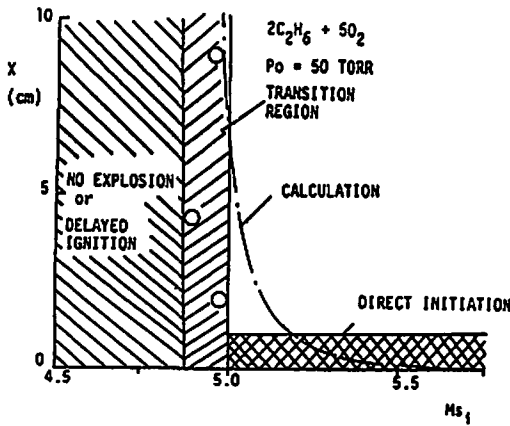


Fig. 9 Comparisons of the experimental and theoretical results of the ignition behaviours of shock heated $C_2H_6-O_2$ mixtures as a function of the incident shock Mach number Ms_1 . [The experimental results are shown by the shaded region and open circles. The dash-dott line represents the position of the contact surface of the shock heated sample when ignition occurs.]

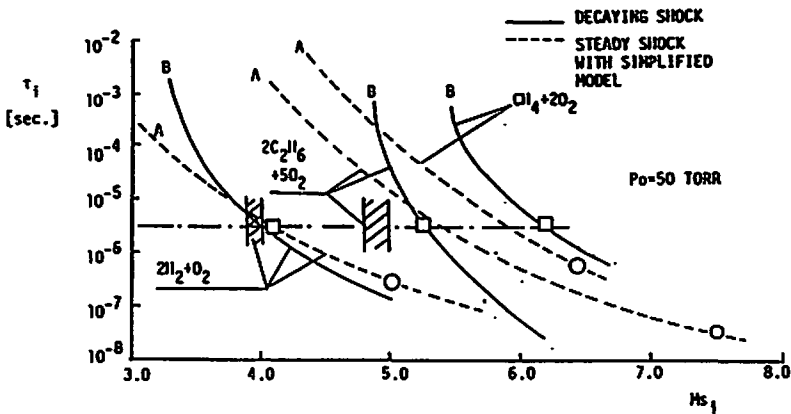


Fig. 10 A summary of the experimental and theoretical results of the induction distance of explosion in H_2-O_2 , CH_4-O_2 and $C_2H_6-O_2$ mixtures at $p_0=50$ torr. [shaded area: experimentally decided critical shock Mach number for direct initiation of detonation, solid line (A): calculation of the unsteady flow with full elementary reactions included, dashed line (B): empirical induction time of explosion for the steady shock wave, square: theoretical value of the critical shock Mach number for the direct initiation of detonation (ignition point is assumed to be 1cm down stream of the slide valve) circle: C-J Mach number for the ideal detonation]

者は大変良く一致する。

5. 結 論

Fig. 10に各種燃料の混合気に関する発火遅れ時間の衝撃波マッハ数依存性について、まとめて示す。破線(A)は、定常衝撃波における各炭化水素系の燃焼反応の反応誘導期に関する経験式によって得られた発火遅れ時間を示す。実線(B)は、減衰衝撃波 ($\Delta M_1/\Delta x=0.025\text{cm}^{-1}$) において、多数の反応素過程を考慮して計算した発火遅れ時間を示す。数マイクロ秒で起爆する ($x<1\text{cm}$ 程度に相当)と仮定して計算値(B)から得られる起爆限界マッハ数は、□印で示す値となる。一方、直接起爆を生ずる限界入射衝撃波マッハ数の実験値は、斜線で示してある。また、○印は、各試料気体に対する定常爆轟伝播速度 (D_{c-1}) である。

爆発反応誘導時間は、(少なくとも、これが小さい領域においては) 衝撃波の定常、非定常性には、殆ど依存しないと考えて良い。従って、反応誘導時間の評価において、多数の反応素過程を連立させた計算結果が、必ずしも経験式と一致せず、特に $\text{C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$ 系でその差が著しいことから、反応機構にも多くの問題点が残されていることが理解できる。種々の研究手法を用いて、爆発を支配する化学反応機構に関する、より詳細な検討が必要ではあるが、本研究の目標である、誘導期間内の自己加熱の増巾効果によってもたらされ不均一な流れ及び加熱効果による起爆過程への影響を、可能な限り排除するという主目的は、一応、達成されたと考えられる。すなわち、本研究における実験及び計算の結果、

- (1) 減衰衝撃波を用いることによって、予混合気の直接起爆条件は、非常にCriticalとなることが理論的にも示された。
- (2) $\text{H}_2\text{-O}_2$ 系、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$ 系の場合は、C-J爆轟速度以下の入射衝撃波で爆轟に遷移する ($x<1\text{cm}$) が $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 系では、C-J爆轟速度に近い衝撃波を入射させないと直接起爆に至らないことが示された。
- (3) 起爆限界マッハ数において、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 系、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$ 系共に、

値かながら測定値が、計算値より小さい傾向にはあるが、理論的予測値は、ほぼ満足すべきものである。

文 献

- 1) J. W. meyer and Oppenheim, 13th Comb. Symp. p.1153 (1971)
- 2) W. E. Gordon, A. J. Mooradian and S. A. Harper, 7th Symp. on Comb p.752 (1959)
- 3) G. B. Kistiakowsky and P. H. Kydd, JCP 25, p.824 (1956)
- 4) J. A. Fay, 4th Symp. on Comb. p.501 (1953)
- 5) M. Steinberg and W. E. Kaskan, 5th symp. on Comb. p.664 (1955)
- 6) F. E. Belles and J. G. Ehler, ARS J. 32, p.215 (1962)
- 7) T. V. Bazhenoba and R. I. Soloukhin, 7th Symp. on Comb. p.866 (1959)
- 8) A. J. Laderman, AIAA J. 4, p.1784 (1966)
- 9) D. H. Edwards, G. O. Thomas and T. L. Williams, Comb. and Flame 43, p.187 (1981)
- 10) E. S. Oran, T. R. Young, J. P. Boris and A. Cohen, Comb. and Flame 48, p.135 (1982)
E. S. Oran and J. P. Boris, Comb. and Flame 48, p.149 (1982)
- 11) 川村義郎. 松為宏幸. 浅羽哲郎. 工業火薬 45, p.81 (1984)
- 12) 柏原義之修士論文(1983)
- 13) C. Westbrook, Comb. and Flame 46, p.191 (1982)
- 14) G. L. Schott and J. L. Kinsey, J. Chem. Phys. 29, p.1177 (1958)
- 15) A. Lifshitz, K. Scheller and A. Burcat, Comb. and Flame 16, p.311 (1971)
- 16) A. Burcat, R. W. Crossley, K. Scheller and G. B. Skinner, Comb. and Flame 18, 115 (1972)

STUDIES ON THE SHOCK WAVE INITIATION OF COMBUSTIBLE GAS MIXTURES

by Yoshiro NAGUMO*, Kuniaki YONEDA*, Hiroyuki MATSUI*
and Mitsuo KOSHI*

Initiation of detonation in H_2-O_2-Ar , CH_4-O_2 and $C_2H_6-O_2$ mixtures by shock wave has been studied in a two-stages shock tube. The threshold shock strength to induce detonation directly has been experimentally decided in these gas mixtures, where the effects of the initial pressure, and the compositions of the gas mixtures are examined systematically.

The numerical solutions of the chemical reacting systems for these gas mixtures are compared with the observed threshold values of the incident shock speed. The experimental results on these threshold values for the direct initiation of detonation agree pretty well with the numerical calculations. This suggests that the initiation mechanism of detonation can be explained by a homogeneous model.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo.
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

新刊紹介

パウル・ヴィエイユのシングルベース無煙火薬 (B-火薬) 発明100周年を記念した研究集会在、1984年9月26日と27日にパリ郊外のSNPE社の会議場で開かれた。日本からは筆者と日油の枝村氏が出席した。

ポーランドから放ウルバンスキー教授、米国からメーダー博士、オランダからバスマン博士、フランスからトランション博士、ドイツからフライ博士など他の学会で一緒したことのある懐かしい面々が集った。

この会議のカクテルパーティーはナポレオンの眠るパリ廃兵院で行われた。廃兵院の2階大広間でのパーティーはヨーロッパの住時をしをばせる大夜会

であった。

この度、この会議の論文集が組織委員の1人、アマブル氏から送られてきた。これらの論文は Sciences et Techniques de l'Armement, 60, (2), (3) 及び(4)(1986)に掲載されているが、その別刷 "Journées Scientifiques Paul Vieille" は下記から入手できる(価額100フラン)。

CEDOCAR
8, boulevard Victor
75732 PARIS CEDEX 15
France

(吉田忠雄)