

# 水素安全の基礎：水素の燃焼・爆発の化学反応機構

越 光男

東京大学工学系研究科総合研究機構  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

## Fundamentals of Hydrogen Safety Chemical Kinetics of Combustion and Explosion of H<sub>2</sub>

Mitsuo Koshi

Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Self-ignition and explosion of hydrogen in a closed vessel can be explained on the basis of detailed chemical kinetics. Firstly, a chain branching chemical kinetics of hydrogen combustion is outlined. Explosion limits of hydrogen are derived from the chain branching kinetic mechanism. Next, an updated detailed chemical mechanism is presented. Results of flame speed and ignition delay time calculations are compared with experimental results. It has been shown that there is some discrepancy between simulated and measured mass burning velocities of hydrogen flames at high-pressure ( $p > 10 \text{ atm}$ ). Possible reason of this discrepancy is discussed briefly. Lastly, detonation characteristics of hydrogen is described and recent studies on the detonation limit are reviewed.

Keywords: Detailed chemical kinetics, Explosion limit, Burning velocity, Detonation

### 1. はじめに

水素はもっとも単純な燃料であるが、その燃焼特性は複雑である。断熱容器にH<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1 (= 当量比) の混合気を封入して一定温度に保った時、ある条件では水素は自着火して爆発する。爆発するかしないかの境界を初期温度と初期圧力の関数として示すと図1のようになる。たとえば密閉容器の温度を480 °Cに保った場合、図中のA点 (圧力1 Torr (= 133.3 Pa) 近傍) では着火しないが圧力を少し高くして図のB点以上の圧力にすると着火する。この低圧における着火の圧力限界を爆発第一限界という。この第一限界の圧力は反応容器の大きさや容器壁の表面状態によって異なることが知られている。さらに初期圧力を上げていきC点以上の圧力になると再び着火しなくなる。この境界を爆発第二限界という。第二限界は容器の状態によらず一定である。より高圧にすると再

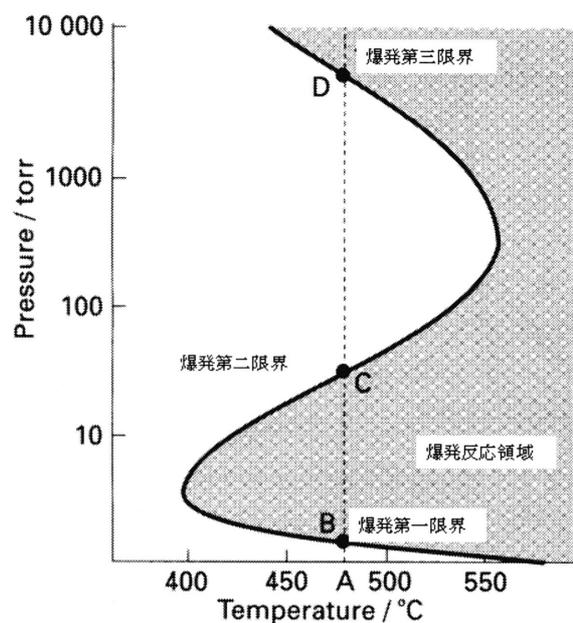
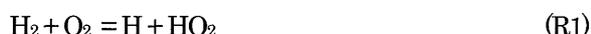


図1. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=2/1の混合気体の断熱容器中での爆発限界

び着火する (D点)。この高圧側の爆発限界は第三限界と呼ばれている。このような複雑な挙動は水素燃焼の詳細化学反応機構を用いて説明することができる。本稿では、最初にこうした水素の燃焼・爆発現象を理解し制御するための基礎として、水素燃焼の化学反応機構の概略を述べる。ついで反応機構の最新の研究成果を紹介してその未解決の問題点についても触れる。最後に水素爆轟の特性と爆轟の限界について解説する。

## 2 水素の反応機構の概略

水素の燃焼反応は連鎖反応機構で進行する。まず、開始反応によりH、O、OHなどのラジカルが生成する。この開始反応は上述した例のような密閉容器内の反応では反応容器の器壁での不均一反応もありうるし、あるいは純粋に気相の反応でラジカルを生成する場合もある。気相の開始反応としては

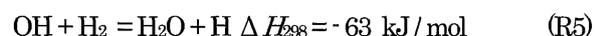


あるいは



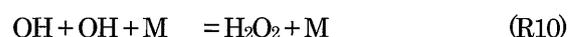
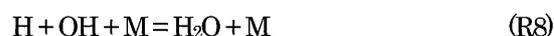
が考えられる。これらの反応はいずれも吸熱反応でその活性化エネルギーは大きく高温においても遅い反応である。開始反応としては(R1)がより支配的であると考えられている。反応の吸熱量は反応(R1)のほうが(R2)より大きい(R1: 228 kJ/mol, R2: 77.8 kJ/mol)、(R2)の反応は軌道対称性保存則(Woodward-Hoffmann則、反応に関与する電子の分子軌道の対称性は保存されなければならないとする法則)を満たさない対称禁制反応なので、活性化エネルギーは(R2)のほうが(R1)よりも大きい。

燃焼反応のような連鎖反応系では一般に開始反応の速度は後続反応の速度に比して遅いので、開始反応の感度係数は極めて小さい。開始反応によって生成したラジカルはH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>と次のように反応する。



$\Delta H_T$ は温度 Tにおける反応熱である。反応(R3)および(R4)は一つのラジカルから二つのラジカルが生成する反応で、このような反応は連鎖分岐反応と呼ばれる。反応(R5)は消費されるラジカルの数と生成するラジカル数が等しく、連鎖成長反応である。反応(R3)で生成したO原子は反応(R4)で消費されるが、反応(R4)ではH原子

とOHの二つのラジカルが生成する。反応(R4)で生成したH原子は反応(R3)で再びO原子とOHの二つのラジカルを生成する。これらの連鎖分岐反応により連鎖担体であるO、H、OHラジカル濃度は指数関数的に増加する。このラジカル濃度の指数関数的増加により「爆発」がおこる。反応が開始してから、ラジカルが指数関数的に増加して、例えばOH濃度がある値になるまでの期間、あるいは急激な温度上昇が起こるまでの期間を着火誘導期と定義する。この着火誘導期間内での主要な反応は反応(R3)–(R5)であるが、反応(R5)の発熱と(R3)、(R4)の吸熱が打ち消しあうので誘導期間内では系の温度変化は小さい。爆発により系の温度が上昇するのは、ラジカル濃度が十分に高くなって次のようなラジカル再結合反応が起こるからである。



これらの反応でMはすべての衝突分子を表し、第三体(Third Body)と呼ばれる。ラジカル再結合反応の発熱量は大きく、系の温度は急激に上昇する。また三分子反応なので、その速度は第三体Mの濃度に、従って系の圧力に比例する。ただし非常に高圧になればその反応速度定数は圧力に依存せず二次反応となる(高圧極限)。反応(R6)–(R9)のような原子数の少ない分子の再結合反応では漸下圧は1000気圧程度である。従って水素燃焼系での再結合反応については常圧の燃焼条件ではすべて三分子反応(低圧極限)として扱ってよい。反応(R10)は数十気圧でFall-Off領域になることが知られている。したがって爆轟などの高圧燃焼においてはその速度定数の圧力依存を考慮する必要がある。

これらの再結合反応は連鎖担体ラジカル数を減少させる連鎖停止反応であるが、特に反応(R6)は重要である。この反応の反応物は連鎖分岐反応(R3)と同じであるが、反応(R3)ではラジカルが2個できるのに対し、反応(R6)ではO、OHに比して反応性の低いHO<sub>2</sub>ラジカルが一個生成される。従って反応(R6)の速度が反応(R3)の速度より速くなれば連鎖分岐反応が抑制されて爆発が起こらなくなる。反応(R6)の速度は圧力に比例するから、圧力を高くしていくと反応(R6)の速度が(R3)の速度よりも速くなって爆発が起こらなくなる(着火しなくなる)領

域が存在する。これが爆発第二限界である(図1の点C)。すなわち爆発の第二限界は反応(R3)と(R6)の速度のバランスで決まっている。

固有値解析による方法[1]により、爆発第二限界における温度-圧力の関係をより定量的に導くことができる。反応初期の着火誘導期内での反応を考える。着火誘導期においてはH、O、OHなどのラジカルが生成するが、その量は極めて少ないので反応物であるH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の濃度は一定と近似してよい。また、開始反応速度は遅いので無視して、反応(R3)–(R6)のみを考慮する。反応(Ri)の速度定数をk<sub>i</sub>として、

$a = k_3[O_2]$ ,  $b = k_4[H_2]$ ,  $c = k_5[H_2]$ ,  $d = k_6[O_2][M]$  とおくと、着火誘導期内ではa、b、c、dは正の定数とみなせ、O、OH、Hに関する微分方程式は

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} O \\ OH \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -b & 0 & a \\ b & -c & a \\ b & c & -a-d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O \\ OH \\ H \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} O \\ OH \\ H \end{pmatrix} \quad (1)$$

と書ける。この式は線形常微分方程式  $dx/dt = Ax$  と書けるが、その解は係数行列Aの固有値を $\lambda_i$  とすると次式で与えられる。

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(0) \sum \xi_i \exp(\lambda_i t) \quad (2)$$

従って行列Aの固有値が求められればO、OH、Hラジカルの時間変化がわかる。行列Aの固有方程式は

$$f(\lambda) = \lambda^3 + (a+b+c+d)\lambda^2 + (bc+bd+cd)\lambda + (d-2a)bc = 0 \quad (3)$$

となる。 $a, b, c, d$  はすべて正なので、 $\lambda > 0$  においては  $f(\lambda)$  は単調増加関数である。従って、 $f(0) < 0$  であれば  $f(\lambda)$  は正の固有値を持つ。行列Aが正の固有値を持つ場合、(2)式の解の形からわかるように、O、OH、Oラジカル濃度は時間とともに指数関数的に増加して爆発に至る。逆に行列Aが正の固有値を持たなければ、O、OH、Hは減衰するかまたはある値以上には増加しない。従っ

て爆発しない条件は  $f(0) \geq 0$  で与えられる。 $f(0) = (d-2a)bc$  であるから爆発しない条件は  $d \geq 2a$

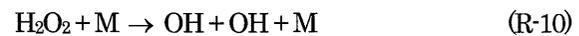
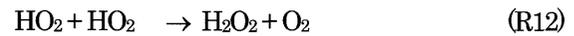
であり、爆発限界は  $d = 2a$  すなわち  $2k_3 = k_6[M]$  である。

理想気体の状態方程式から  $[M] = p/RT$  であるから、爆発第二限界の方程式は

$$p = (2k_3/k_6)RT \quad (4)$$

となる。

高圧での爆発第三限界も連鎖分岐反応と停止反応のバランスで決まる。圧力が爆発第二限界よりも増加すると、反応(R6)の速度も圧力の増加にしたがって増加する。その結果、HO<sub>2</sub>ラジカルの生成速度が増加し、HO<sub>2</sub>濃度が上昇してHO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む以下の反応が重要になる。



HO<sub>2</sub>からH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成され、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が充分高くなると反応(R-10: (R10の逆反応))によってOHラジカルが生成する。この反応は連鎖分岐反応であり、これにより連鎖反応が開始されて着火に至る。

図1で550℃以上の高温領域において、第二限界の延長線よりも高い圧力領域の着火は連鎖分岐反応(R3)より反応(R6)のほうが速いため比較的穏やかな燃焼で、「緩慢反応領域 (slow reaction region)」と呼ばれる。この緩慢反応領域の着火誘導期内では、H、OH等のラジカルの指数関数的な増加はみられず、HO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度が増大するのが特長である。一方、延長線よりも下の領域は第二限界内なので激しい爆発が起こる。

第二限界の延長線上付近での圧力領域では、HO<sub>2</sub>の反応が爆発限界(緩慢反応領域と激しい爆発領域の境界)を決めるうえで重要になる。特に反応(R11a)と(R11b)は連鎖担体であるH原子を消費するが、反応(R11a)は連鎖停止反応であるのに対して反応(R11b)は連鎖分岐反応であり、この反応分岐比は爆発限界を決めるうえで大きな影響を持つことが予想される。反応(R3)–(R6)と反応(R11a)、(R11b)のみを考慮して、O、OHおよびHO<sub>2</sub>に対して定常状態法を適用して爆発限界を求めると[2]

$$[M] = \frac{p}{RT} = \frac{2k_3}{k_6} \frac{k_{10a} + k_{10b}}{2k_{10a}} \quad (5)$$

となる。この爆発限界は「拡張第二限界」と呼ばれ、実験的にも観測されている[2]。

次に爆発の第一限界がなぜ現れるかについて考える。分子拡散の速度は系の圧力に反比例するから反応系の圧力が低下するとそれに応じて拡散速度は増加する。この結果、連鎖担体の壁への拡散が速くなり連鎖担体は表面反応によって消失する。この反応容器壁での表面反応が連鎖停止反応となり、低圧では爆発（着火）が抑制される。爆発の第一限界が反応器壁のコーティングの状態などによって変化するのは、表面反応の速度が異なるためである。

### 3. 詳細反応機構による燃焼特性値（層流燃焼速度と着火遅れ時間）の計算

前節に述べたように、複雑な水素の爆発限界の挙動は素反応の集合としての詳細反応機構で説明できる。また、爆発限界の定性的な理解のみならず、層流燃焼速度や着火誘導時間などの定量的な予測も詳細反応機構に基づいて計算することが可能である。また、Lawらは熱損失、運動量損失、あるいは火炎伸長といった外部からの影響を受けない燃料固有の火炎伝播限界（爆発限界）を、 $\text{CH}_4/\text{Air}$ の燃焼について詳細反応機構に基づいて予測できることを示している[3]。燃料固有の火炎伝播限界は、化学反応による熱発生と輻射損失との競合により起こる。また、自由伝播火炎の火炎帯厚さの理論計算に基づいて、最小着火エネルギーや消滅距離といった安全工学上重要な特性値を定性的に予測することも可能と思われる[4]が、本節では詳細反応機構に基づいて着火遅れ時間および層流火炎速度を計算した例を紹介する。

水素の燃焼反応に関してはこれまでに膨大な量の研究があり、詳細反応機構も数多く発表されている。ここでは最近発表された四つの反応機構[5-8]と、我々が特に高圧の水素燃焼をターゲットとして開発した反応機構[9]とを用いて燃焼特性値の計算を行い実験値と比較する。

我々の反応機構では、検証のためのデータに計算結果を合わせるための速度定数のフィッティングは行って

おらず、実験もしくは理論計算により得られているもつとも信頼性の高いと考えられる速度定数を選択した。特に $\text{H}+\text{HO}_2$ の反応機構と速度定数は高圧における燃焼特性に対する感度が大きいので、量子化学計算による結果[10]を用いて詳細な検討を行った。この反応は反応中間体として $\text{H}_2\text{O}_2$ を経由する一重項のポテンシャル曲面上で進行する経路(R11a)と、三重項曲面上で進行する(R11b)の経路のほかに、



の経路も存在する。従来、(R11c)で生成する酸素原子は三重項状態( $^3\text{P}$ )と考えられていたが、三重項曲面上の経路は大きな活性化エネルギーを必要とする[10]。一方一重項酸素原子( $^1\text{D}$ )が生成する経路は活性化障壁がなく、(R11c)の反応では $\text{O}(^1\text{D})$ が生成する経路が支配的である可能性が高い。系の圧力が高い時には $\text{O}(^1\text{D})$ の $\text{O}(^3\text{P})$ への失活が速いので $\text{O}(^1\text{D})$ の生成は系の燃焼特性に大きな影響を及ぼさないことが確かめられたが、 $\text{O}(^1\text{D})$ と $\text{H}_2$ は極めて速く反応するので低圧では大きな影響を及ぼす可能性がある。

水素の燃焼・爆発特性に大きな影響を与える他の要因として、再結合反応の第三体効果があげられる。再結合反応の速度定数は、第三体Mの種類により異なる。たとえば爆発第二限界を決めている反応(R6)の $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$ の速度定数は $\text{M} = \text{N}_2$ のそれよりも一桁程度大きい。この $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$ の第三体効果は $\text{H}_2\text{O}$ が主要反応生成物であることから系の特性を決めるうえで特に重要であるが、また系に水蒸気が多量に含まれている場合の爆発限界を決める上でも重要である。我々は $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ の第三体効果を詳細に検討し、新たな速度定数を提案した[9]。

文献[5]–[9]の反応機構の主要部分（H、O、OHを連鎖担体とする反応機構）の素反応とその速度定数はいずれもほとんど同じであるが、特に $\text{HO}_2$ の関与する反応の反応機構と速度定数の一部が異なっている。また、再結合反応における第三体効率の評価も各々異なっている。これらの反応機構はいずれも広範な実験データに対してテストされているが、用いられている $\text{HO}_2$ 関連の沿反応や速度定数の違い、あるいは第三体効果の値の違いにもかかわらず、いずれの反応機構でも実験結果をよく説明できるという結論が得られている。

図2に衝撃波管を用いて測定された高圧（33 atm）での着火誘導時間の実験値と計算値の比較を示す。図中の線は各々文献[5]（Princeton）、[6]（LLNL）、[7]（Konnov）

及び[9](UT112)の反応機構により得られた値であるが、ほとんど同一の結果となっている。また図3に大気圧のH<sub>2</sub>/Airの当量比の関数としての層流燃焼速度の測定値と計算値との比較を示す。図2同様に4つの反応機構による計算値も示してあるが、いずれの計算値も一致した値を示しており、ほとんど区別できない。またこれらの計算値は測定値とも極めてよく一致している。これらの4つの反応機構はこのほかにも広範な実験結果に対して検証が行われていて、いずれもよく合っているという結果になっている。したがって、実験値との比較からほどの反応機構が正しいかの判断はできなかった。

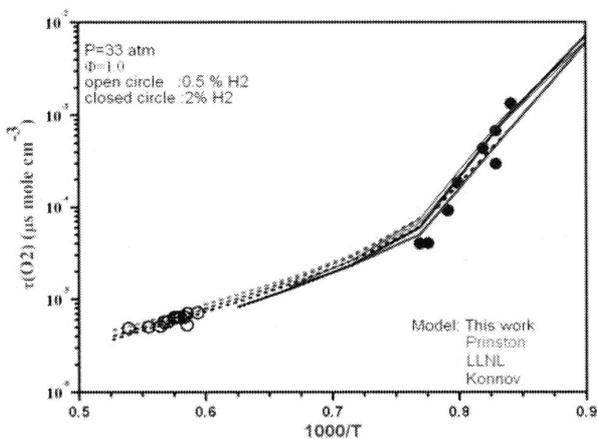


図2. 衝撃波管による着火誘導時間の測定値と計算値の比較。図中の線は文献[5,6,7,9]の反応機構による計算値であるがほとんど同一の結果である。

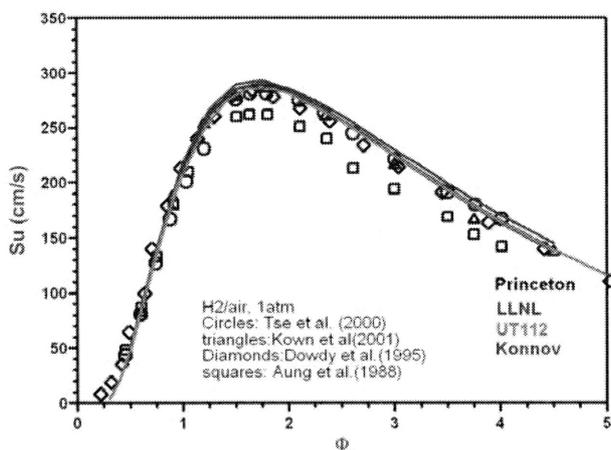


図3. 大気圧における水素-空気の層流燃焼速度の測定値と実測値の比較。図中の線は図2と同様の4つの反応機構による計算値。

最近、Burkeら[11]は水素の質量燃焼速度を1-25気圧

の範囲で測定し、10気圧以上では圧力の増加と共に質量燃焼速度が低下することを見出している。彼らはこれまでに提案されているさまざまな反応機構を用いて質量燃焼速度の圧力依存性を検討しているが、高圧においては反応機構の違いにより予測される燃焼速度が大幅に違うこと、および幅広い当量比の範囲で実験で観測された圧力依存性を再現できる反応機構は存在しないことを指摘している。このBurkeらの圧力依存性を我々の反応機構で再現できるかどうかを検討した。結果を当量比0.7の場合について図4.(a)に、また当量比2.5の場合について図4.(b)に示す。Burkeらが指摘しているように、10気圧以下ではいずれの反応機構による計算値も互いに一致していて、かつ実験値ともよく合っているが、10気圧以上では反応機構による違いが顕著に表れている。当量比2.5の場合、実験値に比較的近いのは、我々の反応機構とKonnovによる反応機構であるが、Konnovの機

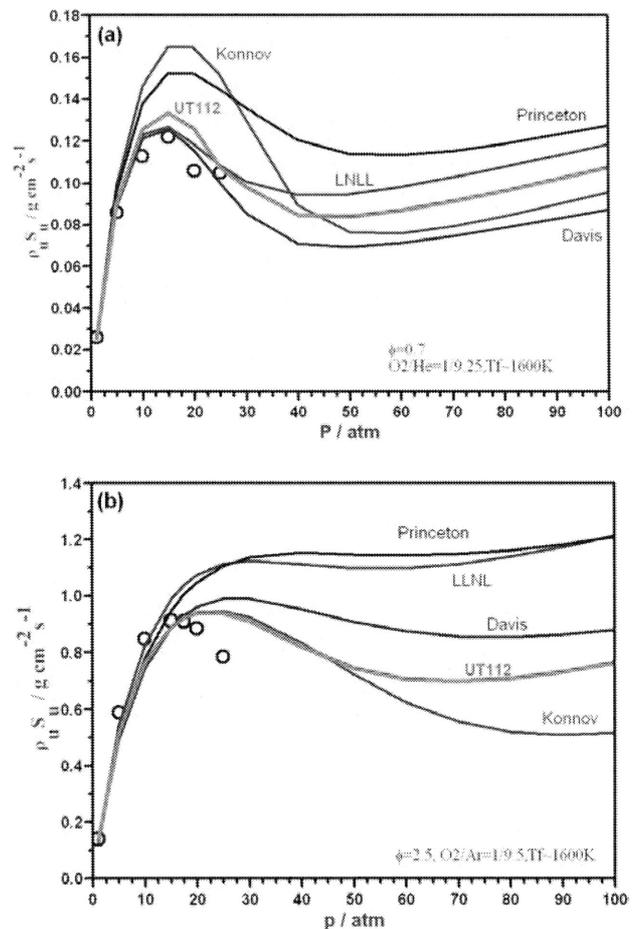


図4. 水素の質量燃焼速度の圧力依存性。(a)He希釈、当量比0.7、(b)Ar希釈、当量比2.5: 断熱火炎温度は(a),(b)ともに1600K。丸印: 実験値[11]、計算値: Princeton [5], LLNL[6], Konnov[7], Davis[8], UT112[9]。

構は当量比0.7では実験値とのずれは大きい。

10気圧以上での質量燃焼速度の減少は、圧力の増加に伴う反応速度の低下を意味しているがこれは高压でのHO<sub>2</sub>生成の増加とそれに伴う反応(R11a) (停止反応として作用する)の速度の増加によってもたらされることが感度解析の結果からわかった。また50気圧以上では緩やかに燃焼速度が増加するが、この増加は(R12)によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成と(R-10)によるOH生成(縮退連鎖分岐反応)に起因する。

図4から明らかのように、すべての当量比にわたって10気圧以上の質量燃焼速度を説明できる反応機構は今のところ存在しない。この原因については現在も検討が続けられているが[9,12]、検証のためには高压(20気圧以上)の燃焼速度の実験値が必要である。

#### 4. 水素の爆轟と爆轟限界

前節で層流火炎速度の計算例を示したが、このような音速以下の燃焼伝播は「爆燃」と呼ばれる。爆燃では火炎面前後の圧力変化は小さく無視できることが多い。一方、火炎伝播速度が音速以上の火炎伝播は「爆轟」と呼ばれる。爆轟(Detonation)とは、燃焼波が反応性媒体中を超音速で伝播する現象、すなわち衝撃波を伴う燃焼現象である。通常の衝撃波は非常に長い管中を伝播すると、管壁へのエネルギー及び運動量損失により減衰する。一方、爆轟の場合は衝撃波背後の化学反応による熱放出により損失が補われて減衰しない。したがって、爆轟波とは化学反応により自己維持(Self-sustain)されている衝撃波である。爆轟は衝撃波を伴うため、波面後方の圧力は前方の圧力よりはるかに高くなり、爆轟が起こってしまうと被害は甚大になるため、爆轟速度、圧力などの特性値を評価することは安全工学上、重要である。

爆轟特性値はChapman-Jougetの理論(CJ理論)により評価できる。一次元で伝播する爆轟波の速度をD、密度ρ、圧力p、エンタルピーh、流速をuとして爆轟波前方の状態量を添え字1で、後方を添え字2であらわすと、質量、運動量、エネルギーの保存則は

$$\rho_1 D = \rho_2 (D - u_2) \quad (6)$$

$$p_1 + \rho_1 D^2 = p_2 + \rho_2 (D - u_2)^2 \quad (7)$$

$$h_1 + \frac{1}{2} D^2 = h_2 + \frac{1}{2} (D - u_2)^2 \quad (8)$$

と書ける。爆轟特性値を求めるためにはD, p<sub>2</sub>, u<sub>2</sub>, h<sub>2</sub>, ρ<sub>2</sub>の5つの変数の値を決める必要がある。爆轟波前方の状態量が既知であるとして、(6)–(8)式に状態方程式を加えても式は4つなので、5つの未知数を決めるためにはもう一つ条件が必要である。CJ理論では

「実現可能な爆轟速度のうち、最小の爆轟が定常爆轟の速度である」(CJ仮説1)

と仮定する。この仮定には等価なくつかの表現があり、

「定常爆轟は衝撃波背後で局所マッハ数  $M = u_2 / a_2$  が1になったときに実現される」(CJ仮説2)

とも表現できる[13]。この仮定のもとで導き出された爆轟速度は数パーセントの誤差で実測値と一致することが知られている[14]。例として表1に当量比のH<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合気体の爆轟速度、圧力、温度、およびCJ状態での主要な化学種の濃度の計算値を示す。爆轟圧力は初期圧力のほぼ20倍程度になっていて、爆燃とは異なり圧力上昇が大きいことが分かる。ここで「CJ状態」とは爆轟波背後で化学平衡が成り立っている状態のことを指す。

表1. 当量比H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合気の爆轟特性値

p <sub>i</sub> / atm	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
p <sub>CJ</sub>	1.73	9.19	18.8	99.6	203.9
T <sub>CJ</sub> / K	3277	3554	3683	4003	4194
D / m sec <sup>-1</sup>	2715	2803	2841	2930	2968
Equilibrium mole fractions					
H	0.107	0.089	0.081	0.063	0.056
O	0.048	0.042	0.039	0.031	0.028
OH	0.127	0.133	0.135	0.137	0.136
H <sub>2</sub>	0.170	0.167	0.165	0.157	0.153
O <sub>2</sub>	0.056	0.051	0.049	0.044	0.042
H <sub>2</sub> O	0.492	0.517	0.530	0.567	0.585

爆轟波背後の構造はZel'dovich, von Neumann, Doring等により研究され、ZNDモデルと称される。衝撃波面から後方にz軸をとり、爆轟波の構造を調べるために保存則(6)–(8)を微分形で書き直すと以下ようになる。

$$\frac{d(\rho u)}{dz} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{d}{dz}(p + \rho u^2) = 0 \tag{10}$$

$$\rho u \frac{d}{dz} \left( h + \frac{u^2}{2} \right) = 0 \tag{11}$$

(9)–(11)式からuを消去するとMを局所マッハ数として

$$\frac{dp}{dz} = \frac{\rho M^2}{M^2 - 1} (\gamma - 1) \frac{dQ}{dz} \tag{12}$$

を得る。 $\gamma$ は比熱比、 $Q$ は化学反応による発熱項である。CJ仮説2より(12)式の分母はCJ点で零となり、有限の圧力を持つためには $dQ/dz = 0$ でなければならないが、これは化学平衡を表している。したがって、先に述べたようにCJ状態では化学平衡が成立していることになる。

図5.に当量比、1気圧の $H_2/O_2$ 混合気について、ZNDモデルにより計算した爆轟波の構造の例を示す。 $z=0$ の点はまだ化学反応が起こっていない衝撃波で、化学反応が進行するにつれ圧力は低下してCJ圧力(表1より18.8 atm)に漸近していく。同時に局所マッハ数は増加して1に近づく。 $z=0$ の高い圧力の衝撃波はNeumanスパイクと呼ばれている。

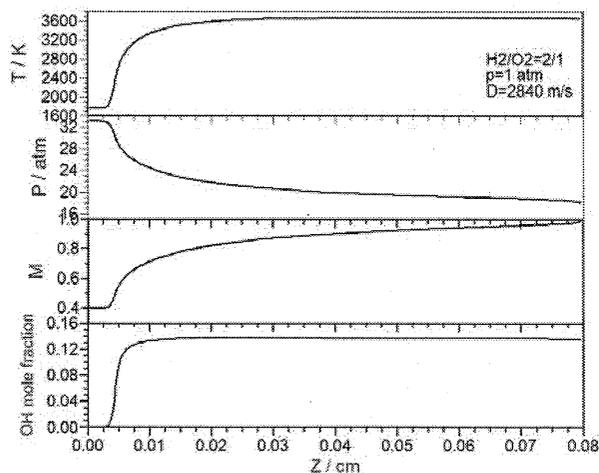


図5. ZNDモデルによる当量比の $H_2/O_2$ 混合気体( $p=1\text{atm}$ )の爆轟計算の例

これまでに述べてきたCJ理論ではいかなる条件でも発熱反応であれば爆轟波は伝播しうることになるが、現実には初期圧を下げる(圧力限界)、爆轟管の直径を小さくする(管径限界)、燃料または酸化剤濃度を小さく

する(濃度限界)などの操作により爆轟が伝播しえなくなる限界が観測される。このような限界は化学反応によるエネルギー放出速度よりも熱伝導や摩擦によるエネルギーおよび運動量損失の速度が大きくなるために起こると考えられる。

我々は爆轟限界を実験的に決めるために、損失項が大きくなる条件で爆轟速度を測定する実験を行った[15]。直径3、6、10 mmのガラス管中を伝播する爆轟速度を圧力の関数として測定した結果を当量比0.5の場合について図6.に示す。圧力を下げていくと爆轟速度はCJ爆轟速度より低下していくが、その低下の割合は管径が小さいほうが大きい。

実験的に観測された爆轟速度のCJ速度からの低下は、爆轟管壁への熱伝導による熱損失と摩擦による運動量損失の結果であると予測される。熱損失と摩擦損失を考慮した場合、(10)および(11)式は次のように書きなおされる。

$$\frac{d}{dz}(p + \rho u^2) = \frac{4\sigma}{d} \equiv f \tag{13}$$

$$\rho u \frac{d}{dz} \left( h + \frac{u^2}{2} \right) = \frac{4\sigma}{d} D - \frac{4\theta}{d} \equiv g \tag{14}$$

ここで $d$ は爆轟管の管径、 $\sigma$ は摩擦損失、 $\theta$ は熱損失を表しているが、これらの項はBlasiusの抵抗係数 $\xi$ を用いて近似的に評価した[16]。

$$\sigma = \xi \rho (D - u)^2 / 2 \tag{15}$$

$$\theta = \frac{1}{2} \xi \rho (D - u) \left[ c_p (T - T_0) + \frac{(D - u)^2}{2} \right] \tag{16}$$

$$\xi = 0.316 \text{Re}^{-0.25} \tag{17}$$

$\text{Re}$ はReynolds数である。損失項を含めたZNDモデルによる圧力の時間変化はこれらの式から次のようになる。

$$\frac{dp}{dt} = \frac{(\gamma - 1)M^2}{1 - M^2} \left( \frac{dQ}{dt} - \kappa_1 \right) \tag{18}$$

$$\kappa_1 = g - u \left( 1 + \frac{1}{(\gamma - 1)M^2} \right) f \tag{19}$$

(18)式から、損失がある場合の定常爆轟は化学反応による発熱速度と熱および運動量損失の速度がつりあったときに実現されることが分かる。図6に損失項を考慮したときのZNDモデルによる爆轟速度の計算値をプロットしてあるが実験値との一致はよい。この計算では化学反応による発熱速度は前節で述べた詳細化学反応機構に基づいて計算している。図6.からもわかるように、ZNDモデルの解はある圧力以下では存在しなくなり、この圧力を爆轟の圧力限界と定義できる。このような限界値は管径および濃度に対しても同様に定義でき、損失項を考慮したZNDモデルは爆轟限界の簡便な評価法として用いることができると思われる。同様な実験と計算を当量比1および1.5の場合についても行なったが、いずれの場合も実験値と計算値の一致はよかった。これらについて決定した爆轟の圧力限界を表2.に示す。

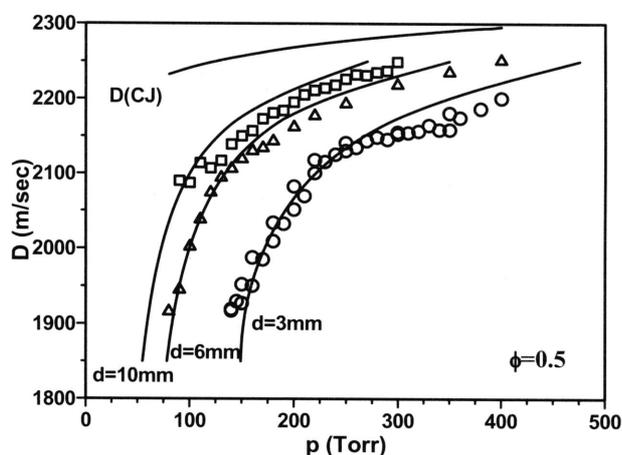


図6. 当量比0.5のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合気中の爆轟速度の測定値と計算値の比較(文献15より転記)。曲線は計算値。

表2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合気の爆轟の圧力限界 (Torr)

$\phi$	d=3 mm	d=6 mm	d=10 mm
0.5	149	78	55
1.0	141	83	56
1.5	165	95	65

現実の爆轟波は一次元ではなく複雑な三次元構造をもつことはよく知られている。爆轟管の管壁に煤をぬった薄膜をはりつけておくと、図7.に示すようなうろこ状の煤模様を観測される。これは三重点と呼ばれる三重衝撃波干渉点 (Mach軸構造) の軌跡である[14]。図7.の上段は当量比1で爆轟速度がCJ速度に比較的近い場合で、

細かな煤模様が多数観測されている。中段は当量比0.5で圧力がより低く(157 Torr)、爆轟速度はCJ速度の90%程度の場合であるが、ちょうど一つのみの煤模様が観測されている。これより少し圧力を低くすると(155 Torr)爆轟波が管内をらせん状に伝播するシングルスピンの観測される(下段)。シングルスピンは安定な爆轟ではなく、長距離伝播すると減衰して爆轟波は消滅するとの見解もあるが、我々の実験では爆轟管を6 mにしても伝播速度は一定で、速度の減衰は観測されていない。したがって、シングルスピンは「(化学反応により)自己維持された超音速で伝播する燃焼波」であり、この意味で定常爆轟としてよい。

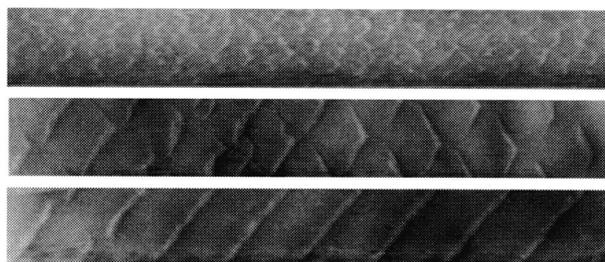


図7. d=6mmの爆轟管中のH<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合気体で得られたすす模様。上段：当量比1、p=400Torr、中段：当量比0.5、p=157Torr、下段：当量比0.5、p=155Torr。

爆轟の三次元構造は数値計算により詳しく調べられている。Tsuboiら[17,18]は詳細反応機構を組み込んだ三次元流体力学計算を行い、シングルスピンの状態をシミュレーション上で再現することに成功した。ただし爆轟限界を三次元シミュレーションで求めるためには粘性と熱伝導を考慮し、詳細化学反応を考慮してNavier-Stokes方程式を解く必要がある。そのような試みは現在も継続している。

本節では一次元のZNDモデルに基づいて水素の爆轟限界を論じた。三次元構造を持つ爆轟波をこのような一次元ZNDモデルで議論することは理論的には正しくないであろう。Strehlow[14]はすべての一次元爆轟波は横方向の膨張波あるいは無限小振幅横音響波の伝播に対して本質的に不安定であることを示し、一次元CJ流れは実験的にも理論的にも存在しないと結論している。この場合、定常爆轟波の速度の実測値がなぜ理論CJ速度に近くなるのか、という疑問が出てくる。この問題に対してははまだ十分な答えは得られていないようである。一方で、柘植[13]はCJ爆轟とはRankin-Hugoniot関係を満

たす可能な解のうちでエントロピー生成率を最小にする爆轟であり、非平衡熱力学的にCJ仮説は妥当であること、また爆轟速度の決定には三次元構造はほとんど影響を持たないことを示唆している。さらなる検討が必要である。

#### 参考文献

1. 三好 明、燃焼研究 50, 325, (2008)
2. M. A. Mueller, R. A. Yetter and F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 113 (1999).
3. C. K. Law and F. N. Egolfopoulos, *Proc. Combust. Inst.*, **24**, 137 (1992).
4. C. K. Law, "Combustion Physics", Chap.8, Cambridge Univ. Press. (2006).
5. J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov and F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **36**, 556 (2004).
6. M. C. O'Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz and C. K. Westbrook, *Int. J. Chem. Kinet.*, **36**, 603 (2004).
7. A. A. Konnov, *Combust. Flame*, **152**, 507 (2008).
8. S. G. Davis, A. V. Joshi, H. Wang and F. Egolfopoulos, *Proc. Combust. Inst.*, **30**, 1283 (2005).
9. K. Shimizu, A. Hibi, M. Koshi, Y. Morii and N. Tsuboi, *J. Propulsion and Power*, **27**, 383 (2011).
10. S. H. Mousavipour and V. Saheb, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1901 (2007).
11. M. P. Burke, M. Chaos, F. L. Dryer and Y. Ju, *Combust. Flame*, **157**, 618 (2010).
12. M. P. Burke, Y. Ju, F. L. Dryer, M. Chaos and S. J. Klippenstein, *AIAA, 2011-93* (2011).
13. 柘植俊一、「流体の科学 中・波動」 日刊工業新聞社 (2002).
14. R. A. Strehlow, 水谷幸夫訳「基礎燃焼学」 森北出版 (1973).
15. S. Kitano, M. Fukao, A. Susa, N. Tsuboi, A. K. Hayashi and M. Koshi, *Proc. Combust. Inst.*, **32**, 2355 (2009).
16. G. A. Agafonov and S. M. Frolov, *Combust. Explosion and Shock Waves*, **30**, 91 (1994).
17. N. Tsuboi, K. Eto and A. K. Hayashi, *Combust. Flame*, **149**, 144 (2007).
18. N. Tsuboi, A. K. Hayashi and M. Koshi, *Proc. Combust. Inst.*, **32**, 2405 (2009).