

NAL TR-982

ISSN 0389-4010

UDC 533.6

541.124

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-982

高エンタルピ空気流のための反応モデルの検討

松崎利一・平林則明

1988年6月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

高エンタルピ空気流のための反応モデルの検討*

松崎 利一** 平林 則明**

Study of Chemical Reaction Models for High Enthalpy Flow of Air

Ri'ichi MATSUZAKI and Noriaki HIRABAYASHI

Abstract

Three models are proposed for the study of high enthalpy, reactive flow of air. They are the dissociation model (O_2 , N_2 , O , N , NO), the seven species model (O_2 , N_2 , O , N , NO , NO^+ , e^-), and the thirteen species model (O_2 , N_2 , O , N , NO , O^+ , N^+ , NO^+ , O_2^+ , N_2^+ , A , A^+ , e^-). The latter two ionization models were tested both for the equilibrium properties and for the nonequilibrium flows. For the equilibrium properties, the seven species model is inadequate in comparison with the thirteen species model, especially at low pressures. Nonequilibrium flows behind shock waves and those through a nozzle were calculated using these two models. The results show that the ionization and recombination reactions of O and N will affect the flow properties in the flow behind the shock wave at the Mach number of 20. On the other hand, there is insignificant difference between the two models in the nozzle flow at $T_0 = 7,000K$ and $P_0 = 1MPa$. The seven species model is sufficient at a Mach number smaller than about 10.

1. まえがき

宇宙開発は現在、有人衛星の時代をへてスペースシャトルに始る再使用可能な有翼飛翔体の時代に到達している。1981年のスペースシャトルの成功は、これを空気力学の立場に限定して見ても画期的な事績であり、それ以降世界各国で無人または有人の有翼回収飛翔体の開発計画が提起される端緒となった。特に極超高速空気力学の立場からスペースシャトルおよび後続の有翼飛翔体計画につき検討すると、これ等飛翔体が宇宙空間に上昇および帰還する際の過酷な空力環境の予測のために、地上での風洞試験とあわせて理論的研究が必須であることがわかる。

飛翔体のまわりの極超高速流あるいは高エンタルピ流は衝撃圧縮その他の原因で高温となり、その理論解析には空気の解離や電離による多数の化学反応性の中間生成物を考慮する必要がある。例えば高度40 km (圧力 0.28 kPa, 温度 250 K) を飛行する際に発生する垂直衝撃波後方の高温気流中の成分の平衡組成¹⁾は、マッハ数5で平衡温度 1,230 Kとなり酸素が解離を始め、マッハ数10で約3,200 Kとなり窒素が解離を始める。さらにマッハ数20では約6,500 Kとなり、分子や原子が電離する。

本報告では極超高速飛行において衝撃圧縮その他の原因で高温となり、分子振動励起や分子の解離、電離を生ずるような高エンタルピ空気流について、化学組成と化学反応のモデルをいくつか示し、その比較検討を行なう。特に電離をともなう高速流で圧縮や膨張にともなう各種非平衡過程を含む簡単な流

*昭和63年3月4日 受付

** 空気力学部

れの計算例について、主として考慮する化学種の多寡が流れの諸量に及ぼす影響を検討する。その際電離により生じた電子は酸素や窒素の分子や原子等の重い粒子の温度と異なるとするが、粘性や熱伝導性は無視する。粘性や熱伝導性を考慮した流れ場の解析に必要な高温空気の輸送係数の計算ルーチンについては現在準備中であり、別の機会に報告する。

記号

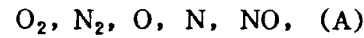
A	: ノズル断面積
C_p, C_v	: 定圧および定積比熱
e	: 内部エネルギー
e_v, e_{ve}	: 分子振動エネルギー
f	: 分配関数
h	: エンタルピー
Δh	: 生成熱
I	: 電離電圧
k	: Boltzmann 定数
k_f, k_r	: 反応速度
K_j	: 平衡定数
m_e	: 電子の質量
M	: 重い粒子の質量
n	: 粒子数密度
\dot{n}	: 粒子生成率 (各成分につき)
p	: 圧力
Q	: 粒子生成率 (各反応につき)
Q_{in}	: 電子エネルギー生成項 (非弾性)
Q_{el}	: 電子エネルギー生成項 (弾性)
R	: 気体定数
T, T_e, T_v	: 重い粒子の温度, 電子温度, 振動温度
v	: 流速
x	: 座標
X_s	: 成分濃度
γ	: 等エントロピー指数
γ_s	: 単位質量当りの粒子数
θ_v	: 分子振動の特性温度
ν_e	: 電子の衝突周波数
ρ	: 密度
σ_e	: 電子の弾性衝突断面積
τ	: 分子振動緩和時間

添字

0	: ノズル流のプレナム室
1	: 衝撃波面上流
2	: 衝撃波面下流
c	: ノズル入口
e	: ノズル出口
*	: ノズルスロート
eq	: 平衡状態
s	: 化学種または成分

2. 高温空気の化学組成と 化学反応のモデル

高温空気中の主要な化学種の解離および電離電圧を後の考察の便宜のために表 1 に示しておく。空気は常温では体積分率で O_2 20.9%, N_2 78.1%, A 0.9% その他からなる。高温になるとまず O_2 が、次に N_2 が解離するが、熱平衡状態では発生した N は直ちに O と結合して NO を形成する。この段階で空気は主として次の 6 個の化学種から構成されている。



これは高温空気の最も簡単なモデルで、約 6,000 K 以下の場合に適用でき、通常アルゴン A は省略される。前記の高度 40 km を飛行する際に発生する垂直衝撃波後方の高温空気流の例¹⁾では、マッハ数約 8~18 で NO は A より高い数密度で存在する。このモデルを本論文では解離モデルと呼ぶことにする。

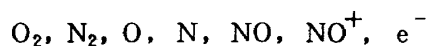
表 2 に解離モデル²⁾に対して考慮される化学反応とそれらの順方向速度定数の値を示す。文献 2) ではこれを用いてノズルの中の流れと半球円柱のまわりの非平衡流を解析した。またこのモデルにアルゴン

表 1 高温空気を構成する分子等の解離電圧と電離電圧 (1 eV = 1.6022×10^{-19} J)

	解離電圧	電離電圧
O_2	5.12 eV	12.05 eV
N_2	9.76 eV	15.58 eV
NO	6.49 eV	9.25 eV
O	—	13.614 eV
N	—	14.54 eV
A	—	15.755 eV

を付加した例³⁾もある。この場合には順逆42通りの化学反応を考慮したノズル流の計算が行なわれた。また著者等⁴⁾も上記解離モデルにNO₂とN₂Oを付加し、順逆合計36通りの化学反応を考慮した非平衡流の計算を通して高温風洞からの窒素酸化物の生成を予測した。

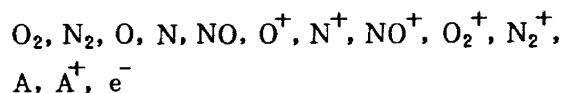
しかしながら表1に示すように、NOの電離電圧は高温空気を構成する主要な中性粒子のどれよりも低く、NOはNO⁺となりやすい。前記の垂直衝撃波後方の流れの例でも、マッハ数20以下で発生する電子は、主としてNOの電離によるものである。そこで電離成分を含む高温空気の最も簡単なモデルとして



が考えられる。このモデルは前述のようにマッハ数20前後、温度7,000K前後で有効である。ここではこのモデルを7成分モデルと呼ぶことにする。このモデルはWray⁵⁾により、衝撃波管内の衝撃波後方の電離過程の考察にもとづいて提案された。最近スペースシャトルのオービタの帰還時の非平衡流れ場の解析に用いられている^{6,7)}。またこれにC, CO, CO₂を付加して炭化アブレーションを含む非平衡流の解析も試みられている⁸⁾。

表3に7成分モデルに対する化学反応過程のリストを示す。このリストは本論の計算に使用されるもので、Wray⁵⁾により重要視された過程1~9および11~13のほか、文献7~9を参考にして作成されたものである。Wrayにより重要視されたNOの電離および再結合過程は13だけであるが、NO⁺の関与する過程はこの他に14~20が考えられるので、これらを付加した。このモデルは特に簡単で、電離反応と流れ場の相互作用を評価するのに適している。

しかしマッハ数が20を超えるような極超高速流では主要な電離成分はO⁺およびN⁺となる¹⁾。表1によれば平衡状態ではOの電離がより低温で起こると予想されるが、前記の垂直衝撃波後方の流れの例では、マッハ数20を超えるとO₂とN₂の比率の差に相当してNがOより多くなり、マッハ数25以上では数密度はN⁺, NO⁺, O⁺の順となり、N₂⁺, O₂⁺のほかA⁺も発生する。このような場合に適したモデルとして次のものが考えられる。



このモデルを用いてKang等⁹⁾がスカウト型鈍頭物体のまわりの非平衡流れ場の近似解析を行なっている。最近ではAOTVのまわりの流れ場の解析^{10,11)}に使用されている。さらに多くの組成を考慮した例¹²⁾もあるが、実用的意義はあまりないであろう。以下ではこのモデルを13成分モデルと呼ぶことにする。

13成分モデルに対する化学反応とそれらの速度定数の値を表4に示す。この表には13成分に対して可能な反応はほとんど含まれている。即ち解離・再結合反応(1~12), 引抜き反応(13~15), 荷電交換(19~24), 解離性再結合とその逆反応(25, 26), および電離・再結合反応(16~18, 27~35)である。速度定数のうち大部分の逆方向反応速度 k_{ri} (cm⁶/particles²/secまたはcm³/particles/sec)は文献3, 9および13から引用した。順方向の反応速度定数 k_{fi} (cm³/particles/sec)は各過程に対する平衡定数 K_{pi} から計算する。

$$k_{ri} = k_{ri} (K_{pi} / RT), \quad i = 1, \dots, 11, 25, 27, \dots, 35$$

または

$$k_{fi} = k_{ri} K_{pi}, \quad i = 13, \dots, 24, 26$$

ここで $R (= 8.3144 \text{ J/mol/K} = 82.056 \text{ atm cm}^3/\text{mol/sec})$ は普遍気体定数、 T は絶対温度である。反応5, 9, 12および15に対する逆方向反応速度定数は

$$k_{ri} = k_{fi} (K_{pi} RT), \quad i = 5, 9, 12, 15$$

により計算される。反応29~33および35は電子の接触反応であり、それらの k_{fi} , k_{ri} , K_{pi} は電子温度 T_e の関数となる。

速度定数に対する以上の手続きは解離モデルや7成分モデルに対しても類似に適用される。

本報告では分子振動励起や分子の解離にとどまらず、電離を生ずるような高エンタルピ空気流に対する化学反応のモデルを考察するので、上記の7成分モデルと13成分モデルを比較検討の対象とする。13成分モデルからA, A⁺, O₂⁺, N₂⁺を省略した9成分モデルでも実用上十分であろうと予想されるが、これについては今回は検討を行っていない。以下では7成分モデルと13成分モデルをあわせて電離モデルと呼ぶことにする。

表2 解離モデル²⁾の化学反応過程と順方向反応速度定数 k_f の値。 T は絶対温度。

No	反応過程	k_f (cm ³ /mol·sec)
1.	$O_2 + O_2 = 2O + O_2$	$3.56 \times 10^{21} T^{-1.5} \exp(-59,380/T)$
2.	$O_2 + O = 2O + O$	$2.10 \times 10^{18} T^{-0.5} \exp(-59,380/T)$
3.	$O_2 + N_2 = 2O + N_2$	$1.19 \times 10^{21} T^{-1.5} \exp(-59,380/T)$
4.	$N_2 + N_2 = 2N + N_2$	$2.97 \times 10^{21} T^{-1.5} \exp(-113,260/T)$
5.	$N_2 + M = 2N + M, M=O_2, O$	$9.20 \times 10^{20} T^{-1.5} \exp(-113,260/T)$
6.	$NO + M = N + O + M, M=O_2, N_2, O, N, NO, A$	$5.18 \times 10^{21} T^{-1.5} \exp(-75,490/T)$
7.	$N + O_2 = NO + O$	$1.0 \times 10^{12} T^{0.5} \exp(-3,120/T)$
8.	$O + N_2 = NO + N$	$5.0 \times 10^{13} \exp(-38,016/T)$

表3 7成分電離モデルの化学反応過程と逆方向反応速度定数 k_r (cm⁶/mol²·sec または cm³/mol·sec)。

No	反応過程	k_r
1.	$O_2 + O_2 = 2O + O_2$	$2.7 \times 10^{16}/T^{0.5}$
2.	$O_2 + N_2 = 2O + N_2$	$6.0 \times 10^{15}/T^{0.5}$
3.	$O_2 + O = 2O + O$	$7.5 \times 10^{16}/T^{0.5}$
4.	$O_2 + M = 2O + M, M = N, NO$	$3.0 \times 10^{15}/T^{0.5}$
5.	$N_2 + N_2 = 2N + N_2$	$2.72 \times 10^{16}/T^{0.5}$
6.	$N_2 + N = 2N + N$	$2.27 \times 10^{21}/T^{1.5}$
7.	$N_2 + M = 2N + M, M = O_2, O, NO$	$1.1 \times 10^{16}/T^{0.5}$
8.	$NO + M_1 = N + O + M_1, M_1 = O_2, N_2$	$1.0 \times 10^{20}/T^{1.5}$
9.	$NO + M_2 = N + O + M_2, M_2 = O, N, NO$	$2.0 \times 10^{20}/T^{1.5}$
10.	$NO + O = N + O_2$	$6.43 \times 10^9 \cdot T \cdot \exp(-3147.0/T)$
11.	$N_2 + O = N + NO$	$3.1 \times 10^{13} \cdot \exp(-168.0/T)$
12.	$O_2 + N_2 = 2NO$	$9.1 \times 10^{24} \cdot \exp(-64662.0/T)/T^{2.5}$
13.	$O + N = NO^+ + e$	$6.7 \times 10^{21}/T^{1.5}$
14.	$O_2 + N_2 = NO + NO^+ + e$	$1.0 \times 10^{24}/T^{2.5}$
15.	$NO + O_2 = NO^+ + e + O_2$	$8.8 \times 10^{26}/T^{2.5}$
16.	$NO + N_2 = NO^+ + e + N_2$	$2.2 \times 10^{26}/T^{2.5}$
17.	$NO + O = NO^+ + e + O$	$6.0 \times 10^{24}/T^{2.5}$
18.	$NO + N = NO^+ + e + N$	$6.0 \times 10^{24}/T^{2.5}$
19.	$NO + NO = NO^+ + e + NO$	$1.3 \times 10^{28}/T^{2.5}$
20.	$NO + e = NO^+ + e + e$	$8.3 \times 10^{39}/T_e^{4.5}$

表4 13成分電離モデルの化学反応過程と順方向または逆方向速度定数

No	反応過程	k_f または k_r	
1.	$O_2 + O_2 = 2O + O_2$	$k_{r1} = 2.7 \times 10^{16} T^{-0.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
2.	$O_2 + N_2 = 2O + N_2$	$k_{r2} = 6.0 \times 10^{15} T^{-0.5}$	"
3.	$O_2 + O = 2O + O$	$k_{r3} = 7.5 \times 10^{16} T^{-0.5}$	"
4.	$O_2 + M = 2O + M, \quad M = N, NO$	$k_{r4} = 3.0 \times 10^{15} T^{-0.5}$	"
5.	$O_2 + A = 2O + A$	$k_{f5} = 1.4 \times 10^{18} T^{-1.0} \exp(-59378/T)$	$cm^3/mole sec$
6.	$N_2 + N_2 = 2N + N_2$	$k_{r6} = 2.72 \times 10^{16} T^{-0.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
7.	$N_2 + N = 2N + N$	$k_{r7} = 2.27 \times 10^{21} T^{-1.5}$	"
8.	$N_2 + M = 2N + M, \quad M = O_2, O, NO$	$k_{r8} = 1.1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	"
9.	$N_2 + A = 2N + A$	$k_{f9} = 1.92 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-113171/T)$	$cm^3/mole sec$
10.	$NO + M_1 = N + O + M_1, M_1 = O_2, N_2$	$k_{r10} = 1.0 \times 10^{20} T^{-1.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
11.	$NO + M_2 = N + O + M_2, M_2 = O, N, NO$	$k_{r11} = 2.0 \times 10^{20} T^{-1.5}$	"
12.	$NO + A = N + O + A$	$k_{f12} = 3.99 \times 10^{20} T^{-1.5} \exp(-75481/T)$	$cm^3/mole sec$
13.	$O + NO = N + O_2$	$k_{r13} = 6.43 \times 10^9 T \exp(-3147/T)$	"
14.	$O + N_2 = N + NO$	$k_{r14} = 3.1 \times 10^{13} \exp(-168/T)$	"
15.	$O_2 + N_2 = 2NO$	$k_{f15} = 9.1 \times 10^{24} T^{-2.5} \exp(-64662/T)$	"
16.	$O + O = O_2^+ + e$	$k_{r16} = 8.0 \times 10^{21} T^{-1.5}$	"
17.	$N + N = N_2^+ + e$	$k_{r17} = 1.5 \times 10^{22} T^{-1.5}$	"
18.	$O + N = NO^+ + e$	$k_{r18} = 6.7 \times 10^{21} T^{-1.5}$	"
19.	$O + O_2^+ = O_2 + O^+$	$k_{r19} = 7.8 \times 10^{11} T^{0.5}$	"
20.	$N_2 + N^+ = N + N_2^+$	$k_{r20} = 7.8 \times 10^{11} T^{0.5}$	"
21.	$O + NO^+ = NO + O^+$	$k_{r21} = 1.5 \times 10^{13}$	"
22.	$N_2 + O^+ = O + N_2^+$	$k_{r22} = 2.48 \times 10^{19} T^{-2.3}$	"
23.	$N + NO^+ = NO + N^+$	$k_{r23} = 4.8 \times 10^{14}$	"
24.	$O_2 + NO^+ = NO + O_2^+$	$k_{r24} = 1.8 \times 10^{13} T^{0.5}$	"
25.	$O_2 + N_2 = NO + NO^+ + e$	$k_{r25} = 1.0 \times 10^{24} T^{-2.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
26.	$O + NO^+ = O_2 + N^+$	$k_{r26} = 1.0 \times 10^{14}$	$cm^3/mole sec$
27.	$NO + O_2 = NO^+ + e + O_2$	$k_{r27} = 8.8 \times 10^{26} T^{-2.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
28.	$NO + N_2 = NO^+ + e + N_2$	$k_{r28} = 2.2 \times 10^{26} T^{-2.5}$	"
29.	$O + e = O^+ + e + e$	$k_{r29} = 2.2 \times 10^{40} T_e^{-4.5}$	"
30.	$N + e = N^+ + e + e$	$k_{r30} = 2.2 \times 10^{40} T_e^{-4.5}$	$cm^6/mole^2 sec$
31.	$O_2 + e = O_2^+ + e + e$	$k_{r31} = 8.3 \times 10^{39} T_e^{-4.5}$	"
32.	$N_2 + e = N_2^+ + e + e$	$k_{r32} = 8.3 \times 10^{39} T_e^{-4.5}$	"
33.	$NO + e = NO^+ + e + e$	$k_{r33} = 8.3 \times 10^{39} T_e^{-4.5}$	"
34.	$A + A = A^+ + e + A$	$k_{r34} = 5.80 \times 10^{-37} (135300/T+2) \exp(47800/T)$	$cm^6/particles^2 sec$
35.	$A + e = A^+ + e + e$	$k_{r35} = 1.29 \times 10^{-32} (135300/T_e+2) \exp(47800/T_e)$	"

3. 電離モデル空気の熱平衡状態量

7成分と13成分とで異なると予想される流れの諸量については、次章で非平衡流についての説明を行った後に検討することとし、ここではこの両モデルの熱平衡状態量につき比較する。特に0次、1次および2次の熱平衡状態量の代表例として成分濃度 X_s 、エンタルピー h 、および定圧比熱 C_p の温度と圧力による変化の様相を比較すれば、モデルの特徴を理解するのに十分であろう。これらの諸量は次のように定義される。

$$X_s = \gamma_s / \sum_s \gamma_s, \quad (1)$$

$$h = e + p/\rho, \quad (2)$$

$$C_p = (\partial h / \partial T)_p, \quad (3)$$

但し $\gamma_s = n_s / \rho$ 、 n_s は成分 s の数密度、 ρ は通常の密度、 e は内部エネルギー、 p は圧力である。内部エネルギーおよび定圧比熱は、成分粒子1個当りの内部エネルギー e_s および $C_{vs} = d e_s / dT$ を用いて次のように書くことができる¹⁴⁾。

$$C_v = \sum_s C_{vs} \gamma_s + \sum_s e_s (\partial \gamma_s / \partial T)_\rho,$$

$$C_p = C_v + \frac{k(Z+T(\partial Z / \partial T)_\rho)^2}{Z + \rho(\partial Z / \partial \rho)_T},$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} (1 + (\rho/Z)(\partial Z / \partial \rho)_T),$$

但し $\gamma = d \log p / d \log \rho$ は等エントロピー指数、

$$Z = \sum_s \gamma_s,$$

$$e_s = 3 kT/2 + kT^2 d \log f_s / dT + d h_{s0},$$

で f_s は成分 s の内部分配関数、 $d h_{s0}$ は1個当りの生成熱、 k は Boltzmann 定数である。上式の微分の解析的表示は、13成分については既報¹⁴⁾ に示してある。これらは厳密にはアルゴンを除外した11成分についてのものであるが、アルゴンを含む場合の近似計算法とその結果を示してある。

以下では本報告に関連して得られた7成分モデル空気について、熱平衡状態量の解析的表示を示す。

$$(\partial \gamma_s / \partial T)_\rho = \gamma_s D_s / D,$$

$$(\partial \gamma_s / \partial \rho)_T = \gamma_s D'_s / D,$$

$$D_s = \sum_{j=1}^4 C_j d_{sj}, \quad D'_s = - \sum_{j=1}^4 d_{sj} / \rho,$$

$$C_j = d \log K_j / dT,$$

$$K_1 = (\pi M_O kT / h^2)^{3/2} (f_O^e)^2 / f_{O_2}^{in} \exp(-D_{O_2} / kT),$$

$$K_2 = (\pi M_N kT / h^2)^{3/2} (f_N^e)^2 / f_{N_2}^{in} \exp(-D_{N_2} / kT),$$

$$K_3 = (2\pi M_O M_N kT / (M_O + M_N) h^2)^{3/2} f_O^e f_N^e / f_{NO}^{in} \exp(-D_{NO} / kT),$$

$$K_4 = 2(2\pi m_e kT / h^2)^{3/2} f_{NOI}^{in} / f_{NO}^{in} \exp(-I_{NO} / kT),$$

$K_1 \sim K_4$ はそれぞれ O_2 、 N_2 、 NO の解離および NO の電離に対する平衡定数で、 M_O 、 M_N 、 m_e は O 、 N 、 e^- の質量、 f_v^e は電子状態の分配関数、 f_v^{in} は分子の内部分配関数である。なお表1から $D_{O_2} = 5.12$ eV、 $D_{N_2} = 9.76$ eV、 $D_{NO} = 6.49$ eV、 $I_{NO} = 9.25$ eV である。但し $1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。上式の D および d_{sj} は次のように表示される。

$$D = -32\gamma_{O_2}\gamma_{N_2} - 8(\gamma_{O_2}\gamma_N + \gamma_{N_2}\gamma_O + \gamma_{O_2}\gamma_{NO} + \gamma_{N_2}\gamma_{NO}) - 2(\gamma_O\gamma_N + \gamma_O\gamma_{NO} + \gamma_N\gamma_{NO}) - \gamma_e(4\gamma_{O_2} + 4\gamma_{N_2} + \gamma_O + \gamma_N),$$

$$d_{O_2,1} = 4\gamma_{N_2}(2\gamma_O + 2\gamma_{NO} + \gamma_e) + 2\gamma_O\gamma_N + (\gamma_O + \gamma_N)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O_2,2} = 4\gamma_{N_2}(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O_2,3} = -2(4\gamma_{N_2} + \gamma_N)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O_2,4} = 2\gamma_e(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{N_2,1} = 4\gamma_{O_2}(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N_2,2} = 4\gamma_{O_2}(2\gamma_N + 2\gamma_{NO} + \gamma_e) + 2\gamma_O\gamma_N + (\gamma_O + \gamma_N)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N_2,3} = -2(4\gamma_{O_2} + \gamma_O)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N_2,4} = 2\gamma_e(4\gamma_{O_2} + \gamma_O),$$

$$d_{O,1} = -2\gamma_{O_2}(8\gamma_{N_2} + 2\gamma_N + 2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O,2} = 2\gamma_{N_2}(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O,3} = -(4\gamma_{N_2} + \gamma_N)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{O,4} = \gamma_e(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{N,1} = 2\gamma_{O_2}(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N,2} = -2\gamma_{N_2}(8\gamma_{O_2} + 2\gamma_O + 2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N,3} = -(4\gamma_{O_2} + \gamma_O)(2\gamma_{NO} + \gamma_e),$$

$$d_{N,4} = \gamma_e(4\gamma_{O_2} + \gamma_O),$$

$$d_{NO,1} = -4\gamma_{O_2}(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{NO,2} = -4\gamma_{N_2}(4\gamma_{O_2} + \gamma_O),$$

$$d_{NO,3} = 2(4\gamma_{O_2} + \gamma_O)(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{NO,4} = \gamma_e(4\gamma_{O_2} + 4\gamma_{N_2} + \gamma_O + \gamma_N),$$

$$d_{NOI,1} = -2\gamma_{O_2}(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{NOI,2} = -2\gamma_{N_2}(4\gamma_{O_2} + \gamma_O),$$

$$d_{NOI,3} = (4\gamma_{O_2} + \gamma_O)(4\gamma_{N_2} + \gamma_N),$$

$$d_{NOI,4} = -(4\gamma_{O_2} + \gamma_O)(4\gamma_{N_2} + \gamma_N) - \gamma_{NO}(4\gamma_{O_2} + 4\gamma_{N_2} + \gamma_O + \gamma_N),$$

$$(\partial r_e / \partial T)_p = (\partial r_{NOI} / \partial T)_p,$$

$$(\partial r_e / \partial \rho)_T = (\partial r_{NOI} / \partial \rho)_T.$$

以上の表示が核種 O と N の保存則に対応して次の恒等式を満足することが容易に確かめられる。

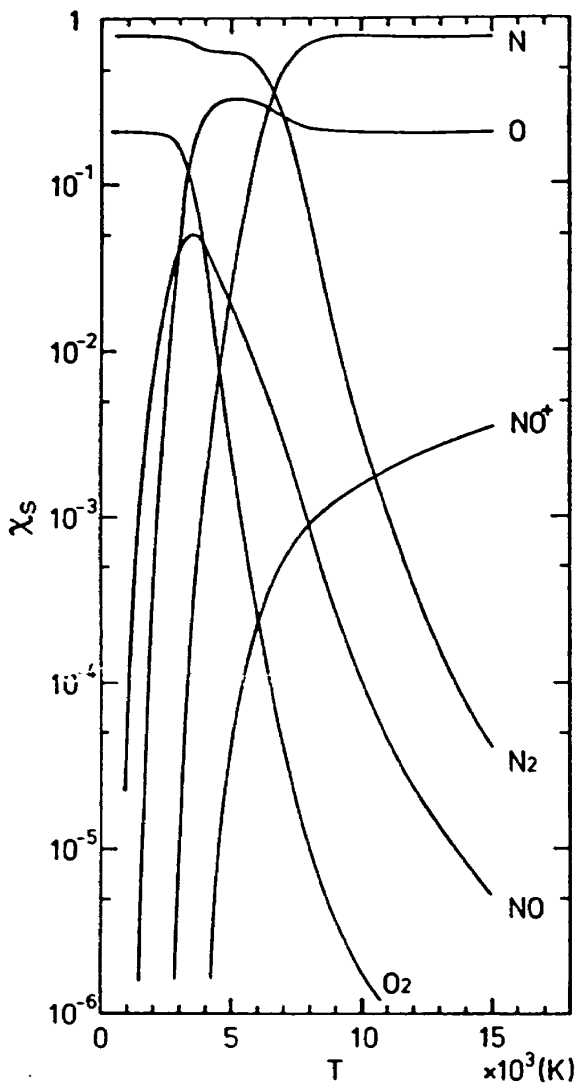
$$2(\partial r_{O_2} / \partial T)_p + (\partial r_O / \partial T)_p + (\partial r_{NO} / \partial T)_p + (\partial r_{NOI} / \partial T)_p = 0,$$

$$2(\partial r_{N_2} / \partial T)_p + (\partial r_N / \partial T)_p + (\partial r_{NO} / \partial T)_p + (\partial r_{NOI} / \partial T)_p = 0.$$

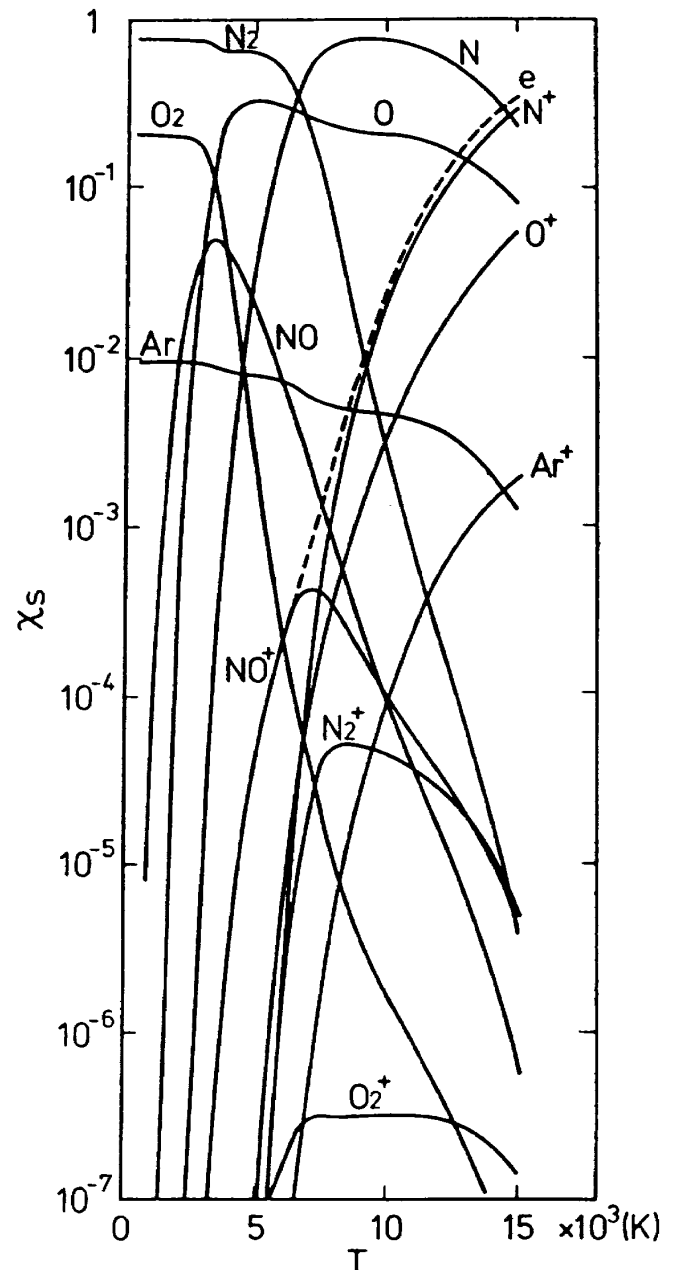
図1に成分濃度 X_s の計算結果を圧力 100 kPa (1気圧), 温度常温~15,000Kについて示す。(a)は今

回計算した7成分モデルについてのもの, (b)は13成分モデルについての計算結果¹⁴⁾である。図を比較して直ちに明らかなことは高温で7成分モデルが閑散としていることである。 O^+ , N^+ の発生を無視したこのモデルは, NO^+ したがって電離の評価が不正確となることを示している。この意味で7成分モデルは解離モデルと大差ないことがわかる。

7成分モデルの適用限界を明らかにするために, エンタルピ h , および定圧比熱 c_p の圧力および温度による変化を図2および3に示す。これらの図で縦



(a) 7成分モデル



(b) 13成分モデル

図1 成分濃度の温度による変化。圧力 $p=100$ kPa

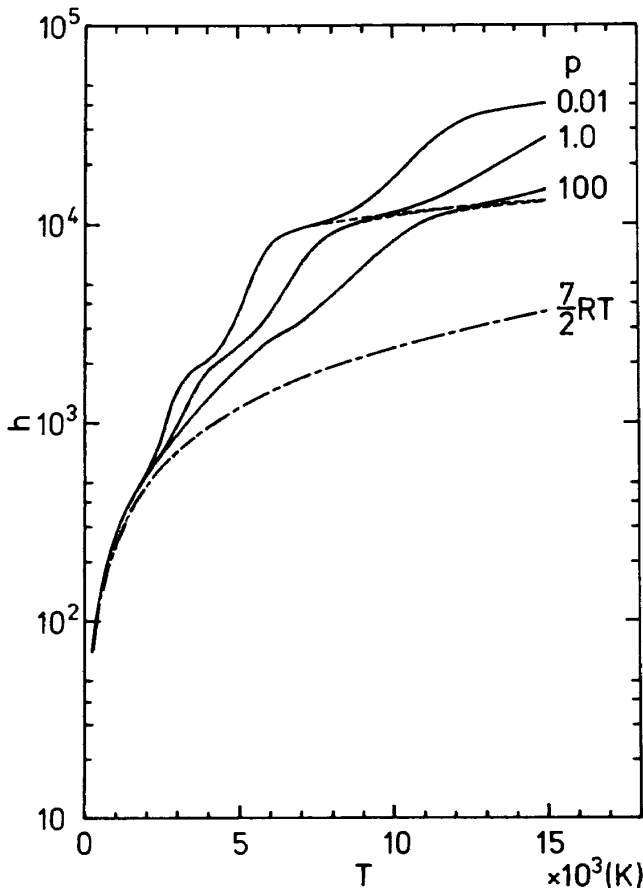


図2 エンタルピーの温度と圧力による変化。
エンタルピーの単位は 4.18 kJ/kg (1 cal/g),
圧力の単位は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 ata)。単位
は13成分モデル, 点線は7成分モデル。

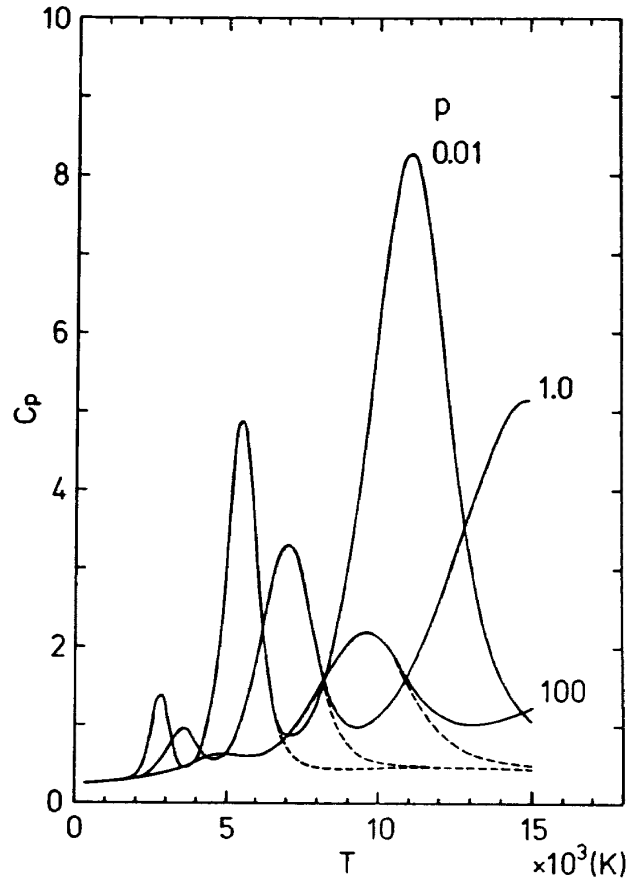


図3 定圧比熱の温度と圧力による変化。比熱の
単位は $4.18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ (1 cal/gK), 圧力の
単位は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 ata)。実線は13成
分モデル, 点線は7成分モデル。

軸の数値は h については 4.18 kJ/kg (1 cal/g), C_p については $4.18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ ($1 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$) で無次元化してある。またパラメータの圧力 p は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 ata) で無次元化してある。なお図2の R は比気体定数で, $0.287 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ である。 $7RT/2$ は空気を完全ガスとみなした場合のエンタルピーである。図2および3で7成分モデルの h と C_p を点線で, 13成分モデルの値を実線で示す。これらの図から明らかな通り, $p=1 \text{ kPa}$ では7成分モデルは約 $6,500 \text{ K}$, 100 kPa では約 $7,500 \text{ K}$, $p=100 \text{ kPa}$ の場合を図1と比較すると明らかな通り, O^+ , N^+ の発生にともなう電子の生成の影響が約 $7,500 \text{ K}$ 以上で正しく評価されていないために, 平衡状態量(したがって平衡に近い流れ)が不正確になる。

4. 非平衡流れ場における電離モデルの比較

4.1 非平衡流の方程式

非平衡流の方程式は化学種の保存式(速度方程式), 分子振動エネルギーの保存式, 電子の並進エネルギーの保存式, 熱的および熱量的状態方程式, および巨視的流れ場の方程式である。

定常流において速度方程式は

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \gamma_s = \dot{n}_s \quad (4)$$

と書くことができる。 \dot{n}_s は単位時間に単位体積中で生成される化学種 S の粒子数である。7成分モデルに対しては, 表3に対応して

$$\begin{aligned} Q_1 &= k_{f1} n_{O_2}^2 - k_{r1} n_O n_{O_2}, \\ &\vdots \\ Q_{20} &= k_{f20} n_{NO} n_{NOI} - k_{r20} n_{NOI}^2 \end{aligned}$$

と定義すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2} &= -Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4 + Q_{10} - Q_{12} - Q_{14}, \\ \dot{n}_{N_2} &= -Q_5 - Q_6 - Q_7 - Q_{11} - Q_{12} - Q_{14}, \\ \dot{n}_O &= 2(Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) + Q_8 + Q_9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -Q_{10} - Q_{11} - Q_{13}, \\
\dot{n}_N &= 2(Q_5 + Q_6 + Q_7) + Q_8 + Q_9 + Q_{10} + Q_{11} \\
& - Q_{13}, \\
\dot{n}_{NO} &= -Q_8 - Q_9 - Q_{10} + Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{14} \\
& - Q_{15} - Q_{16} - Q_{17} - Q_{18} - Q_{19} - Q_{20}, \\
\dot{n}_{NOI} = \dot{n}_e &= Q_{13} + Q_{14} + Q_{15} + Q_{16} + Q_{17} + Q_{18} \\
& + Q_{19} + Q_{20}
\end{aligned}$$

となる。但しイオン NO^+ を添字 NOI で表わした。以下 O^+ , N^+ , O_2^+ 等を添字 OI , NI , O_2I 等で表わす。13成分モデルに対しては表4に従って

$$\begin{aligned}
Q_1 &= k_{f1} n_{\text{O}_2}^2 - k_{r1} n_{\text{O}}^2 n_{\text{O}_2}, \\
& \vdots \\
Q_{35} &= k_{f35} n_{\text{A}} n_{\text{e}} - k_{r35} n_{\text{e}}^2 n_{\text{AI}}
\end{aligned}$$

とすると

$$\begin{aligned}
\dot{n}_{\text{O}_2} &= -Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4 - Q_5 + Q_{13} - Q_{15} + Q_{19} \\
& - Q_{24} - Q_{25} + Q_{26} - Q_{31},^* \\
\dot{n}_{\text{N}_2} &= -Q_6 - Q_7 - Q_8 - Q_9 - Q_{14} - Q_{15} - Q_{20} - Q_{22} \\
& - Q_{25} - Q_{32}, \\
\dot{n}_{\text{O}} &= 2(Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5) + Q_{10} + Q_{11} + Q_{12} \\
& - Q_{13} - Q_{14} - 2Q_{16} - Q_{18} - Q_{19} - Q_{21} + Q_{22} \\
& - Q_{26} - Q_{29}, \\
\dot{n}_{\text{N}} &= 2(Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9) + Q_{10} + Q_{11} + Q_{12} + Q_{13} \\
& + Q_{14} - 2Q_{17} - Q_{18} + Q_{20} - Q_{23} - Q_{30}, \\
\dot{n}_{\text{NO}} &= -Q_{10} - Q_{11} - Q_{12} - Q_{13} + Q_{14} + 2Q_{15} + Q_{21} \\
& + Q_{23} + Q_{24} + Q_{25} - Q_{27} - Q_{28} - Q_{33}, \\
\dot{n}_{\text{OI}} &= Q_{19} + Q_{21} - Q_{22} + Q_{29}, \\
\dot{n}_{\text{NI}} &= -Q_{20} + Q_{23} + Q_{26} + Q_{30}, \\
\dot{n}_{\text{NOI}} &= Q_{18} - Q_{21} - Q_{23} - Q_{24} + Q_{25} - Q_{26} + Q_{27} + Q_{28} \\
& + Q_{33}, \\
\dot{n}_{\text{O}_2\text{I}} &= Q_{18} - Q_{19} + Q_{24} + Q_{31}, \\
\dot{n}_{\text{N}_2\text{I}} &= Q_{17} + Q_{20} + Q_{22} + Q_{32}, \\
\dot{n}_{\text{A}} &= -\dot{n}_{\text{AI}} = -Q_{34} - Q_{35}, \\
\dot{n}_{\text{e}} &= Q_{16} + Q_{17} + Q_{18} + Q_{25} + Q_{27} + Q_{28} + Q_{29} + Q_{30} \\
& + Q_{31} + Q_{32} + Q_{33} + Q_{34} + Q_{35}.
\end{aligned}$$

分子振動緩和方程式は、 e_{vs} を分子 S の1個当りの振動の内部エネルギーとし、定常流に対して

$$v \nabla e_{vs} = \dot{e}_{vs}, \quad S = \text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO} \quad (5)$$

$$\dot{e}_{vs} = (e_{ves} - e_{vs}) / \tau_s$$

とする。即ち主要な分子 O_2 , N_2 , NO についてのみ振動緩和を考慮し、成分濃度の小さい分子イオンについては振動緩和の効果は無視し、振動の内部エネルギーは局所的流れの温度 T で熱平衡状態にあるとする。式(5)で e_{ves} はその熱平衡状態での分子1個当りの振動の内部エネルギーで、調和振動子モデルを仮定して

$$e_{ves} = \frac{k \theta_{vs}}{\exp(\theta_{vs}/T) - 1}$$

また τ_s は振動の緩和時間で、Millikan-White¹⁵⁾の式を用いると、 τ_s は圧力 p と成分濃度 X_s の関数として

$$\tau_s^{-1} = \sum_j \frac{X_s}{\tau_{s,j}}, \quad s, j = \text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}$$

$$p \tau_{s,j} = \exp[A_{sj}(T^{-1/3} - 0.015 \mu_{sj}^{1/4}) - 18.42],$$

atm · sec

$$A_{sj} = 1.16 \times 10^{-3} \mu_{sj}^{1/2} \theta_{vs},$$

但し p の単位はここではatmで、 $X_s = n_s / (n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NO}})$ とする。また $\mu_{sj} = M_s M_j / (M_s + M_j)$ である。分子イオンについては仮定により式(5)の代りに

$$e_{vs} = e_{ves}, \quad \dot{e}_{vs} = 0, \quad S = \text{NO}^+, \text{O}_2^+, \text{N}_2^+$$

とする。 e_{ves} の式で k はBoltzmann定数、また θ_{vs} は振動の特性温度で、次の値を用いる。

$$\theta_{v \text{O}_2} = 2,239 \text{ K},$$

$$\theta_{v \text{N}_2} = 3,353 \text{ K},$$

$$\theta_{v \text{NO}} = 2,699 \text{ K},$$

$$\theta_{v \text{NOI}} = 3,373 \text{ K},$$

$$\theta_{v \text{O}_2\text{I}} = 2,652 \text{ K},$$

$$\theta_{v \text{N}_2\text{I}} = 3,129 \text{ K},$$

電子温度 T_e は重い粒子の温度 T と異なるとする仮定により、定常流に対する電子のエネルギー方程式は次のように書ける^{16~18)}。

$$\frac{3}{2} n_e k v \nabla T_e + p_e \nabla v = Q_{ei} + Q_{in}, \quad (6)$$

* (註) 文献23において著者の一人が13成分モデルにもとづいた計算を行なったが、 \dot{n}_{O_2} の表示において Q_{13} が欠落していたために、本論の結果とは多少異なった結果を得ている。上記文献のFigs. 1~4は、より正しくは本論の図11(b), 13, 12, 14となる。

上式で n_e は電子の数密度, v は流速, p_e は電子ガスの分圧で理想気体であるとして $p_e = n_e k T_e$ である。右辺の Q_{el} と Q_{in} は重い粒子と電子との弾性衝突および非弾性衝突に起因する電子エネルギー生成項である。非弾性衝突としては自由電子による分子の回転および振動の励起, 解離および電離反応等が考えられるが, 本論では自由電子を第 3 体とする電離反応によるエネルギー生成のみを考慮することにする。7 成分モデルに対して

$$Q_{in} = -Q_{20} I_{NO} = -(k_{f20} n_{NO} n_e - k_{r20} n_e^3) I_{NO}$$

13 成分モデルに対して

$$Q_{in} = -Q_{29} I_O - Q_{30} I_N - Q_{31} I_{O_2} - Q_{32} I_{N_2} - Q_{33} I_{NO} - Q_{35} I_A$$

となる。ここで I_{NO} 等は表 1 に示す NO 等の電離エネルギーである。

弾性衝突による生成項 Q_{el} は次式により表される。

$$Q_{el} = -3 k (T - T_e) n_e \sum_s \frac{m_e}{M_s} \nu_{es}$$

但し ν_{es} は電子と粒子 S との弾性衝突周波数で次式のように書ける^{19,20)}。

$$\nu_{es} = \left(\frac{8k}{\pi m_e}\right)^{1/2} n_s T_e^{1/2} \sigma_{es} = 6.2124 \times 10^5 n_s T_e^{1/2} \sigma_{es}, \quad \text{sec}^{-1}$$

σ_{es} (cm^2) は電子と粒子 S との弾性衝突断面積で, 中性粒子 O_2, N_2, O, N, NO および A に対しては電子温度 T_e の関数として図 4 のように変化する。この図で O_2 と N_2 については実線は文献 16, p.139 の図から, また点線は文献 21, p.38 の図から引用されている。その他の σ_{es} についても文献 16~22 を参考にして作成した。これらを計算に使用する際には σ_{es} を T_e の多項式で近似して使用する。詳細については文献 23 に示してある。

電離した粒子 $O^+, N^+, NO^+, O_2^+, N_2^+, A^+$ については次のような式^{19,20)} が成立つ。

$$\sigma_{es} = \frac{2\pi e^4}{9kT_e^2} \log\left(\frac{9kT_e^3}{4\pi e^8 n_e}\right) = 1.95 \times 10^{-6} T_e^{-2} \log\left(1.53 \times 10^8 \frac{T_e^3}{n_e}\right) \text{ cm}^2$$

但し $e = 4.803 \times 10^{-10}$ esu ($= 1.602 \times 10^{-19}$ C) は電

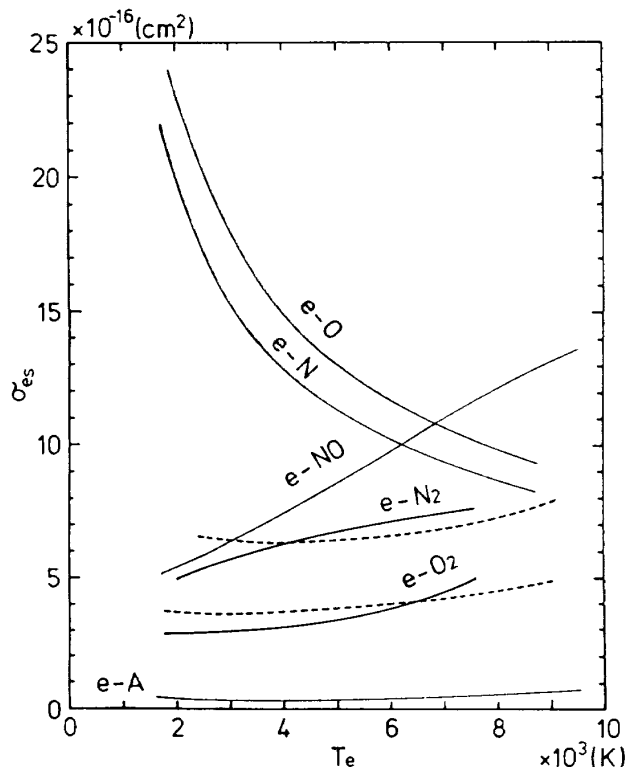


図 4 電子と中性粒子との弾性衝突断面積の電子温度に対する変化^{16~22)}。点線で示す O_2 と N_2 については文献 21 による。

子の電荷, n_e の単位は cm^{-3} である。しかしながらこの値も図 5 に示すように文献^{16,17,19,22)}により最大 2 倍程度の差異がある。その原因は弾性散乱断面積の定義の差異や衝突パラメータの上限のとり方の差異にあると思われる。ここでは上式で示される σ_{es} を用いることにする。この σ_{es} は図 5 の丸印を結んだ曲線に相当する。

最後に熱的状态方程式は $T_e \approx T$ のもとで

$$p = \rho k T \sum_s r_s + \rho k T_e r_e \tag{7}$$

となる。但し $\sum_s r_s$ は電子以外の r_s について和をとるものとする。熱量的状態方程式は式(2)を一般化して

$$h = kT \left(\frac{7}{2} \sum_m r_s + \frac{5}{2} \sum_a r_s\right) + \frac{5}{2} k T_e r_e + \sum_m r_s e_{vs} + \sum_s r_s \Delta h_{s0} \tag{8}$$

となる。ここで \sum_m, \sum_a は分子および原子について和をとるものとする。

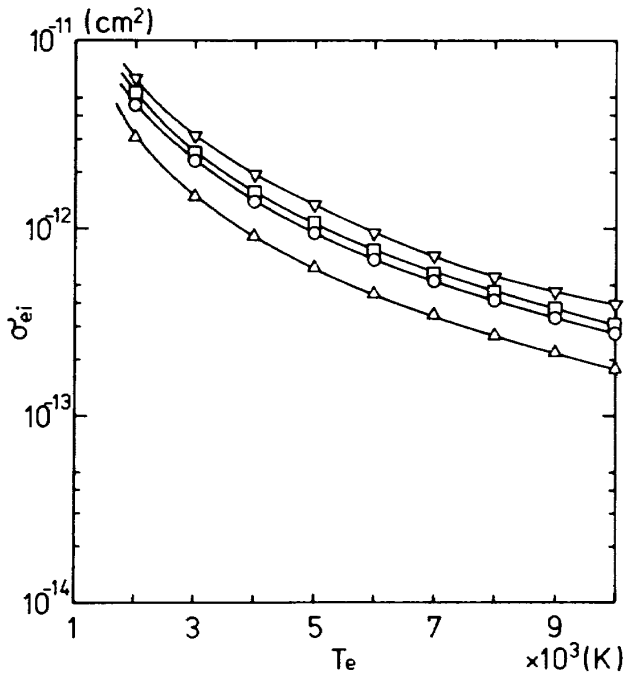


図5 電子とイオンの弾性衝突断面積。 $n_e=10^{14}/\text{cm}^3$

- ▽ Appleton-Bray¹⁷⁾
- Sutton-Sherman¹⁶⁾
- Jaffrin¹⁹⁾
- △ Lordi-Dunn²²⁾

4.2 計算結果による比較

式(4)~(8)を圧縮的な非平衡流れ場の最も簡単な例として垂直衝撃波後方の流れ、および膨張にともなう非平衡流れ場の例としてアーク加熱風洞ノズル内の流れに応用する。そのためには式(4)~(8)を巨視的流れの方程式と連立させ、衝撃波の問題については Rankine-Hugoniot 値を、ノズル内の流れの問題についてはプレナム室の値を基準として計算を進める。これらの計算の詳細については本論で述べた13成分モデルを対象としてすでに報告²³⁾したので、以下では新たに行なった7成分モデルについての計算結果と比較し、これ等電離モデルの適否について検討する。

高マッハ数の垂直衝撃波の後方では図6の例に示すように、粘性その他の散逸過程を無視すれば、添字1で示す上流の値から添字2で示す Rankine-Hugoniot 値に変化する。この急な断熱圧縮により分子振動励起、解離、電離等の非平衡過程が起り、気流温度、圧力、速度等が図の点線で示すような領域をへて、最終的には添字 eq で示す平衡状態¹⁾に漸近する。この途中の点線で示す非平衡流れ場の諸量、

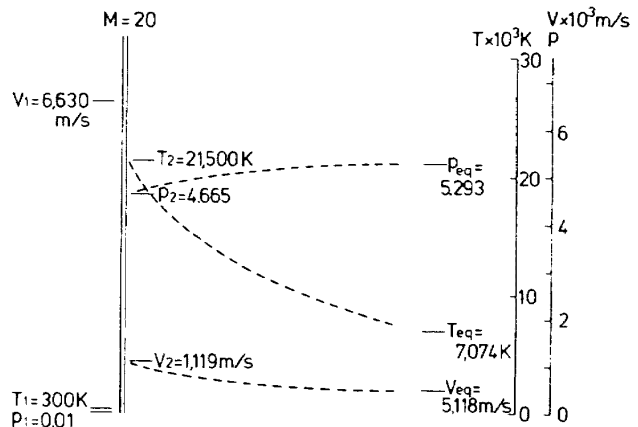


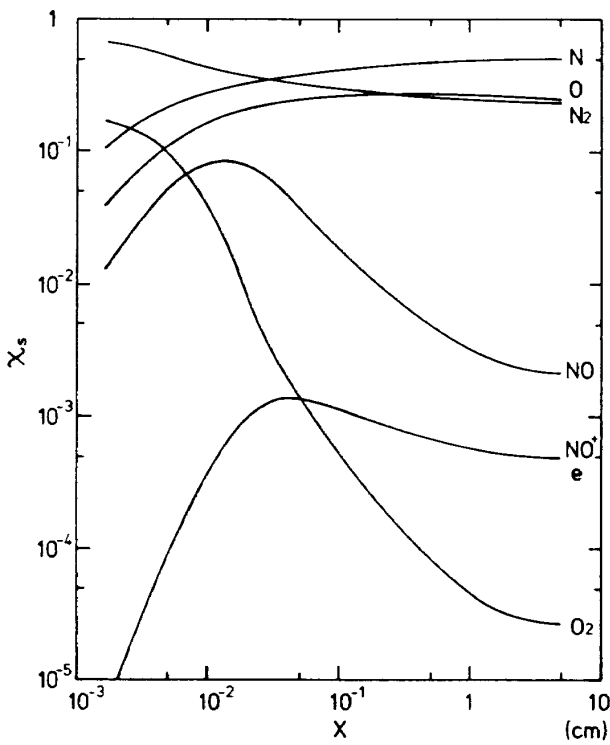
図6 マッハ数20の垂直衝撃波後方の流れのモデル。
 p_1, p_2, p_{eq} の単位は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 ata), 以下同じ。

特に式(1)で示す成分濃度、流速、静圧および温度 T_e を前記電離モデルにつき比較検討する。

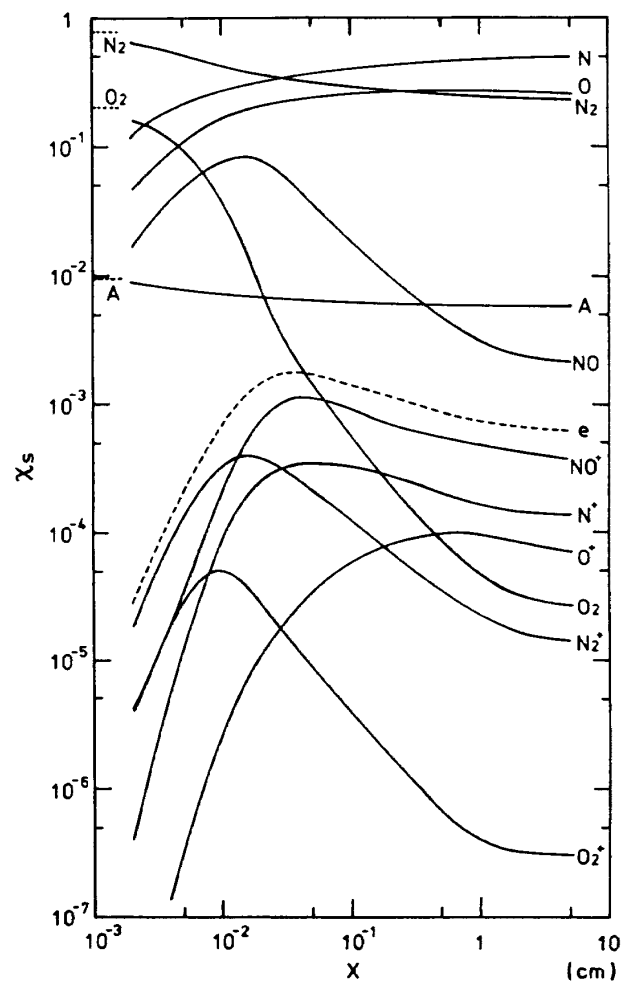
図7(a), (b)はそれぞれ7成分モデルと13成分モデルについて、上流温度 $T_1=0^\circ\text{C}$ 、圧力 $p_1=10^{-3}$ 、マッハ数20の場合について垂直衝撃波後方の X_e の分布を示す。横軸は cm 単位で対数グラフで示してあり、非平衡流れ領域の拡がりの程度を表わしている。即ち各 X_e は最終的には平衡状態に相当する一定値に漸近するがそこに至るまでの非平衡領域の厚さは上流の状態、特にマッハ数と p_1 に依存する²³⁾。この図の例では非平衡領域の厚さは波面から約 10 cm である。なお以下に示す計算例では圧力はすべて $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 ata) に対して無次元化してある。

図7(b)に示す通り13成分の場合、 $x=0.1 \text{ cm}$ の前後で原子 O と N の電離反応が著しく、7成分の場合に比較して NO^+ が相対的に低減するが X_e は逆に増大していることがわかる。即ち電離反応の寄与が7成分モデルではこのような高マッハ数では不十分に評価されることを示している。図には示さなかったが、マッハ数10の場合の計算結果では X_{OI} や X_{NI} は X_{NOI} に比較して 1/100 以下で、近似的 $X_e = X_{NOI}$ となり、7成分モデルで十分であることがわかった。なお図7(b)では波面のごく近傍では主要な電離成分は N_2^+ である。これはスペースシャトルの大気再突入の際の風下側の衝撃波層の中の強い発光が主として N_2^+ によるとする測定結果²⁴⁾に対応している。

図8は前図と同じ場合について、圧力 p と流速 v



(a) 7成分モデル



(b) 13成分モデル

図7 垂直衝撃波後方の成分濃度の変化。マッハ数20, $p_1=0.001$, $T_1=273\text{K}$ 。

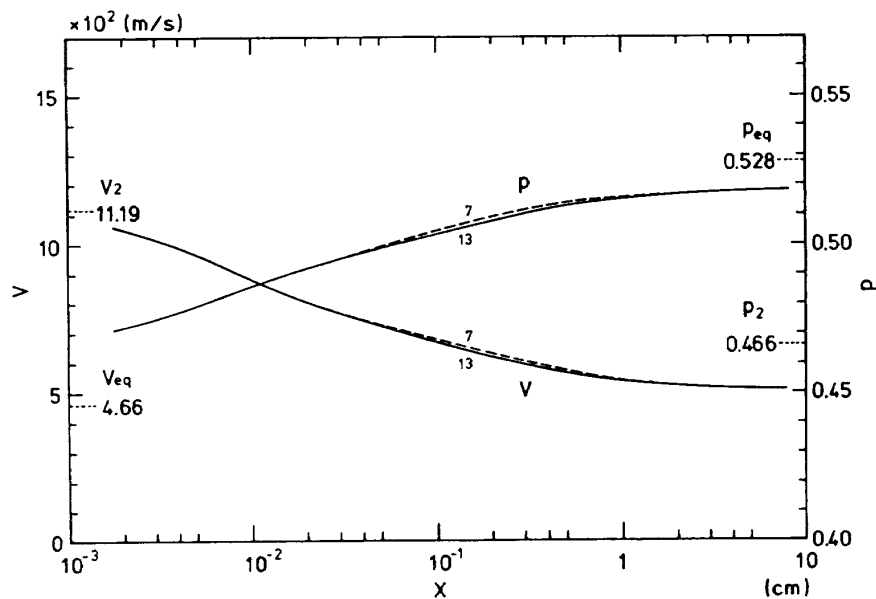


図8 垂直衝撃波後方の圧力と流速の変化。
マッハ数20, $p_1=0.001$, $T_1=273\text{K}$ 。点線
は7成分モデル, 実線は13成分モデル

が Rankine-Hugoniot 値 p_2, v_2 から最終的な平衡値 p_{eq}, v_{eq} に漸近する途中の様相を呈している。実線と点線は数字 13 と 7 で示す通り、13 成分モデルの計算結果²³⁾と 7 成分モデルの計算結果を示す。7 成分の場合がほぼ単調に移行するのに対して、13 成分の場合は $x = 0.1$ cm 前後でやや単調でない変化が見られる。圧力と流速についてはこの点で数%のずれが生ずる。この点は前図 7(b) と比較すると原子の電離反応が著しく起こる点に相当することがわかる。即ちこの様な単純化された非平衡流中でも電離反応の影響を十分考慮したモデルを用いないと、巨視的な流れの諸量が精度良く評価できないことを示している。しかしながら非平衡領域での全体的な傾向は、主要な成分である N_2, N, O, NO 等の濃度に支配されるようである。

前図と同じ場合について、重い粒子の温度 T 、電子温度 T_e 、および次式で定義される振動温度 T_{vs} 、

$$T_{vs} = \frac{\theta_{vs}}{\log(1 + k \theta_{vs}/e_{vs})}, \quad S = O_2, N_2, NO$$

の変化を図 9 に示す。出発値は $T = T_2, T_e \cong T_1, T_{vs} = 0$ とした。 T_{vs} を 0 とするのは衝撃波上流で分子振動の励起されていない ($e_{vs} = 0$) ことによる。 T_e の出発値は確定的でない²⁰⁾が、初期電離により生じた

電子の温度は直ちに T_2 になることはないと考えられるので、表 4 の反応 29~33 および 35 の反応速度の値がオーバーフローしない程度で T_1 よりやや大きく、それに近い値を取るとする。

この図の例では各温度が、それぞれの出発値から最終的な平衡値 $T_{eq} = 6,340$ K に漸近する様相を示している。この値は 13 成分モデルに対する値であるが、前図で $p_{eq} = 0.528$ であり、この程度の温度、圧力においては平衡状態での諸量は 7 成分モデルの場合と大差ない。7 成分モデルに対する値は図 9 では細い一点鎖線で示し、13 成分の場合の太い実線 (T, T_{vs}) と点線 (T_e) と対比させている。図は複雑であるが、 $x \cong 3$ cm の点で $T_e \cong T$ となり、その途中の $x \cong 0.1$ cm のあたりの温度変化の様相が 13 成分モデルと 7 成分モデルとでは多少異なることを示している。より低マッハ数 ($M = 10$) の計算結果ではこれらの差異はあまり顕著ではなかった。

次にノズル内の準 1 次元高エンタルピ空気流についての計算結果を示す。ノズルは図 10 に示すような円錐ノズルであり、その寸法⁴⁾は当所に設置されている宇宙開発事業団の 450 km アーク加熱装置のノズルに一致するように近似する。近似ノズルは Bray²⁵⁾ にならって

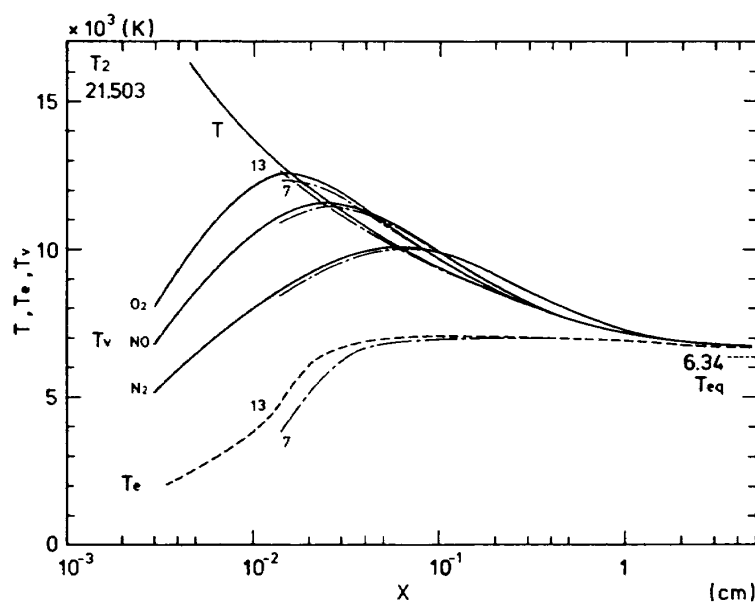


図 9 垂直衝撃波後方の重い粒子の温度、電子温度および振動温度の変化。マッハ数 20, $p_1 = 0.001, T_1 = 273$ K。数字 7 および 13 は 7 成分モデルおよび 13 成分モデルを示す。

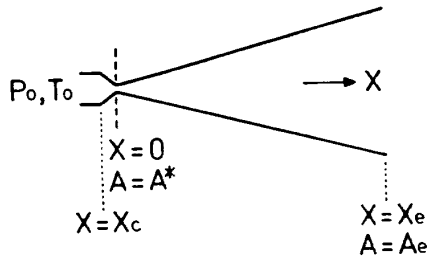


図10 アーク加熱風洞ノズル。
半頂角15度, $A/A^* = 1,296$

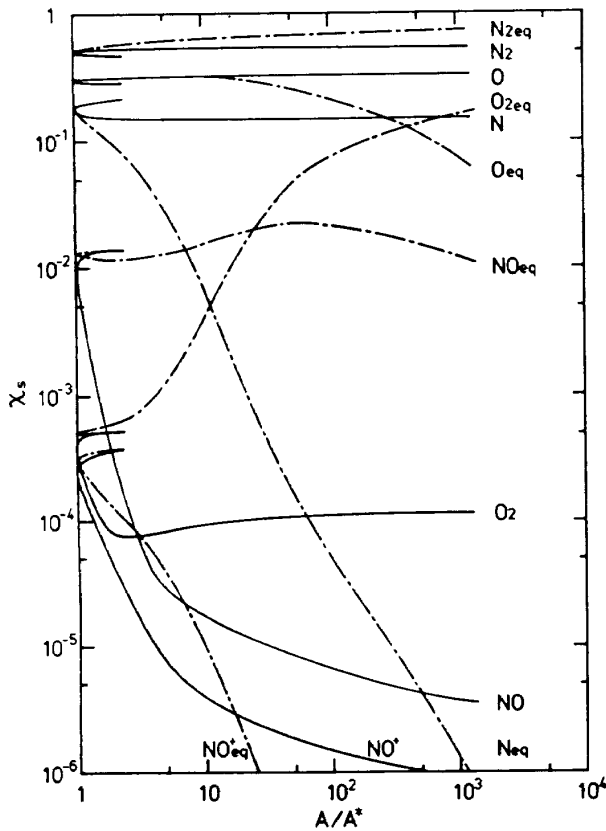
$$A/A^* = 1 + \xi^2, \quad \xi = x/x_d,$$

$$x_d = A^{*1/2} / \pi \tan \theta_N$$

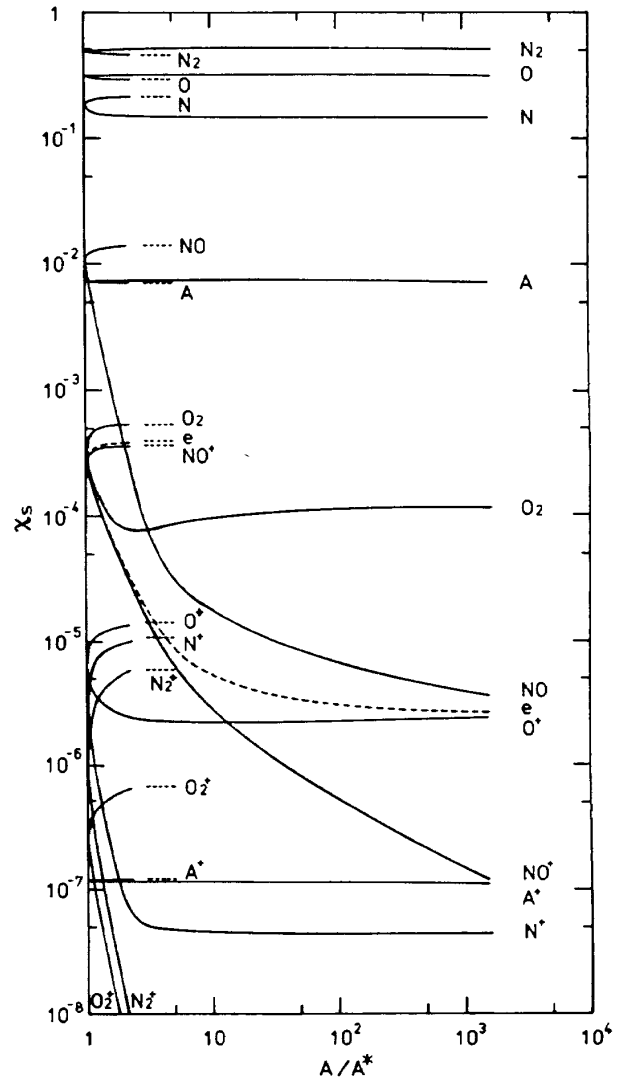
とする。但し x はノズル軸方向距離で $x=0$ をスロートの位置とする。 A^* はスロート断面積, θ_N はノ

ズルの半頂角で, スロート上流 ($x < 0$) で $\theta_N = 42^\circ$, 下流 ($x > 0$) で $\theta_N = 15^\circ$ である。なおノズル入口 (プレナム室出口) とノズル出口の断面積を A_c, A_e とすると, $A_c/A^* = 57.8, A_e/A^* = 1,296$ である。なおスロート直径は 0.5 cm, 入口直径は 3.8 cm, 出口直径は 18 cm である。

図11(a), (b)にそれぞれ7成分モデルと13成分モデルについて, プレナム室温度 $T_0 = 7,000\text{K}$, 圧力 $p_0 = 1\text{MPa}$ (10 ata) の高温空気がノズルスロート上流から出口まで膨張する際の成分濃度 X_s の変化を示す。プレナム室では空気は前章で述べた平衡状態 ($T_e = T$ で化学平衡) にあるとする。7,000K, 1MPa は前記のアーク加熱風洞の通常の作動条件であるが,



(a) 7成分モデル。eqは平衡流に対する値。



(b) 13成分モデル。

図11 ノズル流の成分濃度の変化。
 $p_0 = 1\text{MPa}, T_0 = 7,000\text{K}$

この程度の温度と圧力では O^+ や N^+ は少量であって主要な電離成分はやはり NO^+ であることがわかる。しかしながら X_s の変化の著しい領域は $A/A^* \cong 10$ 前後であり、 $A/A^* = 100$ を越えると多くの X_s はほぼ一定となり、化学反応がほぼ凍結することを示している。なお図11(a)に一点鎖線で示す添字 eq で示す X_s の変化は前節で述べた平衡状態量を用いて化学平衡流の方程式(文献14の式5.3~5.5)により計算した結果であるが、非平衡流の場合と著しく異なることがわかる。

図12は前図と同一条件でノズルスロート上流から出口まで膨張する際の静圧中の変化を示す。図で実線はそれぞれ7成分および13成分の電離モデルについての結果を示すが両者に差異はほとんどみられない。なお一点鎖線は13成分化学平衡流の場合を示し、密な点線は比熱比 $\gamma = 1.4$ の完全気体流、粗い点線は $\gamma = 1.67$ の完全気体流の場合を示す。流れの圧力は平衡流の場合より常に小さいが、全く解離していない($\gamma = 1.4$)の完全気体流と、プレナム室で完全解離した後に凍結する($\gamma = 1.67$)の完全気体流の中間にあることがわかる。

図13は流速の変化を示す。流速は最初は一点鎖線で示す13成分平衡流⁴⁾とほとんど変わらないがスロー

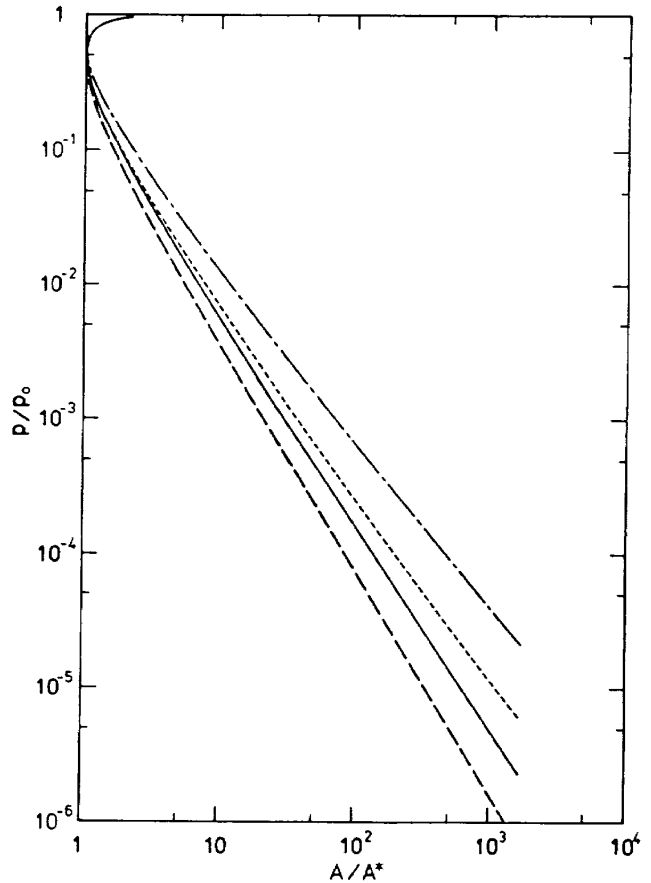


図12 ノズル流の静圧変化。 $p_0 = 1 \text{ MPa}$, $T_0 = 7,000 \text{ K}$ 。
7成分モデルおよび13成分モデルの結果はほとんど一致する。一点鎖線は平衡流、密な点線は $\gamma = 1.4$ の完全気体流、粗な点線は $\gamma = 1.67$ の完全気体流の場合を示す。

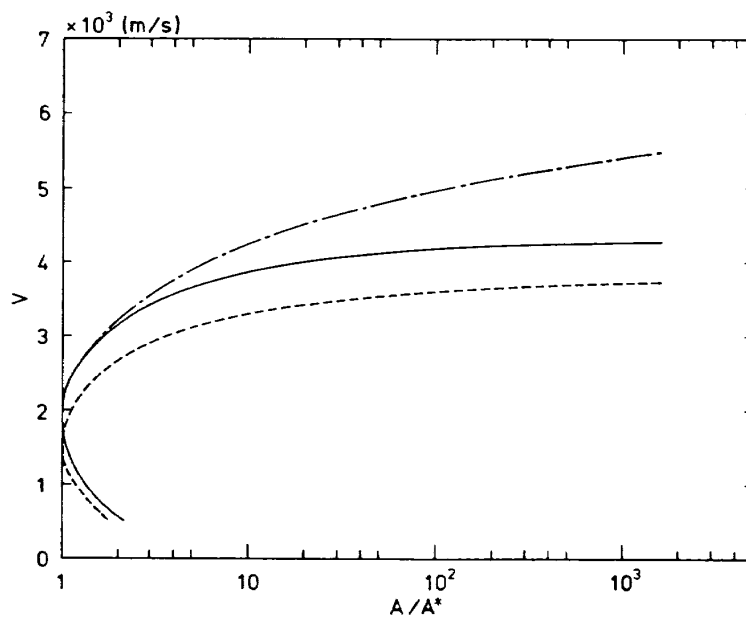


図13 ノズル流の流速変化。 $p_0 = 1 \text{ MPa}$, $T_0 = 7,000 \text{ K}$ 。
7成分モデルと13成分モデルの結果はほとんど一致する。一点鎖線は平衡流、点線は $\gamma = 1.4$ の完全気体流の場合を示す。

ト下流の $A/A^* \cong 3$ の付近から分岐し、以後ノズル出口まで平衡流の流速より低い値で膨張する。膨張にともなって一方向の再結合反応が生じ、運動エネルギーの損失が生ずるためと考えられる。図11(a), (b)で明らかな通り、 O_2 , N_2 の濃度が下流で増大していることと符号している。このようなスロート直下で生ずる化学非平衡効果はスロート出口まで及ぶことは圧力変化の場合と同様である。なお点線は $\gamma=1.4$ の完全気体の場合を示す。両モデルが流速に及ぼす影響はほとんど見られず、流れの特性が、多数を占める電離成分以外の O_2 , N_2 , O , N , NO 等の変化に依存することがわかる。より高温のよどみ点状態から出発する膨張流では両モデルの差異の影響が生ずるであろう。

最後に図14にノズル流中の重い粒子の温度 T 、電子温度 T_e 、および振動温度 T_v ($S=O_2, N_2, NO$) の変化を示す。一点鎖線は13成分平衡流の場合、粗い点線は $\gamma=1.4$ の完全気体流の場合を示す。密な点線は電子温度 T_e を、また実線は重い粒子の温度 T を示す。各温度についても、7成分と13成分とではほとんど差異はみられなかった。膨張流では T_e が T より常に高く、圧縮的な非平衡流である衝撃波後方の流れ

の場合と逆の傾向を示す。

各種の非平衡過程を考慮した高エンタルピ空気流を電離モデルで解析する場合、 $T_e \cong T$ とすることは必要である。電子は質量が軽いので粘性にはあまり寄与しないが熱伝導には寄与する。電子による熱伝導の効果は巨視的流れ場の方程式の熱伝導項と、電子エネルギー方程式(6)の左辺に $\nabla \cdot q_e$ の項を付加して計算される。また式(6)の Q_{in} の項に自由電子の並進エネルギーと分子振動エネルギーの交換を考慮したモデル^{26,27)}による計算結果²³⁾、および自由電子の並進エネルギーと分子回転エネルギーの交換を考慮したモデル^{28~30)}による計算結果によると、これらを見捨てた現在の結果とは多少異なる T_e の変化が計算される。しかしこれらの効果は T_e 以外には目立つ影響をあたえない。

5. あとがき

分子振動励起や分子の解離、電離をともなう高エンタルピ空気流を計算するために、高温空気の化学組成と化学反応のモデルを比較検討した。モデルは比較的低温な流れに対する解離モデルと、電離をともなう高温流れに対する電離モデルに大別される。

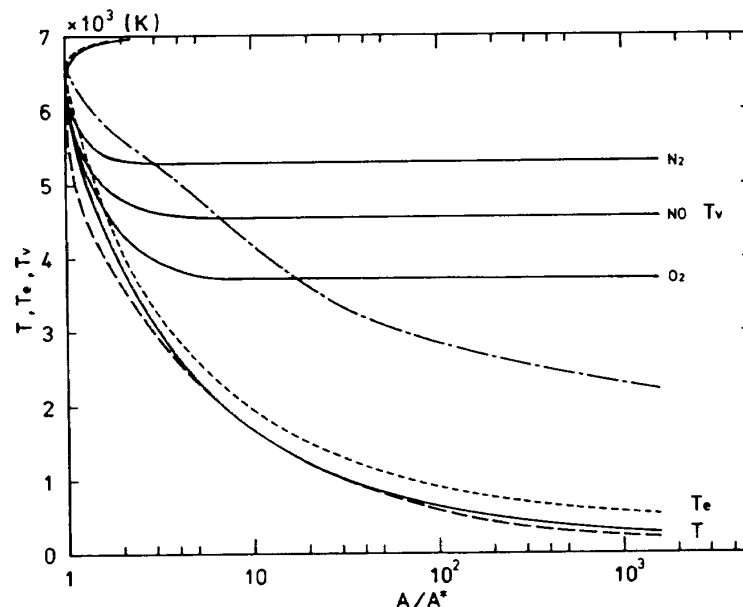


図14 ノズル流中の重い粒子の温度 T (実線)、電子温度 T_e (点線)、および振動温度 T_v (実線) の変化。
 $p_0=1\text{ MPa}$, $T_0=7,000\text{ K}$ 。7成分モデルと13成分モデルでは結果はほとんど一致する。一点鎖線は平衡流、粗な点線は $\gamma=1.4$ の完全気体流の場合を示す。

電離モデルは7成分モデル (O_2 , N_2 , O , N , NO , NO^+ , e^-) と13成分モデル (O_2 , N_2 , O , N , NO , O^+ , N^+ , NO^+ , O_2^+ , N_2^+ , A , A^+ , e^-) を考え、特にこの二つのモデルについて比較検討を行なった。化学平衡に近い流れの計算に必要な熱平衡状態量を計算し、また電離により生じた電子とその他の重い粒子の温度とが異なる場合の非平衡流れ場の例として垂直衝撃波後方の流れと、アーク加熱風洞ノズル内の流れを計算した。各モデルに含まれる化学種と化学反応過程の多寡が流れの諸量に及ぼす影響を検討した。主な結果は以下の通りである。

(1) 熱平衡状態量に関しては、既報¹⁴⁾で示した13成分モデルに対する解析的表示と、本報告で示した7成分モデルに対する解析的表示を用いて成分濃度、エンタルピおよび定圧比熱の三種類について温度に対する変化の傾向を比較した。その結果7成分モデルで無視される O^+ , N^+ の生成の著しくなる高温でエンタルピと比熱の値が著しく不正確になることがわかった。7成分モデルの不適切さは特に高温、低圧力において著しく、エンタルピと比熱の値から判断して、7成分モデルの適用限界は圧力1 kPaで約6,500 K, 100 kPaで約7,500 K以下であることを示しており、平衡に近い流れの計算にはこの適用限界に注意する必要がある。

(2) 化学非平衡、分子振動緩和および熱的非平衡のある流れ場の計算に必要な方程式系を示し、垂直衝撃波後方の流れとノズル内の高エンタルピ流を計算した結果においても、 O^+ , N^+ の生成消滅の著しい状態では7成分モデルは不十分である。垂直衝撃波後方の流れではマッハ数10では13成分モデルと7成分モデルとで流速、圧力、温度等に差異は生じないが、マッハ数20の場合の計算例では衝撃層のある領域で流速、圧力等に数%のずれが生ずる。ノズル流の計算例について検討すると、プレナム室の熱平衡状態にも依るが、計算を行なった $T_0 = 7,000$ K, $p_0 = 1$ MPa の程度では、13成分モデルと7成分モデルとで重い粒子の温度、電子温度、流速、静圧等について、ほとんど差異は見られなかった。

(3) 主に非平衡空気流中の諸量を支配する要因は、主成分である O_2 , N_2 , O , N , NO であり、電離成分では NO^+ が重要であるが、高温低圧あるいは高エン

タルピのもとで7成分モデルで対象外の O^+ , N^+ の関与する反応が重要な寄与をする。マッハ数20を超える飛行体の10,000 K以上の高温のよどみ点領域から派生する流れの計算は13成分モデルによらなければならない。その際電子温度と重い粒子の温度が等しくないとする定式化にもとづく計算の方が、これらを等しいと仮定するより現実に近い結果が得られよう。

文 献

- 1) 平林則明, 松崎利一; 分配関数に対する多項式近似とその応用, 航技研資料TM-434(1981)
- 2) A.Q. Eschenroeder, D.W. Boyer, and J.G. Hall; Nonequilibrium Expansions of Air with Coupled Chemical Reactions, *Phys. Fluids*, Vol.5(1962) pp.615-624
- 3) D. Zonars; Nonequilibrium Regime of Airflows in Contoured Nozzles, *AIAA Journal* Vol.5(1967) pp.57-63
- 4) 松崎利一, 平林則明; 高温風洞における非平衡現象と窒素酸化物の生成, 航技研報告TR-874(1985)
- 5) K.L. Wray; Chemical Kinetics of High Temperature Air, in *Hypersonic Flow Research*, ed. F.R. Riddell, Academic Press (1962) pp.181-204
- 6) M.D. Kim and C.H. Lewis; Three-Dimensional Nonequilibrium Viscous Flow over the Shuttle Orbiter with Catalytic Surface Effects, *AIAA* 83-1426(1983)
- 7) M.D. Kim, S. Swaminathan, and C.H. Lewis; Three-Dimensional Nonequilibrium Viscous Shock-Layer Flow over the Space Shuttle Orbiter, *J. Spacecraft*, Vol.21(1984) pp.29-35
- 8) D. J. Song and C.H. Lewis; Hypersonic Finite-Rate Chemically Reacting Viscous Flows over an Ablating Surface, *J. Spacecraft*, Vol.23(1986) pp.47-54
- 9) S.W. Kang, W.L. Jones and M.G. Dunn; Theoretical and Measured Electron-Den-

- sity Distributions at High Altitudes, *AIAA Journal*, Vol.11(1973)141-149
- 10) C.Park; Calculation of Nonequilibrium Radiation in the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, *AIAA* 84-0306(1984)
 - 11) D. J. Song, S. Swaminathan, and C.H. Lewis; High-Altitude Effects on Three-Dimensional Nonequilibrium Viscous Shock-Layer Flows, *AIAA Journal* Vol.8(1970) pp.1082-1089
 - 12) J. S. Evans, C. J. Schexneider, and P.W. Huber; Computation of Ionization in Reentry Flow Fields, *AIAA Journal*, Vol. 8(1970) pp.1082-1089
 - 13) M.G.Dunn; Reaction Rate Constants for Ionized Air, *CAL Report No AI-2187-A-1*(1966)
 - 14) 松崎利一, 平林則明; 高温気体の比熱と等エントロピー指数に対する解析的表示とその応用, *航技研報告 TR-671*(1981)
 - 15) R. C. Millikan and D. R. White; Systematics of Vibrational Relaxation, *J. Chem. Phys.* Vol. 39(1963) pp. 3209-3213
 - 16) G.W. Sutton and A. Sherman; *Engineering Magnetohydrodynamics*, Mc Grawhill(1965) pp. 201
 - 17) J. P. Appleton and K.N.C. Bray; The Conservation Equations for a Nonequilibrium Plasma, *J. Fluid Mech.* Vol.20(1964) pp. 659-672
 - 18) J. H. Lee; Basic Governing Equations for the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, *AIAA* 84-1729(1984)
 - 19) M. I. Jaffrin; Shock Structure in a Partially Ionized Gas, *Phys. Fluids*, Vol.8(1965) pp. 605-625
 - 20) M. I. Hoffert and H. Lien; Quasi-One-Dimensional, Nonequilibrium Gas Dynamics of Partially Ionized Two-Temperature Argon, *Phys. Fluids*, Vol.10(1967) pp.1769-1777
 - 21) 関口 忠, 一丸節夫; *プラズマ物性工学*, オーム社(1969)p.38
 - 22) J. A. Lordi and M. G. Dunn; Sources of Electron Energy in Weakly Ionized Expansions of Nitrogen, *CAL Report No AI-2187-A-16*(1969)
 - 23) R. Matuzaki; Quasi-One-Dimensional Aerodynamics with Chemical, Vibrational and Thermal Nonequilibrium, *Trans. Japan. Soc. Aero. Astro.* Vol. 30, No 90(1988) pp.243-258
 - 24) H. E. Blackwell, C. D. Scott, J. A. Hoffman, S. B. Mende, and G. R. Swenson; Spectral Measurements of the Space Shuttle Leeward Shock Layer and Wake, *AIAA* 86-1262(1986)
 - 25) K. N. C. Bray; Atomic Recombinations in a Hypersonic Wind-Tunnel Nozzle, *J. Fluid Mech.* Vol.6(1959) pp. 1-32
 - 26) S. S. Lazdinis and S. L. Petrie; The Coupling of Free Electron and Vibrational Nonequilibrium in Nitrogen Expansion, *AIAA* 72-683(1972)
 - 27) B. Rowe; Coupled Relaxations in a Plasma with Strongly Thermodynamic Nonequilibrium, *Phys. Fluids*, Vol.20(1977) pp.1827-1834
 - 28) M. H. Mentzoni and R. V. Row; Rotational Excitation and Electron Relaxation in Nitrogen, *Phys. Rev.* Vol.130(1963) pp. 2312-2316
 - 29) K. Koura; Electron and Vibrational Energy Conservation Equations for Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, *AIAA Journal*, Vol.25(1987) pp. 178-179
 - 30) R. Matuzaki; Effect of Free Electron and Rotational Coupling on Electron Temperature in Ionized Nonequilibrium Flow of Air, *AIAA* 88-2669(1988)

航空宇宙技術研究所報告982号

昭和63年6月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町7-44-1
電話 三鷹(0422)47-5911(大代表) ㊦182

印刷所 株式会社 共 進
東京都杉並区久我山5-6-17

Printed in Japan