高エネルギー物質の気相爆轟に関する基礎検証

伊東山 登*1

Fundamental-Computing Investigation for Detonation on Gas-Phase of High Energetic Materials

ITOUYAMA Noboru^{*1}

Abstract: High energetic materials (HEMs) are useful substances for the engineering device with the requirement of high responsibility. HEMs release their high chemical energy through their decomposition and combustion. In order to achieve the safe treatment of HEMs, minimization of hazard risks is essential through the enough investigation of their chemical/physical characteristics. This paper focused on the detonation phenomena of HEMs on gas-phase zone and introduced the calculation methods of state quantity on CJ detonation which is a fundamental detonation mode.

Keywords: High energetic materials, Detonation, Chapman-Jouguet theory, Ammonium Dinitramide

1. はじめに

高エネルギー物質(以下, HEMs)は、自身の発熱分解や燃焼により瞬時に自身が保有する化学エネルギーを瞬時に外部 放出する.このような特性から、ロケットエンジンやエアバッグ、破砕剤といった迅速な応答が要求される工学機器に広く 利用されている.しかしながら、その高い化学エネルギーを内包する特性上、取扱における安全性の確保が欠かせない.そ のためには、HEMsの化学・物理特性を十分に理解し、取扱時のリスクを最小化することが求められる.

本研究では HEMs に関連する反応の一つとして爆轟に注目する. 爆轟は爆発的反応から生じる衝撃波により未反応相が断 熱圧縮され発熱し発火・燃焼に至る現象で,衝撃波の伝播速度は音速域に達する. HEMs の爆轟に関する既往研究は放出す るエネルギー量の大きさから凝縮相や固相を対象としたものが多い. しかしながら,通常の使用要求は HEMs の熱分解や燃 焼に基づくものであり,外的要因により気相で進行する爆燃反応 (Deflagration) が爆轟へ遷移 (Deflagration-to-detonation, DDT) する可能性が考えられる. 爆轟の場合,初期圧に対して数十倍の圧力を有する衝撃波や高い熱効率を発揮するため, 燃焼とは異なる安全指針の確立が望まれる. 具体的には爆轟に関する物理量を予測し,十分な取扱安全性の確保を行う必要 がある.

そこで筆者は近年 HEMs の気相爆轟に関する基礎研究として, HEMs の熱分解・蒸発ガスの CJ 状態における物理量を量 子化学計算と化学平衡計算を用いて推定することで,気相爆轟の予測のための基礎データベースの構築を進めている.本稿 ではその一例として Green propellant の基材として期待される Ammonium dinitramide(ADN)についての計算結果を紹介する.

2. 理論 ·計算手法

2.1 1次元定常デトネーションモデルと Chapman-Jouguet 状態¹⁾

本研究では単純な系として1次元の定常デトネーション系を想定する(図1). ここでは本系におけるデトネーション状態の計算流れと本研究で注目するデトネーション中の現象点を概説する.

デトネーション波の伝播は次に示す,(1)質量保存則(連続の式),(2)運動量保存則,(3)エネルギー保存則,(4)状態方程式 を解くことで計算的に評価することができる.ここでは下付き1が始点(初期状態,未反応),2が任意の反応点を意味す る.

^{* 2020} 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

¹ 名古屋大学 未来材料・システム研究所 システム創成部門 変換システム部

⁽Division of Systems Research, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 (\equiv j > 0) \tag{1}$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \tag{2}$$

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \tag{3}$$

$$p = \rho RT \tag{4}$$

質量保存則と運動量保存則,および比体積(1/ρ)を用いることで,式(5)に示すレイリー線が導出される.レイリー線は始点(初期状態)を通り,式(5)における傾き j は伝播速度の大小を示す.

$$p_2 = -j^2(u_2 - u_1) + p_1 \tag{5}$$

また,質量保存則と運動量保存則を用いてエネルギー保存則から流速の項を消すと,エネルギー保存則は式(6)に示すユゴ ニオ曲線の形に変形できる. 衝撃波断熱曲線,デトネーション断熱曲線のどちらも式(6)の形で書き示される.

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(u_2 + u_1)(p_2 - p_1) \tag{6}$$

ある伝播強さ*j*を有するデトネーション伝播における任意の反応点の状態は、レイリー線とデトネーション断熱曲線の交 点として得ることができる(図 2). この時、レイリー線がデトネーション断熱曲線に対して接する(交点が1個になる)時, その反応点は Chapman-Jouguet(CJ)状態と定義される(図 2). CJ 状態では、その点における流速と音速が等しくなる. デト ネーション波はその後方に燃焼による膨張波形成を伴う. 膨張波はその点の物理量に基づいた音速で後方からデトネーショ ン波に侵入するように振舞う. しかしながら、この時、デトネーション波伝播と同じ方向に流速が生じており、膨張波の広 がりの相対的な度合いはこの流速と競合することで決定される. CJ 状態ではこの両者が均衡するため、膨張波のデトネー ション波への干渉は起こらず、安定したデトネーション波の伝播が成立する. つまり、CJ 状態における伝播速度(CJ 速度 と呼ばれる)は 1 次元定常デトネーション伝播を成立するための最小解として定義される. CJ 条件における各物理量がわ かることで、ZND 理論をはじめとする速度論的・熱力学的な現象予測が可能となる. (1)~(6)式、および CJ 状態における流 速と音速が一致することに基づき、反復計算(例えば NASA-CEA²))を行うことで CJ デトネーションの物理量を算出する ことができる.

2.2 初期ガス組成

ADN は常温・常圧で固体の塩である.計算条件である初期ガス組成として、これらが水素移動して電子的に中性化した ガス組成(NH3:1 mol, HN(NO2)2: 1 mol)を想定した.

CJ 状態の物理量計算には NASA-CEA を用いた.本研究の計算対象となるジニトラミド酸の熱力学データは通常の NASA-CEA には格納されていない.そこで,量子化学計算ソフト Gaussan09³⁾を用いて,G4⁴⁾レベルで対象のガス種の構造最適化およびエネルギー計算を行った.得られた計算結果を基に,GPOP⁵⁾を用いて不足する熱力学データを導出した.これら熱力学データを NASA-CEA に格納された既存データと結合することで,NASA-CEA の改良を行った.

NASA-CEAの計算では、初期圧力条件を 0.103 MPaA とした. ADN は開放系の熱分析において 0.1 MPaA 条件下で 450 K 前後からガス化を伴うことが報告されている ⁵ため、本計算に用いる初期ガス温度を 450 K に設定した. デトネーション条件との比較として、NASA-CEA を用いて同様の初期条件における定圧燃焼時の物理量を算出した.





図 2.1 次元定常デトネーション伝播にお ける圧力-比体積の関係

3. 計算結果および考察

ADN 初期分解ガスの CJ 状態量の計算結果を表 1, 同時に計算的に得ら れた爆轟生成ガス組成を表 2 にまとめる. 0.101 MPaA,450 K 初期条件の初 期ガスは定常デトネーション波の伝播により,断熱火炎温度 3345 K,燃焼 圧力は 3.594 MPaA まで理論的に上昇することがわかった. この時の CJ 伝 播速度(デトネーション伝播速度,式(1)-(5)で示す ui)は 2143.7 m でマッハ 数換算では 8.25 となった.

CJ 状態の圧力に注目する. デトネーション波が伝播した系において最大 圧を示すのは先頭衝撃波の直後(Von Neumann 点)である(図 1). ADN 初期 ガスがデトネーションした場合,ガスの比熱比変化はない仮定で,NASA-CEA から得られたマッハ数を用いてランキン・ユゴニオの関係式を解くこ とで,Von Neumann 点の圧力を算出することができる. 計算したところ, 本計算条件における Von Neumann 点の圧力は 7.186 MPaA に達することが 推算された. ADN は液体推進薬に用いられているが,例えばスラスタ運用 時を想定した場合,燃焼室の設計は高圧ガス保安法の観点から国内では 1 MPaA 未満の燃焼圧を基準とする場合が多い. しかしながら,その基準値 を優に上回る圧力が発生するため,配管ないしはエンジンの破損が予想さ れる.

続いて温度に注目する. 比較として定圧燃焼条件における断熱燃焼温度 を計算したところ, 断熱火炎温度は 2697 K であった. デトネーション条件 と定圧燃焼条件の結果を比較すると, デトネーションの方が 650 K 程度高 い結果となった. 断熱圧縮による燃焼であるため, 通常の熱還流を受けて 進行する燃焼とは異なり, 高い熱効率により高温燃焼場に至るわけである が, この高い温度も圧力同様, 取扱時のリスクにつながることが予想され る. 一方, 当該計算結果は安全指針として活用でき, これらを基に安全指 針 (安全率, 熱設計など) を議論することが可能ではないかと考えている. 表 1. NASA-CEA の計算結果

	-
物理量	値
$T_{ m C}$ /K	3345
Pc /MPaA	3.594
$D_{\rm CJ}$ /m·s ⁻¹	2143.7

表 2. 爆轟生成ガスの組成

化学種	モル分率
Н	0.00903
HNO	0.00002
HNO ₂	0.00001
HO ₂	0.00026
H ₂	0.01748
H ₂ O	0.32225
H_2O_2	0.00002
Ν	0.00001
NO	0.04009
NO ₂	0.00010
N_2	0.36194
N ₂ O	0.00001
0	0.02130
ОН	0.07530
O ₂	0.15219

4. まとめ

CJ 状態の状態を理解することで、デトネーション発生が予測される系の取扱安全性の確保に貢献することができる.本報告では高エネルギー物質の気相に注目し、その簡単な計算について取扱った.本計算では熱量の補正や初期ガス組成・初期温度といった計算初期条件の妥当性検証などが今後必要となる.また、CJ 状態は定常デトネーション波の伝播を仮定したものであり、「デトネーション波伝播が起こりうるか」については時間発展を考慮した計算検討が求められる.今後はZND理論等を用いた気相爆轟の発生の可能性やその化学・物理構造なども調査していく予定である.

謝辞

本研究の開始・遂行にあたり,名古屋大学 未来材料・システム研究所 川崎央助教,同大学 工学系研究科 渡部広吾 輝助教より多大な御支援・御協力をいただいた.この場を借りて感謝申し上げる.

参考文献

- 1) 例えば: リーブマン ロシュコ, 気体力学, 吉岡書店 (2000)など.
- 2) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 3) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Korokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B.Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
- 4) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, J. Chem. Phys., 126, 084108 (2007).
- 5) 松永浩貴, 次世代ロケット用高エネルギー物質の熱特性解析, 横浜国立大学博士論文 (2015).