博士論文

高圧水素漏洩時の自発点火現象の機構解明および防止方法

Mechanisms and Prevention of Self-ignition Phenomena of Released High-pressure Hydrogen

横浜国立大学大学院
工学府
（指導教員：石井一洋　教授）

兼子 航
Wataru Kaneko

2017年3月

目次

目次 ・・・

2.3.2　衝撃波速度の計測　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
2.2.3　水素の急速充填の影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・37
2.4　実験結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・38
2.4.1　溝のない隔膜　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・38
2.4.2　隔膜溝深さと破断圧力の関係　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
2.4.3　開口度の計測　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
2.4.4　隔膜開口過程の再現性　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
2.4.5　破断圧力の衝撃波への影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
2.4.6　隔膜の材質と厚さの衝撃波への影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
2.4.7　隔膜の開口と衝撃波の形成　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
2.5　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50

第 3 章 隔膜の開口過程が自発点火に及ぼす影響　・・・・・・・・・・・・・・・・52
3.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
3.2　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・53
3.2.1　実験装置　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・53
3.2.2　隔膜　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
3.2.3　自発点火の確認　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
3.3　実験結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・56
3.4　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62

第 4 章　高圧水素漏洩時の自発点火現象の可視化　・・・・・・・・・・・・・・・63
4.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
4.2　軸方向からの可視化実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
4.2.1　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
4.2.2　高速度カメラによる撮影　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・67
4.2.3　光電子増倍管による自発光の測定　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
4.2.4　 ICCD カメラによる撮影　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75
4.3　垂直方向からの可視化　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
4.3.1　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
4.3.2　実験結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・79

4.4　高圧水素漏洩時の自発点火現象の機構　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85
4.5　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・88

第 5 章　自発点火の発生機構に関する定量的調査　・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
5.2　研究方法および手順　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・91
5.3　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94
5.4　素反応数値計算　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・97
5.5　実験結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・102
5.5.1　高速度カメラ撮影画像　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・102
5.5.2　衝撃波と接触面の速度　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・104
5.5.3　管軸部の混合と反応誘導時間　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・105
5.6　実験と計算の結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・107
5.7　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・111

第 6 章　高圧水素漏洩時の自発点火の防止　・・・・・・・・・・・・・・・・・・113
6.1　目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・113
6.2　多孔質体を用いた自発点火防止　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・115
6.2.1　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・115
6.2.2　多孔質管 I による衝撃波の減衰および自発点火防止　・・・・・・・・・118
6.2.3　多孔質管 II による衝撃波の減衰および自発点火防止　・・・・・・・・・121
6.3　開口面積抑制による自発点火　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・125
6.3.1　実験装置および方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・125
6.3.2　開口面積抑制による衝撃波への影響　・・・・・・・・・・・・・・・・126
6.3.3　開口面積抑制による自発点火防止効果　・・・・・・・・・・・・・・・128
6.4　高圧水素を放出させるときの留意事項　・・・・・・・・・・・・・・・・・131
6.5　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・133

第 7 章　結論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・135
7.1　各章のまとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・135
7.2　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・143

謝辞 ・・・

概　要

現在，世界各国で水素のエネルギー利用が始まっており，水素ステーションなどのインフラ整備も活発化している．このエネルギー利用に際して，水素はエネルギー密度が低いため高圧で貯蔵されることになり，高圧水素を貯蔵する施設では不意の過圧に対して圧力を逃す安全装置などが設置されている．高圧水素が事故または意図的に大気へ放出されるとき，その周囲条件によっては点火源がなくとも自発的に点火し燃焼する現象が確認されている．従来の研究では，隔膜で蓋のされた容器内に高圧水素を充填して隔膜を破断させ，接続した管内に放出することで自発点火の発生を再現している．これまで同様な実験方法や数値計算によって，自発点火の発生条件や発生機構が研究されてきたが，発生条件は大きくばらつき発生機構も実験的な裏付けが不足している．

本論文は，高圧水素が漏洩し円管を通って大気に放出されるときの自発点火現象について，発生条件の特定と機構の解明を行い，最終的に自発点火現象の防止方法を提案することを目的としている．まず隔膜を任意の圧力で破断させ，そのときの隔膜開口過程の再現性を向上させることで，自発点火現象を再現性良く発生させる．その上で自発点火の発生条件を特定し，条件を変えながら自発点火過程を可視化することでその発生機構を調べる．このとき管内圧力や発生する火炎の形状や位置は測定できるが，自発点火現象が生ずる機構について定量的な情報が不足するため，反応モデルを用いた 0 次元の素反応数値計算を行い定量的に発生機構を考察する．そして得られた自発点火機構に基づいて，効果的な自発点火防止方法を提案する．

本論文の構成は以下のとおりである．

第 1 章では，近年の水素のエネルギー利用に関する取組や事故例，管内衝撃波形成に関する従来研究，降圧水素漏洩時の自発点火に関する従来研究に関して述べ，本研究の動機および目的を記している．

第 2 章では，まず実験装置の詳細と隔膜を任意の圧力で再現性良く破断させる方法を記している．破断圧力を変えながら様々な材質・厚さの隔膜を破断させた結果から，隔膜の開口過程が形成する衝撃波に及ぼす影響についてまとめている．

第 3 章では，まず従来の研究と同様に自発点火が発生するときの隔膜の破断圧力と管長の関係を示している．いくつかのばらつきが確認できるためその原因を考察し，高圧水素の放出により管内に発生する衝撃波の伝播速度と管長で自発点火の発生の有無をまとめた結果，ほぼばらつきなく自発点火が発生する管長と衝撃波速度の関係が得られた．

第 4 章では，自発点火によって発生する火炎の進行方向および進行歩行に垂直な方向からの自発点火過程の可視化実験を行っている．この実験から，管内に放出された水素噴流は境界層内の高温空気とせん断混合することで自発点火し，火炎は下流に移動しながら管壁に沿った円筒形状になるという自発点火現象の機構を提案している．

第 5 章では，可視化実験や管内に細線を挿入した状態での自発点火実験と 0 次元の素反応数値計算により前章で提案した自発点火現象の機構を定量的に調べている．とくに自発点火が発生する前の水素-空気混合気に関する定量的な考察を行っている．

第 6 章には，これまでの結果をもとに形成した衝撃波の減衰または形成する衝撃波を弱体化することで自発点火現象を防止することを試みている．

第 7 章には本論文の結論をまとめている．

Abstract

Recently, a use of hydrogen energy has started, and infrastructures as a hydrogen station have been developed widely in many countries. Hydrogen gas is usually compressed to high pressure in storage tanks owing to its low-energy density. Large storage facilities of hydrogen are equipped with safety valves for avoiding sudden overpressure of high-pressure hydrogen. It is well-known that high-pressure hydrogen ignites spontaneously without any ignition sources if it leaks from the storage container or a transport pipe. In the previous study about the self-ignition, release of high-pressure hydrogen was conducted using rupture of a diaphragm separating high-pressure hydrogen from atmospheric air in a cylindrical test tube, so that the self-ignition phenomenon of released hydrogen was reproduced. Although the critical pressure, which is the minimum rupture pressure of diaphragm for the self-ignition, has been studied by conducting experiment, the experimental results show that the critical pressure exhibit a large dispersion. The mechanism of self-ignition also was proposed by numerous experimental and numerical attempts. However, the proposed self-ignition mechanisms have not yet been fully verified experimentally.

Objectives of the present study are identification of the critical conditions for the self-ignition, quantitative elucidation of the self-ignition mechanism, and proposition of prevention method of self-ignition. Firstly, reproducibility of the self-ignition event is improved by controlling the rupture pressure and diaphragm rupturing conditions accurately. Then the critical conditions for self-ignition are identified and the self-ignition mechanism is proposed based on visualization experiments of self-ignition process. As for this experiments, measurement results about self-ignition event are not enough to reveal the mechanism quantitatively, hence, the self-ignition process is investigated by using simulation of chemical kinetics and the measurement results of experiments. The effective prevention methods of self-ignition are proposed based on the obtained self-ignition mechanism.

The present thesis consists of seven chapters:

Chapter 1 describes a use of hydrogen energy, previous studies about the self-ignition of high-pressure hydrogen released, purpose of this study.

In Chapter 2, method of rupturing a diaphragm with good reproducibility are explained. Then, effect of diaphragm opening process on shock strength is obtained by rupturing diaphragms with several materials, thicknesses, and scores at various pressure.

In Chapter 3, the critical pressure is obtained using various length of the tube. A little dispersion in the critical rupture pressure are shown, and then cause of the dispersion are studied. As a result, effects of the tube length and the shock speed on self-ignition of released hydrogen is obtained.

In Chapter 4, A new self-ignition mechanism based on the experimental results is proposed by visualizing the self-ignition process in two orthogonal directions. The released hydrogen and the heated air in the boundary layer are mixed and the hydrogen-air mixture eventually satisfies the critical condition for self-ignition. After the self-ignition occurred, a flame propagated inside the mixture, which is generated along the inner wall, so that cylindrical flame is formed.

In Chapter 5, the self-ignition mechanism is investigated quantitatively by simulation of chemical kinetics and measurement results of experiments. As for the proposed mechanism, mixing process, which proceeds between the released hydrogen and heated air, until the occurrence of self-ignition is studied.

In Chapter 6, prevention method of the self-ignition of released hydrogen by attenuating shock wave is proposed. The shock wave generated in the tube is weakened by passing through a porous tube or reducing aperture of diaphragm.

Chapter 7 summarizes the results of this study.

第 1 章
序　論

1.1　水素利用に関して

水素は常温常圧において無色無臭の気体として存在し，水素化合物を含めると宇宙で最も多く存在する元素であるといわれる．地球上において自然に単体で存在することはほとんど無いが，水素源と成る水は化石燃料とは比較にならないほど存在する．水素を燃焼させると，水素は酸素と結びつき大気を汚染する窒素化合物等を排出することなくエネルギーを生成する．また水素の製造過程においても再生可能エネルギーを用いた場合，その製造から利用まで有害な排出物は精製されない．とくに水素のエネルギー利用として燃料電池が注目されており，効率的なエネルギー利用に関して日々研究がなされ今日におけるそのエネルギー効率は，定置用燃料電池で 35-60 %，電気と俳熱利用を併せた総合エネルギー効率は 80 %を超える[1]．燃料電池は水素と空気中の酸素を反応させるだけであるので，水素を準備すれば燃料電池は現地で発電が可能であり，送電線が必要ないなど送電によるエネルギーロスがなく，水素も大規模なインフラを用いずにトレーラー等で輸送可能である．さらに燃料電池の使用において，他の発電方法のようにエンジンや蒸気タービンは存在せず比較的低騒音・振動であるため，とくに需要の大きい市街地での直接の発電も問題にはならない．水素ステーションは全国の市街地などに設置され稼動を開始しており[2]，　2016 年時点で 33 箇所開所されている[2].

表 1 に水素の物性値をメタンおよびプロパンとともに示す．水素は分子量が小さく粘度も低いため，小孔などから漏洩しやすい．またメタンおよびプロパンが付臭措置が講じられている一方で水素は無色無臭のため検知されにくいが，空気よりも非常に軽く拡散係数も大きいので，漏洩箇所周囲が開放空間で漏洩量が少なければ短時間で大気に拡散され，滞留の危険性は低い．しかしながら大気中に漏洩した水素は非常に点火しやすく，最小点火エネルギーはプロパンやガソリンと比較すると非常に小さい．また燃焼が可能な大気中における水素濃度範囲が広いため，水素が十分に拡散される開放空間のような環境でなければ水素の点火および燃焼の危険性は高まる．水素が何らかの点火源によって燃焼を開始したとき，火炎は可燃限界を満たす混合気内を伝播し，とくに燃焼から爆轟に遷移するかどうかでその被害は大きく異なる．水素の火災被害として有名なの

が 1937 年のドイツ超大型豪華飛行船ヒンデンブルグ号の事故であるが，フィルムで確認できるその燃焼は拡散燃焼である[3]．一方で 1921 年の飛行船 R38 の事故では火災から爆轟が発生した結果，地上の広域で窓ガラスの破損が確認された[4,5]．爆轟は衝撃波を伴いながら燃焼する現象であるため，一度発生してしまうと爆風による圧力波が伝播しその被害は広範囲に及んでしまう．水素の空気中における爆轟範囲は広いため，一度燃焼が開始すると爆轟に遷移する可能性は比較的高い．爆轟への遷移がない場合においても，水素は燃焼速度が速く消炎距離が非常に短いので，水素火炎は小孔でも通り抜けることができる．水素は可燃限界が広く消炎距離が短いため一度点火するとその火炎は消炎しにくい．空気中で自然に点火する温度（以下，自然発火温度とする）は文献によって多少の差はあるものの，空気中で概ね 500-600℃となっており，水素-酸素混合気の爆発半島を示す温度，圧力，発火限界の関係から，圧力が上昇すればさらに低温での着火の可能性がある[6]．以上から，水素は点火しやすいうえに一度燃焼が開始すれば爆轟に遷移する危険性が高く，さらに水素火炎は消えにくいということがわかる．したがって安全対策として，漏洩後には開放空間にすみやかに拡散させることが肝要である．

水素の輸送・貯蔵方法として，気体状態で圧縮するほかに液体になるまで冷却する方法がある．この場合エネルギー密度が上昇するが，水素の沸点は非常に低いため専用の機器や施設が必要で，その温度管理にも注意が必要である．一方で水素を気体状態で貯蔵するとしても，高圧であるだけでなく金属を脆化する特性があり，その貯蔵容器の材質には注意が必要である．

表 1.1　水素の物理的特性[7, 8, 9]

Physical property	**Unit**	**Methane**	**Propane**	**Hydrogen**
Chemical formula		CH_4	C_3H_8	H_2
Molecular weight		16.043	44.043	2.0158
Specific gravity (air =1) (NPT)		0.554	1.52	0.0696
Diffusion coefficient in air (NPT)	cm^2/s	0.16	0.12	0.610
Minimum ignition energy in air	mJ	0.28	0.25	0.02
Flammability limits (in air)	Vol%	2-10.5	5-15	4.0-75.0
Detonability limits (in air)	Vol%	6.5-12	2.6-7.4	18.3-59
Burning velocity in air (Stoichiometry, 0.1 MPa)	m/s	0.4	0.43	2.65
Spontaneous ignition temperature in air	°C	580	460	572
Boiling point (0.1 MPa)	°C	-162	-42.09	-252.6
Quenching distance in air (0.1 MPa)	cm	0.28	0.17	0.064
Embrittlement		×	×	Hydrogen embrittlement

表 1.2 に軽油を基準燃料とした場合の各種燃料の相対的な体積エネルギー密度を示す．エネルギー密度は車両用燃料などの輸送用燃料としての利用において重要な項目となる．例えば車両に燃料を積載して一定距離を走行するとき，この体積エネルギー密度が高いと燃料容積が小さくなる．石油系燃料は体積エネルギー密度と質量エネルギー密度の両方において優れている一方で，ガス燃料である水素は質量エネルギー密度が 32.9 kWh/kg で，石油系燃料の約 12.8 kWh/kg という値と比較しても十分高いが[10]，体積エネルギー密度が小さいという欠点をもつ．そのため水素ガスを燃料とする場合には，十分なエネルギー量を確保するためには高圧状態で輸送・貯蔵する必要がある．

現在の高圧水素施設に関して，その使用圧力は 70 MPa に到達しており，将来的にはさらなる高圧状態での貯蔵・輸送が目指されている．水素容器貯蔵圧力が 70 MPa で容器体積を 100 L とすると，水素は 4 kg 充填されることになり，これは燃料電池自動車が 500 km 走行可能な量である．また 70 MPa の水素を充填する際，水素スタンドではさらに高圧の水素が必要で，その常用圧力は 82 MPa にもなる[11]．水素の特性に関しては表 1.1 に示したが，圧力の上昇とともに各種特性が変化することが知られており，高圧に近づくにつれて水素はより着火・爆発の可能性が高くなる[12]．しかしながら 1 MPa を超えるような高圧状態となった水素の特性は未だ完全には明らかになっていない．

表 1.2 軽油に対する燃料のエネルギー密度[13]

Fuel	Normalized energy density to diesel fuel [%]
Diesel fuel	100.0
Gasoline	87.2
Ethanol	56.2
Methanol	46.1
Liquid hydrogen	25.5
CNG (25 MPa)	25.1
Compressed hydrogen (25 MPa)	6.4

近年の水素利用に対する活発な社会の動きに対応して，水素に関する研究の中でも安全面に注目した研究が多く行われ，特に水素が漏洩した場合の危険性については厳しく検討されてきた[14]．車両に関する研究としては車内に水素を充満させて点火する実験[14]や車両火災試験[14]などがあり，貯蔵容器に関しては貯蔵容器を破損させたときの水素の拡散挙動に関する実験[15-18]，容器から漏洩した水素に点火したときの火炎長に関する実

験[19-22]，貯蔵容器に銃弾を撃ち込む実験[23]などの研究がある．さらには点火した際の爆発圧力に関する実験[20, 21, 24]，漏洩水素に点火源となる静電気を与える実験[22]や閉鎖空間および半閉鎖空間で水素を点火させる実験[25]などが行われてきている．これらの実験から，点火源がないかぎり高圧水素が漏洩しても火炎は発生せず，それは貯蔵容器に銃弾を撃ち込んでも同様であることがわかっている．また高圧水素は漏洩したとしてもすぐ拡散するため危険性は低く，問題が生じた場合は貯蔵容器の破損を防ぐために積極的に水素を排出するべきであると認識されている．

水素の貯蔵・輸送方法は多岐にわたるが，大規模な貯蔵・輸送を除けば高圧に圧縮する方法が最も多く選択されているのが実情である．水素ステーションではもちろん安全装置が取り付けられているものの，国内外を問わず水素ステーションでの事故が発生しており，これらの事故の中には明確に原因を説明されているものと原因不明なものがある[26, 27]．とくに高圧水素が漏洩した後に点火し火炎が発生するといった事故において，点火源が不明な事例があり[26]，その原因の解明が求められる．これまでこの点火源の解明に関していくつかの研究が行われた結果，その原因は静電気であるという解釈が主流となっている[3]．例えば高圧水素を放出する実験において，純水素だけでは点火しなかったものの，放出経路にさびなどの固体粉末を伴うと，静電気が発生することにより点火するといった報告がされている[28]．高圧水素貯蔵施設の周囲に存在する砂やほこりが，施設に設置されたベント管などの内部に入りこむことはあるが[7]，点火源となる静電気を発生させるだけの十分な固体粉末が高圧水素の漏洩部出口に堆積するといった事象は，そう何度も起こり得ることではなく，すべての点火事故を説明するには十分とはいえない．

高圧水素の利用に際して，その容器や施設には温度上昇や不意の過圧等に対して，即座に安全弁や放出管で減圧する対策がとられており，それ以外でも高圧水素の排気のためにベント管が設置されている[7]．これらの装置が作動すると急速に高圧水素が大気へと放出されることになり，その構造や排気方向を指定するなどの理由から内径や管長に幅はあるものの放出部には円筒形の管が連結していることが多い[29, 30]．また安全弁はその仕組みの違いから，装置が大きく複数回の使用が可能なばね式と，一回の使用で使い切る破裂板式とが存在し，前者は作動の応答が比較的遅い，動作部を必要とする，という特徴があり，後者はその逆の特徴をもつ[14]．放出部口径は破裂板式の方が比較的大きいが，高圧水素ガスに対応可能な安全弁はどちらの場合も数センチ程度が一般的である．

2012 年 4 月に，アメリカのカリフォルニア州エメーリービル水素ステーションで水素漏洩および火災事故が発生し，2 時間半経つまでその炎は消し止められなかった[27]．この事故に関する調査においても火災の原因は明確化されておらず，静電気が原因だろうと推察されている．調査の結果，この水素ステーションにはばね式安全弁が設置されていたが，水素漏洩はこの安全弁の破損によって引き起こされたことがわかっている．ば

ね式安全弁は応答が遅いため短時間での圧力上昇に対応できず破損し，高圧水素が大気へと急激に放出されることが予想できる．また破裂板式安全弁では薄い金属隔膜が短時間で開口するため安全弁の破損はないが，この場合も高圧水素は大気へと急激に放出される．したがって，貯蔵された水素の圧力が短時間で上昇する場合，安全弁設置位置で急速な高圧水素漏洩を引き起こし,水素は円管を通って大気へと放出される結果となる．

1.2　管内での衝撃波形成

1.2.1　衝撃波管の概要

高圧ガスを大気に急激に放出するとき，放出方向に衝撃波が形成する．衝撃波が通過するとその背後気体は急激に圧縮されることで高温・高圧状態となり，この高温．高圧場を利用したものの中に衝撃波管がある．Wolanski ら[31]は衝撃波管を用いて圧縮した水素が点火源なしに点火することを報告した．また固体粉末を伴わずとも，破裂板式の安全装置を用いて 6.9 MPa の水素を内径 5 mm，管長 1.2 m の配管に放出したとき点火が発生し，衝撃波の理論から求めた空気温度が水素の最低点火温度を超える 1300 K であることが報告されている[32]．高圧水素を急速に管内に放出するこの現象は，衝撃波管の実験方法と類似しており，衝撃波管に関する多くの知見が応用できると考えられる．

衝撃波管は 1899 年に Vieille[33]によって初めて考案され[34]，日本国内では 1960 年代に玉木章夫[34, 35]によって初めて導入されたとされる[36, 37]．衝撃波管は当初衝撃波そのものの研究に用いられ，その後高速空気力学の研究に用いられた[38]．そして気体力学や航空宇宙工学だけでなくプラズマなどの高温物理学や高速高温の化学などの広い分野で使用されるようになった[38]．

一般的な衝撃波管は，両端の閉じた直管で隔膜により高圧室と低圧室に隔てられた構成をしており，高圧室と低圧室にそれぞれ気体を充填し，圧力差で隔膜を破断させ衝撃波を形成する．図 1.1 は衝撃波管内の状態量の変化を示しており，図 1.1(a)に初期状態の衝撃波管概略図を示す．高圧室に充填された気体を駆動気体と呼ばれ，低圧室に充填された気体は被駆動気体と呼ばれる．図 1(b)は x-t 線図で，領域 1 には初期状態の被駆動気体，領域 2 には衝撃波背後の加熱された被駆動気体，領域 3 には膨張波によって冷却され低圧室側へ加速された駆動気体，領域 4 には初期状態の駆動気体，領域 5 には反射衝撃波画通過した被駆動気体がそれぞれ存在する．領域 2 および領域 3 の気体はそれぞれ熱気体および冷気体と呼ばれ，$t = 0$ において隔膜が破断し衝撃波および膨張波がそれぞれ逆方向に進行するとともに熱気体および冷気体がその領域を広げる．そして図 1(b)の点線で示される時間における速度，温度，圧力および密度分布を示したものが図 1(c)から(f)でる．隔膜が破断すると衝撃波が低圧室に形成するとともに，駆動気体は膨張することで低圧室側に進行し，このとき管内では図 1.1(b)-(f)のような状態となる．衝撃波は波面前後の気体に圧力や温度の不連続面を生じさせ，膨張波が衝撃波とは反対方向に進行する．被駆動気体は静止しているが，衝撃波が通過すると圧縮され駆動気体と同じ速度で下流方向に移動する．当初隔膜で隔てられた駆動気体と被駆動気体の境界は，両気体が下流方向に移動することで同様に移動し，この境界を接触面と呼ぶ．衝撃波による圧縮でその背後気体は高温・高圧になり，膨張波は気体を膨張させその背後気体は低

温・低圧となる．これらは波であるため反射・屈折・回折し，特に衝撃波が気体内で反射するとさらに高温・高圧となる．

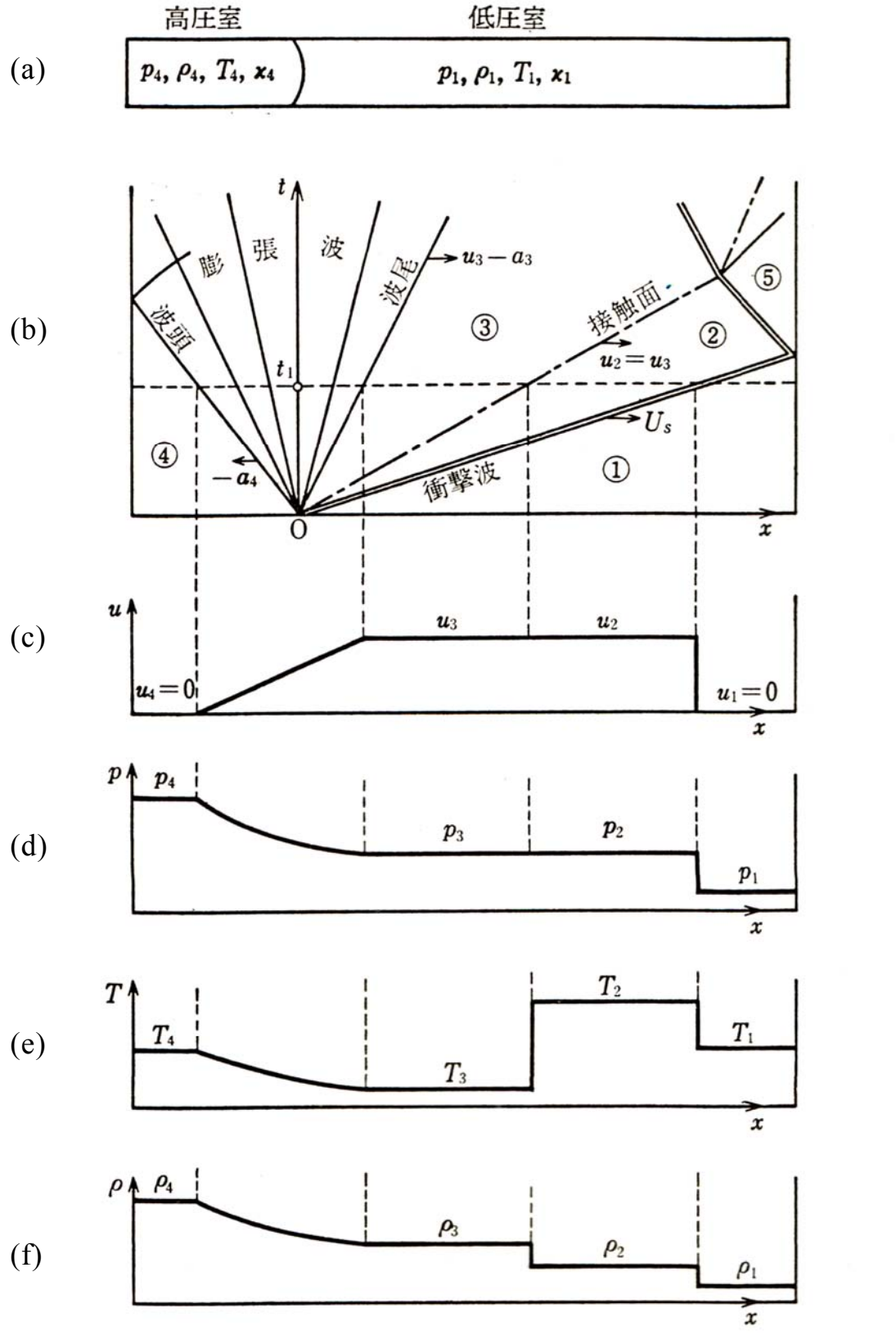


図 1.1　衝撃波管内における状態量の変化[38]

衝撃波を取り扱うにあたって，垂直衝撃波前後の圧力，密度，エンタルピ，内部エネルギーなどの熱力学的状態量の関係を表すランキン-ユゴニオの関係式がある[38, 39, 40]．この関係式は様々な形式で表すことができ，マッハ数 M_1 の関数として，以下に衝撃波前後の圧力 p，密度 ρ，速度 u，温度 T の関係をそれぞれ示す．

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{2\kappa_1}{\kappa_1}(M_1^2 - 1) \tag{1}$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left[1 - \frac{2}{\kappa_1+1}\left(1 - \frac{1}{M_1^2}\right)\right]^{-1} \tag{2}$$

$$u_2 - u_1 = \frac{2a_1}{\kappa_1+1}\left(M_1 - \frac{1}{M_1}\right) \tag{3}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{[2+(\kappa_1-1)M_1^2][2\kappa_1 M_1^2-(\kappa_1-1)]}{(\kappa_1+1)^2 M_1^2} \tag{4}$$

添え字の 1 は衝撃波前方，添え字の 2 は衝撃波背後を示している．

また隔膜が破断し衝撃波が形成されるときの，衝撃波管内の流れを解析する理論を単純理論[38, 39, 40]という．このとき以下に示す仮定に基づいている．

・流れは一次元流れである．
・気体は完全気体で，衝撃波を除いて，粘性と熱伝導のない等エントロピ流れである．
・隔膜は瞬間的に開口したその瞬間に初期条件から定まる一定強さの衝撃波が伝播する．

以上の仮定に基づいて，衝撃波マッハ数を Ms，比熱比を κ とし高圧室と低圧室の圧力比 P_4/P_1 は

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{2\kappa_1 M_s^2-(\kappa_1-1)}{\kappa_1+1}\left[1 - \frac{\kappa_4-1}{\kappa_4+1}\frac{a_1}{a_4}\left(M_s - \frac{1}{M_s}\right)\right]^{-\frac{2\kappa_4}{\kappa_4-1}} \tag{5}$$

となり，この式から初期状態の領域 1 と領域 4 に関する比熱比，音速比，圧力比が得られれば衝撃波マッハ数 M_s が求められる．

1.2.2　隔膜開口と衝撃波形成距離

単純理論によって得られる値は実験値とは異なり，その理由は大きく分けて 2 点指摘されている[38]．1 つ目は気体の粘性と熱伝導性を考慮に入れていないため，実際は隔膜位置から距離が離れるほど衝撃波が減衰されるということである[41,42]．2 つ目は隔膜の開口は瞬間的には終了しないということである[43]．衝撃波管を用いた実験において，隔膜は隔膜前後の圧力差を利用するか，撃針などによって破断させる方法がとられるが，隔膜が破断を開始してから終了するまでには時間を要することが実験的に確認されている[44]．White[43]は，この隔膜破断に要する時間（以下，開口時間）が衝撃波管内流れに与える影響を考慮して，単純理論を発展させて衝撃波の強さを求めている．彼の理論では，開口時間は有限でありその開口過程に対応して圧縮波が連続的に発生し，低圧室内を伝播する圧縮波群が同一点で先頭の圧縮波に追いつき衝撃波が形成されるとしている．White のモデルを図 1.2 に示す．単純理論では，衝撃波は隔膜の開口と同時に形成されるので形成位置も隔膜位置となる．一方，開口時間を考慮した White のモデルの場合は，隔膜と衝撃波が形成する位置との距離（以下，衝撃波形成距離）が存在し[46]，隔膜の開口時間が衝撃波強さに関係する[45, 47]．このモデルでは，隔膜開口とともに発生した圧縮波群は低圧側のある一点で先頭の圧縮波に追いついて衝撃波が形成され，同時に上流側に伝播する膨張波が発生する．

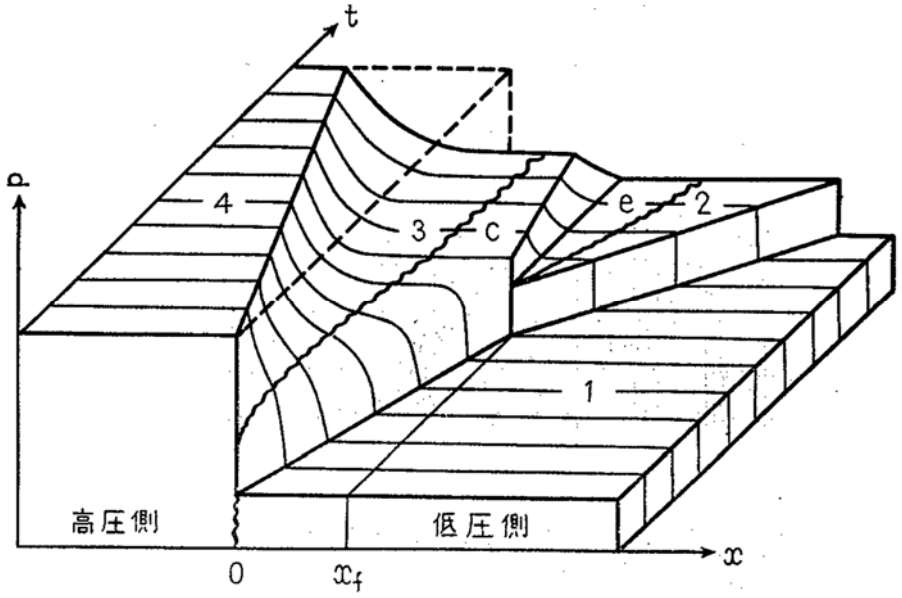


図 1.2 White のモデル[43,46]

生井らは White[43]のモデルを拡張し，図 1.3 に示すように，より管内流れに則したモデルを提案した[46]．隔膜が開口を開始すると連続的に圧縮波が発生し，先頭の圧縮波はこれらに追いつかれるとともに加速する．そして開口過程終了時に発生した圧縮波が先頭の圧縮波に追いついた瞬間が最も加速された状態であり，このときの隔膜からの距離を衝撃波形成距離とした[46]．このとき連続した圧縮波群は，隔膜の開口面積の時間的変化に対応して発生すると考えられている[46]．実際の衝撃波管を用いた実験では，衝撃波が管内を伝播するとともに管壁に沿って境界層が形成され衝撃波は減衰される[41, 42, 46]．衝撃波が形成されるとその後は圧縮波による加速が行われないため減衰過程に入り，その結果衝撃波は単調に減速していく．本研究における隔膜開口から衝撃波の形成に関しては，この生井らのモデルに基づいて考察した．

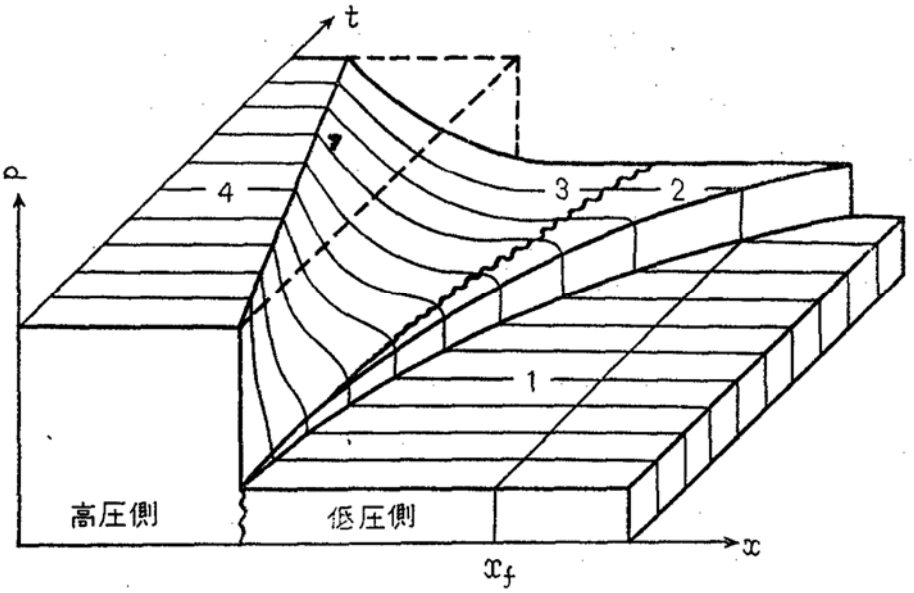


図 1.3 生井らのモデル[44]

隔膜の開口に関して，開口時間だけではなくその開口面積も衝撃波に影響を及ぼすことが知られている[48, 49, 50]．隔膜開口過程の初期において隔膜中心に微小な孔ができ，時間とともにその孔の面積は増大する．その結果，形成される衝撃波は当初は曲面状で，伝播とともに平面衝撃波となり衝撃波形成距離の 1/5 程度で完全に平面になるとされている[45]．この開口過程は接触面にも影響を及ぼしており，接触面の形状は円錐状になる[51]．他にも隔膜の開口に関連する研究はいくつかあり，開口時間と衝撃波強さの関係[45]について図 1.5 に示すような結果が得られている．この研究では，開口時間が衝撃波強さに及ぼす影響を調べるために，高圧室と低圧室の圧力差を一定にして開口時間を変化させている. 開口時間を任意に変更するため, 隔膜の代わりに急速開口弁を用いており，開口時間は約 1 ms から 2.5 ms の範囲で変更された[45].

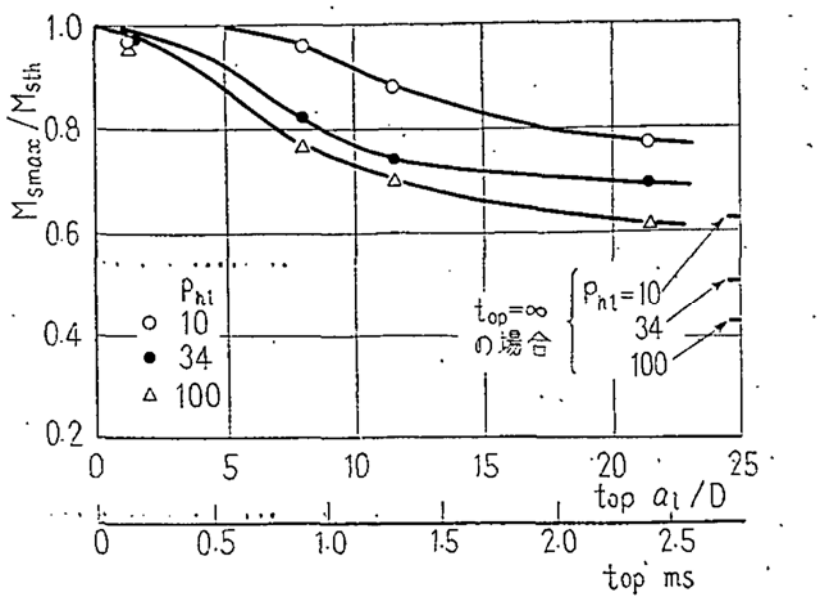


図 1.5 開口時間と衝撃波強さの関係[42]

Rothkopf ら[52]は矩形管における金属隔膜の隔膜開口過程を調べ，図 1.6 に示すような 3 種類の開口過程を説明した[52]．隔膜は全て管断面の矩形形状に対して対角線となるような溝が切られており，理想的な開口過程はその溝に沿って均等に開口してその線幅を増やし，やがて矩形形状に近づくとしている．実験で得られた開口過程では銅製や真鍮製隔膜よりもアルミニウム製隔膜の破断が最も理想的な開口過程に近いことが示されている[52]．以上のように隔膜の開口過程と衝撃波形成には密接な関係があり，隔膜の開口時間によって衝撃波形成距離が変わるため，とくに隔膜近傍の流れを考えるとき被駆動気体の圧力や温度の上昇に影響を及ぼすことがわかっている．

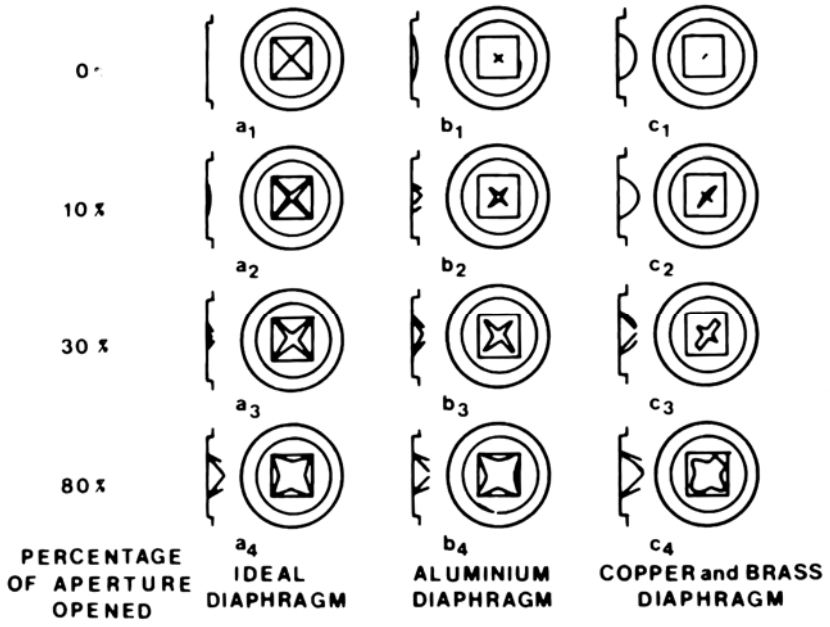


図 1.6 理想的な開口過程と材質ごとの開口過程の概略図[49]

1.3　自発点火に関する従来研究

1.3.1　高圧水素漏洩による自発点火現象の発見

高圧水素が漏洩するとき開放空間に直接漏洩しても点火は発生しないが，漏洩箇所の周囲条件によっては点火源がなくとも自発的に点火が発生することが知られている[53]. Astbury ら[54]はそれまで発生した水素漏洩に伴う火災事故を調査し，事故の 86.3 %において明確な点火原因が確認できなかったことを報告した．彼らは高圧水素漏洩時の潜在的な点火原因を考察し，静電気による点火と水素の拡散点火の可能性が高いことを示している．静電気による点火は実験的にも研究が行われ，水素の放出部付近に酸化鉄を配置することで水素と一緒に噴出した酸化鉄は帯電し点火した[24]．この静電気による点火に関しては他にも同様の研究がなされているが，いずれの場合も水素放出部付近に酸化鉄のようなダストを配置する必要がある[55].

水素の拡散点火に関して，1973 年に Wolanski ら[31]は衝撃波管を用いて初めて高圧水素を自発的に点火させ，そのときの現象を拡散点火と名付けた．この研究の衝撃波管では，2 枚の隔膜で 3 種類の気体が隔てられ，高圧室にはヘリウムを混入した水素-酸素混合気，低圧室には水素，観測部には空気または酸素が充填している[31]．まず駆動気体に点火することで高圧室と低圧室間の隔膜が破断し，形成した衝撃波によって低圧室内の水素は高圧となり隔膜を破って観測部へと放出される．このとき観測部に設置された窓を利用してシュリーレン撮影を行うことで，衝撃波の位置や速度，噴出する水素の点火を確認している．その結果，衝撃波通過前の低圧室内水素温度が水素の自然発火温度より低くとも観測部で点火が確認され，衝撃波が強いほど点火遅れが短くなると報告している．点火遅れはシュリーレン写真から求めており，衝撃波が観測部に到達してから発光が確認されるまでの時間と定義している．このとき，噴出した水素と衝撃波背後の高温酸素が接触面で激しく混合することで自発点火にいたると説明している．しかしながらこの研究が行われた当時は,高圧貯蔵した水素のエネルギー利用はまだ活発ではなく，大気への放出実験は行われなかった．また実験手法も上記のように高圧水素を充填して漏洩させるものではなかった.

その後，高圧水素漏洩によって発生する自発点火の原因は，水素放出による静電気の発生が点火源となるという考えが主流となったが，2007 年に Dryer ら[53]は隔膜の破断を利用して高圧水素漏洩を再現する実験を行った．実験装置は図 1.7 に示すように，バルブで調節しながら水素を水素貯蔵部となる容器に充填することで高圧水素を作成している．水素貯蔵部は金属製隔膜で大気と隔てられており，水素の充填圧力が増すことで図 1.7 下部に示すように隔膜が破断し水素は大気へと放出された結果，図 1.7 下部に示すような火炎が発生した.

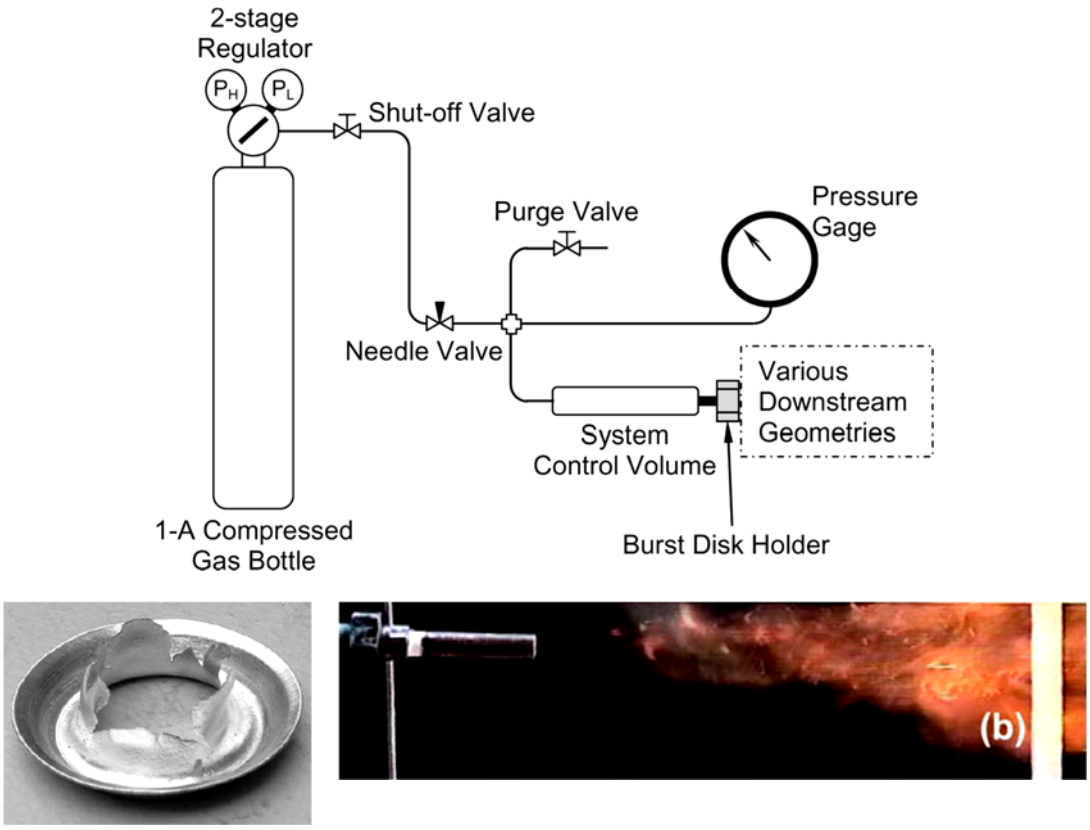


図 1.7 Dryer らの実験装置，破断した隔膜および火炎画像[53]

また実験では隔膜下流に円管が取り付けられ，このときの管内での点火機構を図 1.8 のように提案している．まず隔膜が水素の充填により湾曲しその後破断することで，衝撃波が形成し，衝撃波による壁面付近における境界層が発達し，接触面が下流方向へ移動する．形成した衝撃波は，隔膜の破断時の開口形状により 3 次元的な形状をもち，管内壁で反射し管軸部で収束する．このとき反射衝撃波が通過することで水素-空気の接触面は乱れて混合気が形成され，最終的に管軸部分で衝撃波と衝撃波の相互作用から自発点火が発生する．この Dryer らによる研究が報告された後，高圧水素漏洩時の自発点火の原因は衝撃波による加熱であることが認知され，類似の実験手法を用いた研究が多く行われるようになった[56-62].

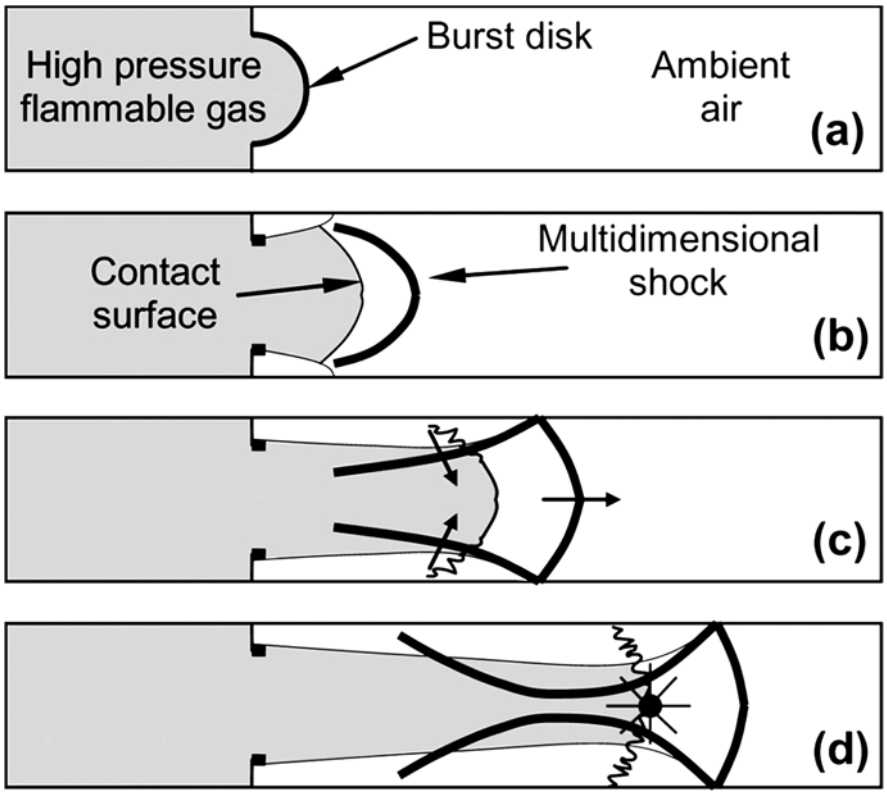


図 1.8　Dryer らの提案した自発点火機構[53]

(a)：隔膜破断前，(b)：3 次元的な衝撃波の形成，(c)：管壁による衝撃波の反射と反射衝撃波と接触面の相互作用による水素-空気混合の促進，(d)：反射衝撃波の管中心での収束と圧力・温度の上昇による点火．

1.3.2　実験的研究

Mogi らは Dryer らの実験[53]と同様に，高圧水素貯蔵部，隔膜および水素の流路となる円管を用いて自発点火の発生条件を実験的に調査した[56]．Mogi らは円管内径，管長および隔膜破断時の水素充填圧力（以下，破断圧力）を変えながら，円管軸方向に等間隔で設置した圧力変換器およびフォトダイオードで管内の圧力変化および発光を測定した．その結果図 1.10 に示すような破断圧力と管長が自発点火発生に及ぼす影響が得られ，管内径に関わらず破断圧力の上昇および管長の増加が自発点火発生の可能性を高めることがわかった．さらに管径に関しては，内径の小さな円管の方が点火しやすい傾向にあった．この研究では管の出口部における衝撃波および火炎が可視化され，管の外では管内径よりも大きな火炎が伝播することが示され，一方で管内において点火が生じても破断圧力が低い場合は管出口で火炎が吹き消えることがわかった．この吹き消えは他の研究

者によっても確認され，Kim ら[63]は管出口に壁を設置し，壁が自発点火または火炎に及ぼす影響を調べた．その結果，設置された壁は自発点火に影響を及ぼさないものの，噴出した火炎を保持する働きがあることがわかった．

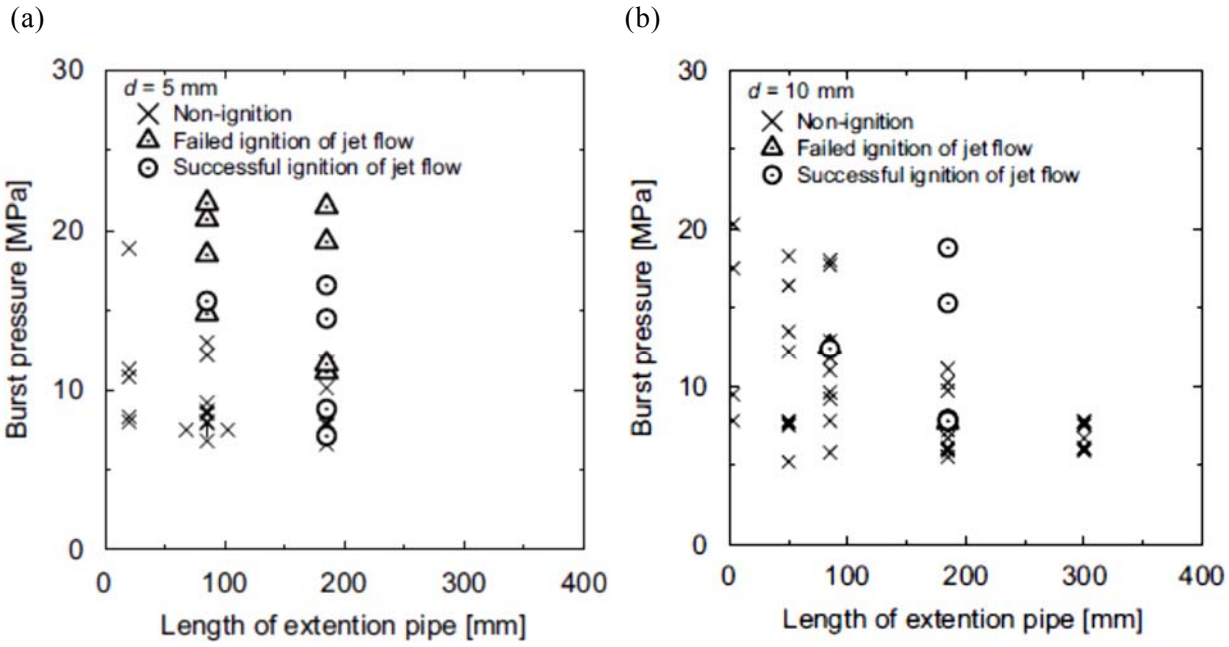


図 1.10　破断圧力と管長が自発点火に及ぼす影響[56]
(a) 管内径 d = 5 mm，(b) 管内径 d = 10 mm

管長および破断圧力が自発点火発生条件に与える影響に関して，Mogi ら[56]以外にも様々な実験で調査が行われている[57-60, 62, 64]．Lee ら[59]，Duan ら[62]および Oleszczak ら[64]は管長および破断圧力を変えながら点火の有無を調べ，管出口部の可視化を行った．とくに Oleszczak らは，実験条件によって管の内外で点火位置が変わり，管長と点火の有無には単調な関係性はないと報告している[64]．Golub ら[57]は，円管のほかに矩形管も使用して点火条件を調べ，管内流れの数値計算を行うことで x-t 線図を得ている．接触面からその後方に水素-空気の混合領域があり，この領域で自発点火が発生した後に火炎が接触面よりも前方まで伝播すると報告している[57]．

高圧水素漏洩時の自発点火は，高圧水素漏洩によって発生する衝撃波が管内で反射や相互作用することで点火源を形成すると提案されており，種々の実験により現象が再現されてきたが，管内の状態は圧力変換器とフォトダイオードで計測されただけであった．これに対し Kim ら[65]は 10×10 mm 断面の矩形管に観測窓を取り付け，管内の自発光を高速度カメラで撮影することで点火から下流に火炎が伝播していく様子を撮影した．また同一条件で再度実験を行い，衝撃波，水素-空気の混合が発生している領域（以下，混

合領域）をシャドウグラフ法を用いて撮影した結果，図 1.11 の可視化画像を得た．可視化画像は撮影時間の順に並べられており，それぞれ上にシャドウグラフ法によって可視化した画像，下に自発光を可視化した画像を示している．図 1.11 の 3 つの模式図は点火から火炎の伝播の様子を示しており，まず衝撃波が管内を伝播しながら管内空気を加熱し，漏洩水素と高温空気の間に形成された混合領域が下流に移動していく．そして複雑に反射した複数の衝撃波と境界層の相互作用により自発点火は境界層で発生し，火炎は混合領域内を伝播し接触面に追いつき管断面全域に広がると提案した．

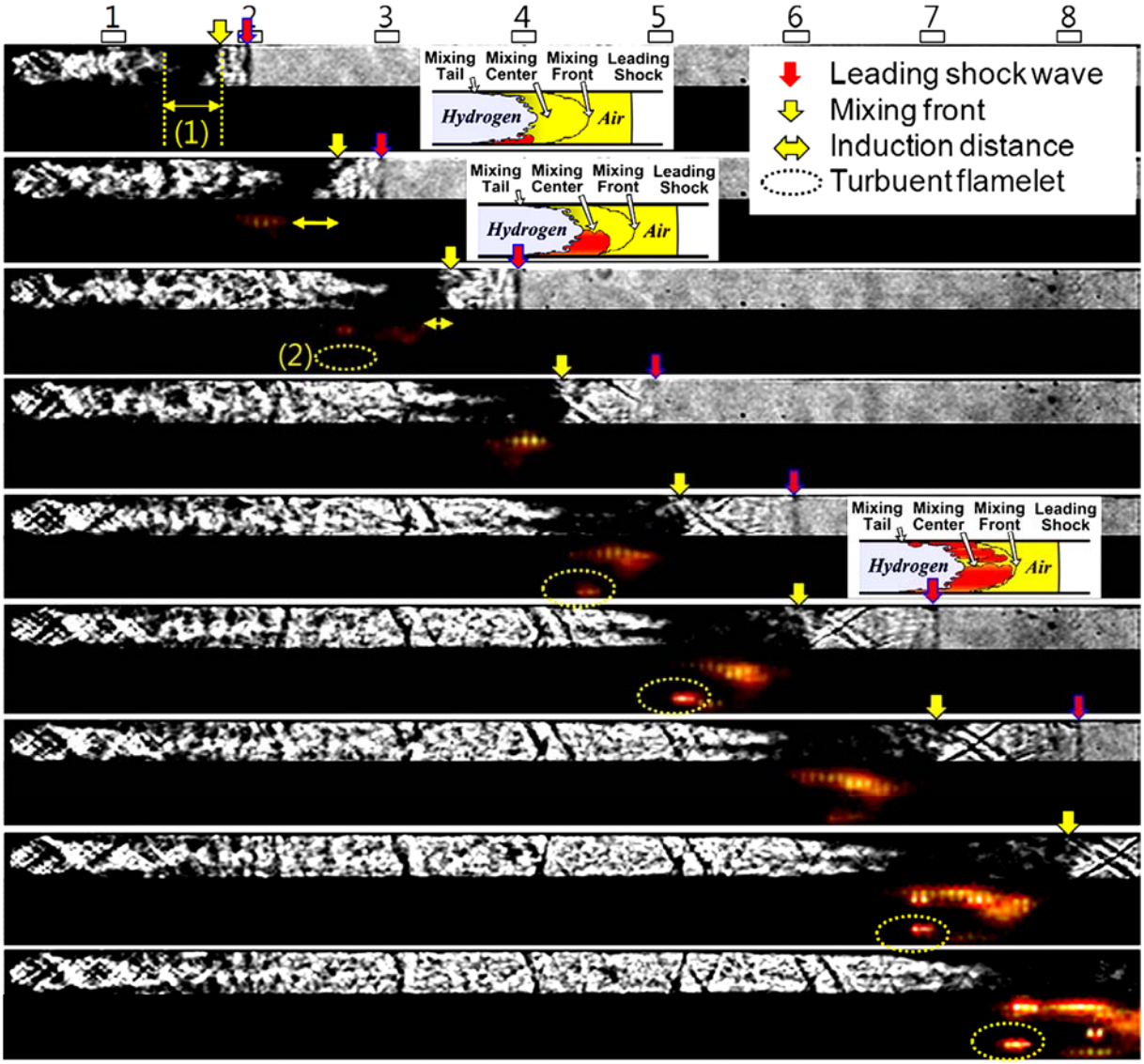


図 1.11 矩形管内における自発点火過程の可視化画像[65]

Kim らの研究[65]では，さらに実験で得られた管内圧力をもとに反応誘導時間を考察している．点火が確認できる最低の破断圧力時の実験では衝撃波背後圧力は 2.3 MPa であり，当量比を 0.1 と仮定すると反応誘導時間は 1 μs のオーダーであった．反応誘導時間を考察した研究は他にもあり[57, 66-67]，それらの反応誘導時間の算出方法は研究者ごとに異なる．Golovastov ら[66]は，隔膜の開口開始時間から点火による発光を確認するまでの時間を反応誘導時間と定義し，5.0 MPa から 14.0 MPa の破断圧力であるとき実験的に得られた反応誘導時間は 50 μs から 20 μs であった．Golub ら[57]は，2×10 mm の断面をもつ矩形管および内径 5 mm の円管を使用し，それぞれ管の同一断面方向に設置した圧力計とフォトダイオードから衝撃波が到達した時刻と火炎面が到達した時刻を測定し，その時間差を反応誘導時間とした．円管の場合は約 4 MPa から 10 MPa の破断圧力に対して反応誘導時間は約 60 μs から 10 μs となり，矩形管の場合は約 3 MPa から 6 MPa の破断圧力に対して反応誘導時間は約 40 μs から 10 μs であった．矩形管の場合，圧力変換器とフォトダイオードをそれぞれ軸方向 3 箇所に設置しており，下流に行くほど反応誘導時間は短縮する結果となっている．Duan ら[67]は，圧力変換器とフォトダイオードが同一断面方向に設置した内径 15 mm の円管を用いて，管長および破断圧力を変えながら実験を行った．彼らは，反応誘導時間を衝撃波速度が一定となる時刻と自発点火が発生した時刻の差と定義し，破断圧力を約 4 MPa から 10 MPa に変えると反応誘導時間は約 200 μs から 5 μs へと減少した．このように，これまで求められた反応誘導時間は圧力計測とフォトダイオードを用いたものがほとんどであり，衝撃波の到達時刻と発光を確認した時刻との差だけで定義しているものが多い．

1.3.4　数値計算を用いた研究

高圧水素漏洩による自発点火が発生した際の水素-空気混合気温度（以下，自発点火温度）に関しては，実験的に調べられたものはほとんどなく，Kim ら[65]は衝撃波背後圧力の計測値から温度を求め，その値は水素が自発的に点火するのに十分であると報告した．一方，数値計算を用いた管内の温度分布に関して多くの研究がなされている[69-72]．

Yamada ら[68]は，破断圧力を 3.6 MPa，5.3 MPa，21.1 MPa と増加させて内径 4.8 mm，管長 71 mm の管に水素を放出したときの管内および管出口部の温度分布と OH 質量分率の分布を 2 次元の数値計算により求めた．2 次元の数値計算を用いた高圧水素漏洩時の自発点火に関する研究では，一般的に高圧水素と大気圧空気が静止しているときの境界線を隔膜とし，その境界は瞬間的に取り除かれ水素が放出するとしている．Yamada ら[68]の計算における隔膜は直線であるが，瞬間的に隔膜を取り除いた後に球状の衝撃波が複数形成し，接触面付近で自発点火が発生する結果を得た．さらに管出口周辺で渦が発生

するため水素と空気が激しく混合し，そこで自発点火が発生することを示した．

Lee ら[69]は，内径 12.7 mm の管に圧力 8.7 MPa の高圧水素を放出した際の温度分布，密度分布，OH の質量分率分布，当量比分布を 2 次元数値計算から得た．このとき隔膜は半球状を仮定しており，さらに隔膜中心部の内径 10 mm の部分だけを瞬間的に取り除いた．その結果，湾曲した衝撃波が発生し，壁で反射した反射衝撃波が境界層および接触面に作用することで境界層付近で自発点火が開始することを示した．また管軸部では渦が形成し，衝撃波同士の相互作用と反射衝撃波の管軸への収束が主流での点火を引き起こすと報告した．管内を複数の衝撃波が種々の方向に伝播することで主流では空気と水素の混合が強められ，火炎は管断面全体に伝播する結果を得ている．

Bragin ら[70]は 2011 年，内径 20 mm，管長 140 mm の高圧室と内径 5 mm，管長 145 mm の低圧室を仮定し，破断圧力 97.3 MPa のときの管内および管出口部における水素および OH のモル分率分布，速度分布および温度分布を 2 次元数値計算から求めた．その結果，管内境界層で最初の化学反応が確認され，その後火炎は管断面全体に伝播した．管の外へと移動した火炎に関しては，Mogi らの管出口部の可視化実験結果[56]に一致する結果となった．

Lee ら[71]は，内径 10.9 mm に最大破断圧力 40 MPa の高圧水素を放出させ，管内の OH の質量分率分布および温度分布を 2 次元の数値計算から求めた．隔膜開口部分は直径 8.9 mm とし，隔膜形状として平面と半球面の 2 種類を設定した．その結果，半球状の隔膜を用いた場合管内で衝撃波の相互作用が引き起こされ点火しやすくなることがわかった．また破断圧力が比較的高いときは境界層の反応が進行して点火へと至り，破断圧力が低いときは管軸部の反応が点火を開始するという点火機構の違いを示した．このとき 2 つの点火機構を分ける破断圧力は約 24 MPa，衝撃波速度は約 2000 m/s であり，どちらの場合も最終的に管断面全体に火炎が伝播した．

Terashima ら[72]は，10×0.5 cm の矩形管において約 10 MPa の水素と大気圧の空気を隔膜で隔て，隔膜を取り去ったときの管内温度分布を 2 次元数値計算により求めた．隔膜は 4 種類で，平面隔膜および形状の異なる 3 種類の湾曲した隔膜を用いており，平面隔膜の場合は壁面付近でのみ自発点火が発生したが，湾曲隔膜では全て壁面での点火以外に管軸部で渦が発生し自発点火へと至った．

以上のように，数値計算を用いた全ての研究において火炎は管断面全体に伝播することが示されている．また従来の実験的研究から得られた「衝撃波が点火源となる高温空気を形成する」という自発点火機構に加えて，数値計算により衝撃波の伝播状況，水素-空気の混合領域の分布，点火位置，火炎の伝播範囲が特定された結果，より詳細な自発点火機構が示された．

1.3.5　隔膜破断と自発点火

高圧水素が隔膜破断で管内に急激に放出されることで衝撃波が形成し，その結果空気を加熱しそれが点火源となることがわかったが，前述のように隔膜開口過程は衝撃波形成に影響をあたえることが知られている．Golovastov らは溝が切られた隔膜を用いて高圧水素を漏洩させ，破断する隔膜を撮影しながら管内圧力および発光を測定した[66]．このとき管の両端にそれぞれ光電子増倍管とフォトダイオードを設置することで，隔膜の開口部分を通過する光を測定し，隔膜の開口の度合いを光強度の変化から求めた．この研究では，比較的開口時間が長いとき，同じ破断圧力でも点火が発生しなくなることを確認し，これは生井ら[45]が報告した開口時間と衝撃波強さの関係にも合致する．開口時間は自発点火現象における反応誘導時間の長さにも影響しており，Golovastov ら[64]は開口時間と破断圧力が反応誘導時間に及ぼす影響を報告し，同一破断圧力 13 MPa で開口時間を約 5 μs 短縮させたとき反応誘導時間は約 7 μs 短縮された．開口時間と自発点火に関する研究として，Grune らは急速開口弁を用いて高圧水素を円管を通じて大気へと放出させた[73]．この実験ではバルブの開口時間を 2 ms 未満，管径を 3，4，10 mm，最大充填圧力を 20 MPa として水素を放出したが自発点火は確認されなかった．

衝撃波管を用いた実験では，同一隔膜を使用する場合でも隔膜の破断圧力が異なることが知られており，破断圧力を指定するために希望する圧力において撃針を打ち出して隔膜を破断させる方法が知られている[40]．Kitabayashi ら[74]の研究では，撃針をポリエチレン・テレフタレート製隔膜に打ち出すことで破断圧力の調整を行った．その結果，破断圧力と衝撃波速度の関係に再現性の向上が得られたが，隔膜開口状態の再現性はわずかに損なっている可能性を報告した．この研究で得られた管長，破断圧力，自発点火発生の関係は図 1.12 の通りで，同一管長では自発点火が発生する破断圧力がばらついていることがわかる．

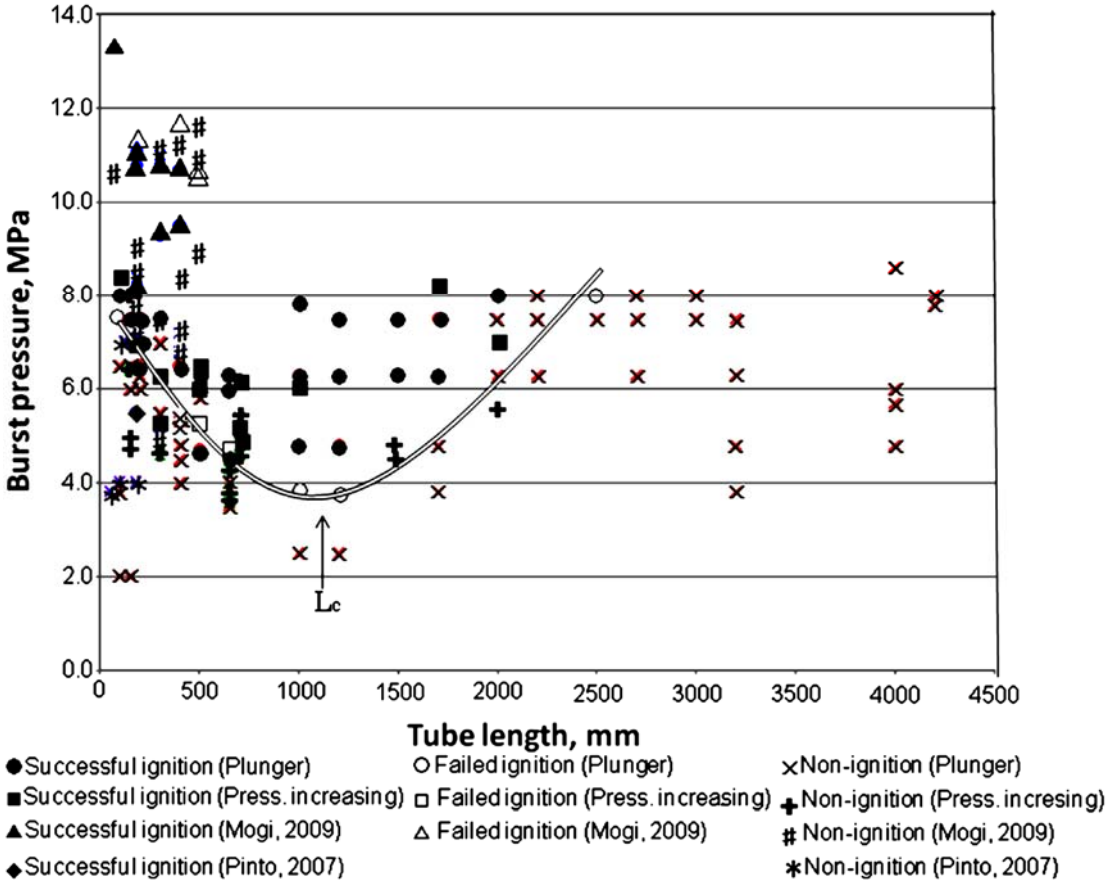


図 1.12 破断圧力と試験部長さが自発点火に及ぼす影響の比較[74]

1.4　本研究の目的と本論文の構成

1.4.1　目的

高圧水素漏洩時の自発点火に関する従来の研究により，衝撃波が高温空気を発生させることで点火源となることがわかったが，その自発点火の発生条件はばらついている．また衝撃波管の分野では隔膜開口過程と衝撃波形成の関係はよく知られているが，自発点火に関する研究では隔膜の開口過程についての議論は十分とはいえない．提案されている自発点火の機構についても，圧力や光強度を測定する以外には矩形管を使用した可視化などにとどまっており，実験的な裏付けは不十分である．

そこで本研究では隔膜開口過程の再現性を向上させることで，自発点火発生のための臨界条件をばらつきなく求めるとともに，円管内の自発点火過程を可視化により実験的に自発点火の機構を調べる．このとき，実験だけでは自発点火の機構について定量的考察が不十分となることが予想されるので，素反応計算を併用することで実験と計算の両者に基づいた機構を提案する．さらに定量的な自発点火の機構を基に，効果的な自発点火防止方法を提案しその効果を調べる．

1.4.2　本研究の構成

本論文は以下のような構成となっている．

第 2 章：隔膜を任意の圧力で破断できるよう調整し，同時に隔膜開口過程および衝撃波形成の再現性を向上させた．その上で隔膜開口過程が衝撃波に与える影響を調べた．

第 3 章：高圧水素漏洩時の自発点火の発生条件を調べ，ばらつきの原因を特定した．さらに結果試験部長さごとに臨界破断圧力および臨界衝撃波速度を求めた．

第 4 章：高圧水素漏洩時の自発点火の後に発生する火炎の進行方向およびそれと垂直方向の可視化撮影を行い，新たな自発点火の機構を提案した．

第 5 章：実験と素反応計算を併用することで定量的に自発点火の機構を調べた結果，可視化実験では得られない自発点火が発生する前の水素と空気の混合過程を明らかにした．

第 6 章：高圧水素漏洩時の自発点火を，衝撃波の減衰もしくは弱体化によって防止する方法を提案し，条件を変えてその効果を調べた．

第 7 章：本研究の結論を記した．

第 2 章
隔膜の開口過程が衝撃波強さに及ぼす影響

2.1　目的

本章では，隔膜の開口過程が衝撃波強さに及ぼす影響を実験的に調べる．White の理論[43]が提唱されたことで，隔膜開口時間が衝撃波形成に影響を及ぼすことが一般的となり，隔膜の開口条件によって衝撃波強さが変化することが示されている[45]．そこで実験的に隔膜開口時間を調べる研究が多く行われており[44, 52, 66, 75]，隔膜の開口した面積（以下，開口面積とする）の時間変化が実験的に測定され[44, 52, 66, 75]，これらの結果をもとに管断面積あたりの開口面積の比（以下，開口度とする）が定式化されている．しかしながらこれまで実験的に得られた開口度は，隔膜の開口部を通過する光強度をもとに算出されたものがほとんどであり[52, 66]，その方法では具体的な開口形状の変化までは確認することができない．数少ない隔膜の開口形状を調べた研究でも，最終的な形状を実験後に確認するだけでその開口途中の形状を調べた研究例はさらに少ない[52, 66]．

従来の研究において，隔膜の代わりに急速開口弁を用いて高圧室と低圧室の圧力を一定としながら，開口時間を変化させたときの衝撃波の強さが調べられている[45]．しかしながら急速開口弁の開口時間は隔膜の開口時間よりも長く，一定の破断圧力のもとで隔膜の開口時間を変化させることは困難であるため，隔膜の開口時間が衝撃波形成に及ぼす影響はわかっていない．また一般的に衝撃波管の管径は，高圧水素貯蔵施設で用いられる管の内径よりもはるかに大きく，円管だけではなく矩形管も使用される[44, 45, 52]，したがって，本研究が対象とする小さな内径をもつ円管について，隔膜開口過程が衝撃波形成に及ぼす影響はほとんどわかっていない．

本章では，まず隔膜の破断圧力を制御するとともに隔膜開口過程の再現栄を向上させることで，再現性の良い衝撃波を形成させる．次に隔膜の開口過程を変化させて形成される衝撃波強さへ及ぼす影響を調べる．

2.2　実験装置および方法

2.2.1　実験装置

図 2.1 に本実験で使用した配管を含む装置全体を示す．実験装置は高圧ガス貯蔵部，試験部および減衰部から構成されており，水素ボンベ，窒素ボンベ，空気ボンベ，真空ポンプ，大気へと各種配管およびバルブを通じて接続されている．本実験では 1 MPa を超える高圧ガスを高圧ガス貯蔵部に一時的に製造するため，神奈川県庁の指導を受けて本装置を作成し，製造施設等変更明細書を神奈川県庁に提出した．このときバルブや配管等について，耐圧性能を考慮して準備し，自作する装置は圧力容器構造規格[15]に則り設計・作成した．また実験環境に関しては一般高圧ガス保安規則代十二条・定置式製造施設[15]を遵守した．

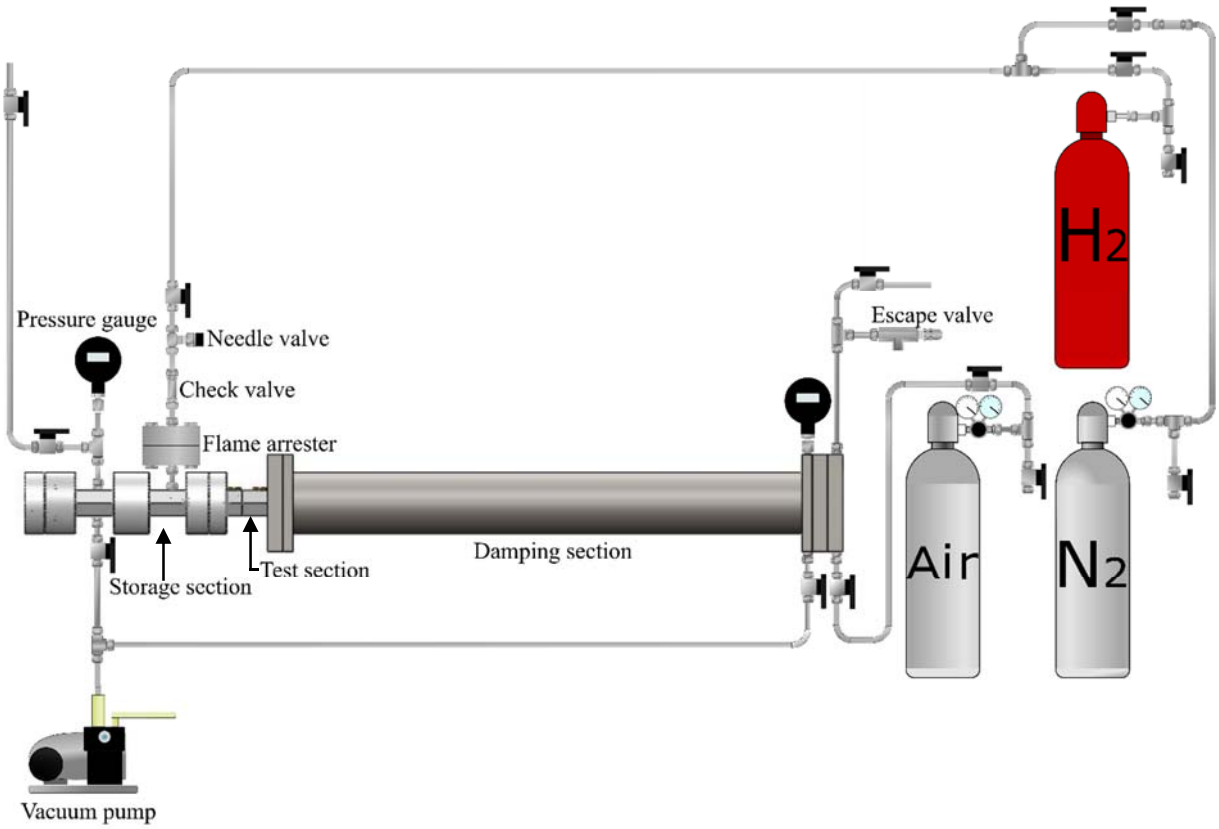


図 2.1 配管および装置全体図

実験装置の概略図を図 2.2 に示す．高圧ガス貯蔵部と試験部を隔膜で仕切っており，実験装置内全体を真空ポンプで真空状態にした後に空気ボンベから試験部および減衰部に大気圧の乾燥空気を充填する．レギュレーターを介さないことで，最大充填圧力 19.6 MPa の水素ボンベから高圧状態の水素を減圧せずに高圧ガス貯蔵部に充填して隔膜を破断させ衝撃波を形成させる．このとき水素ボンベから高圧ガス貯蔵部に通じる配管にはニードルバルブを設置しており，高圧ガス貯蔵部に設置した汎用圧力計で水素充填圧力を観測しながら充填速度を調節できる．充填速度が約 0.1 MPa/s 以下になるよう水素を充填することで，急激な圧力上昇による不意の隔膜破断を防止するとともに，この圧力履歴は記録しており充填速度が早い場合は得られる実験結果は使用しない．また実験後，実験装置内に残留する水素を窒素を用いて排出した．

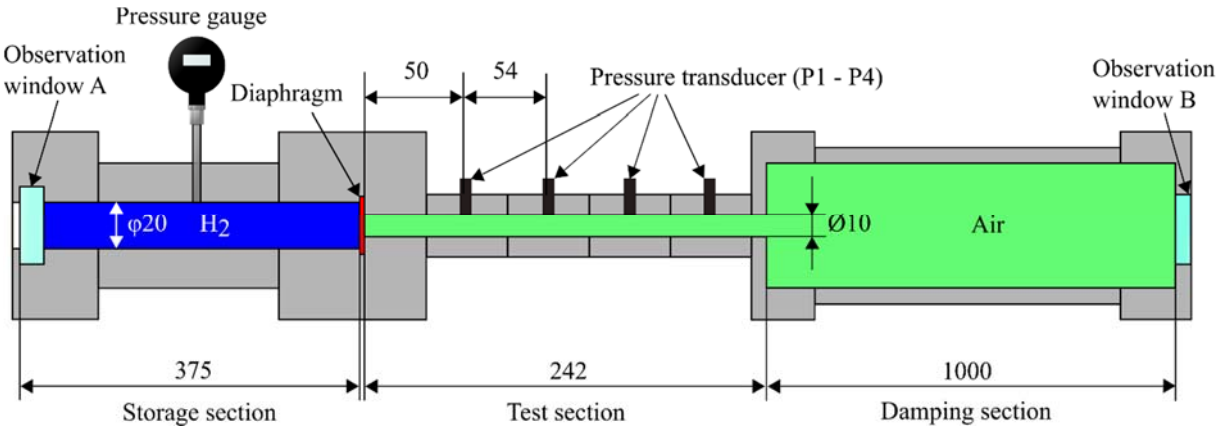


図 2.2 実験装置概略図

- **高圧ガス貯蔵部用圧力計**

VALCOM 社製

項目	仕様
型番	VPMC-D-A-35MPa
表示分解能	0.1 MPa
表示変換速度	3 回/s
精度	±0.8 %R.C.
使用温度範囲	0~55°C（氷結不可）
使用湿度範囲	0~90%RH（結露不可）
測定媒体	ガス・水・油等の各主媒体
圧力種類	絶対圧
測定範囲	-0.1~35.0 MPa

2.2.2　高圧ガス貯蔵部

高圧ガス貯蔵部は上流側に石英の観測窓（以下，観測窓 A）を備え，内径が 20 mm で長さは 375 mm であり，隔膜破断とともに発生する膨張波が上流側の壁で反射しても，試験部内を伝播する衝撃波には影響を及ぼさない．この高圧ガス貯蔵部が一度の実験で高圧水素を貯蔵している時間は数分と短いが，一時的に高圧ガスを製造することになるため高圧ガス製造施設等変更届出書を神奈川県庁に提出してその製造の許可を得た．そこで最大使用圧力を 14.7 MPa として高圧ガス貯蔵部の各部位に対し強度計算を行い設計し，製作後に気密試験および耐圧試験を行った．まず両試験に先立ち簡易的に漏れを確認するため，高圧ガス貯蔵部内を真空にして実験室に放置し，周囲との圧力差によって上昇する貯蔵部内圧力を測定した．このとき真空状態付近の圧力変化を調べるために表示分解能が 1kPa の汎用圧力計を接続し圧力を測定した．漏れ確認実験の結果，真空状態（表示圧力 0 kPa）にしてから 48 時間放置しても表示される圧力は 0kPa のままであることを確認した．

耐圧試験に関して，高圧ガス貯蔵部内に水を加圧しながら注入し、22.1MPa まで昇圧させ一定時間放置した後に高圧ガス貯蔵部の状態を確認した．耐圧試験で水を用いる場合は，装置設計圧力の 1.5 倍の圧力まで昇圧する必要があるので[15]，水を 22.1MPa 以上に昇圧するために水圧テスター（最高昇圧圧力 30MPa）を使用した．水を加圧注入して 22.1MPa まで昇圧させ，圧力を安定させた後に 70 分間放置した．その後排圧のため水を除去し，高圧ガス貯蔵部の異常を視覚的に確認したが試験前後で変化は確認できなかった．

- **手動テストポンプ**

  キョーワ社製

項目	仕様
型番	T-300N
最高使用圧力	30.0 MPa
昇圧媒体	水
1 回給水量	5 cc
水槽容量	18 L
昇圧方式	手動

気密試験は，最大使用圧力 14.7MPa の窒素を高圧ガス貯蔵部に充填して一定時間放置した後に圧力を測定して漏洩状態を確認した．試験の結果，窒素ガスを 14.7MPa で充填し 30 分間放置しても使用した圧力計では圧力の低下が確認できなかった．

高圧ガス貯蔵部の各部は規格[15]に従い安全率を 3.5 とし，各部の必要強度はさらに大きくとって設計作成した．

2.2.3　試験部

本実験の試験部には図 2.3 に示すステンレスで製作した管状の試験部を使用した．試験部は上流側から高圧ガス貯蔵部と接続するフランジ，内径 10 mm の貫通穴が開いたステンレス製の管状部品から構成されており，高圧ガス貯蔵部とこの試験部との間に挟まれた隔膜が破断すると，試験部内流路を通って水素は減衰部へと放出される．管状部品は 2 種類あり，フランジに接続する部品と流路長さを延ばすための部品がある．前者の両端はオネジになっており，フランジと合わせるとその流路長さは 80 mm となる．後者の上流側はメネジ，下流側はオネジになっており，長さは 54 mm である．本実験ではこの後者の部品を 4 つ使用して試験部流路長さは 242 mm に固定した．これらの部品にはそれぞれ汎用圧力変換器（PCB 113B26）を 1 つホルダーを介して取り付けており，受圧部直径は 5.6 mm で試験部内径の半分程度である．受圧面が流路に接するように圧力変換器を設置すると試験部内の流れを乱すため，内径 1 mm，長さ 2 mm の圧力導入孔を介して圧力を計測した．受圧面は圧力導入孔出口からわずかに離しており，受圧面全体で圧力を計測することができる．また圧力変換器の周囲を樹脂製ホルダーで覆うことで，実験に伴う振動などによって発生したノイズを除去して試験部内の圧力変化を計測することができる．本実験ではステンレス製の管状部品が 4 つ接続するため圧力変換器は 4 つ使用し，最も上流側の圧力変換器（P1）は隔膜から 50 mm の位置でそれ以降の圧力変換器（P2- P4）は 54 mm の間隔で等間隔に設置した．衝撃波が管内を伝播すると，圧力変換器は衝撃波による急激な圧力上昇を検知する．このとき検知した時刻と各圧力変換器の設置間距離から各位置での衝撃波速度を求め，衝撃波速度と圧力波形から形成する衝撃波の再現性を確認した．

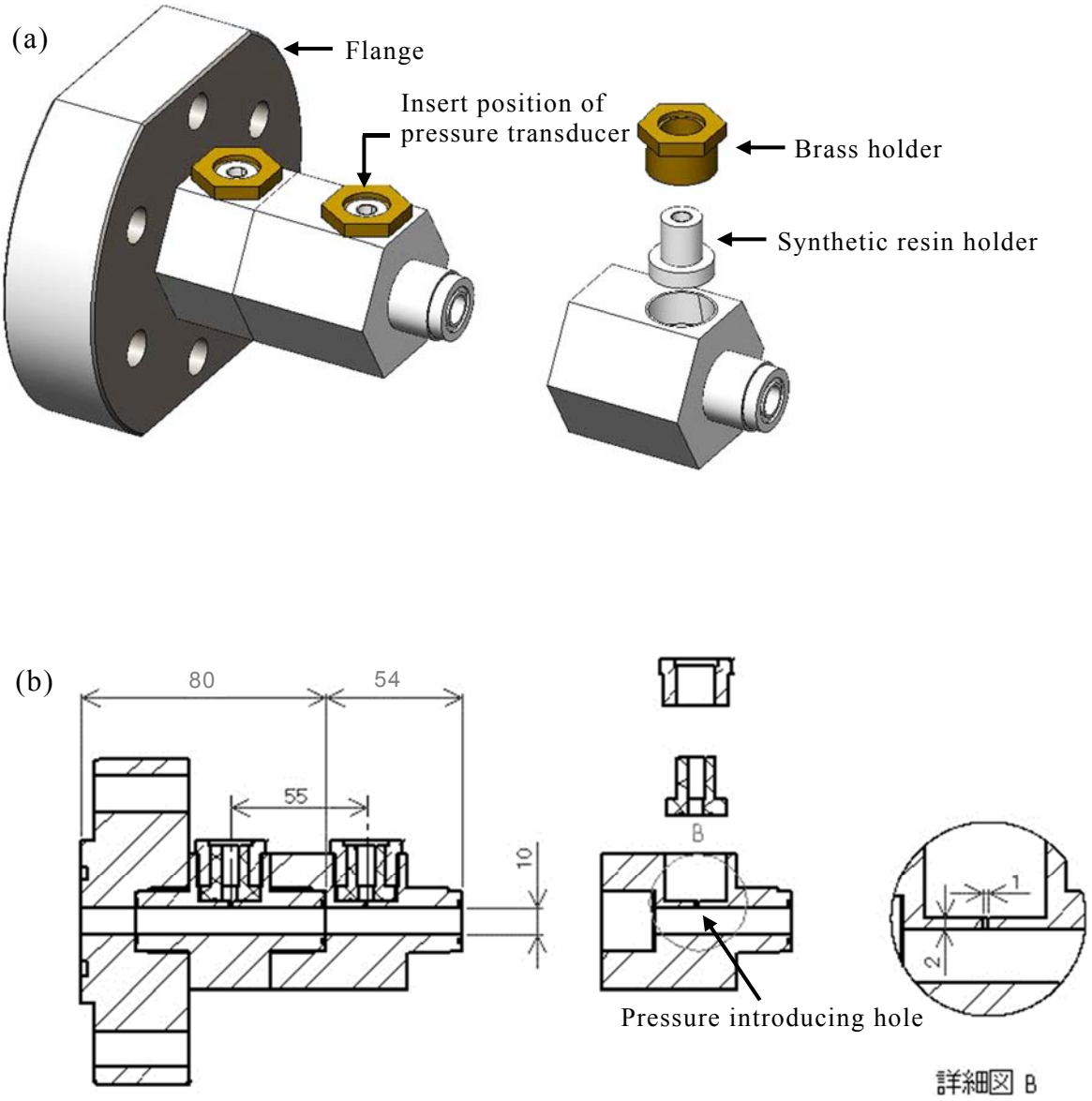


図 2.3 ステンレス製試験部

(a) 外観，(b) 断面図

- **圧力変換器**

PIEZOTRONICS 社製

項目	仕様
型番	113B26
感度（±10 %）	1.45 mV/kPa
分解能	0.014 kPa
計測範囲（5V 出力）	3450 kPa
耐圧	68950 kPa
直線性	< 1 Fs
共振周波数	> 500 kHz
立ち上がり時間	< 1 μs
放電時定数	> 50 s
下限周波数（5%）	0.01 Hz
耐振動	2000／19600 g/(m/s^2)pk
耐衝撃	20000／196000 g/(m/s^2)pk
加速度感度	<0.0014 kPa/(m/s^2)
温度範囲	-73～+135℃
温度係数	<0.18 %/℃
最大瞬間温度／極性	1650／正 ℃／種類
出力インピーダンス／バイアス電圧	100／8～14 Ω/VDC
供給電圧	20～30 VDC
供給定電流	2～20 mA

2.2.4　減衰部

減衰部は試験部から放出された高圧水素噴流，発生した衝撃波を減衰させるとともに発生した高圧ガスを減圧するために設置した．試験部と減衰部は空間的につながっているため，減衰部に設置した汎用圧力計によって試験部および減衰部内圧力が計測できる．水素を充填している間は試験部および減衰部内圧力を重点的に観測することで，たとえ不測の事態で試験部および減衰部に対して高圧水素を充填して

も即時に排気等の対処を行うことができる. 減衰部の下流側の端には石英観測窓（以下，観測窓 B）を設置しており，高圧ガス貯蔵部の観測窓 A と併用し実験装置内の状態を観測することが可能である．また実験条件によっては破断した隔膜が管内流れによって下流側に吹き飛ぶため，石英ガラスを保護する目的でアクリル製円盤を石英ガラスの上流側に連接して挿入した.

- **減衰部用圧力計**

KEYENCE 社製

項目	仕様
型番	AP-33(Z)A
定格圧力範囲	0~1.000 MPa
耐圧力	1.5 MPa
圧力種類	ゲージ圧
適用流体	空気・非腐食性ガス
表示分解能	0.001 MPa
応答性	100 ms
使用周囲温度	0~50 °C（氷結不可）
使用周囲湿度	35~85 %RH（結露不可）

2.2.5　隔膜

本研究で用いる隔膜は全て金属製でアルミニウム, 真鍮, 銅製の金属板を機械加工して作成した．隔膜の開口過程の再現性を高めるために隔膜表面に幅約 1 mm，長さ 11 mm の十字の溝を切り，溝が下流側になるよう挿入することで高圧ガス貯蔵部圧力の上昇とともに隔膜は半球状に膨らんだ後溝に沿って開口する．溝は R0.5 のボールエンドミルを用いて切るため半円状となり，作成した隔膜は全て表面粗さ測定器（Mitsutoyo SJ-402）で溝の深さを測定する．この溝深さを変化させて破断圧力を調整するため, 測定した溝深さを基に使用する隔膜を選択し, 溝が深いほど破断圧力は低くなる. 図 2.4 の隔膜中心に見られるような十字の溝に対して 4 箇所それぞれ複数回計測し，溝 1 箇所に対して得られた溝深さのばらつきが±5 μm 以内に収まる隔膜のみを使用した．隔膜の溝深さは 4 箇所から得られた溝深さを平均した値とし，4 箇所の溝深さが概ね同じ値になるような隔膜のみを使用することで，隔膜が破断する

際に十字の溝に沿って均等に開口させ，破断圧力および隔膜開口過程の再現性を図った．4 箇所の溝深さを均一にするために溝を切る際は隔膜を固定する治具を用い，治具の水平をとることと隔膜を均一の力で治具に固定することに注意した．また比較のために溝を切っていない隔膜を用いた破断試験を行った．

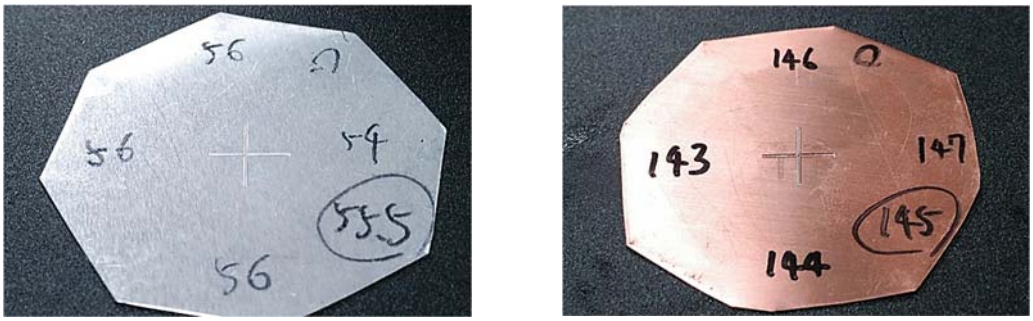


図 2.4 隔膜

本研究では，隔膜開口面積の試験部内部断面積に対する割合を開口度と定義し，隔膜開口過程を 2 つの方法で計測した．1 つ目は従来よく行われてきた計測方法で，実験装置を挟んで軸上に光源とフォトダイオードを設置して，隔膜の開口とともに透過する光強度をフォトダイオードで計測する．本研究では高圧ガス貯蔵部の観測窓 A を通してキセノンランプ（Newsport 200-500 W Xe Research Sources）の白色光を実験装置内に入射し，減衰部の観測窓 B を通して光電子増倍管（HAMAMATSU S2281）を用いて透過光強度の時間変化を計測する．このとき実験が終了するたびに破断した隔膜を挿入したままで光強度を再度計測することで，開口終了状態の光強度を得る． 2 つ目は高圧ガス貯蔵部の観測窓 A からキセノンランプの白色光を入射し，減衰部の観測窓 B 越しに隔膜を高速度カメラ（nac MEMRECAM fx-K4）で撮影することで背景光を撮影する．撮影した画像は二値化して開口部分と未開口部分に分けて開口度を求める．実験後も隔膜を撮影し開口終了状態の開口面積を得る．この方法でも同様に得られた画像を二値化して開口度を求め，実験終了後の画像を撮影して開口狩猟状態の開口面積を得る．以上の 3 つの計測において，高圧水素漏洩による自発点火現象が隔膜の開口過程中に発生しない条件で事件は行われた．

本実験では，最大高さ Rz を用いて隔膜の溝深さを計測する．最大高さ Rz とは図 2.5 上部に示すように測定区間における平均線から最も高い山頂までの高さ Pi と，最も低い谷底までの深さ Vi との和を求めたものである[76]．本実験では区間数 1，評価長さ 2.5 mm で最大高さ Rz を測定することで図 2.5 下部のように隔膜の溝深さを求める．測定は隔膜の十字溝に対し，それぞれの溝方向に直行するようにして 4 箇

所で最大高さ Rz を求めた.

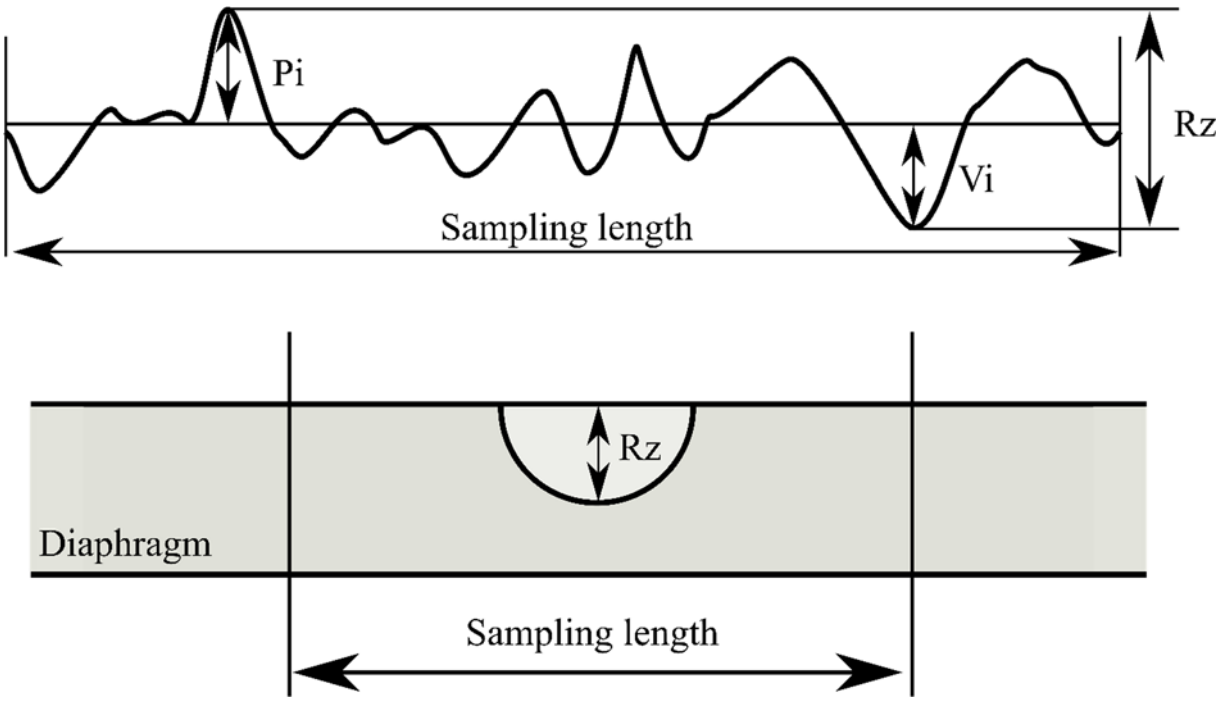


図 2.5 最大深さ Rz と隔膜溝深さの計測方法

- **表面粗さ測定器**

  ミツトヨ社製

項目		仕様
型番		SJ-402
測定方式		スキッドレス式/スキッド式（切替）
測定範囲	縦方向	800 μm
	横方向	50 mm
粗さパラメータ		RA, Ry, Rz, Rq, Pc, R3z, mr, Rt, Rp, Rv, Sm, S, δc, Rpk, Rvk, Mr1, Mr2, A1, A2, Lo, Rpi, R, AR, Rx, Δa, Δq, Ku, HSC, mrd, Sk, Vo, W, AW, Wt, Wte
真直度/駆動長さ		0.5 μm/50 mm
任意測定長さ		0.1~50 mm（0.1 mm 単位）
最小分解能		0.000125 μm（0.8 μm レンジ時）
データ補正機能		R 面補正，傾斜補正

- **キセノンランプ**

Newsport 社製

項目	仕様
型番	200-500 W Xe Research Sources, model:66901
ワット数	50~500 W
レンズ増倍率	0.06
出力ビームサイズ	33 mm
集光レンズの種類	F/1.5, フューズドシリカ非球面
レンズ材質の透過率範囲	200~2500 nm
出力ビーム	平行

- **フォトダイオード**

浜松ホトニクス社製

項目	仕様
型番	S2281
受光面積	100 mm^2
パッケージ	BNC コネクタ付きメタル
窓材	石英ガラス
感度波長範囲	190~1100 nm
最大感度波長	960 nm
上昇時間	3 μs

- **高速度カメラ**

ナックイメージテクノロジー社製

	仕様
型番	MEMRECAM fx-K4
撮像素子	約 2.2 インチ 131 万画素 CMOS
撮影速度	100～168,000 fps
解像力	1,280×1,024 pixel
感度	カラー：ISO2,500（f/4 gain 0db、1,000pps 時）
メモリー	2GB
記録時間	フルフレーム時：9.8 秒（16GB・1,000 fps） 最高速度時：49 秒（16GB・32×48pixel）
インターフェース	ファイバーチャンネル(1Gbps) / 100BASE-T / CF TypeI / CF TypeII
レンズマウント	F マウント
コントロールソフト	fxLink / GXLink / HXLink
シャッター方式	電子シャッター
シャッタースピード	露光時間固定：1/撮影速度~1/200,000 秒 露光時間可変：3~994 μs（カスタムシャッター）
録画ピクセルデータ	10 ビット/ピクセルで記録
トリガ	トリガポイントは任意のフレームを指定可能 トリガ以前の現象の記録が可能
動作環境	動作温湿度：0~40°C, 30~80 %RH（結露なし） 保存温湿度：-10～60°C, 20~80 %RH（結露なし）

2.2.6 安全対策

➢ **遠隔操作システム**

本実験は高圧ガスの製造に加え意図的に自発点火を引き起こすため，一度事故が発生すれば閉塞空間である実験室内への水素放出や爆発が起きる可能性がある．そのため実験は 2 つのアクチュエーターとウェブカメラを用いることで別室にて遠隔的に行われた. 高圧水素の充填以外の実験手順をすべて終えた後に, 別室に移動しアクチュエーターを作動させることでバルブが開き，高圧ガス貯蔵部への水素充填が開始する. このときウェブカメラで高圧ガス貯蔵部および減衰部の圧力計を撮影・観測し，隔膜破断を確認したとともに再びアクチュエーターを用いてバルブを閉じ水素の充填を終える．隔膜が破断した後の実験装置内には未燃状態の水素ガスが存在するため, もう一方のアクチュエーターを用いて大気開放用のバルブを開き, 実験装置内を大気状態にする. また隔膜が水素ボンベ圧力で破断しないときも同様に, 大気開放用バルブを開放し高圧水素を排出する．実験室に入室するときは実験装置内圧力が高圧でないことを確認し，高圧水素を実験装置内に充填している状態で実験室内に留まることを避けた．アクチュエーターはコンプレッサーで昇圧した空気で駆動し，アクチュエーターとコンプレッサーの間に接続した電磁弁を別室から操作することでアクチュエーターの動作を制御した.

● **アクチュエーター**

Swagelok 社製

項目	仕様
型番	MS-131-SR
駆動媒体	空気
アクチュエータータイプ	標準
使用温度範囲	-28~93°C
最高作動圧力	37 °C：1.37 MPa 93 °C：1.13 MPa
作動型式	スプリング・リターン型
作動範囲	90 °回転

➢ フレームアレスター

本実験では，水素ボンベから高圧水素を充填している際に自発点火が発生するため，試験部において発生した火炎が逆火して高圧ガス貯蔵部を通って水素供給用配管内に伝播する可能性も考えられる．そのため水素ボンベと高圧ガス貯蔵部をつなぐ配管に，実験装置からの逆火を消炎するフレームアレスターを取り付けた．本実験では配管内を高圧水素で満たしており，水素供給時は水素ガスを通す一方で水素火炎を消炎させる必要がある．この条件に適したフレームアレスターを用いるために，本実験では高圧水素用のフレームアレスターを焼結金属（SMC ESD-10-3-2）を用いることで製作した．この水素供給用の配管に関して，試験部内圧力が水素供給圧力を超えて水素が逆流するのを防止するために，フレームアレスターの上流側に隣接して逆止弁を設置した．また実験装置内圧力が上昇するとき，とくに減衰部は高圧状態を考慮して作成していないため，破損する可能性がある．そこで，減衰部には圧力逃し弁を設置し，その作動圧力は約 0.9 MPa とした．

- **焼結金属**

SMC 社製

項目	仕様
型番	ESD-10-3-2
材質	ステンレス
形状	円板
外径	10 mm
厚さ	3 mm
公称ろ過精度	2 μm
外形仕上げ区分	切削加工なし

2.3　予備実験

2.3.1　窒素を用いた予備実験

高圧水素漏洩による自発点火が発生する場合，管内を伝播する衝撃波に由来する圧力上昇に加えてさらなる圧力の上昇が発生する可能性があるため，当初窒素を高圧ガス貯蔵部に充填し大気状態の試験部および減衰部へと放出する予備実験を行った．この予備実験ではまず比較的低い破断圧力から実験を開始しボンベ充填圧力まで破断圧力を上昇させ，隔膜が破断しないときの手順等の確認も行った．またこの一連の実験では実験装置各部の異常を調べるとともに，使用する隔膜種類と厚さ，溝深さを調節し破断圧力を調べることで表 2.1 に示した隔膜が本実験条件に適当であることを確認した．

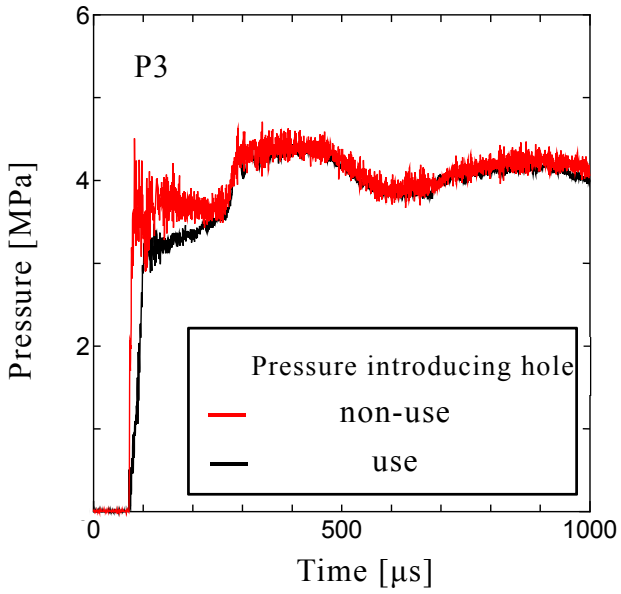
表 2.1 隔膜の材質および厚さ

Material	Thickness
Aluminum	0.4 mm
Aluminum	0.5 mm
Copper	0.2 mm
Brass	0.2 mm

2.3.2　衝撃波速度の計測

衝撃波が管内を伝播する衝撃波速度は，本試験部のように等間隔に設置した圧力変換器を用いた計測方法がしばしば用いられる．このとき圧力変換器の受圧面は管壁に面一になるよう設置して管内流れを乱さずに衝撃波速度を計測する．しかしながら本実験で使用する圧力変換器は，図 2.3 に示したとおり小孔を介して圧力を測定するため，直接受圧面が管内に接するように設置して測定したときとは異なる圧力の時間履歴が得られることが考えられる．そこで本実験で使用するステンレス製の管状部品の一つを，圧力変換器の受圧面が試験部内に直接接するよう製作した部品と交換し，交換前後の実験条件を揃えて圧力を測定した．このとき，試験部内に直接接した受圧部は試験部内流れを乱すことを考慮し，交換する部品は上流側から三つ目のものとし，図 2.7 に示す圧力波形を得た．ここで P1 が圧力上昇を検知した時間を $t = 0\ \mu s$ とし，図から両者の立ち上がり時刻がほぼ一致していることから，小孔を介して圧力を測定しても得られる衝撃波速度は同じであることがわかる．しかしながら圧力が完全に上昇するのに要する時間および立ち上がり圧力が異なっている．

したがって本研究で衝撃波の強さについて考察するときは，圧力の最大値ではなく



衝撃波速度に基づくことにする．

図 2.7　圧力変換器の設置方法による圧力履歴の違い

2.3.3　水素の急速充填の影響

本研究では水素の充填速度を 0.1 MPa/s としたが，この充填速度が衝撃波の形成に影響を及ぼさないことをここで確かめた．表 2.2 に充填速度を変えて同一条件の隔膜を破断させたときの実験条件および結果を示す．Case 1 および Case 2 から急速に高圧水素を充填し隔膜を破断させたとき形成する衝撃波は強くなることが分かる．これは充填速度が早いことで隔膜開口部から噴出する水素の体積流量が多くなり，その結果衝撃波が強くなると考えられる．次に Case 3 と Case 4 を比較すると，得られた衝撃波は同程度の強さであることから，充填速度は 0.1 MPa/s 以下では衝撃波形成に影響はほとんど及ぼさないと考えられる．したがって，本研究では充填速度は 0.1 MPa/s とし充填速度の衝撃波への影響は無視できるものとした．

表 2.2 高圧水素の充填速度による衝撃波への影響

Case	Material	Thickness (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Filling speed (MPa/s)
1	Aluminum	400	9.2	1580	0.1
2	Aluminum	400	7.8	1580	3.0
3	Aluminum	400	7.4	1430	0.1

4	Aluminum	400	7.4	1430	0.02

2.4 実験結果

2.4.1 溝のない隔膜

溝を切っていないアルミニウム製隔膜を破断させたときの実験条件と結果を表 2.3 に示す．厚さ 400 μm のアルミニウム製隔膜 4 枚をそれぞれ破断させた結果，破断圧力は 10.1 MPa から 10.6 MPa となった．本研究で使用したアルミニウム製隔膜は純アルミニウムの 400 mm×1200 mm 金属板を用いて製作しているため，その作成過程で生じてしまう隔膜の歪みや，金属板を作成する段階で生じる圧延方向が製作した隔膜ごとに異なっていること，シャーリングによる切断時に発生する歪みなど同一隔膜を破断させても圧力をばらつかせる要因は複数考えられる．また同一の材質・厚さをもつ隔膜を破断させるとき，破断圧力が高いほど強い衝撃波が形成することになると考えられるが，表 2.3 の Case 5 と Case 6 の破断圧力と衝撃波速度を比較すると，その関係は逆転していることがわかる．この原因として考えられることは，隔膜の開口過程の違いが挙げられる．隔膜の破断は瞬間的に行われているようでも，実際には金属隔膜で少なくとも数十～から数百マイクロ秒を開口に要する．図 2.8 は溝を切っていないアルミニウム製隔膜が破断するときの開口過程を高速度カメラで撮影したときの画像である．光源を高圧ガス貯蔵部側から入射し減衰部側から隔膜を撮影したので，画像の明るい部分が開口した部分を示している．このとき，隔膜は左端上部から徐々にまくれるように開口し，最終的にまくれた部分は実験装置に固定している隔膜本体からちぎれ，下流方向に吹き飛んだ．その結果，最終的な隔膜の開口面積は，内径 10 mm の試験部内断面積と等しくなる．急速開口弁を用いた衝撃波管の研究において，高圧室と低圧室の圧力比を一定にして開口時間を短縮すると，形成する衝撃波が強くなることがわかっている[45]．したがって表 2.3 の Case と Case における破断圧力と衝撃波速度の逆転した関係は，それぞれの隔膜の開口時間が異なったためと考えられる．

表 2.3 溝を切っていない隔膜破断の実験条件および結果

Case	Material	Thickness (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening ratio
5	Aluminum	400	10.1	1650	1.0
6	Aluminum	400	10.4	1600	1.0
7	Aluminum	400	10.5	1630	1.0

8	Aluminum	400	10.6	1710	1.0

溝を切っていない隔膜の破断は, 図 2.8 のように端からまくれるが毎回同一箇所から開口を開始するわけではない．そのため隔膜開口過程おける試験部内流れは管軸を中心とした軸対称にはならず, 実験ごとにも異なる. したがって破断圧力を一定にしても開口過程は一様にはならず，再現性の良い衝撃波を形成させることは困難となる.

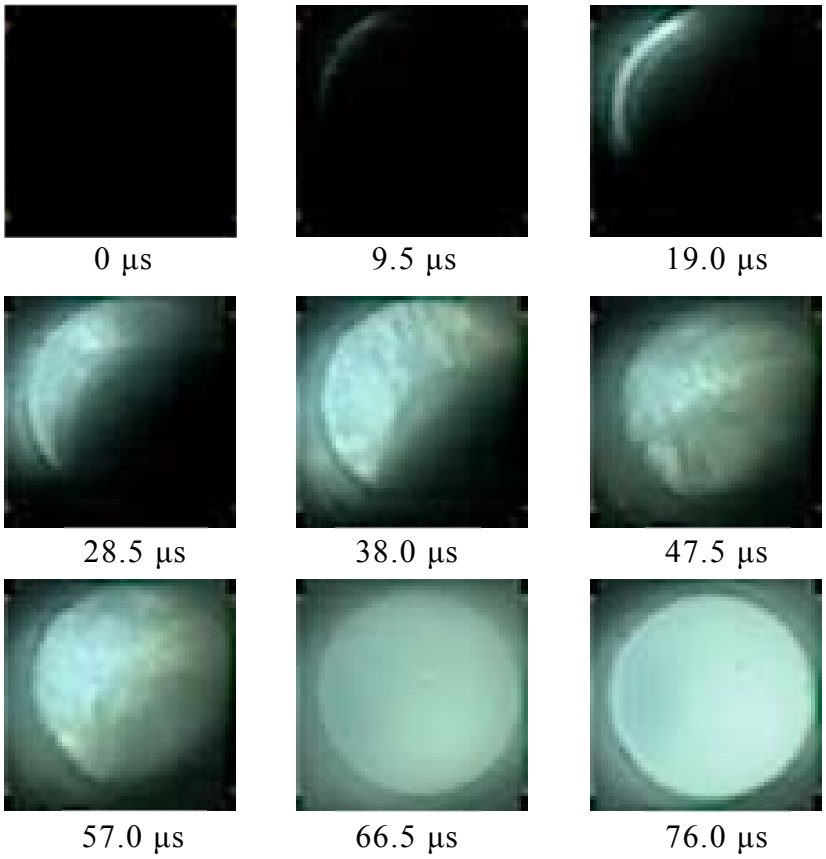


図 2.8 溝を切っていない隔膜の開口過程

2.4.2　隔膜の溝深さと破断圧力の関係

破断厚さをと隔膜の厚さまたは隔膜の厚さから溝深さを差し引いた値との関係を図 2.9 に示す．本章では破断圧力が 3.0 MPa から 15.0 MPa になるように各隔膜に溝を切った．このとき，隔膜の溝が浅すぎる場合では十字の溝に沿って開口しない結果, 隔膜は花弁状に割れず端からまくれるように開口する. 一方で溝が深すぎるときは, 隔膜の溝を切っていない面に十字の盛り上がりが生じ, 正しい溝深さが切り込めない. 図 2.9 から隔膜の種類ごとに隔膜厚さと破断圧力との間に直線関係があることがわかる. また真鍮製隔膜は最も広い圧力時範囲で破断するが, 溝深さの変化に対し

て破断圧力の変化が大きいため，破断圧力の制御が難しい．したがって真鍮製隔膜では隔膜開口過程の再現性を維持することが困難であり，反対にアルミニウム製隔膜の傾きは最も小さいため，隔膜破断の制御は最も容易である．

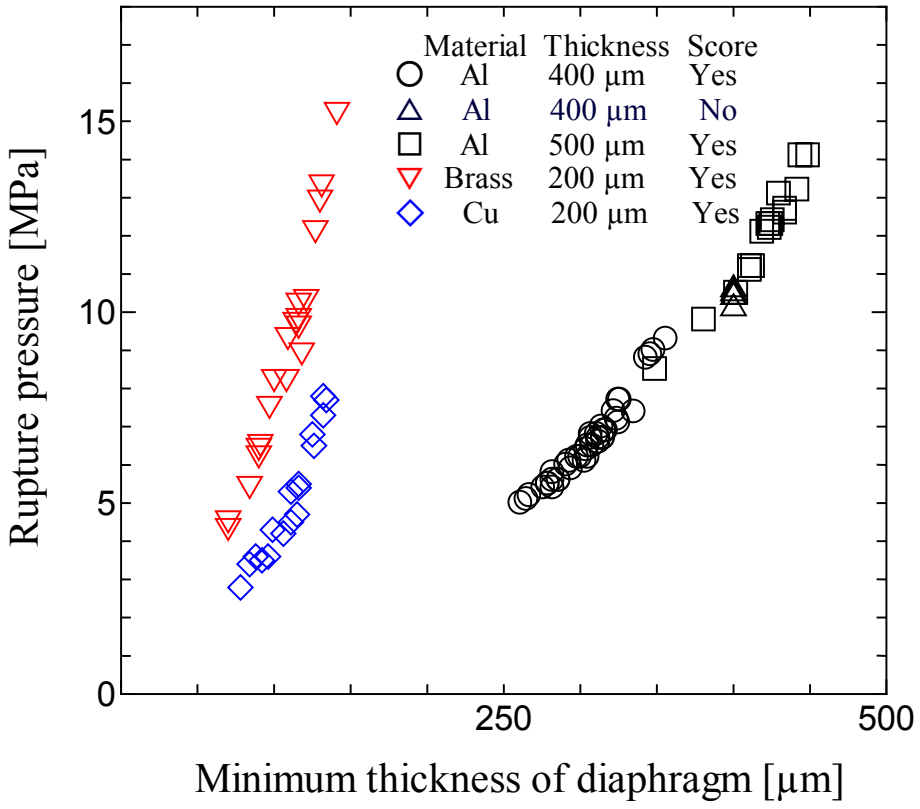


図 2.9 隔膜厚さから溝深さを差し引いた値と破断圧力の関係

矩形の衝撃波管に関して，同一材質の隔膜を使用するとき破断圧力を P_r，隔膜の厚さまたは隔膜厚さから溝深さを差し引いた値を d，隔膜が矩形に開口した際の矩形部分の一辺の長さを b とすると

$$Pr \propto d/b \tag{6}$$

の関係があることが示されている[75]．円管に関しても式(6)は図 2.9 から概ね傾向が一致していることがわかる．また異なる厚さの二種類のアルミニウム製隔膜の傾きはほぼ一致している．厚さが 500 µm であるアルミニウム製隔膜が溝を切り約 350 µm の厚さになったとき，破断圧力は 8.5 MPa であり，厚さが 400 µm であるアルミニウム製隔膜も同様に溝を切り厚さを約 350 µm にしたとき，破断圧力は 8.7 MPa で近い値となった．溝が切られていない部分の隔膜厚さがたとえ 100 µm 違っていても，隔膜厚さから溝深さを差し引いた値が同じであれば破断圧力はほぼ同じになり，式(1)と一致している．なお図 2.9 の各隔膜の傾きはアルミニウム，銅，真鍮の順に大きくなることから，傾きは隔膜の厚さではなく材質の機械的強度が決定していると考え

られる．

2.4.3　開口度の計測

光強度および高速度カメラ撮影画像のそれぞれから求めた開口度の時間変化に関して，厚さ 400 μm のアルミニウム製隔膜を圧力 8.2 MPa で破断させたときの結果を図 2.10 に示す．前者から求めた開口度は最終的に 1 に到達している一方で，後者では 0.9 未満で開口過程を終了している．光強度を用いた開口度測定において，まず隔膜を挿入していない状態で光強度を計測し，次に隔膜開口過程で計測することで試験部内断面積あたりの開口度を求める．しかしながら得られる開口度は 1 を超えて上昇し，隔膜がない状態よりも強い光強度を計測する結果となった．一方で高速度カメラ撮影画像を用いる測定では，管断面積を 1 としているために開口度は原理的に 1 を超えない．図 2.11(a)に高速度カメラで撮影した代表的な開口過程を示す．図 2.11(b)は開口過程が終了した後の画像であり，図 2.11(c)は隔膜を挿入していないときの画像である．

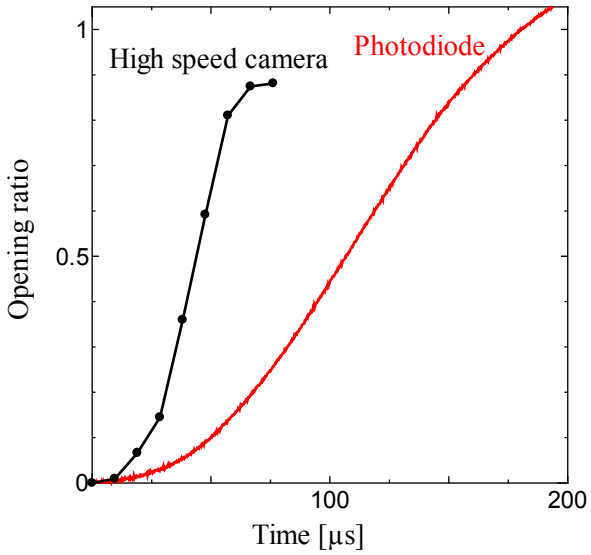


図 2.10 高速度カメラおよびフォトダーオードによる溝を切った隔膜の開口度

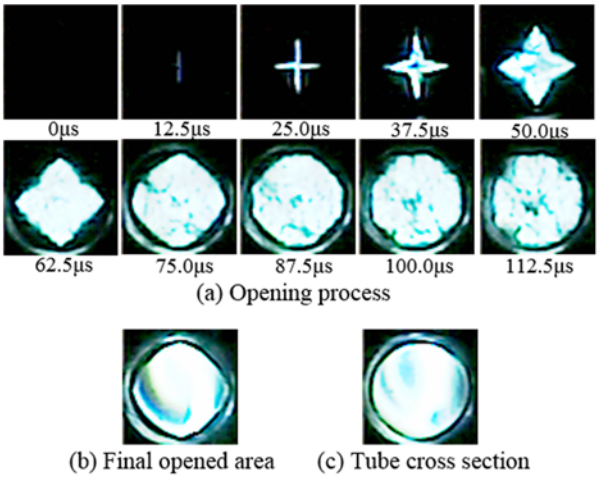


図 2.11 溝を切った隔膜の一般的開口画像

図 2.10 から, 高速度カメラ撮影画像による方法に対して光強度による方法の方が, 明らかに開口時間が長い．図 2.11(a)と図 2.11(b)を比較すると，t = 75.0 μs において開口はほぼ終了していることがわかるが，t = 87.5 μs 以降でも隔膜開口部の外側において輝度が高まっていき，t = 112.5 μs においては試験部内断面の大部分が明るくなっている. この原因として, 隔膜の開口後に噴出する高圧水素がキセノンランプ光を屈折させ, 開口部外側まで明るくなったと考えられる. そのため, 光強度による開口度測定では求めた開口時間は実際の値よりも長くなる. また本実験では, 隔膜開口部を通過するキセノンランプ光は試験部および減衰部を通過してから観測窓 B 越しにフォトダイオードで検出する．このときキセノンランプ光を完全な平行光にすることは困難であり，キセノンランプ光が噴出した高圧水素によって屈折したときに最大光強度になった．したがって，開口度は 1 を超過すると考えられ，本研究において光強度を用いた開口度測定では，開口時間および開口度ともに実際とは異なる結果を得ることになった. 以上から, 本節以降の開口度の測定は高速度カメラ撮影画像に基づいたものとする.

2.4.4　隔膜開口過程の再現性

表 2.4 に同一条件隔膜を破断させるために同じ溝を切った厚さ 400 μm のアルミニウム製隔膜の実験条件と結果を示す. 図 2.12 はこの実験で得られた圧力変換器 P1 が計測した圧力の時間履歴, 図 2.13 は開口度の時間変化をそれぞれ示す. 表 2.4 の Case 9 および Case 10，図 2.12，図 2.13 から，二つの隔膜はそれぞれ隔膜の開口過程と衝撃波による圧力の時間履歴がほぼ一致していることがわかり，隔膜に精度よく同一の溝を切ることができれば高い実験の再現性と同一の衝撃波が得られることが確認できた. 実験は常に隔膜開口過程の再現性を考慮しながら行われ, 求めた衝撃波速度から再現性の確認は行われた．表 2.4 の Case 11 から Case 16 に得られた衝撃波速度の一例を示しており, 衝撃波速度はそれぞれ同じ破断圧力でよく一致している. 同一条件での実験を行うときは，衝撃波速度が±50 m/s 以上異なる場合は再度実験を行い衝撃波形成の再現性を維持した.

表 2.4 溝を切った隔膜の同一圧力における破断

Case	Material	Thickness (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening time (μs)	Opening ratio
9	Aluminum	400	7.2	1430	104.8	0.86
10	Aluminum	400	7.1	1420	104.8	0.85
11	Aluminum	400	8.2	1620		
12	Aluminum	400	8.2	1620		
13	Aluminum	500	12.3	1770		
14	Aluminum	500	12.3	1770		
15	Copper	200	5.9	1400		
16	Copper	200	5.9	1400		

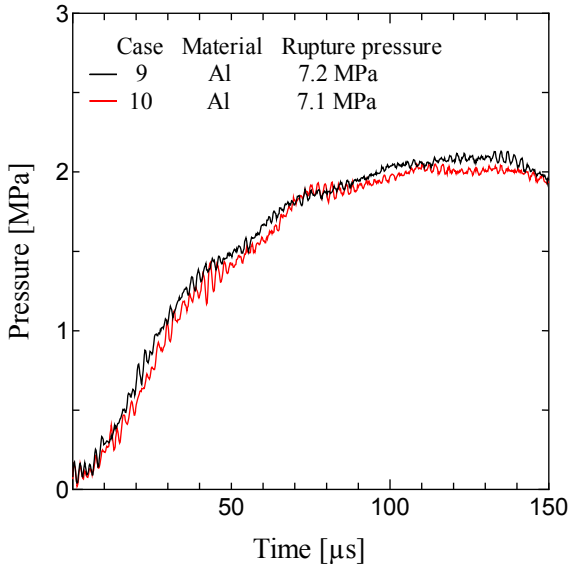


図 2.12 同一破断圧力における P1 での圧力履歴

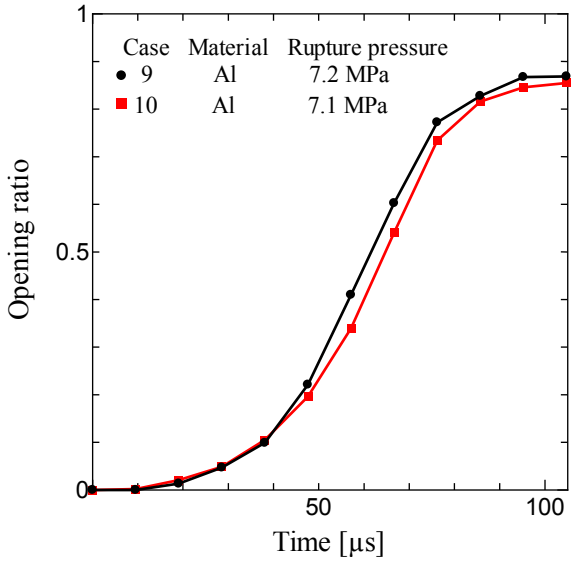


図 2.13 同一破断圧力における開口度

2.4.5　破断圧力の衝撃波への影響

本節では，同一材質・厚さの隔膜を異なる圧力で破断させる．厚さ 200 μm の真鍮製隔膜 3 枚をそれぞれ溝深さを変えて 6.6 MPa，8.0 MPa，12.5 MPa で破断させた結果を表 2.5 に，その際の開口度の時間変化を図 2.14 に示す．これらの結果より，同一材質・厚さの隔膜の破断において，破断圧力の上昇とともに衝撃波は強くなり，開口時間は短縮することがわかる．この原因として，水素の充填圧力が高いほど破断の際に隔膜を強く押し広げるからであると理解できる．また充填圧力が高いほど破断後に噴き出す高圧水素が発生させる圧縮波群は強くなり，その結果形成する衝撃波は強くなる．このことは図 2.13 の Case 9，Case 10 と図 2.14 の Case 19 を比較すると開口時間がほぼ同じであるものの，Case 9，Case 10 は破断圧力が Case 19 よりも高く形成した衝撃波も強いことからも確認できる．

表 2.5 破断圧力の隔膜開口過程への影響

Case	Material	Thickness (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening time (μs)	Opening ratio
17	Brass	200	12.5	1750	57.1	0.92
18	Brass	200	8.0	1520	76.2	0.92
19	Brass	200	6.6	1380	104.8	0.89

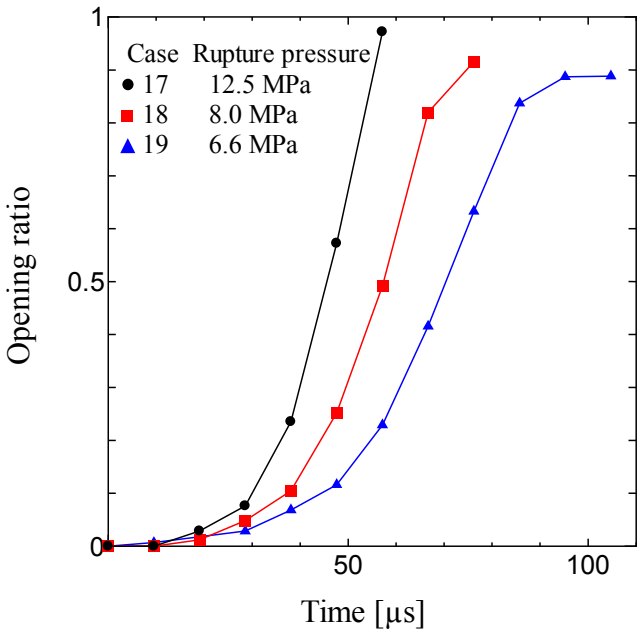


図 2.14 溝を切った隔膜の破断圧力と開口度の関係

表 2.5 の開口面積に関して，Case 17 と Case 18 はほぼ同じであるが，Case 19 はわずかに小さい．金属製隔膜を破断させるとき，開口時間は破断圧力が高いほど短縮することが知られている[78]が，本実験のような円管で破断させるときは，破断圧力は最終的な開口面積にも影響を及ぼしている．十字の溝を切った隔膜を円管で破断させると，図 2.11 に示した隔膜の開口画像のように破断圧力の上昇とともに金属製隔膜の最終的な開口面積は増大し，さらに破断圧力を上げると開口形状は矩形から円形へと変化していく．そこで溝深さをさらに浅くし破断圧力を高めていくと，最終的には隔膜は溝に沿って開口することなく図 2.9 のようにちぎれて分断し，最終的な開口面積は試験部内断面積と等しくなる．以上のことから，Case 18 と Case 19 の間には開口度がちょうど 0.92 となる破断圧力が存在し，その破断圧力を超えても隔膜が分断しない限り開口度は 0.92 より大きくならないと考えられる．また表 2.4 の Case 9，Case 10 と比較すると，真鍮製隔膜を使用すると破断圧力が低い場合でも開口面積が大きいことがわかる．これは本研究において使用した真鍮製隔膜がアルミニウム製隔膜よりも薄いため，破断圧力が低くとも隔膜が破断を開始してしまえば真鍮製隔膜の方が容易に開口面積が広がってしまうためである．

矩形管において十字の溝を切った隔膜を破断させる場合，理想的な開口過程では十字形が均等にその線幅を増やしながら開口し，やがてその十字を対角線とする矩形形状になる[48]．この際，時刻 t での開口度 $R(t)$は，衝撃波管の流路幅を D，時刻を隔膜の開口時間を t_{op} で除した無次元時間を τ とすると，

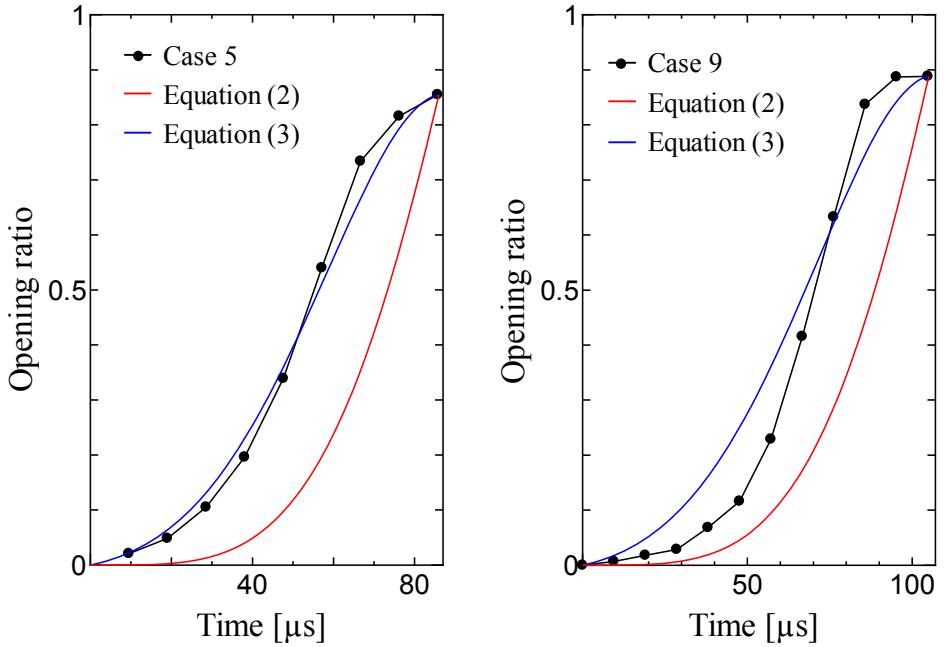
$$R(t) = 1 - \cos\left(\frac{\pi}{2}\tau^2\right), \qquad \tau \equiv t/t_{op} \le 1 \tag{7}$$

で与えることができる[78]．しかしながら式(7)において，開口度が 20 %に達するのに要する時間は開口時間の約 65 %にあたり，これは実験的に開口度の時間変化を求めた結果[44, 52, 66]よりも明らかに長い．図 2.13，図 2.14 からわかるように，開口度は最初緩やかな上昇である時刻から急峻な上昇になり，開口過程終期では再び緩やかな上昇となっている．本研究では，式(2)を開口度の実験結果に適合するように以下のように修正した．R_f を時刻 $t = t_{op}$ で得られる最終的な開口度とし，

$$R(t) = R_f \cos\left(\frac{\pi}{2}0.4^2\right) - \cos\left\{\frac{\pi}{2}(\tau + 0.4)^2\right\} \Big/ \left\{\cos\left(\frac{\pi}{2}0.4^2\right) - \cos\left(\frac{\pi}{2}1.4^2\right)\right\}, \quad \tau \equiv t/t_{op} \le 1 \tag{8}$$

とした．表 2.4 の Case 9 と表 2.5 の Case 19 の開口度の実験結果に対して，式(7)および式(8)を適用した結果を図 2.15 に示す．式(2)は開口過程初期で開口度を過小評価しているが，式(3)は開口過程全域にわたり実験結果と一致している．特にアルミニウ

ム製隔膜の破断は真鍮製隔膜の破断よりも良く式に一致しており，図 2.15(a)に関して相関係数 R を求めた結果，式(7)からは R = 0.911，式(8)からは R = 0.997 が得られ，式(8)の方がより実験結果に一致していることがわかった．なお本実験におけるアルミニウム製隔膜では隔膜厚さにかかわらず，全て式(8)の方が良く一致することを確認した．矩形管において十字の溝を切った隔膜を破断させるとき，アルミニウム製隔膜は理想的な開口過程になる一方で，真鍮製隔膜は溝の十字形に均等に沿った開口にはならず最終的な開口形状もきれいな矩形にはならないことが知られている[52]．したがって円管を用いた本研究においても，アルミニウム製隔膜が理想的に開口する一方で真鍮製隔膜の開口がばらつくため，アルミニウム製隔膜の方が式(3)に良く一致したと考えられる．本研究では隔膜開口過程の再現性を維持するとともに，設定した破断圧力および衝撃波強さで実験をすることが必要となるため，溝深さの変化に対して破断圧力の変化が小さく，理想的な開口をするアルミニウム製隔膜の使用が適している．



(a) Aluminum diaphragm　(b) Brass diaphragm

図 2.15 実験および計算による開口度の比較

2.4.6　隔膜の材質と厚さの衝撃波への影響

本節では, 同一の圧力で材質もしくは厚さの異なる隔膜を破断させる. 厚さ 200 μm の真鍮製隔膜と，厚さ 400 μm，500 μm のアルミニウム製隔膜を圧力 8.0 MPa で破断させたときの結果を表 2.6 に，またそのときの開口度の時間変化を図 2.16 にそれぞれ示す. 破断圧力が同じであっても, 隔膜の材質もしくは厚さが異なる場合では開口時間に差が生じており，開口時間が短いほど強い衝撃波が形成する結果となっている．これまで急速開口弁を用いた実験でのみ開口時間と衝撃波強さの関係が得られており[45]，約 100 μs 以下においても開口時間の短縮が衝撃波を強めることを確認した．また図 2.16 から，開口時間が短いほど最終的な開口面積が大きくなっており，各種隔膜を同一圧力で破断させた場合には，単位時間当たりの開口度変化（以下,開口速度）が大きいほど強い衝撃波が形成すると考えられる.

矩形管において十字の溝を切った隔膜を破断させたときの開口時間 t_{op} は，実験条件に依存する定数 K，隔膜材質の密度 ρ とすると，

$$t_{op} = K\sqrt{\rho bd/P_r} \tag{9}$$

と見積もられる[52]. 表 2.6 の Case 20 から Case 22 に関して, 破断圧力は同じであり，隔膜が試験部内径に沿って完全に開口したとすれば，開口時間は隔膜材質の密度と隔膜厚さから溝深さを差し引いた値の平方根に比例する．ここで隔膜厚さから溝深さを差し引いた値は，Case 20 は約 100 μm，Case 21 は約 350 μm，Case 22 は約 400 μm であり，この条件を式(4)に適用し求められた開口時間は Case 20，Case 21，Case 22 の順に短くなり，これは実験結果と一致する．また過去の研究(Simpson et al., 1967)(Drewry and Walenta, 1965)における定数 K は 0.91 から 0.95 の範囲をとったが，Case 21 の場合で K = 0.93 となり本実験結果と過去の研究結果は一致する．しかしながら Case 20 においては K = 0.90 となり先の値とはわずかに一致せず，さらに Case 22 では K =1.06 となりそのずれは比較的大きい．Case 20 が一致しない理由として，真鍮製隔膜の開口形状が円形に近づくことから開口面積が試験部内断面積に近づいたためと考えられる. 十字の溝を切った隔膜を円管で破断させる場合, 本研究に用いた真鍮製隔膜は薄いため，矩形状よりも広く開口することで実際の開口時間は計算値よりも長くなる．その結果，Case 20 の定数 K の値は低くなると考えられる．また Case 22 に関しては，隔膜が破断圧力に対して厚いために開口過程が十分に進行しないためと思われる. Case 22 の結果からわかるように, 本実験条件では厚さ 500 μm のアルミニウム製隔膜の最終的な開口面積は試験部内断面積より明らかに小さく，完全な矩形状に開口するよりも早期に開口過程を終了してしまう．そのため実際の開口時間は計算値よりも短くなり，Case 22 の定数 K の値は比較的大きく算出されると

考えられる．したがって，円管を用いた真鍮製隔膜の破断や比較的厚い隔膜の破断では，開口時間は矩形管を用いて理想的に破断する実験結果とは異なるものとなり，形成する衝撃波に差異が生ずることが予想される．

表 2.6 隔膜の材質と厚さの衝撃波と開口過程への影響

Case	Material	Thickness (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening time (μs)	Calculated opening time (μs)	Opening ratio	Density (g/cm^3)
20	Brass	200	8.0	1520	76.2	85	0.91	8.5
21	Aluminum	400	8.0	1460	85.7	91	0.85	2.7
22	Aluminum	500	8.0	1340	114.3	108	0.63	2.7

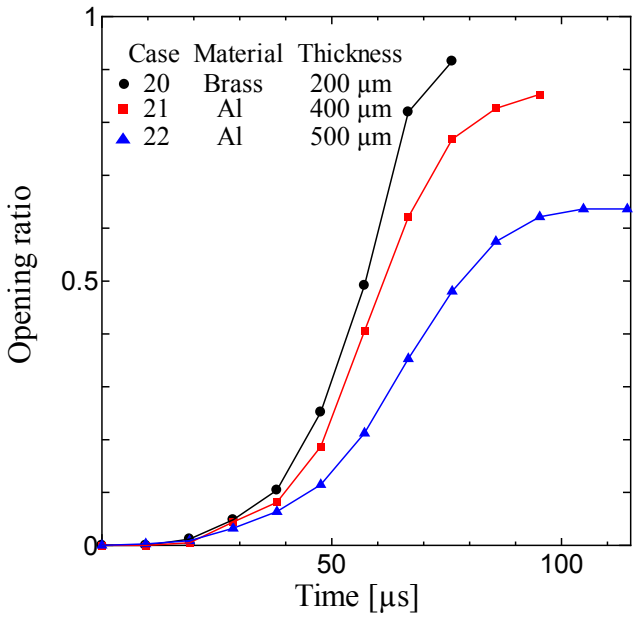


図 2.16 異なる隔膜の同一圧力での破断における開口度

2.4.7　隔膜の開口と衝撃波の形成

有限な時間を要する隔膜の開口が形成する衝撃波に与える影響に関して，隔膜の開口過程が終了した瞬間に発生する圧縮波が先行する衝撃波に追いついたとき，最大強度の衝撃波が形成すると説明された(生井他，1978)．隔膜の開口過程初期においては球面状の弱い衝撃波が発生し，開口過程が進行するにつれて次々に発生する圧縮波が先行する弱い衝撃波に追いつき先行する衝撃波は強くなる．そしてこれらの後続する圧縮波群による連続的な加速過程の結果，最大強度の衝撃波が形成してそ

のとき伝播速度は最大となる．

異なる破断圧力におけるアルミニウム製隔膜を用いた実験に関して，表 2.4 の Case 10 および表 2.5 の Case 21 における開口度の時間変化と各時刻における先行する衝撃波の位置を図 2.17 に示す．4 つの圧力変換器(P1 –P4)がそれぞれ圧力上昇を検知した時刻が先行する衝撃波の到達時刻として，x = 0 mm は隔膜挿入位置とした．点線は圧力変換器 P1 および P2 で得られた先行する衝撃波の到達時刻を結んだ直線をそのままの傾きで x = 0 mm まで延長したものである．Case 10 と Case 21 を比較すると，Case 21 の破断圧力は 0.9 MPa 程度高いため，開口時間も短い．また Case 21 の衝撃波速度は Case 10 よりもわずかに 30 m/s 程度速い．Case 21 の衝撃波が x = 50 mm へ到達した時刻が Case 10 の場合よりも約 20 μs 早いのは，Case 21 の開口時間が約 19 μs 短いためと考えられる．隔膜が開口を開始してから先行する衝撃波が伝播する距離は，その隔膜の開口速度に大きく影響を受ける．

先行する衝撃波の位置を示す実線がどちらの場合も徐々に傾きを増していることから，先行する衝撃波の速度がわずかに上昇しながら伝播していることがわかるが，その変化が微小で大きな加速過程にないことから x = 50 mm の位置で既に衝撃波は形成していると考えられる．またこの x = 50 mm における先行する衝撃波を形成した圧縮波が発生した時刻はそれぞれ t_a，t_b よりも前である．t_a，t_b における隔膜の開口過程は Case 10 および Case 21 ともに完全に終了していないが，これらの時刻ではどちらの場合でも隔膜は最終的な開口面積の 9 割以上が開いており，その後開口過程では緩やかな開口速度になる．したがって衝撃波を主に形成する圧縮波は，隔膜の開口過程の中でも開口速度の大きな期間に発生していることがわかる．

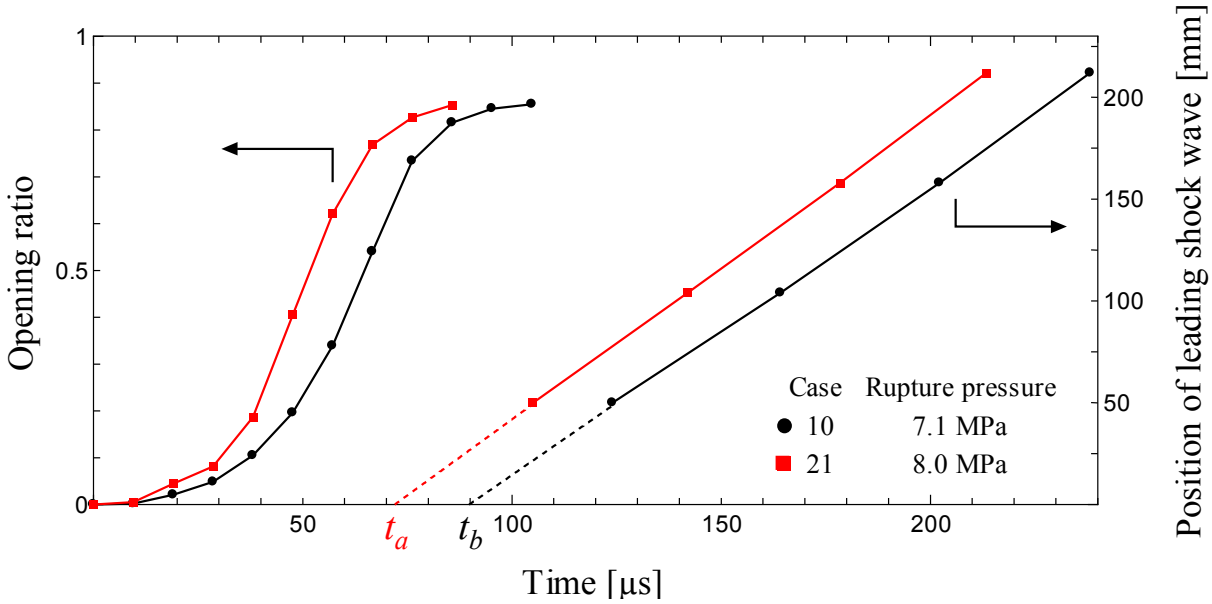


図 2.17 開口度と衝撃波の位置

2.5 まとめ

隔膜開口過程の再現性を高めるために表面に十字の溝を精度よく切った隔膜を用いて，圧力 3.5 MPa から 15.0 MPa で充填した高圧水素を内径 10 mm を有する管状の試験部に放出し衝撃波を形成させた．隔膜の上流側からキセノンランプ光を入射し，下流側から隔膜開口の様子を高速度カメラで撮影することで，開口度の時間変化を計測した．試験部内に設置した圧力変換器で衝撃波によって変化する圧力の時間履歴および衝撃波速度を求め，隔膜の材質，厚さ，溝深さを変えることで，隔膜の破断圧力と開口過程が衝撃波形成に及ぼす影響を調べた結果，以下の知見を得た．

[1] 表面粗さ測定器を用いて溝に対して垂直方向に評価長さをとって最大高さ Rz を測定すると，溝深さが±5 μm 以内のばらつきで測定できた．

[2] 高圧水素の充填において一定の速度を超えて充填すると，同一の隔膜を使用しても破断する圧力は高くなり形成する衝撃波は強くなる．

[3] 圧力変換器による管内圧力の測定において，圧力導入孔を用い測定する場合も直接測定する場合も圧力の立ち上がり時刻には差はないが，圧力値は前者の方法では低く測定された．

[4] 開口度の時間変化を光強度計測から求める方法では，開口速度および開口時間ともに高速度カメラ撮影画像に基づく方法とは異なった．

[5] 溝を切らない隔膜の破断は，同一の隔膜を使用しても破断圧力がばらつき，その時得られる衝撃波速度は破断圧力の大小に対して逆転することもあった．

[6] 隔膜の溝深さを精度よく切ることで破断圧力を制御でき，真鍮製隔膜が最も広い圧力範囲で破断した．しかしながら溝深さの変化に対して破断圧力の変化が大きいためその制御は難しく再現性を維持するのも困難である．

[7] 厚さの異なるアルミニウム製隔膜について，隔膜厚さから溝深さを差し引いた値と破断圧力との直線性における傾きが同じであった．各隔膜の傾きはアルミニウム，銅，真鍮の順に大きくなることから，傾きは隔膜の厚さではなく材質の機械的強度が主に決定していると考えられる．このとき直線性はアルミニウム製隔膜がとくに優れていた．

[8] 円管内で破断する隔膜に十字の溝を切って破断圧力を制御することで，隔膜開口過程，衝撃波形成の再現性が得られた．

[9] 破断圧力一定のときの開口時間が衝撃波強さに与える影響に関して, 約 100 μs 以下でも開口時間の短縮が衝撃波を強くすることを確認した.

[10]円管を用いた隔膜破断における開口面積の時間変化を求める修正式を提案した. このときアルミニウム製隔膜の方が式とよく一致した.

[11]アルミニウム製隔膜の開口形状は十字に均等に沿っており, 一方で真鍮製隔膜は不均一であるため, 衝撃波形成の再現性を確保するためにはアルミニウム製隔膜を使用した方が容易である.

[12]隔膜の材質, 厚さ, 溝深さを変化させることで, 破断圧力一定のもと開口速度を変化させる実験を行った結果, 開口速度が大きいほど形成する衝撃波は強くなった.

[13]隔膜破断によって形成する衝撃波の強さは, 開口時間が延びることで弱くなる.

[14]衝撃波形成過程において衝撃波を主に形成する圧縮波は, 隔膜の開口過程の中でも開口速度の大きな期間に発生している.

第 3 章
隔膜の開口過程が自発点火に及ぼす影響

3.1　目的

本章では，隔膜の開口過程が自発点火発生の有無に及ぼす影響を実験的に調べる．高圧水素漏洩時の自発点火に関する研究が行われてから，隔膜の破断圧力と漏洩水素を通す管の長さが自発点火の発生を決定することが報告されているが[56-59, 62, 72]，一方で，自発点火の発生は管長に依存しないとも報告されている[64]．これらの研究[56-59, 62, 72]では，横軸を管長，縦軸を破断圧力として自発点火発生の有無をまとめたグラグを作成して発生条件を考察しており，研究者間でその発生条件が異なるだけではなく，同じ実験装置を使用した同一研究者の実験結果でさえもばらつきが確認できる．このばらつきの原因として，隔膜開口過程の再現性の低さが考えられ，研究者ごとに結果がばらつくのは，隔膜開口過程の再現性だけでなく使用した実験装置の形状や自発点火発生の検知方法にも由来していると思われる．

本章では，まず再現性良く衝撃波を形成する隔膜破断を用いることで，自発点火現象のばらつきを減少させる．次に隔膜開口過程の再現性以外に発生条件がばらつく原因を調べ，ばらつきのない自発点火条件を求める．

3.2　実験装置および方法

3.2.1　実験装置

本章で使用した実験装置の概略図を図 3.1 に示す．本章で使用した実験装置は第 2 章で使用した実験装置と概ね同じであるが，ステンレス製の管状部品の数を最小で 1 つ，最大で 6 つ使用することで試験部長さは 80 mm から 54 mm ずつ最大で 350 mm まで延長した．ただし圧力変換器の使用は最大で 5 つまでとし，試験部長さが 350 mm のとき最も下流側の圧力変換器の挿入部にはダミーを設置した．自発点火と圧力変換器の取り付けに関して，Mogi ら[56]は圧力変換器を使用したときより短い試験部またはより低い破断圧力で自発点火が発生することを報告した．この実験では，受圧部が試験部内流路に直接接するように設置されており，そのため圧力変換器が試験部内流れの擾乱源になっていると考えられる．そこで本章では第 2 章と同様に小孔を介して試験部内圧力を測定した．またそれぞれの試験部長さで取り付けた圧力変換器から衝撃波速度を求めるが，試験部が 80 mm のときは圧力変換器の数が 1 つで衝撃波速度が得られない．したがって，試験部が 80 mm のとき使用する隔膜は同様のものをもう 1 枚作製し，管状部品を 2 つにして衝撃波速度を求めた．

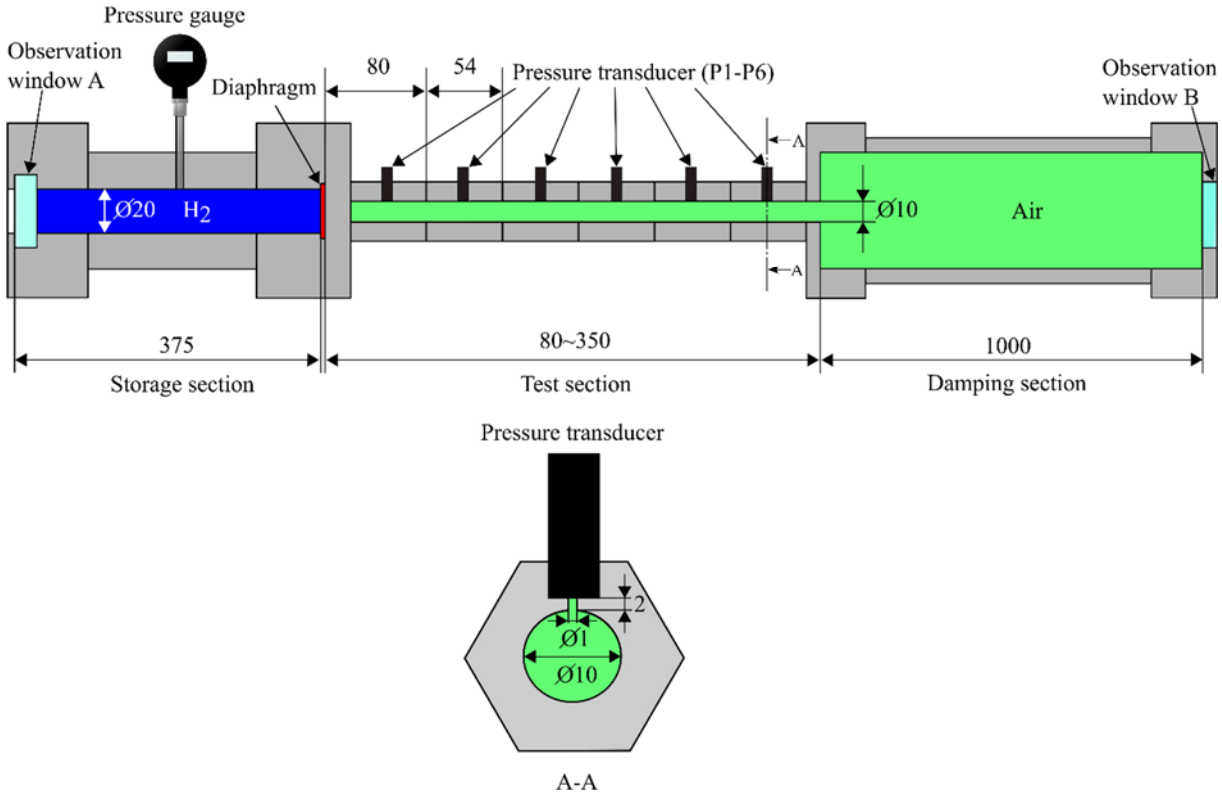


図 3.1 実験装置概略図

衝撃波管を使用するとき，高圧室の管径が低圧室の管径より大きいほど同一破断圧力でも形成する衝撃波が強くなることが知られている[40]．本実験装置も高圧室に相当する高圧ガス貯蔵部の内径が低圧室に相当する試験部よりも大きいため，隔膜前後の内径を同じにして実験を行うときよりも強い衝撃波が得られ，比較的低い破断圧力でも強い衝撃波を用いた実験が可能である．また試験部内径は前章と同様に 10 mm であるが，この値は実際の高圧水素貯蔵施設等で多く使用される配管内径と同じである．

3.2.2　隔膜

表 3.1 に本実験で使用した隔膜の材質と厚さを示す. 第 2 章と同様に隔膜は金属製の板から製作しており, その表面には十字の溝を切っている. 本章では自発点火発生の有無も確認するため，多くの実験は 1 つの隔膜条件に付き 2 枚製作し，同一条件で隔膜の開口度計測と自発点火発生の確認実験をそれぞれ行った．開口度計測は前章の結果を受け, 高速度カメラ撮影画像を利用して求めた. 隔膜破断の再現性を維持しながら破断圧力を広範囲に設定したいため, 前章で使用した隔膜を全て用いた. 従来の研究ではポリエチレン・テレフタレート製隔膜を使用している実験もあるが[59, 65, 74]，高圧で使用した場合に形成する衝撃波で燃える恐れがあり[38]，自発点火現象による発光と判別できなくなる可能性を考えポリエチレン・テレフタレート製隔膜の使用は避けた.

表 3.1 隔膜の厚さおよび材質

Material	Aluminum	Aluminum	Copper	Brass
Thickness	0.4 mm	0.5 mm	0.2 mm	0.2 mm

3.2.3　自発点火の確認

本章では光電子増倍管（HAMAMATSU H7827-012）を使用して自発点火による発光を検知することで自発点火の発生を確認した．暗幕で遮光しながら高圧ガス貯蔵部に隣接して光電子増倍管を設置し，高圧ガス貯蔵部の観測窓 A 越しに試験部内および減衰部内の光強度を測定する．この観測窓は石英製で光電子増倍管の感度波長範囲から，水素と空気の反応で発生する OH ラジカルも測定できる．従来の研究[56-59, 62, 72]では実験装置の軸方向に計測機器が設置された例は少なく，自発点火の発生

は管出口の火炎を撮影するか圧力変換器と対向して管に設置されたフォトダイオードで光強度を測定する方法がほとんどであった[56-59]．この軸方向に並べたフォトダイオードによる測定から，より下流側に行くほど強い発光強度が得られることがわかったとともに，この測定方法では管への計測機器の設置が増えることで管内流れの乱れが増大することが考えられる．その他にもフォトダイオードが軸方向で等間隔の距離を置いて設置されているため，設置位置間で発生する自発点火の発光が検知されているか不明であるうえ，感度に関しても発生直後の非常に弱い発光が検知できているか不明である．そこで本実験では光強度の測定に優れる光電子増倍管を軸方向に設置して自発点火による発光を計測した．

- **光電子増倍管**

浜松ホトニクス社製

項目	仕様
型番	H7827-012
感度波長範囲	300 nm~850 nm
電流電圧変換係数	0.1V/μA
周波数帯域	DC~200 kHz
有効光電面サイズ	15 mm dia.
最大感度波長	380 nm
陰極ルーメン感度	最小値：80 μA/lm 標準値：120 μA/Im
陰極赤感度比	0.2
陰極放射感度	49 mA/W
陽極ルーメン感度	最小値：1.0×10^5 V/lm 標準値：3.0×10^5 V/lm
陽極放射感度	1.3 V/nW
暗中での電圧出力	標準値：0.3 mV 最大値：2 mV
ゲイン	2.5×10^5

3.3　実験結果および考察

隔膜破断を用いて高圧水素を試験部に放出したとき，光電子増倍管によって自発光を確認した. 同様の実験を高圧ガス貯蔵部に高圧窒素を充填して行ったところ, 発光を確認できなかったため，水素を放出した場合は水素-空気の反応に起因する自発点火が発生していると考えられる. 図 3.2 に試験部長さと破断圧力を変化させた場合の自発点火の有無を隔膜種類ごとに示す. 試験部の長さが短くなるにつれて、自発点火に必要な破断圧力が高くなることがわかる．同一の長さの試験部を使用したとき，破断圧力が高いほど自発点火が発生しやすいことは知られているが[56]，本実験結果でも同様の傾向が得られた．しかしながら図 3.2 の四角形で囲まれた 4 点について，同一試験部長さにおいて自発点火が発生する最小破断圧力（以下，臨界破断圧力）にばらつきを確認した. この生じたばらつきから, 隔膜開口過程の再現性を維持して隔膜を破断しても, ばらつきなく臨界破断圧力を求めることが難しいことがわかる. この破断圧力のばらつきについて 2 つの発生原因が考えられ, 1 つ目は不意の隔膜破断であり，2 つ目は隔膜材質の違いである．不意の隔膜破断は図 3.2 の四角 A で囲まれたばらつき（以下，ばらつき A）を生じさせており，隔膜材質の違いによって四角 B に囲まれたばらつき（以下，バラつき B）が生じた．本研究では，隔膜の溝深さを変えることで破断圧力を制御し，その破断圧力は隔膜の溝深さから少なくとも 0.1 MPa の誤差で設定できた．しかしながらばらつき A の場合は，設定した破断圧力よりも低い圧力で破断し，図 3.3 に示すように隔膜が変則的に開口した，その結果，予想よりも隔膜の開口速度は遅く，形成する衝撃波が弱いため，自発点火は発生しなかった．この一連のシナリオは，不意に破断したときに得られた衝撃波速度が，同一破断圧力において通常の隔膜破断で得られた衝撃波速度よりも約 100 m/s 遅いことから裏付けられる.

ばらつき B に関して，これは第 2 章で示したように，同一破断圧力において隔膜の開口速度は隔膜の材質と厚さに影響を受けるため生じたと考えられる．一般的に，同一破断圧力において開口時間が短いほど，より強い衝撃波を形成することが知られているため[45]，臨界破断圧力に近い圧力で隔膜が破断するとき，より開口時間の短い隔膜破断が自発点火を引き起こしやすい. 本実験で用いた隔膜において, 銅製隔膜と真鍮製隔膜の厚さはアルミニウム製隔膜のものより薄いため，銅製隔膜や真鍮製隔膜がアルミニウム製隔膜よりも低い破断圧力で自発点火を発生させることになる．ここでばらつき B が得られた実験で使用した隔膜の材質において，銅と真鍮の密度はアルミニウムの概ね 3 倍であり，隔膜厚さから溝深さを差し引いた値は銅製隔膜と真鍮製隔膜がアルミニウム製隔膜の約 3 分の 1 である．さらに破断圧力は同程度であるため，これらの隔膜の開口時間は前章の式(9)から概ね同じであることが

計算できる.

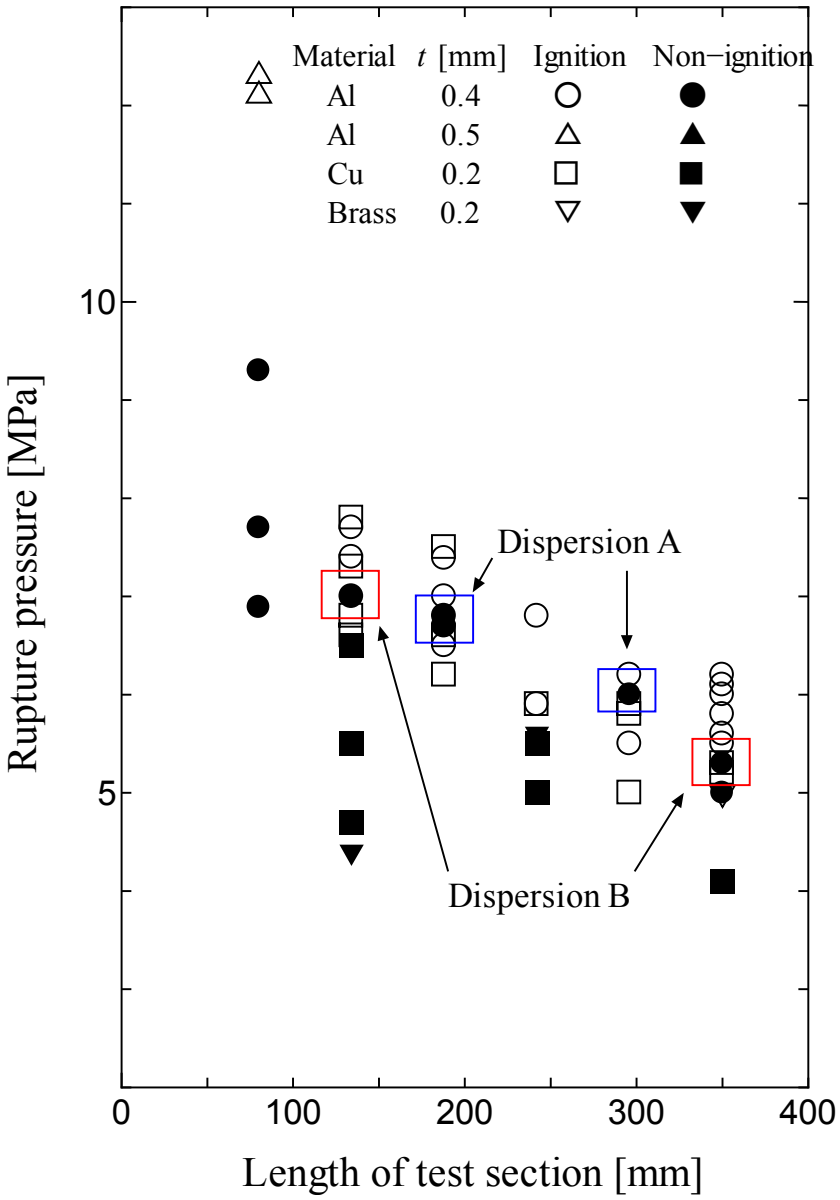
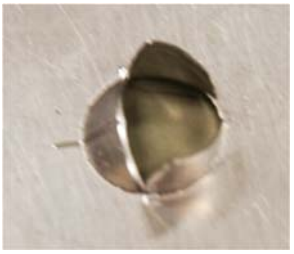


図 3.2 臨界破断圧力と試験部長さの関係



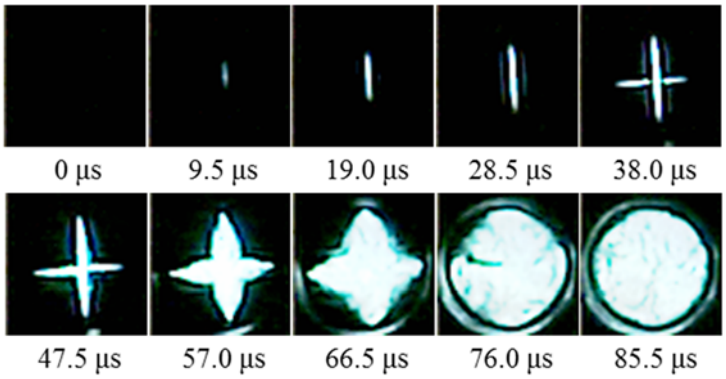
(a)一般的な隔膜破断



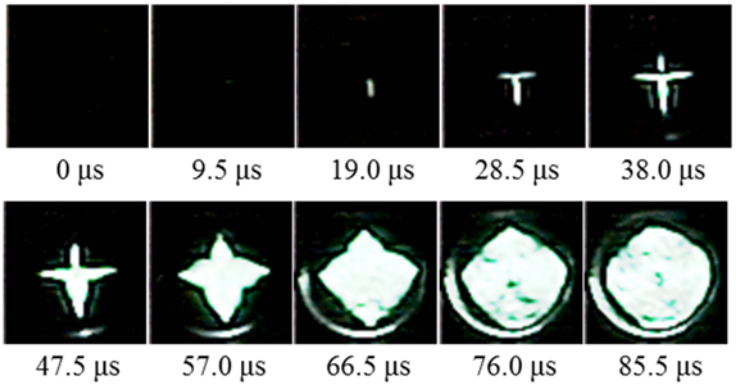
(b)不意の隔膜破断

図 3.3 破断後の隔膜

銅製隔膜とアルミニウム製隔膜の開口過程を撮影した画像を図 3.4 に，これらの画像から求めたそれぞれの開口度の時間変化を図 3.5 に示す．この 2 つの隔膜はほとんど同一の圧力で破断しており，その結果同一の時間を要して開口する一方で，最終的な開口面積が異なることが図 3.4 および図 3.5 からわかる．Houas ら[48]は隔膜の開口面積が衝撃波管内の流れに与える影響に関して，隔膜の開口面積を制限することで形成する衝撃波が弱くなることを明らかにしている．本実験で使用した銅製隔膜はアルミニウム製隔膜よりも薄く，同一破断圧力で開口面積はより大きくなる傾向にあるので，銅製隔膜はアルミニウム製隔膜と比較して強い衝撃波を形成する．したがって，図 3.2 のばらつき B のように，たとえアルミニウム製隔膜が銅製隔膜よりも高い圧力で破断したとしても，その破断圧力の差が小さければ銅製隔膜の破断で形成した衝撃波の方が強くなることが予想される．高圧水素漏洩による自発点火を防ぐためには，開口速度が遅い比較的厚めの隔膜を使用することで，衝撃波を弱める方法が考えられる．



(a) Copper diaphragm



(b) Aluminum diaphragm

図 3.4 同一破断圧力における異なる隔膜の開口過程，破断圧力：7.6 MPa

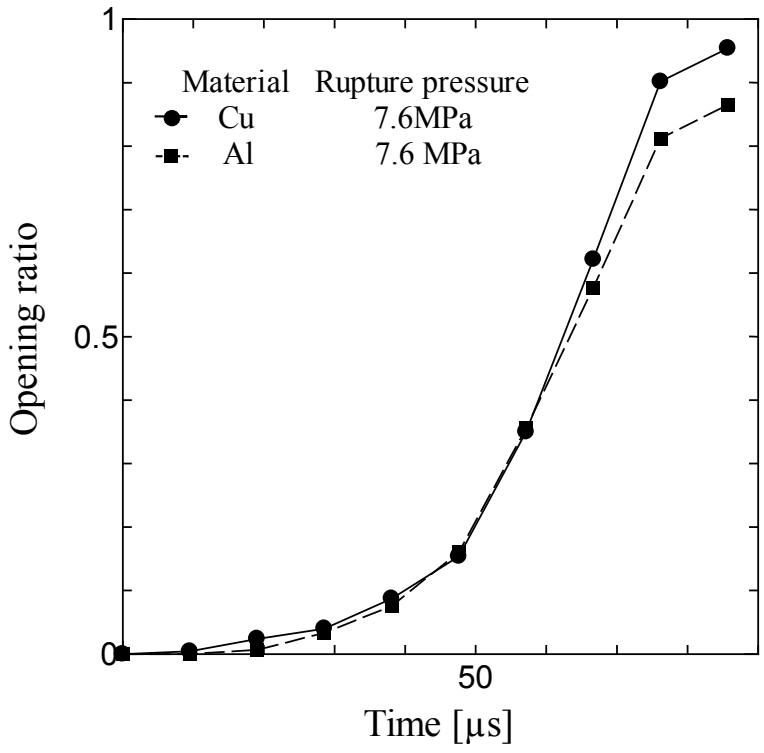


図 3.5 同一破断圧力における異なる隔膜の開口度，破断圧力：7.6 MPa

隔膜の材質と厚さ変えることで隔膜の開口速度が変更するため，隔膜の開口過程の再現性だけを考慮しても正確に臨界破断圧力を得るのは困難である．したがって隔膜開口過程によるばらつきを排除するために，次は自発点火発生の有無を衝撃波の強さと試験部長さに基づいて整理する．衝撃波の強さは衝撃波速度に比例するため，破断圧力に代わり圧力変換器から得られる衝撃波速度を用いることとし，自発点火発生に必要な最低の衝撃波速度を臨界衝撃波速度と定義する．試験部の長さによって圧力変換器の数が異なるため，衝撃波速度は P1 と P2 間で求めたものを用いる．図 3.6 に図 3.2 を衝撃波速度に基づいて整理した結果を示す．この結果から，自発点火が発生するためには試験部が短いほどより高い衝撃波速度を必要とし，臨界衝撃波速度にはほとんどばらつきがないことがわかる．したがって，隔膜開口過程は臨界破断圧力をばらつかせる一つの要因であることが改めて示された．また隔膜下流の衝撃波速度で点火条件を整理すれば，隔膜開口過程だけでなく高圧室と低圧室内径差によって発生する衝撃波の強化や弱体化の効果を無視することができるので，試験部内径のみ揃えれば他の研究者と実験結果を比較することができる．

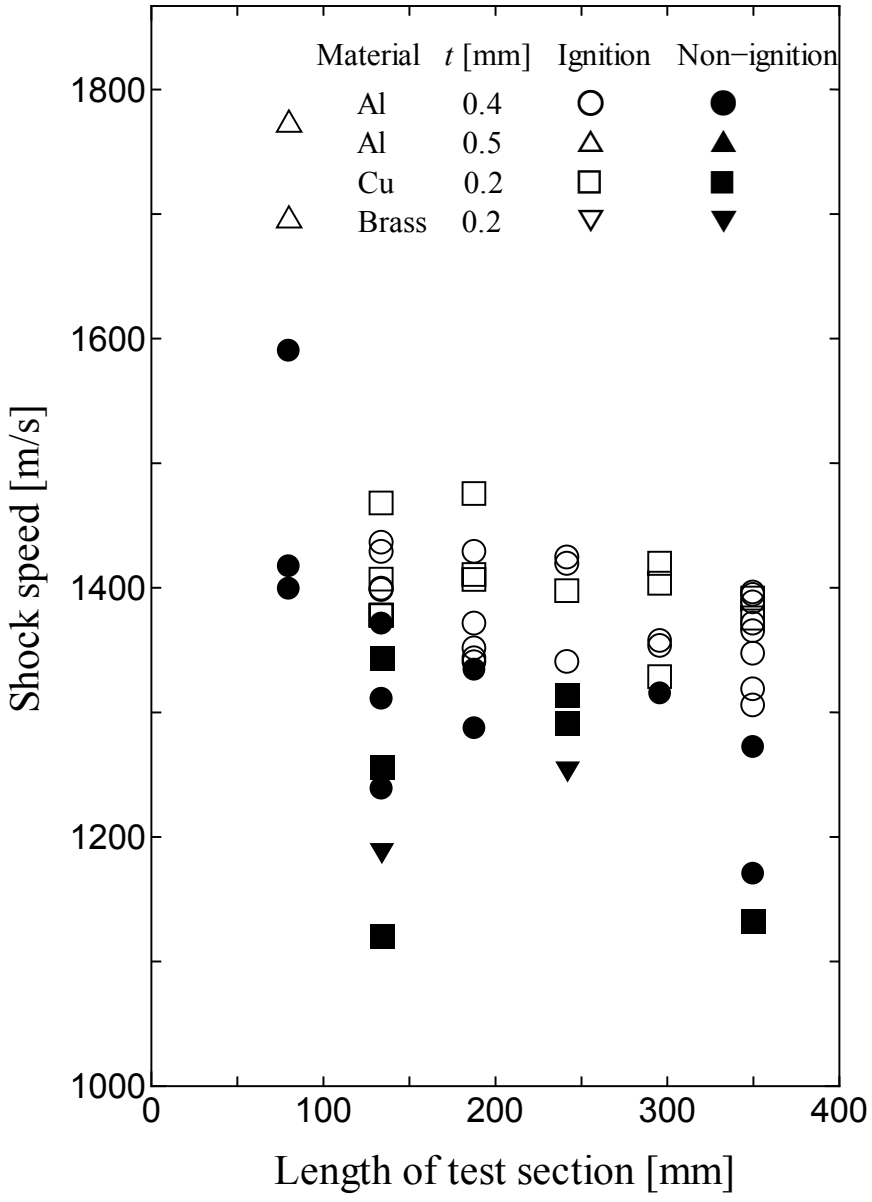


図 3.6 臨界衝撃波速度と試験部長さの関係

試験部長さが 80 mm のとき，図 3.2 からわかるように臨界破断圧力はほかの試験部長さのときよりも明らかに高い．これは試験部長さが短いために，試験部内で衝撃波が完全には形成していないからだと思われる．標準的な衝撃波管において，衝撃波は管内径の 10 倍以上の距離を伝播した後に最高速度に到達する[45, 78]．したがって，図 3.2 の最も試験部長さが短いときは，衝撃波が形成する前に自発点火を生じさせるためには，より高い破断圧力が必要である．したがって臨界破断圧力は試験部長さ

80 mm の場合で著しく高くなる．またこのとき用いた隔膜は厚さ 0.5 mm のアルミニウム製隔膜であり，前章の結果から開口速度は遅い傾向にあるため，ほかの隔膜よりも破断圧力に対して得られる衝撃波速度は遅い．このことは臨界破断圧力をさらに引き上げる結果となる．図 3.6 の試験部長さ 80 mm に関して，前節で示したとおり計測した衝撃波速度は試験部を追加することで得ており，追加した試験部内で衝撃波は形成するため，この計測方法では実際の試験部長さ 80 mm までの衝撃波速度よりも高い値が得られる．したがって図 3.2 および図 3.6 の試験部長さ 80 mm の臨界条件は，どちらの場合も高い結果が得られた．

試験部の長さが 134 mm から 350 mm まででは，臨界衝撃波は概ね直線的に下降しているが，さらに試験部を長くしていくと臨界衝撃波は一定となることが予想できる．衝撃波背後の高温空気が水素の最低点火温度を超えなければ自発点火は発生せず，実際には膨張波が冷却した水素と混合するため，空気温度は最低点火温度よりも十分に高い必要がある．

次に自発点火発生の臨界条件がばらつく理由に関して考察する．従来研究[56-60, 64, 74]を比較すると，研究者間で異なるだけでなく同一実験装置を使用しても臨界条件はばらついていた．同一実験装置を使用しても臨界条件がばらつくのは，隔膜の開口過程に原因があると考えられる．従来の研究で金属製隔膜を使用するとき，溝を切った隔膜はほとんど用いられておらず，前章の表 2.3 に示したように衝撃波強さは毎回異なり，たとえ溝を切っていても図 3.3 に示すような不意の隔膜破断が発生する可能性がある．隔膜材質や厚さを変える場合は同一破断圧力でも衝撃波強さは異なり，他者の実験結果と比較したい場合はまず隔膜の材質や厚さを揃える必要がある．また実験装置の臨界条件のばらつきに及ぼす影響について，式(9)から試験部内径が異なればほかが同一条件でも開口時間は異なり，その結果，衝撃波強さが異なることがわかる．このとき試験部内径だけではなく，隔膜前後の内径比も衝撃波強さに影響を及ぼす[40]．さらに水素の充填速度に関しても，表 2.2 から衝撃波強さに影響することがわかるので，破断圧力のみで自発点火の臨界条件を特定するのは非常に困難である．そこで図 3.6 のように衝撃波を基に臨界条件を求めれば，ここで示したばらつきの原因は全て排除することができる．しかしながら，たとえ衝撃波速度で整理しても,Mogi ら[56]の実験において試験部に設置した圧力変換器の有無で臨界条件が変わったことから，圧力変換器が管内流れの擾乱源とならない工夫をすることは必要である．

3.4　まとめ

隔膜破断を利用した高圧水素漏洩における自発点火発生の有無を，光電子増倍管を用いて自発光を検知することで高感度に確認した．このとき隔膜の破断圧力と試験部の長さを変えて実験することで，各試験部長さにおける自発点火に対する臨界破断圧力を調べた．また隔膜開口過程を確認して臨界条件がばらつく原因を特定した結果，以下の知見を得た．

[1] 高圧水素を隔膜破断によって管内に放出したとき，光電子増倍管を用いて発光を検知した．水素の代わりに窒素を放出させても発光が確認できないことから，自発点火が発生していると考えらえる．

[2] 十字の溝を切った隔膜の材質と溝深さを選択することで破断圧力と隔膜開口過程の再現性を向上させ，ほとんどばらつきを生じさせずに臨界破断圧力を得た．また試験部長さが長いほど，臨界破断圧力が低くなることを確認した．

[3] 十字の溝を精度よく切っても，まれに予測通りに破断しない隔膜があり，その破断圧力および開口過程は通常の隔膜とは明らかに異なった．

[4] 隔膜の開口過程は臨界破断圧力付近において自発点火発生の有無に影響を与える要因となる．

[5] 衝撃波は隔膜から一定距離を経て形成するため，隔膜付近において自発点火が発生するにはより強い衝撃波が必要である．したがって試験部長さが短いとき臨界破断圧力および臨界衝撃波速度は高くなる．

[6] 試験部長さが 134 mm から 350 mm までにおいて臨界衝撃波速度は直線的に低下したが，衝撃波背後温度が水素の最低点火温度を超える必要があるため，さらに試験部を長くしても臨界衝撃波速度はいずれ一定となると考えられる．

[7] 従来の研究において自発点火発生のための臨界破断圧力がばらつく原因は，溝なし隔膜であることによる開口過程のばらつき，不意の隔膜破断，隔膜材質や厚さの違い，隔膜挿入位置前後の内径差，水素充填速度が考えらえる．

[8] 自発点火の臨界条件は破断圧力よりも衝撃波に基づいて求めるとばらつきは減少する．

第 4 章
高圧水素漏洩時の自発点火現象の可視化

4.1　目的

本章では，高圧水素漏洩による自発点火およびその後発生する火炎の挙動を可視化することで，自発点火現象の機構解明を図る．高圧水素が漏洩すると，噴出する水素に先行して衝撃波が形成して周囲空気を加熱し，水素が高温空気と混ざり合うことで点火するという自発点火機構がこれまで提案されてきた[53]．さらに安全弁等で意図的に高圧水素を放出させるときは，水素放出口がそのまま放出管やホルダーなどの円管に接続していることが多く，この場合は管内壁で衝撃波が反射して境界層で局所的な高温領域を形成し，その結果点火が発生することが示唆されている．またこのとき管軸部では渦が発生し境界層とは別に自発点火が発生することも示されている[53]．しかしながら従来の研究は，管の軸方向に並べて設置した圧力変換器とフォトダイオードで管内圧力と発光強度を測定するだけのものが多く，管内状態を可視化した研究例はほとんどなく，可視化実験は管の出口部分を対象とした研究例が多い[56, 59, 62, 64]．管内を可視化した研究でも使用した試験部は矩形管であり，高圧水素貯蔵施設で利用される管は一般的に円筒形であるためその点火現象の再現は十分ではない．したがって円管内の自発点火現象について，管内の圧力や発光強度の変化がどのような現象に起因しているのか視覚的に調べることが必要である．

従来の研究の多くは，自発点火は管内で発生していると報告している[53, 65, 69-72]が，水素が管から放出した後に点火するといった報告例もある[64]．また破断圧力によっては火炎が管から開放空間へと到達するとともに消えるといった実験結果も得られている[56]．自発点火により発生する火炎は周囲に被害を及ぼす可能性があり，その点火位置および管の外を伝播する火炎に関してさらなる研究が求められる．

本章では，自発点火現象による自発光を高速度カメラおよび ICCD カメラで撮影して可視化する．撮影位置は試験部の内部および出口部で，まずは火炎の進行方向である軸方向から撮影し，次に火炎の進行方向に対して垂直な方向（以下，垂直方向）から撮影することで，自発点火発生以降の火炎挙動から自発点火の発生機構を調べる．

4.2　軸方向からの可視化実験

4.2.1　実験装置および方法

本研究で使用する実験装置は第 2 章および第 3 章で使用した実験装置と概ね同じであり，試験部長さは 350 mm で固定し，設置している 6 つの圧力変換器から衝撃波速度を求めその平均を得た．また使用する隔膜は，第 3 章の図 3.6 に示した実験結果を基に必要とする衝撃波速度から隔膜種類と溝深さを決定し製作した．ただしアルミニウム製隔膜は真鍮製隔膜および銅製隔膜よりも溝深さの変化量に対する破断圧力の変化量が小さく，破断圧力の制御が容易な上，隔膜破断が溝に沿って行われるためアルミニウム製隔膜を使用した．

自発点火を可視化するため，高速度カメラ（nac MEMRECAM fx-K4）を減衰部の観測窓 B に接するように設置した．この高速度カメラの仕様として，撮影速度と撮影できる画素数がトレードオフの関係にあるため，撮影速度を上げると撮影できる範囲は狭まってしまう．そこで撮影条件として，まずは比較的低い撮影速度で試験部から減衰部へと移動する自発点火現象を大まかに撮影した後に，撮影速度を上げてそれぞれ試験部および減衰部で起きる自発点火現象を詳細に撮影する．

試験部出口における現象を詳細に撮影するために，ICCD カメラ（浜松ホトニクス，C8484-05G）を用いた．管内から管の外へと移動する火炎は高速であるため，高速度カメラでは自発光の光量が不足しその詳細を捉えることが困難である．ICCD カメラは，CCD カメラよりも被写体側にイメージインテンシファイアを配置することで，高感度の撮影機能をもつ高速シャッタ機能動作を行うことができるカメラである．したがって高速現象の瞬間的な挙動を十分撮影できる．ここでゲート幅は最小 5 ns から最大 10 ms まで任意に調節可能で，分光感度特性は 185nm～850nm である．水素と空気の反応では波長 306.3 nm の OH ラジカルが多量に発生するが，通常のカメラレンズではなくこの OH ラジカルを遮断しない UV 対応のレンズを使用することで，本実験では OH ラジカルまで含めた発光を撮影する．ICCD カメラを用いた撮影は一回の撮影につき一枚の画像が得られるが，自発点火に伴う現象は高速で移動しながら短時間で大きく変化することが考えられるため撮影タイミングが重要となる．そこで本実験では圧力変換器（P1）が衝撃波の到達を検知した時刻を基準として，デジタルディレイを用いて数十マイクロ秒ずつ時刻を変化させて撮影する．このときとくに隔膜破断の再現性を維持し，複数回同一の自発点火現象を再現し，自発点火過程の時間変化画像を得る．

可視化実験を行うとき，それぞれのカメラで減衰部の観測窓 B 越しに実験装置内を撮影すると同時に，高圧ガス貯蔵部の観測窓 A を通して光電子増倍管で実験装置

内の発光強度を測定する．このとき得られる実験装置内の発光強度の時間変化から，ICCD カメラで撮影する時刻とゲインやゲート幅等の撮影条件を決定する．とくに ICCD カメラで過度の発光を撮影するとカメラセンサーの破損を生じるため，ICCD カメラを用いた実験において破断圧力を上昇させるときは，先に減衰部の観測窓 B 越しに光電子増倍管で光強度を測定してから ICCD カメラでの撮影を行った．

- ICCD カメラ

浜松ホトニクス社製

項目	仕様
型番	C8484-05G
有効画素数	1344×1024
画素サイズ	6.45 μm×6.45μm 正方画素
受光面サイズ	8.67 mm×6.60 mm（2/3 インチサイズ）
フレームレート	ノーマルモード：8.9 Hz (Mode 0) 2×2 ビギニングモード：16.3 Hz (Mode 1) 4×4 ビギニングモード：27.8 Hz (Mode 2) 6×6 ビギニングモード 43.0 Hz (Mode3)
平均読み出しノイズ (r.m.s)	10 electrons (typ.)
A/D コンバータ分解能	12 bit
レンズマウント	C マウント
アンプゲイン変換係数	3.8 electrons/ADcounts
平均飽和電荷量	15,000 electrons
ゲイン切替	0 dB/14 dB
露光時間設定範囲	0 μs~1 s
パーシャルスキャン設定	64×64 画素単位の任意の矩形エリア (Mode 0) 84×64 画素単位の任意の矩形エリア (Mode 1~3)
外部トリガ機能	有り
画像データフォーマット	非圧縮白黒データ
ホストインターフェース規格	IEEE1394-1995
コネクタ仕様	6-pin IEEE1394 コネクタ
カメラコントロール仕様	IIDC 1394-based Digital Camera specification Ver. 1.30

- **ゲート I.I ユニット**

浜松ホトニクス社製

項目	仕様
型番	C7970，M7971
ゲート幅	5 ns~10 ms (1, 2, 5, 10 ステップ)
ゲート繰り返し	Single~200 kHz
ゲイン	64 段階
光電面サイズ	18 mm dia.
光電面	S-20 (185 nm~850 nm)
MPC 枚数	1 枚

- **デジタルディレイ**

Stanford Research Systems 社製

項目	仕様
型名	DG535
時間分解能	5 ps
RMS ジッター	50 ps
ディレイ出力	5 ps ～1000 s
トリガレート	1 MHz
出力範囲	± 32 V

4.2.2　高速度カメラによる撮影

比較的撮影速度を低く設定した高速度カメラで，試験部と減衰部内の自発点火による発光を撮影した画像を図 4.1 に示す．このときの撮影速度は 1×10^4 fps で，露光時間は 100 μs である．左上の画像における白い円は試験部内壁を示しており，t = 0 μs で試験部内での自発点火が発生し，その後試験部内で発光が強まって t = 200 μs で試験部から減衰部へと火炎が到達していることがわかる．t = 300 μs では火炎が試験部内と減衰部の両方に存在しており，撮影画像からは試験部内の火炎と減衰部の火炎は分離して別の火炎であるように見える．さらに時間が経過すると試験部内での発光が確認できなくなるとともに減衰部へ到達した火炎の発光が一旦弱まるが，t = 1300 μs から再び強く発光して最終的に減衰部は強い発光で覆われる結果となった．しかしながら，この撮影速度では試験部内の自発点火過程および火炎の成長の様子が不明確であり，また減衰部の火炎が試験部から伝播したものかそれとも減衰部で点火して発達したものなのか判別できない．

図 4.1 の火炎画像に関して，火炎の色はカメラ撮影による偽色を含み実際の色とは異なるため，本研究では火炎の色に関しては考察を行わない．また水素火炎は一般的に無色とされており，塩水を噴霧することでナトリウムによる炎色反応を利用して火炎を判別するなどしているが[7]，本実験では撮影画像とは別に肉眼により薄赤色の発光を確認できた．大気中で水素を燃焼させるとき，大気中のナトリウムが反応して同様の発光をする場合もあるが[7]，本実験で使用する空気ボンベ組成にナトリウムは含まれておらず，実験装置内は実験の度に真空状態にしているためナトリウムの反応は原因として考えられない．ここで，水素火炎の発光波長を図 4.2 に示す．水素火炎は 305-320 nm の紫外領域や 900 nm 以上の赤外領域の発光が顕著である中で，可視光である 700-760 nm の発光もわずかに確認できる．水素火炎からは OH ラジカルや H_2O 分子の振動－回転に由来する発光の他に H_2O 分子に由来する赤色域（650 nm~800 nm）の発光が存在することが報告されており[9]，本研究では高圧状態の水素が反応しているためその発光は全体的に強く，通常ではほぼ見られない可視領域における水素火炎の発光を視認できたと考える．

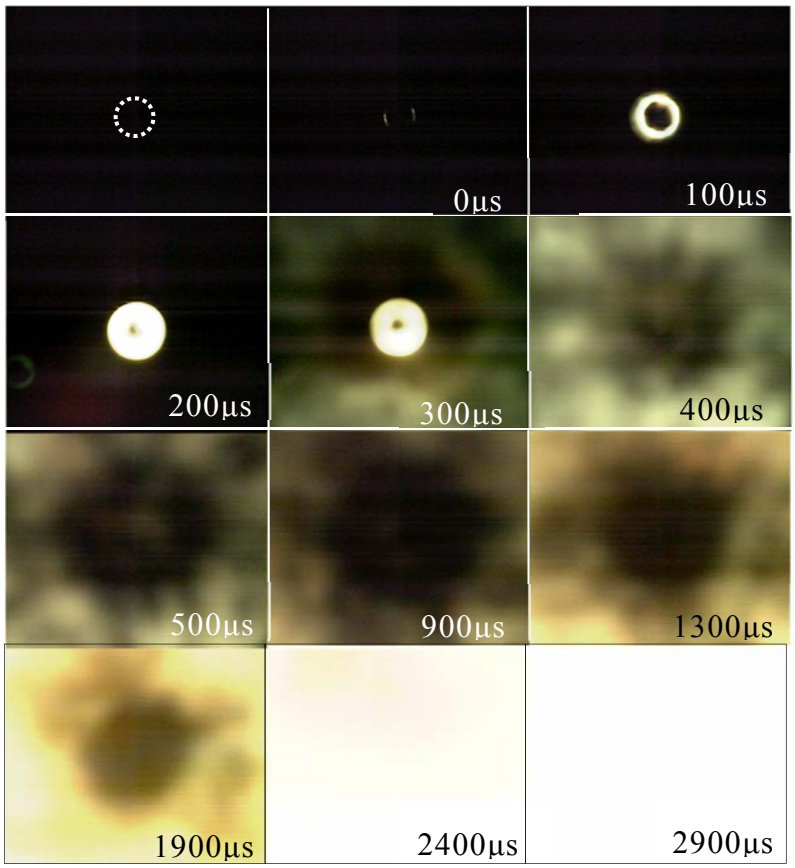


図 4.1 低撮影速度で撮影した試験部から減衰部における自発光画像
衝撃波速度：1650 m/s，試験部長さ：350 mm，撮影速度：1×10^4 fps，露光時間：100 μs

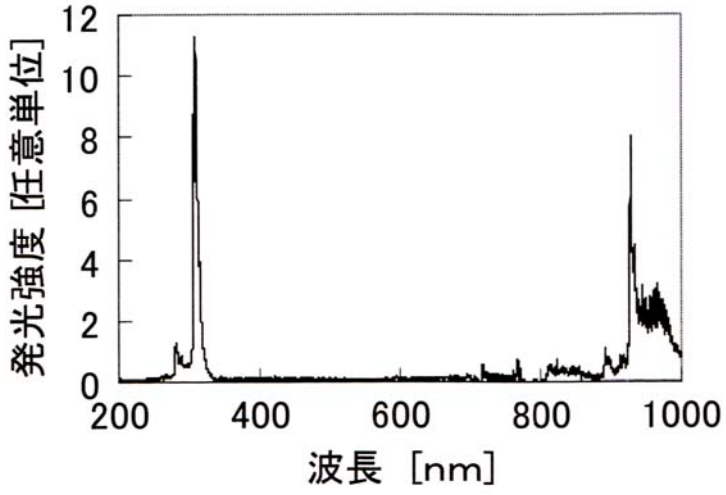


図 4.2 水素火炎の発光スペクトル[7]

図 4.3 に比較的撮影速度を高く設定した高速度カメラで撮影した試験部内の一般的な自発点火過程を示す. 同一条件で隔膜の開口過程を撮影しており, 隔膜が開口を開始する時刻を t = 0 μs とした. 図 4.3 において, 自発点火はまず t = 114 μs で試験部内下部の管壁付近で確認でき, t = 133 μs では自発点火から発達した火炎が試験部内下部の管壁に沿って弓状の火炎に形成するとともに, 試験部内壁上部付近では別の自発点火が発生している. この試験部内上下部で発生した自発点火は, それぞれ t = 152 μs で見られるようにそのまま管壁に沿って独立的に成長することで, t = 171 μs になるとリング状の火炎が形成することとなった. その後, このリング状火炎は試験部内を減衰部方向へ移動しながらリング幅を増やし, t = 248 μs で減衰部に到達して一部試験部内から消えている. 試験部内の発光はこの後 t = 257 で全て確認できなくなり, 管内の火炎は完全に消えることとなった. また下流へ移動する間の火炎を詳細に見ると火炎が部分的に消炎と発達を繰り返していることが確認できるが, 全体的にはリング状火炎への発達の方が優勢で, t = 257 で完全に試験部内の火炎が消えるまでリング状火炎は存在する. 図では確認できないが, 圧力変換器が圧力上昇を検知した時刻から衝撃波は概ね一定速度でリング状火炎に先行して伝播していることがわかり, 衝撃波は t = 171 μs でそのまま減衰部へと突入している.

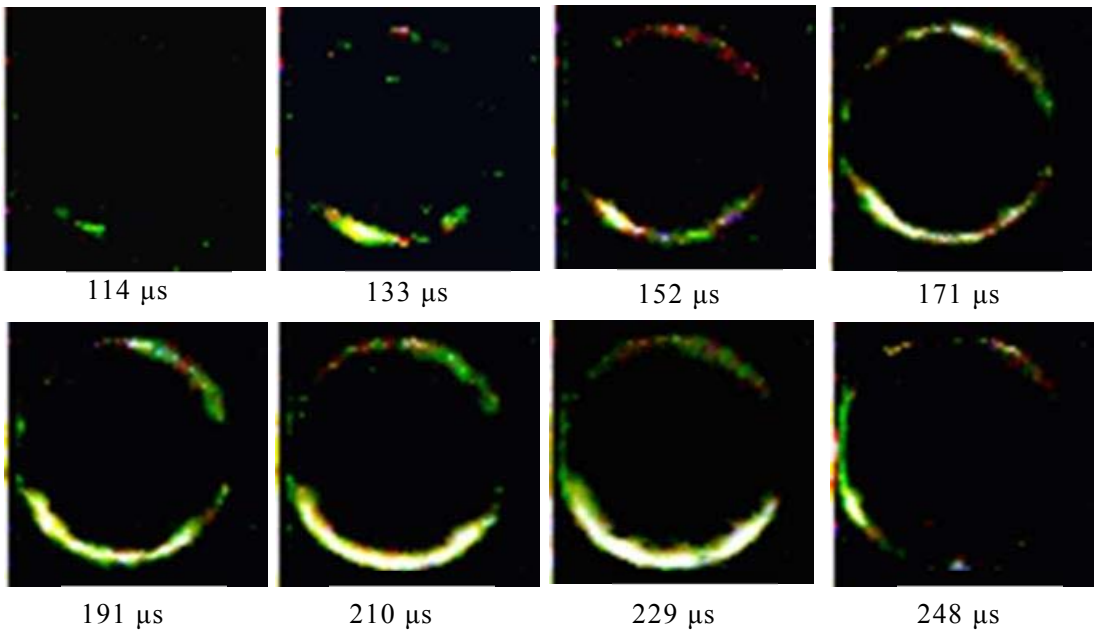


図 4.3 高速度カメラで撮影した強い衝撃波による試験部内の自発光画像
衝撃波速度：1750 m/s，試験部長さ：350 mm，撮影速度：10.5×10^4 fps，露光時間：9.5 μs

図 4.4 に図 4.3 と同じ撮影速度に設定した高速度カメラで撮影した比較的弱い衝撃波によって発生する自発点火過程を示す. なお図 4.3 と同様に隔膜が開口を開始する時刻を $t = 0$ μs とした. 図 4.3 と比較すると自発点火の発生時刻は $t = 248$ μs と遅く, $t = 314$ μs で試験部から完全に消えるまでリング状火炎を明確に確認することはできない. しかしながら $t = 248$ μs の初めて自発点火が確認できる撮影画像において, 発光は非常に弱いものの, 火炎の形状はすでにリング状になっていることが確認できた. 図 4.3 の $t = 114$ μs における撮影画像と比較すると, 図 4.3 では試験部内下部にしか発光が確認できない一方で, 図 4.4 では試験部内の管壁に沿って円形に発光している. また衝撃波をさらに弱めて実験をした場合, 点火時刻はさらに遅くなるとともに発光は弱くなった. このとき弱い光を放つ火炎はそのまま減衰部へと到達し, 試験部内で発光を確認できる時間はさらに短縮した. 以上のことから, 衝撃波強さは自発点火の発生位置とその後の火炎の発光の強さを決定し, 衝撃波が弱いとき発光は弱いが自発点火からリング状火炎の形成までの時間は短縮することがわかった.

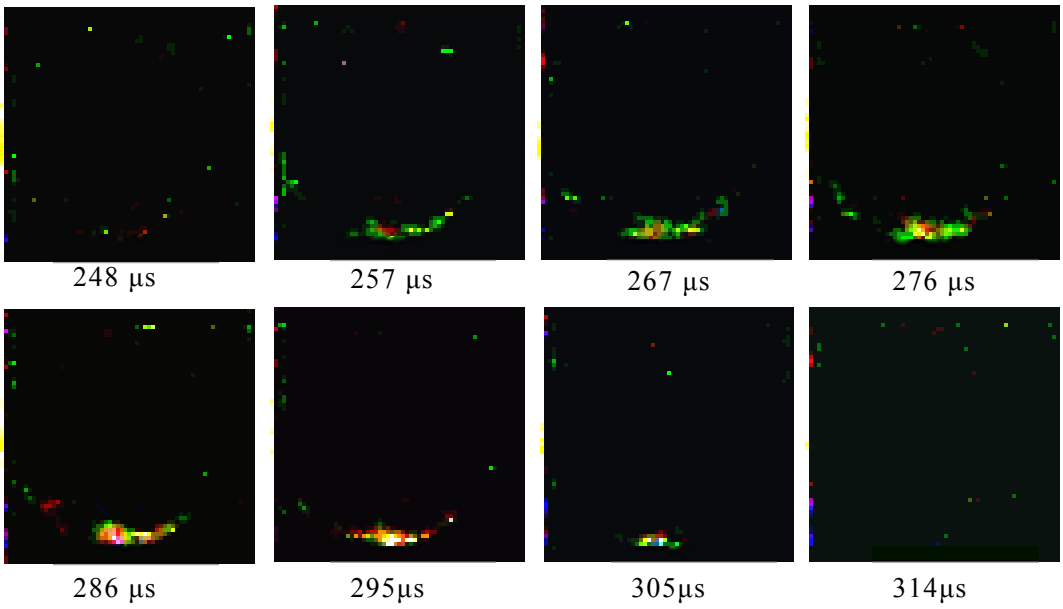


図 4.4 高速度カメラで撮影した弱い衝撃波による管内の自発光画像
衝撃波速度：1450 m/s, 試験部長さ：350 mm, 撮影速度：10.5×10^4 fps, 露光時間：9.5 μs

図 4.3 と図 4.4 をもとにリング状火炎の形成過程を考察する．隔膜破断は隔膜の中心部分から開始するため，その開口した部分から発生する水素噴流は試験部の管軸付近に集中する．衝撃波形成後，衝撃波は管内を伝播することで管壁付近に沿って境界層を形成し[41]，水素噴流は衝撃波が加熱した周囲の空気と混合する．この水素と空気との混合は，主に衝撃波背後流れによって形成された管壁付近の境界層付近で進行するため，水素-空気混合気は管壁に沿って生成する．この混合気が自発点火に至るために必要な条件を達成し，さらに反応誘導時間を経て自発点火が発生し，火炎は混合気内を伝播することで試験部内壁に沿ってリング状火炎が形成する．その後リング状火炎は管中心方向に伝播することなくそのリング形状を維持して移動する．

リング状火炎は $t = 171$ μs に形成してから徐々にそのリング幅を増しており，その幅は撮影画像から約 1 mm であることが確認できる．衝撃波管内の乱流境界層厚さに関して，Fay ら[79]は境界層厚さを δ，衝撃波からの距離を L，衝撃波背後の非駆動気体粘度を μ，初期状態の非駆動気体密度を ρ，衝撃波速度を V_1 として

$$\delta = 0.22L^{0.8}(\mu/\rho V_1)^{0.2} \tag{10}$$

で表せることを提案した．この式(10)を用いて図 4.3 が得られた実験条件および実験結果から，衝撃波背後の境界層厚さは約 0.5 mm であることが得られた．計算から得られた境界層厚さとリング状火炎のリング幅は概ね近い値を示しており，混合過程が水素噴流とその周囲空気との境界で進行するという仮定は裏づけられた．

次に減衰部で伝播する火炎について調べた．前章より自発点火は試験部が長いほど，衝撃波速度が大きいほど発生しやすいことがわかっており，本実験では試験部長さが 350 mm であるため臨界衝撃波速度は概ね 1300 m/s である．この臨界衝撃波速度より明らかに衝撃波速度が大きい場合は試験部内で自発点火が発生し，減衰部でも火炎伝播が確認できる．一方で，小さい場合では自発点火は発生しなかった．また臨界衝撃波速度付近では，試験部内で自発点火が生じたとしても火炎は減衰部に到達するとともに消えた．これは Mogi らの実験結果に一致している[56]．

図 4.1 に示した画像よりも詳細に試験部と減衰部における火炎を調べるために，撮影速度を 4×10^4 fps に設定して観測窓 B 越しに実験装置内の自発光を高速度カメラで撮影した．図 4.5 はこのとき撮影した画像を示し，時刻ゼロは隔膜の破断によって形成した衝撃波が最も上流の圧力変換器（P1）に到達した時刻である．t = 140 μs における画像中心の小さい円は試験部内壁、外側の大きい円は減衰部内壁に相当する．t = 160 μs において試験部内で発生した火炎は，t = 240 μs ではっきりとリング状となり強い光を放った．その後 t = 280 μs では試験部内の火炎（Flame A）と同時に減衰部に到達した火炎（Flame B）が存在している．また，この Flame A と Flame B の間には自発光は確認できない．その後，Flame A は t = 300 μs においてすべて減衰部へ到達し，一方で Flame B は t = 300 μs および t= 340 μs において減衰部でより広く伝播していくのが確認できる．

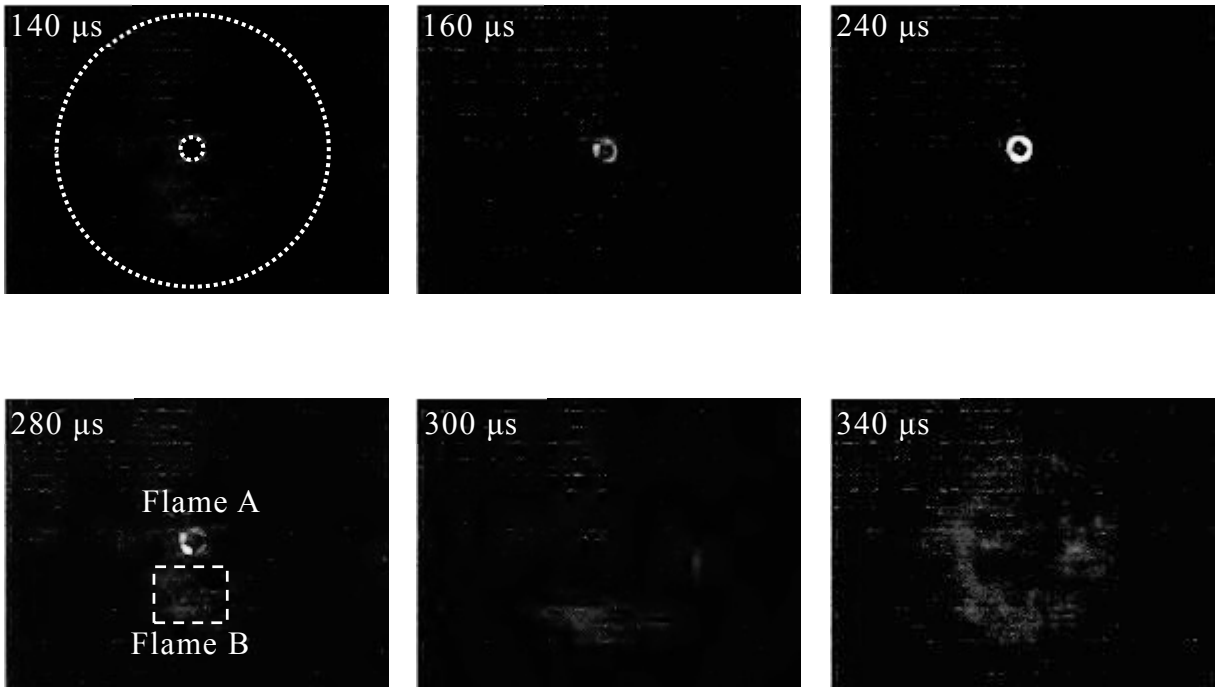


図 4.5 高速度カメラで撮影した試験部から減衰部における自発光画像
衝撃波速度：1500 m/s，試験部長さ：350 mm，撮影速度 5×10^4 fps，露光時間：20 μs

4.2.3　光電子増倍管による自発光の測定

光電子増倍管で得られる自発点火に起因する光強度について説明する．図 4.6 に臨界衝撃波速度付近で実験したときの観測窓 A 越しに測定した光強度の時間履歴を示す．このとき図 4.6 のようにごく短い時間で微弱な発光を検知したことで自発点火が発生したことを確認したが，高速度カメラではその発光は確認できなかった．自発点火の発生位置は，衝撃波速度が低くなるほど試験部内の減衰部側に移動し，図 4.6 で確認できる発光は，圧力変換器の立ち上がり時刻と自発点火の発生時刻から試験部の下流端付近で発生したことがわかる．またその後発光が検知できないことから，この火炎は発生後すぐに試験部から減衰部へと到達し消炎していると考えられる．このように，自発点火の臨界条件付近で発生する火炎の発光は高速度カメラでは撮影できず，光電子増倍管でもその発光が生じる時刻を予測できなければ確認は困難である．そのうえ本実験では石英ガラス越しに紫外領域の OH ラジカルも測定しており，反応に伴う発光は可能な限り検知している．したがって，自発点火の発生の有無は，光電子増倍管等を用いて高感度に検知するとともに，圧力変換器等で自発光が発生する時刻を予測して確認する必要がある．また従来の実験は，高速度カメラやフォトダイオードで自発点火発生の有無を判断しており，第 3 章の図 3.5 および図 3.6 で示した臨界条件は高感度に判断されたため，従来の研究よりも比較的低くなることが予想される．

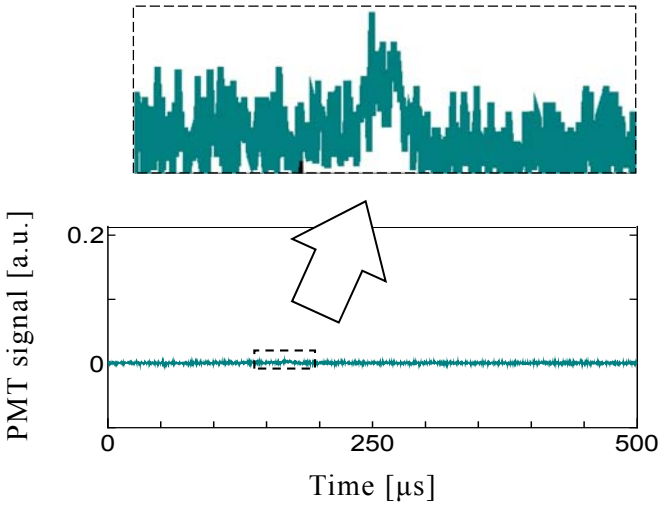


図 4.6 自発点火の臨界条件で得られる自発光強度の時間変化

試験部および減衰部で自発光が発生したときの，観測窓 A および観測窓 B 越しに計測した自発光強度の時間履歴を図 4.7 に示す．なお実験条件は図 4.5 を得た実験条件に揃えた．両者とも t = 50 μs 付近で自発点火による光強度の立ち上がりがあり，t = 240 μs 付近で自発光強度が上昇する．図 4.5 と比較して，光電子増倍管では早期に自発点火の発生が確認できている．その後 t = 270 μs (a)付近で火炎は試験部から減衰部へと移動し始め、自発光強度はともに減少する．t= 290 μs (b)付近において火炎は試験部から減衰部へと完全に移動し、観測窓 A 側からでは自発光が計測できなくなる．これは観測窓 A 側からでは試験部管軸上にある火炎しか計測できないためと考えられる．そのため同時刻に観測窓 B 側から自発光を計測した場合には，比較的強い光強度が確認できる．その後、減衰部へと到達した火炎は下流側へ伝播し，減衰部の観測窓から計測した自発光強度は t = 350 μs (d)付近において徐々に上昇している．また，高圧ガス貯蔵部側からは t = 350 μs 付近以降は微小ではあるが自発光が確認できる．

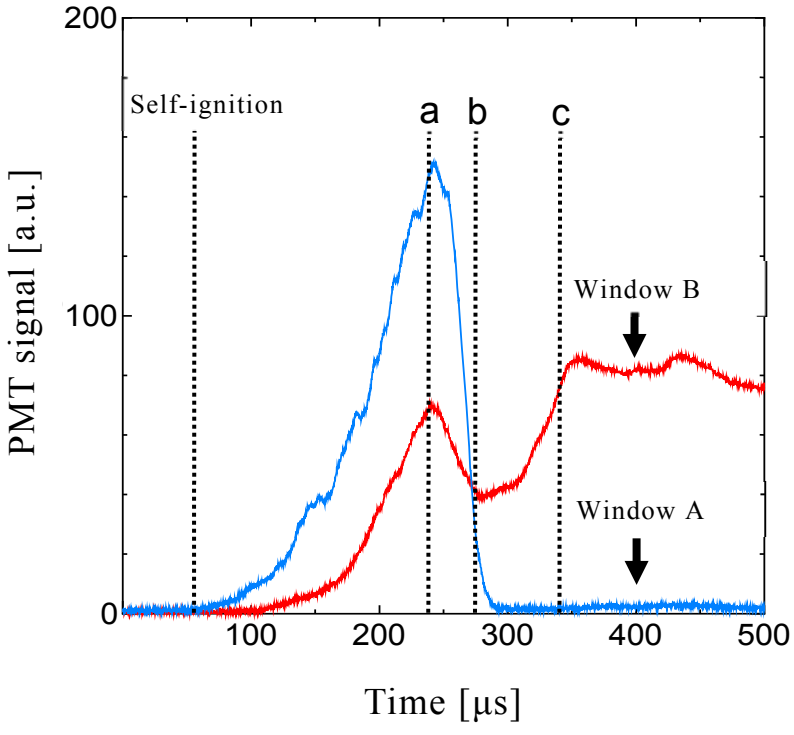


図 4.7 観測窓 A および観測窓 B 越しに得た自発光強度

4.2.4　ICCD カメラによる撮影

観測窓 B 越しに ICCD カメラで撮影した自発光画像を図 4.8 に示す．上の 4 つの画像はそれぞれ図 4.7 の a, b, c, d の時刻に撮影した ICCD カメラ画像で，下の 4 つの画像はそれらを二値化処理した画像である．画像 a における中心の小さい円は試験部内壁，外側の円は減衰部内壁に相当する．まず画像 a では，火炎は試験部内部および減衰部に存在していることが確認できる．画像 b では，試験部内の火炎はすべて減衰部へと到達しており，減衰部にリング上の火炎が確認できる．その後，画像 c および画像 d において火炎は減衰部を伝播し，強く発光しており図 4.7 と対応している．ここで，図 4.5 における t = 280 μs の画像と画像 a について比較する．図 4.5 において高速度カメラでは Flame A と Flame B の間には火炎からの自発光は確認できなかった．しかしながら，ICCD カメラ画像では，試験部から減衰部へと移動する火炎が Flame A から Flame B に至るまで連続的に確認できる．その後，試験部内の火炎がすべて減衰部へと移動しており，画像 b では，さらに半径方向外側に伝播してリング状の火炎になっている．本実験において，ICCD カメラによる撮影では UV 対応のレンズおよび石英ガラスの観測窓を用いて撮影しており，紫外領域も撮影可能である．したがって，高速度カメラでは撮影することができなかった OH の自発光が，ICCD カメラでは撮影できていると考えられる．以上のことから自発点火発生の臨界条件を十分に満たすとき，試験部内で形成した火炎はそのまま試験部の外に連続して伝播し，試験部からの水素放出の後に再点火しているわけではないということがわかった．

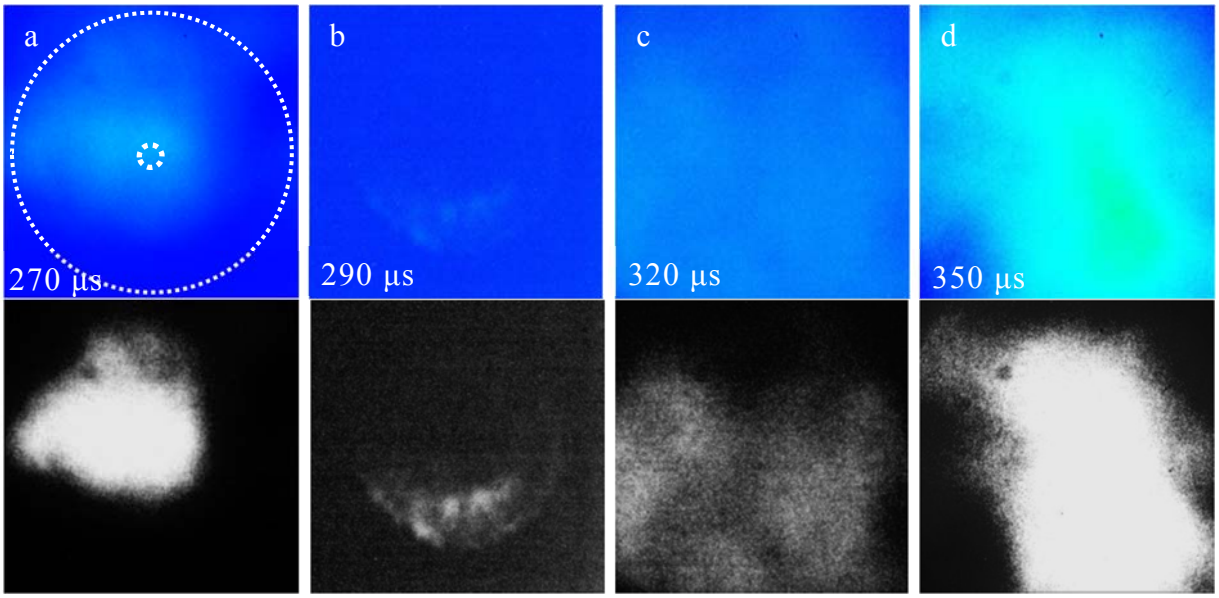


図 4.8 ICCD カメラで撮影した試験部および減衰部における自発光画像
衝撃波速度 1500 m/s，ゲート時間 5 μs

4.3　垂直方向からの可視化

4.3.1　実験装置および方法

本実験で使用した実験装置の概略を図 4.9 に示す. 自発点火発生時の自発光を垂直方向から可視化するために，本研究ではこれまで使用したステンレス製の試験部に代えてアクリル製の円管を試験部として用いる．なお高圧ガス貯蔵部と減衰部はそのまま使用して内径 10 mm，外径 16 mm，長さ 700 mm のアクリル製円管を両者の間に接続し，試験部は垂直方向に対抗するように設置した 2 つの観測窓 C を有する保護カバーで覆う. 試験部壁が薄く圧力変換器を設置することができないため, 本実験では He-Ne レーザー（MELLES GRIOT 05-LHR-213，MELLES GRIOT 05-LHP-121）光の光強度変化から衝撃波速度を計測した．試験部の上流側と下流側にそれぞれ垂直方向から二つのレーザー光（L1, L2）を入射し，アクリル製試験部を挟んだ反対側でそれぞれの透過レーザー光を光電子増倍管（HAMAMATSU H7827-012，HAMAMATSU R-374）（PMT1，PMT2）で受光する．試験部内を衝撃波が伝播して入射したレーザー光軸部を通過するとき，測定される透過レーザー光強度が変化するため，この時刻とレーザー光軸の間隔から衝撃波速度を求める.

可視化実験は保護カバーに取り付けた観測窓 C 越しに高速度カメラで試験部を撮影するが，比較的高い撮影速度では試験部に対して撮影範囲が小さいため，1 つの実験条件に対して同一の隔膜を準備し撮影範囲を移動させて複数回実験を行う．可能な限り撮影範囲に試験部を収めたいため，高速度カメラは実験装置から距離をとって設置しており，その分撮影画像の精度は落ちてしまう．さらにカメラの性能上，発光を撮影できる程度に露光時間を確保すると 1 枚の画像を撮影する間に火炎は約十数ミリメートル移動してしまう．この撮影画像では火炎形状を精確かつ詳細に調べられないため, ICCD カメラを用いて垂直方向から詳細な火炎形状を撮影した. ICCD カメラは試験部に接近させて設置し，そのゲート幅を極力短くして撮影することで精確な火炎形状を調べた.

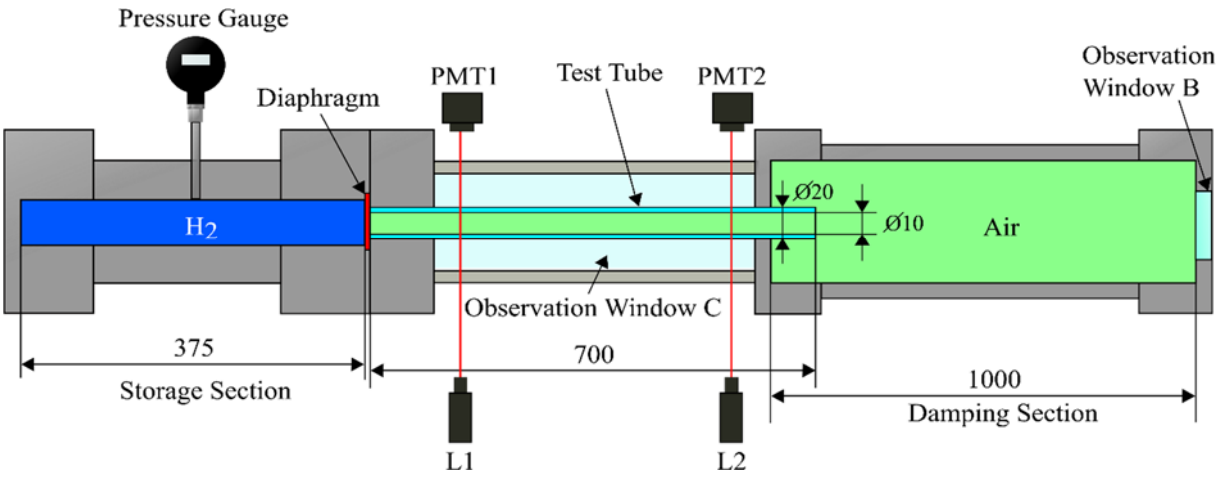


図 4.9　垂直方向からの可視化用実験装置概略図

- He-Ne レーザー

Melles Griot 社製

	仕様
型番	05 LHR 213
波長	632.8 nm
CW 出力パワー	0.5 mW
ビーム径	0.46 mm
ビーム広がり角	1.77 mrad
偏光	ランダム
長時間のパワードリフト	±2.5 %（8 時間において）
ウォームアップ時間	<15 分
動作温度範囲	-20 °C~40 °C
動作時の湿度範囲	0 %~ 90 %（結露不可）

Melles Griot 社製

	仕様
型番	05 LHP 121
波長	632.8 nm
CW 出力パワー	2.0 mW
ビーム径	0.59 mm
ビーム広がり角	1.35 mrad
偏光	直線
長時間のパワードリフト	±2.5 %（8 時間において）
ウォームアップ時間	<15 分
動作温度範囲	-20 °C~40 °C
動作時の湿度範囲	0 %~ 90 %（結露不可）

- **光電子増倍管**

浜松ホトニクス社製

項目	仕様
型番	R374
感度波長範囲	185 nm~850 nm
有効光電面サイズ	25 mm dia.
最大感度波長	420 nm
陰極ルーメン感度	最小値：80 μA/lm 標準値：150 μA/Im
陰極赤感度比	0.2
陰極放射感度	64 mA/W
陽極ルーメン感度	最小値：20 A/lm 標準値：80 A/lm
陽極放射感度	3.4×10^5 A/W
暗中での電圧出力	標準値：3.0 nA 最大値：15 nA
ゲイン	5.3×10^5

4.3.2　実験結果および考察

図 4.10 に高速度カメラで垂直方向から可視化した異なる破断圧力における一般的な自発点火過程を示す．図の縦軸は初めに自発点火を確認してからの経過時間を示し，横軸は隔膜からの距離を示している．図 4.10 (a)において自発光は t = 0 μs に隔膜から 240 mm の位置で，図 4.10 (b)では 460 mm の位置で自発光を確認することができ，これらの撮影画像から破断圧力の低下とともに点火位置が下流側に移動することが視覚的にわかる．これは隔膜の破断圧力と試験部長さが自発点火の発生に及ぼす影響を調べた前章の実験結果とよく一致する．またこの結果は破断圧力が 8.9 MPa から 7.1 MPa へとわずか 1.8 MPa 減少しただけで，自発点火過程の開始位置が隔膜からほぼ倍の距離になってしまうことを示している．

これらの図から，自発点火により形成した火炎は下流方向に移動するとともに軸方向に長くなることがわかり，図から求めた火炎先頭部の速度は 1400 m/s，火炎後尾部の速度は 1200 m/s であった．この実験で得た衝撃波速度から求めた接触面速度は，この火炎先頭部の速度と一致していた．この接触面と火炎先頭部の関係は図 4.10 (b)からも同様に確認でき，その速度は先頭部で 900 m/s，後尾部で 1300 m/s であった．一般的に破断圧力が高いほど強い衝撃波を形成して接触面の速度は大きくなるため，破断圧力の上昇とともに火炎の移動速度は大きくなる．これは漏洩する水素噴流が内壁付近でも接触面速度と同程度の速度で移動しており，衝撃波背後の境界層内に存在する比較的低速の空気と混合するためと考えられる．水素噴流が下流に移動することで，水素と空気の混合気が形成した領域（以下，混合領域）は下流方向に移動しながら軸方向に伸長する．

図 4.10 (a)と図 4.10 (b)における軸方向への火炎の伸長を比較すると，明らかに伸長する速度が異なっている．図 4.10 (a)において t = 250 μs で火炎長は約 90 mm あるが，図 4.10 (b)ではこの火炎長にはすでに t = 100 μs において到達している．また自発点火が発生するまでの時間は破断圧力の低下により増しており，その結果水素-空気の反応が開始するまでの時間で水素噴流と周囲空気との混合過程は進行する．したがって，図 4.10 (b)で見られるような比較的低い破断圧力において生じる火炎は，一度自発点火が発生すればすでに形成していた予混合領域内で急速に発達する．これは図 4.4 においても確認でき，自発点火の発生が初めて確認できた t = 248 μs の画像において，発光は微弱であるものの火炎は急速に発達してすでにリング状に形成していた．

混合過程は水素が試験部に漏洩したときから開始するため，混合領域は隔膜付近から管壁に沿って形成すると考えられる．しかしながら図 4.10(b)の急速に発達した火炎長は約 100 mm であり，上流側に発光が確認できないことから，火炎が伝播でき

る混合領域が上流側にほとんど存在しないことがわかる．混合領域は形成しながら下流側に移動し，混合領域よりも上流側にはほとんど可燃限界を満たす混合気は存在しないと考えられる．また形成した混合領域は境界層の影響を受け減速するが，混合領域先端は常に接触面速度で形成し続けるため，その速度差から混合領域は軸方向に伸長する．そのため火炎が混合領域内で形成して混合気を消費しても，接触面速度で混合領域先端が形成し火炎が発達する方が速いため，火炎は伸長しながら下流方向へ移動することとなる．ただし高速度カメラで撮影できる火炎は非常に強い発光を伴っているため，厳密には火炎はさらに広範囲に分布していると思われる．

図 4.10(a)の点火開始時刻の画像とその次の画像を比較すると，点火開始位置は火炎中央の後尾よりであり，その後下流側に移動しながら急速に上流側と下流側に火炎が発達していることがわかる．水素と空気の混合は接触面で開始し，さらに混ざり合うことで水素-空気混合気の温度は上昇していくが，その移動速度は低下しており混合領域内では後端付近へと位置することになる．したがって，点火条件を満たす水素-空気混合気は混合領域内では後端付近に存在し，自発点火で発生した火炎は混合領域先端方向へと急速に伝播する．

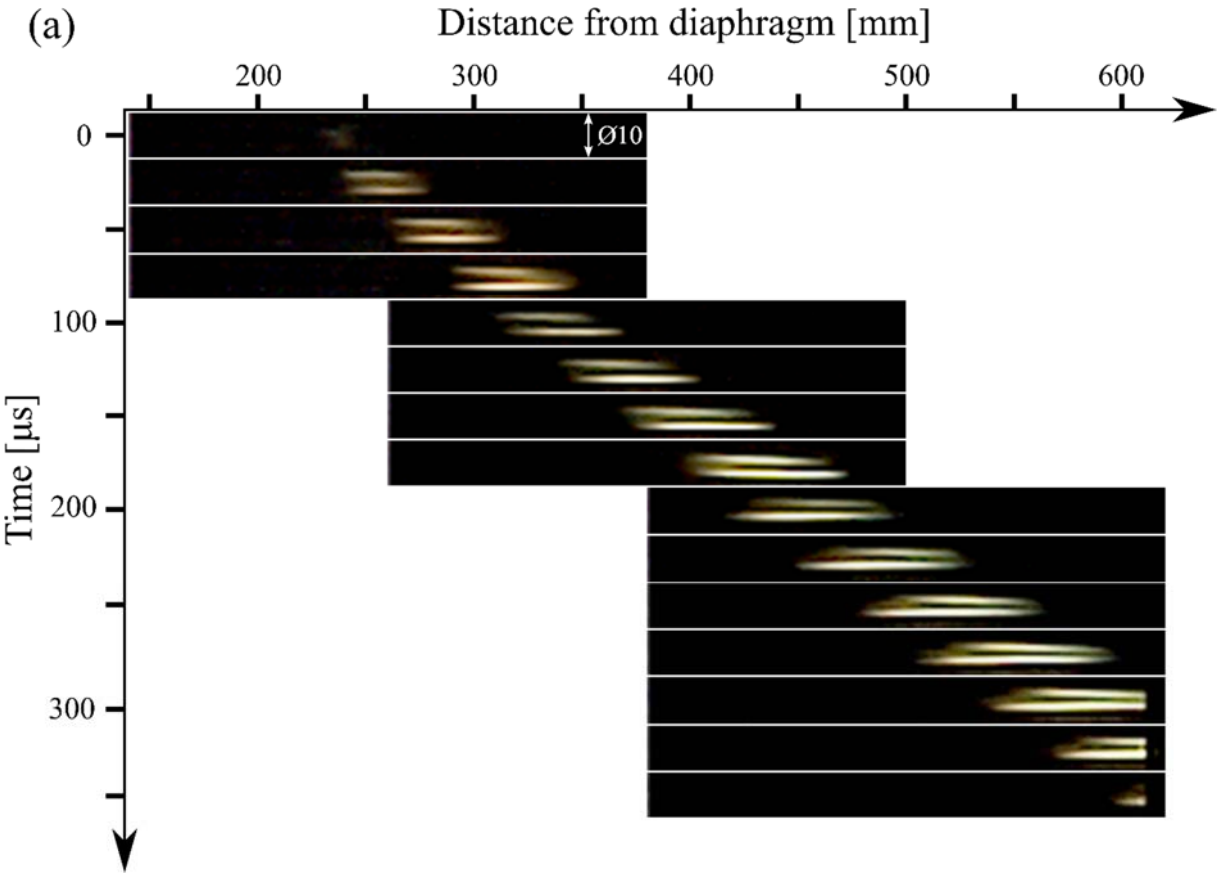


図 4.10　垂直方向から高速度カメラで撮影した自発点火過程画像
破断圧力：(a) 8.9 MPa，(b) 7.1 MPa，衝撃波速度：(a) 1600 m/s，(b) 1500 m/s

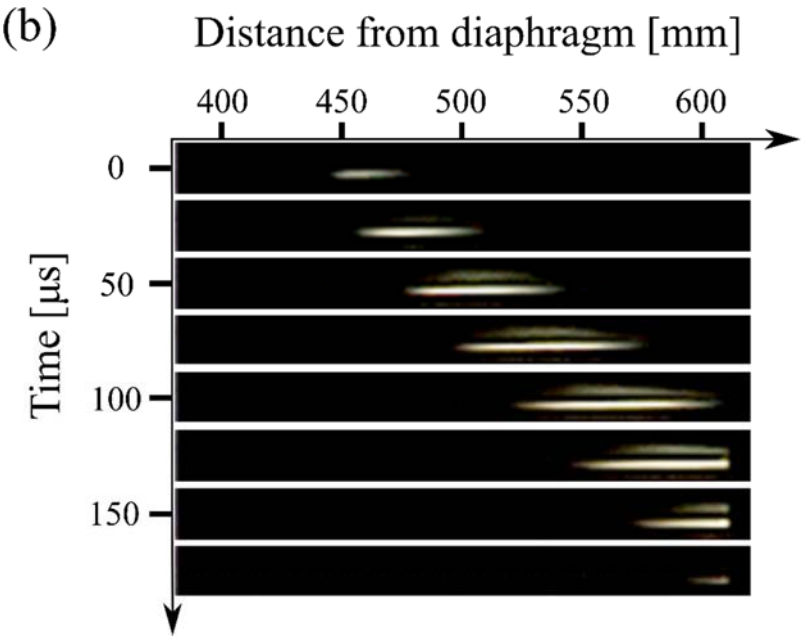


図 4.10（続き）　垂直方向から高速度カメラで撮影した自発点火過程画像
破断圧力：(a) 8.9 MPa，(b) 7.1 MPa，衝撃波速度：(a) 1600 m/s，(b) 1500 m/s

図 4.11 に ICCD カメラで撮影した一般的な自発点過程における自発光画像を示す．図 4.11 (a)，図 4.11 (b)はそれぞれ図 4.10 (a)，図 4.10 (b)と同一実験条件のもとで撮影しており，青色から白色への色の変化は輝度の増加を表している．この図からも火炎が下流方向に移動するとき発光領域が軸方向に伸長しているのは明らかであり，上記の通り図 4.11 (a)の 3 番目の画像から確認できる火炎の長さは図 4.11(b)の火炎長とほとんど同じである．ただし輝度が低いために図 4.11 (b)の火炎を識別するのは難しい．

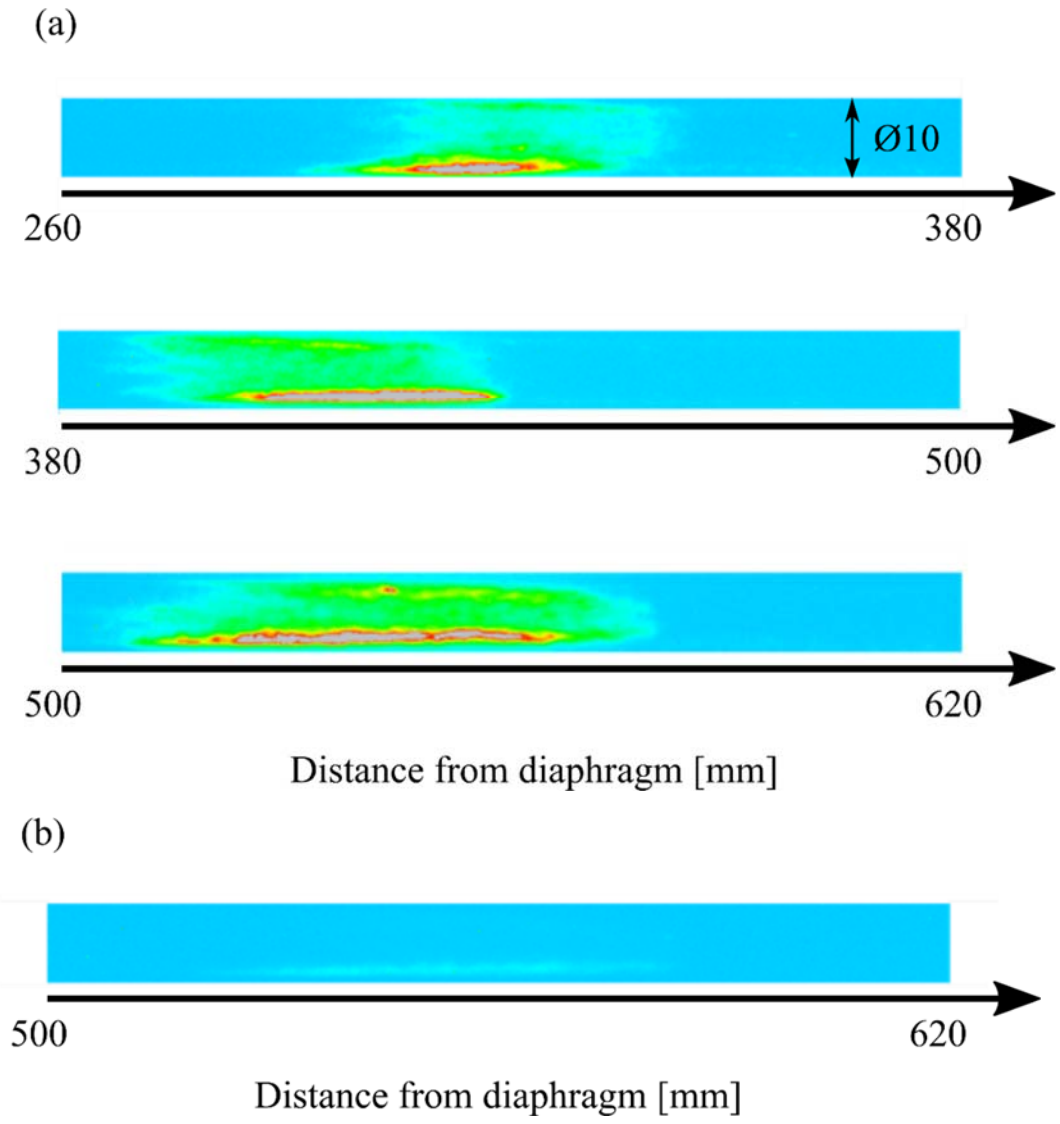
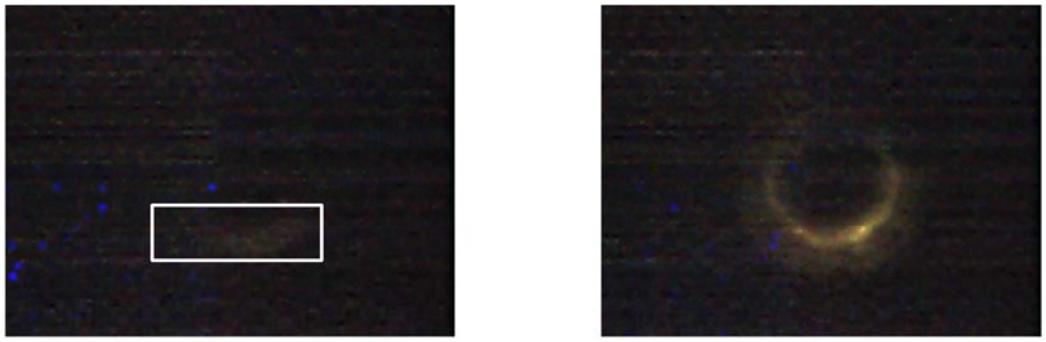


図 4.11　ICCD カメラで撮影した一般的な自発点過程における自発光画像
破断圧力：(a) 8.9 MPa，(b) 7.1 MPa，衝撃波速度：(a) 1600 m/s，(b) 1500 m/s，ゲート時間：1 μs

次にアクリル製試験部内でもステンレス製試験部と同様にリング状火炎が形成することを確認するために，高速度カメラで軸方向からアクリル製試験部内の火炎を撮影した．アクリル製試験部内で発生した自発点火と形成した火炎について，観測窓 B を通して撮影したものを図 4.12 に示す．図 4.12 (a)から試験部内下部の内壁付近で初めの自発点火が確認でき，その後自発点火により形成した火炎は図 4.12 (b)で見られるようなリング状火炎へと発達した．これは前節の結果に一致しており，リング状火炎がステンレス製試験部を用いたときのみ発生する火炎ではないことを証明している．ここでこれまでアクリル製試験部を用いて撮影した火炎画像から，リング状火炎は軸方向に長さをもっていることがわかったので，火炎は円筒形状をしていると考えられる．またこの円筒形状火炎を垂直方向から撮影することで，図 4.10 に示した撮影画像のように発光領域は試験部の上下部に沿って別れて分布しているように見える．衝撃波管の単純理論から，管軸部の水素噴流と衝撃波背後の高温空気は同じ速度で移動することは明らかで[38-40]，それゆえに水素は管軸付近で高温空気とほとんど混合せず，火炎は管壁に沿って円筒形状になる．



(b) Just after self-ignition　　(a) Ring-shaped flame

図 4.12　アクリル製試験部内を軸方向から高速度カメラで撮影した自発光画像
破断圧力：8.8 MPa，衝撃波速度：1600 m/s，撮影速度：4×10^4 fps，露光時間：25 μs

より詳細に火炎形状を調べるために，さらに試験部に接近させた ICCD カメラで撮影した一般的な自発光画像を図 4.13 に示す．水素噴流は衝撃波背後の空気流れを貫くように進行するため，円筒形状をした火炎は進行方向側が半径中心方向にすぼんだような形状をとり，火炎はその形状を維持したまま時間の経過とともに伸長する．隔膜開口過程に関して，隔膜は破断を開始するまで半球状に変形しその後隔膜に亀裂が入り，その亀裂は試験部内断面全体に広がっていく．したがって水素は亀裂から噴き出すので，進行方向先頭が凸形状となるように水素噴流は形成する．

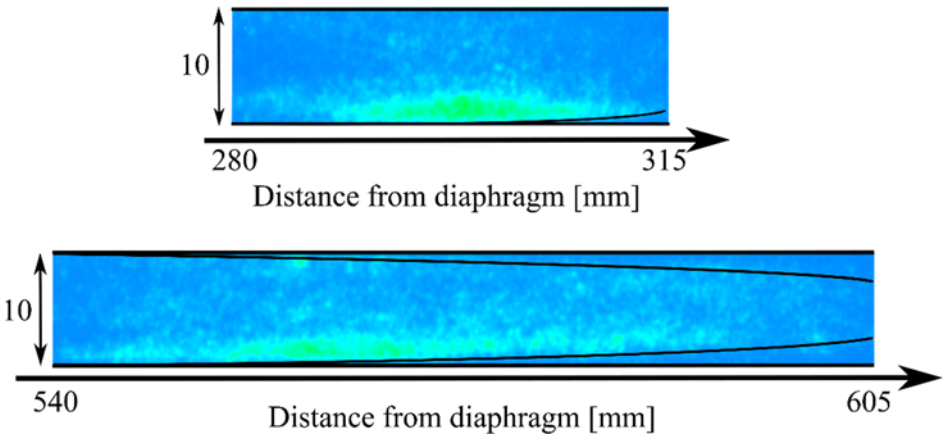


図 4.13　垂直方向から ICCD カメラで撮影した自発光の詳細画像
破断圧力：8.9 MPa，衝撃波速度：1600 m/s，ゲート時間：100 ns

4.4　高圧水素漏洩時の自発点火現象の機構

前節までの実験結果から，改めて隔膜破断による高圧水素漏洩時の円管内での自発点火現象の機構を考察し，図 4.14 にその模式図を示す．まず高圧水素の充填によって隔膜破断が生じ，管内に入射する衝撃波が形成する．次にこの衝撃波は管内空気を加熱するとともに，その背後に管内壁に沿って境界層を形成する．本研究において自発点火が発生する実験条件では，衝撃波背後の主流空気温度は 950 K を超え，さらに衝撃波背後の高速流れに対する粘性散逸の働きにより境界層温度は主流よりもわずかに高い．

隔膜開口過程において隔膜は当初半球状に湾曲し，隔膜中心部で一度裂け目が生じると時間とともにその開口部は管断面全体を覆うように広がる．この開口過程は進行方向先頭に凸形状をもった水素噴流の形成を引き起こす．水素噴流と境界層内の加熱空気との速度差から両者の間でせん断混合が発生する結果，自発点火条件を満足させるような水素と空気の混合領域が形成する．ここで容器内の水素と酸素の混合気が加熱によって点火するときの温度に関して，本研究と同様の高圧条件下では 750 K を超える程度であることがわかっている[80]．混合領域後端付近での自発点火発生後，円筒形状に発達した水素噴流と高温空気の混合領域内を火炎が伝播することで，円筒形状の火炎が形成する．

比較的高い破断圧力では，形成する衝撃波は強くより高温まで空気を加熱するとともに混合を促進するため，自発点火発生のための温度条件を満たす混合領域が急速に生じることになる．反対に比較的低い圧力で隔膜破断が生じると，衝撃波背後空気の温度は低く，水素と空気の混合気温度を点火条件まで上昇させるために自発点火が生じるまでの時間は長くなる．このとき隔膜破断から自発点火発生までの時間が伸びることで，水素噴流と加熱空気の混合は進行して混合領域は形成され続けるので，自発点火発生に伴い火炎は急速に伝播しその形状は素早く軸方向に伸長する．しかしながらこの条件での水素噴流は密度が低く，空気との反応生成物は比較的少なくなり撮影画像で確認できる発光は弱くなる．この一連の伝播過程は実験における急速な火炎伝播と上述した弱い発光によって裏付けられる．

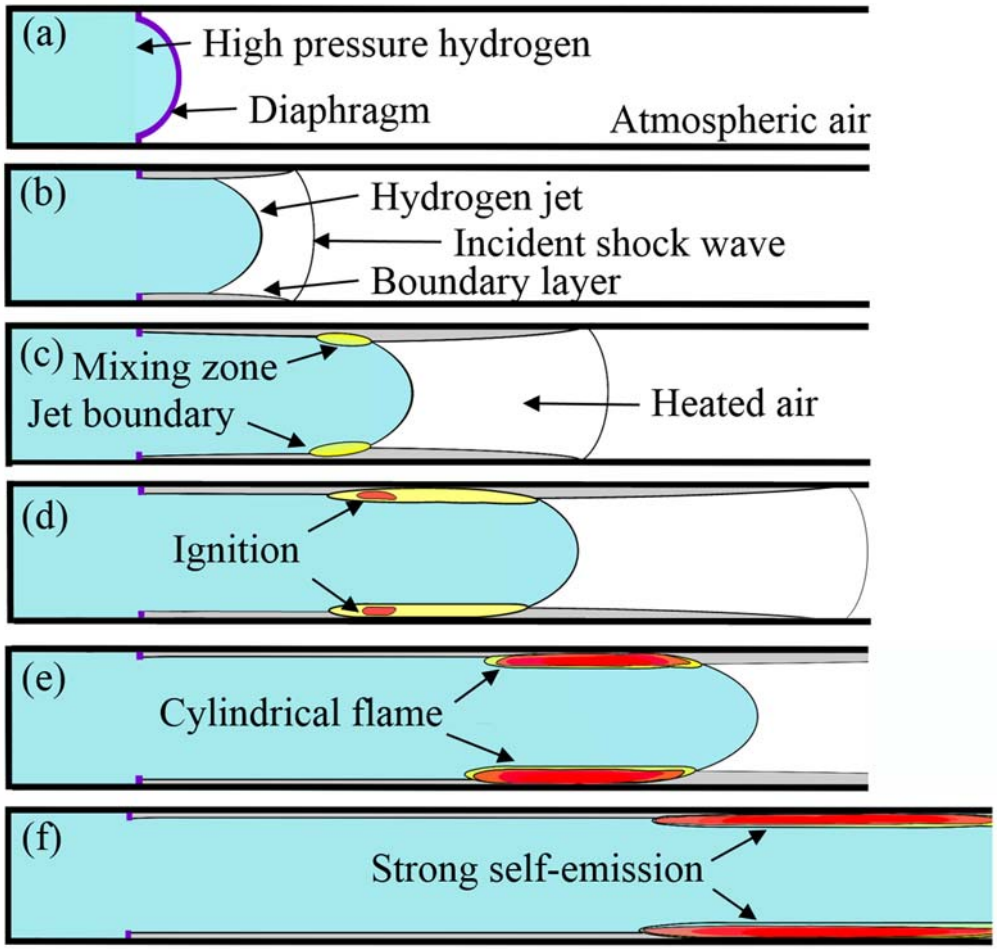


図 4.14　高圧水素漏洩時における自発点火現象機構の模式図

(a)：隔膜破断直前，(b)：衝撃波形成，(c)：混合領域の発生，(d)：高破断圧力における自発点火，(e)：高破断圧力における円筒形状火炎の形成，(f)：高破断圧力における火炎伝播，

(ii) Lower rupture pressure

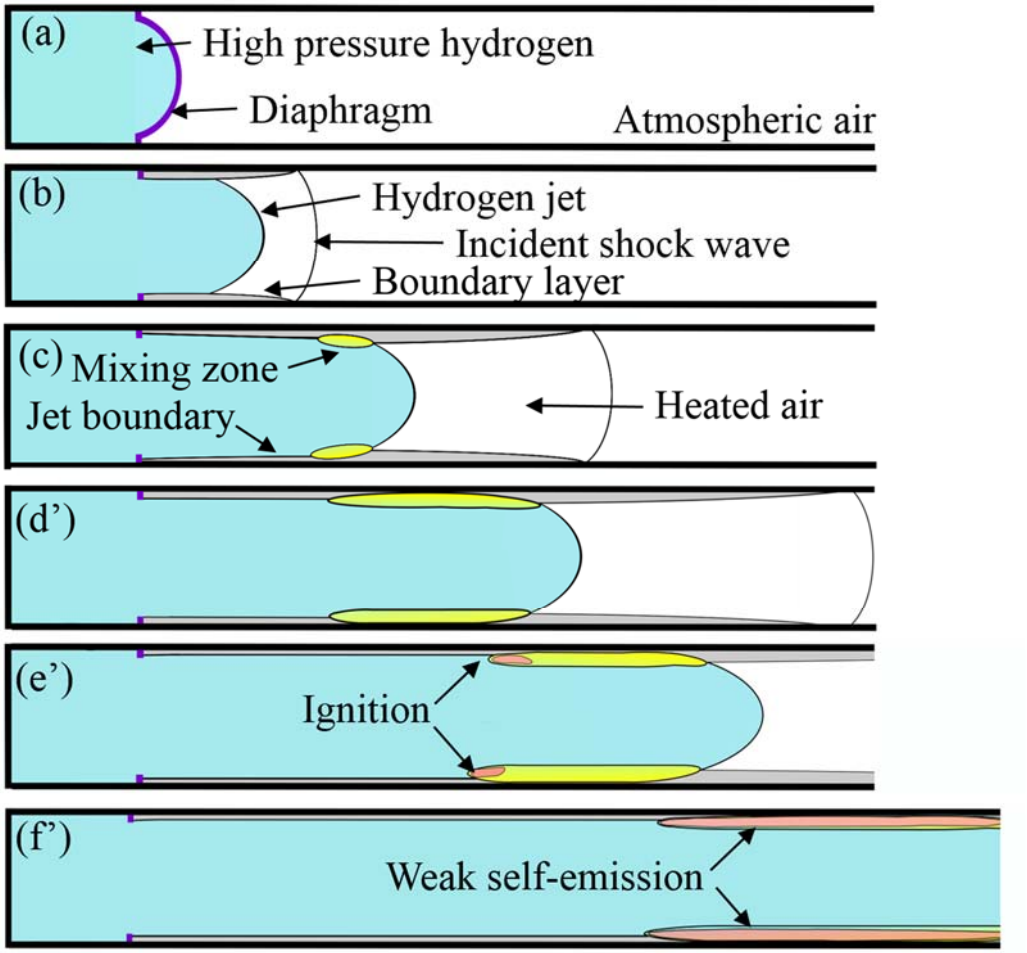


図 4.14　高圧水素漏洩時における自発点火現象機構の模式図（続き）
(a)：隔膜破断直前，(b)：衝撃波形成，(c)：混合領域の発生，(d')：低破断圧力における自発点火，(e')：低破断圧力における円筒形状火炎の形成，(f')：低破断圧力における火炎伝播

4.5 まとめ

高圧水素漏洩時の自発点によって発生する自発光を,高速度カメラおよび ICCD カメラで撮影することで自発点火過程を明らかにし,その発生機構を提案した.軸方向からの撮影では管状試験部内から試験部出口までの自発光を撮影し，破断圧力を変えて試験部内の自発点火過程と試験部の外における火炎伝播画像を得た．また垂直方向から透明なアクリル製試験部越しに自発光を撮影することで，自発点火と形成した火炎の撮影画像を破断圧力ごとに得ることができ，そのときの火炎の移動速度を求めた．その結果，以下の知見を得た.

[1] カメラによる撮影画像および観測窓越しに直接見ることで,高圧水素漏洩時の自発点火および火炎発生を視覚的に確認した.

[2] 試験部内の水素噴流とその周囲空気との混合過程は,軸方向から見たときにリング状の火炎を形成する.これは水素噴流と境界層の空気との間でせん断混合が生じるためである.

[3] 自発点火の発生位置は管壁付近のみであり,水素噴流が下流方向に進行するとともに独立的に複数箇所で発生する.それぞれの自発点火から火炎が成長しリング状火炎が形成するが，形成途中では部分的な消炎も見られる.

[4] 破断圧力が低く形成する衝撃波が弱い場合,自発点火が確認できるときには既にリング状火炎が形成しているが，その発光は非常に弱い.

[5] 自発点火の臨界条件付近では,火炎は試験部内で形成しても試験部の外へ到達すると消える.

[6] 自発点火の臨界条件は自発点火の発生を検知する方法によっても変わる.とくに光電子増倍管は測定波長範囲が広く,さらに微弱な発光も測定することが可能なため，得られる臨界条件は低くなる.

[7] 臨界破断圧力よりも十分圧力が高い場合,試験部の外でも火炎伝播が確認できるが,この火炎は試験部の外で点火したものではなく試験部内で発生した自発点火により形成した火炎が伝播したものである．このとき，試験部内ではリング状火炎が形成しており,火炎が試験部から減衰部へと移動すると試験部内径よりも内径の大きなドーナツ状の火炎が確認された.

[8] 火炎は下流側へ伝播するほど管軸方向に長くなるため,管内で自発点火が発生し,火炎が混合領域内を伝播すると円筒形状の火炎へと発達する.

[9] 破断圧力の上昇とともに点火位置が上流側に移動することを視覚的に確認した.

[10]円筒形状火炎の先頭部速度は, 計測した衝撃波速度から求めた接触面速度と同じである. したがって, 破断圧力が高いほど円筒形状火炎の移動速度は速くなる.

[11]混合領域先端は接触面速度で形成する一方で, 形成した混合気は境界層の影響で減速するため, 混合領域後端は先端よりも移動速度が遅く混合領域は伸長する.

[12]混合過程が進行するほど高温の水素-空気混合気が形成するため, 点火位置は混合領域後端付近である. 一度自発点火が発生すると急速に火炎は混合領域内で発達する.

[13]火炎が混合領域内で形成して混合気を消費しても, 接触面速度で混合領域先端が形成し火炎が発達する方が速いため, 火炎は伸長しながら下流方向へ移動することとなる.

[14]破断圧力が低く衝撃波が弱いとき, 自発点火が発生するまで水素と空気の混合過程が進行するため, 一度自発点火が発生すると急速に火炎は伝播し軸方向に伸長した円筒形状火炎となる.

[15]ステンレス製試験部およびアクリル製試験部においても軸方向から見るとリング状火炎が確認できるため, 円管内において高圧水素漏洩時の自発点火が発生すると一般的に火炎はリング状に形成する.

[16]隔膜開口過程の影響で接触面は進行方向に凸形状となるため, 混合領域および火炎の先頭部は管断面中心方向にすぼんだ形状となる.

[17]衝撃波の強さを考慮して, 実験に基づいた 2 種類の模式的な自発点火機構を提案した.

第 5 章
自発点火の発生機構に関する定量的調査

5.1 目的

本章では，高圧水素漏洩時の自発点火現象について実験および計算から定量的に調べる．前章では自発点火現象を可視化することで実験的に機構の提案を行った．その結果，従来提案されてきた機構と異なる点を示した．従来の機構では水素と空気の混合領域は管断面全体におよんでおり，そこから点火に至るのは管内における衝撃波同士の干渉や反射衝撃波背後の高温領域が原因とされてきた．このとき境界層や管軸部でとくに混合が促進されるので，自発点火は管壁付近や管軸部で発生し管内全体に火炎が伝播すると考えられ，数値計算でもこの機構は裏付けられている．しかしながら前章で示した機構では，水素が最低点火温度に到達するためには高温空気と混合する必要があり，その混合過程は水素噴流と空気境界層との速度差によって発生するせん断混合であるとした．このとき管内では空気と水素の速度差がほぼないため管壁付近でしか混合領域は発生せず，点火が起きても火炎は管軸部には伝播せず円筒形状の火炎が形成して下流方向に移動するとした．

従来の研究では，自発点火温度や反応誘導時間は圧力の測定値や衝撃波到達時刻，フォトダイオードで発光を確認した時刻から求められている[57, 65-67]．自発点火現象における自発点火温度は混合過程を乱してはならないため，非接触で測定する必要がある．さらに，点火は混合気中で局所的に開始するうえに混合気は高速で移動しており， 実験的に混合気の点火時の温度を測定することは困難である．そこで数値計算を用いた研究が有効になるが，隔膜の破断過程等を正確に再現することが計算では難しい．

したがって本研究では，実験と併せて素反応計算を用いて自発点火現象を定量的に調べる．このとき反応誘導時間を実験的に求め，水素-空気混合気の温度と当量比ごとに素反応計算から得られる反応誘導時間と対応させることで，点火が発生したときの水素-空気混合気の温度と当量比を求める．また前章で提案した機構では，火炎が管軸部に伝播しないのは主流空気と水素噴流の速度が等しいため管軸部で混合気が形成しないとしたが，これは実験的には裏付けされていない．そこで，管軸部の混合を意図的に促進させることで混合領域を形成させて火炎伝播が生じるかどうか

を確認する.

5.2 研究方法および手順

図 5.1 に隔膜破断から自発点火が発生するまでの時間推移を *x-t* 線図で示す．隔膜が破断すると隔膜位置から衝撃波と接触面が下流方向に進行し，点火位置において自発点火が発生する. 前章の結果から水素噴流先端の形状は凸型であり，自発点火が発生する部分は水素噴流の先端より後方の管壁付近であるため，水素噴流のうち自発点火する部分は隔膜破断後水素噴流先端に遅れて隔膜位置を通過する．この通過時刻から自発点火するまでの時間を点火時間と定義する．この点火部分が隔膜位置を通過すると周囲の加熱された空気と混合を開始し，さらに反応誘導時間を経て自発点火すると仮定する．このとき混合が開始してから点火条件を満たすまでに要する時間を混合時間と定義し，混合時間と反応誘導時間の和が点火時間となる. 従来提案されてきた自発点火現象の機構では，混合時間については議論されておらず，破断圧力の上昇とともに反応誘導時間が短縮されることで点火位置が単純に隔膜に近づくと説明されている．また第 1 章で示した従来の反応誘導時間の算出方法では，混合時間を含んだ期間が算出されるため実際の反応誘導時間より長くなることは明白である.

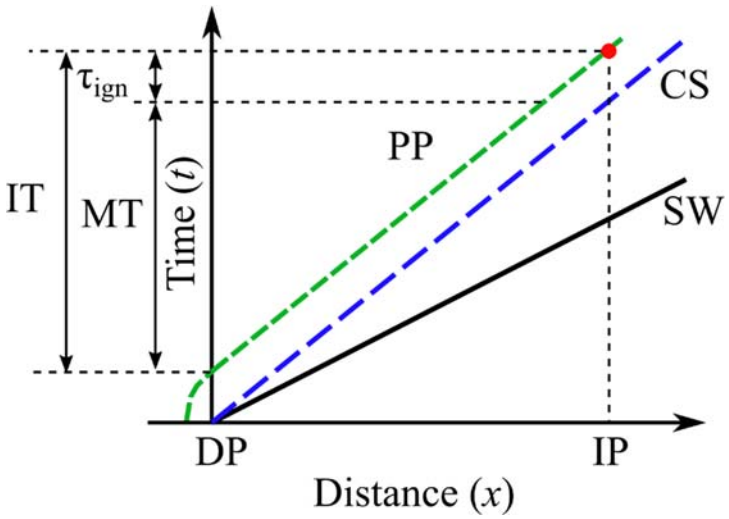


図 5.1　*x-t* 線図，IT : 点火時間（Ignition time），τ_{ign} : 反応誘導時間（Induction time of reaction）, MT : 混合時間（Mixing time）, PP : 自発点火に至る水素の粒子軌跡（Particle path of hydrogen leading to ignition），CS : 接触面（Contact surface），SW : 衝撃波（Shock wave），DP : 隔膜位置（Diaphragm position），IP : 点火位置（Ignition position）

図 5.2 に自発点火温度および自発点火時の水素-空気混合気の当量比を求めるための手順を示す．手順は大きく 3 段階に分けられ，まず実験から衝撃波速度，接触面の速度，点火位置および反応誘導時間を測定する．反応誘導時間を求める実験では管内に細線を設置した試験部を用いており，実験装置およびに計測方法に関する詳細は後述する．次に得られた衝撃波速度から漏洩した水素温度，衝撃波背後の空気温度および混合気の圧力を求める．

まず自発点火温度と自発点火が発生するときの当量比の求め方を示す．以上から，各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係（図 5.3）および当量比と混合気温度との関係（図 5.4）を求める．このとき各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係は，混合気における 0 次元の素反応計算から求め，圧力条件として衝撃波背後圧力を用いる．ここで実験から反応誘導時間を測定するため，反応誘導時間は図 5.3 の緑破線のように直線で示すことができる．したがって各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係と反応誘導時間から，各混合気温度における当量比を決定することができる．この決定した混合気温度と当量比の組み合わせを，先ほど求めた当量比と混合気温度との関係に反映し，自発点火温度と自発点火が発生するときの当量比を得ることができる．図 5.4 において当量比と混合気温度との関係は黒の実線で示しており，緑色のプロットは図 5.3 から得られた混合気温度と当量比の組み合わせを反映したものである．緑色のプロットをつないだ線と黒色の実線との交点が求められた自発点火温度と自発点火時の当量比を示す．

次に点火時間と混合時間の求め方を示す．実験で得られた衝撃波速度，接触面の速度および点火位置から図 5.1 に示す *x-t* 線図を作成すると，点火時間が得られる．さらに実験で求めた反応誘導時間点火時間から差し引くことで混合時間が得られる．

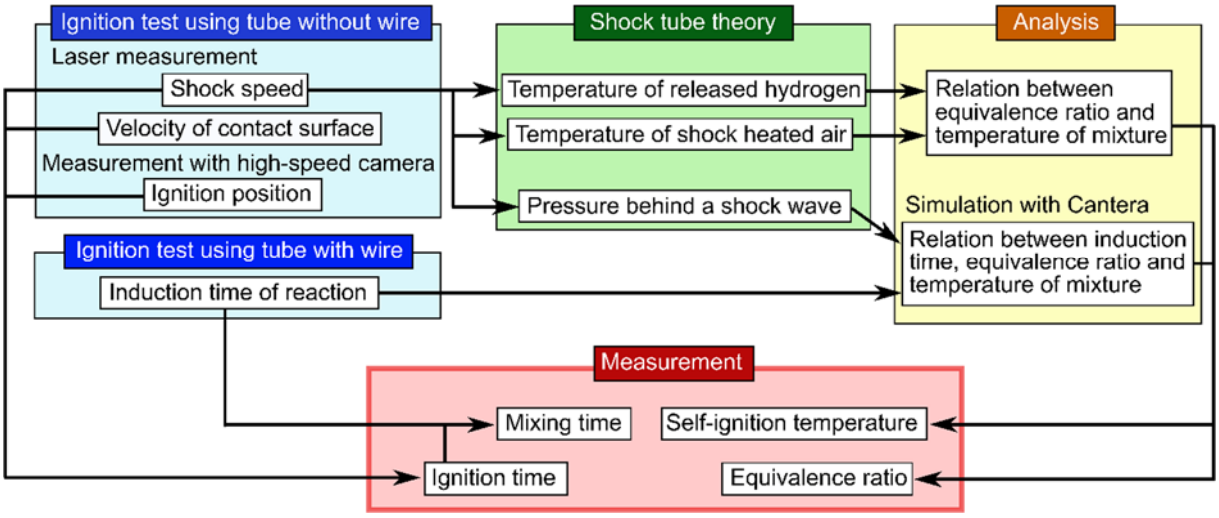


図 5.2　点火時間，混合時間，自発点火温度，当量比の導出方法

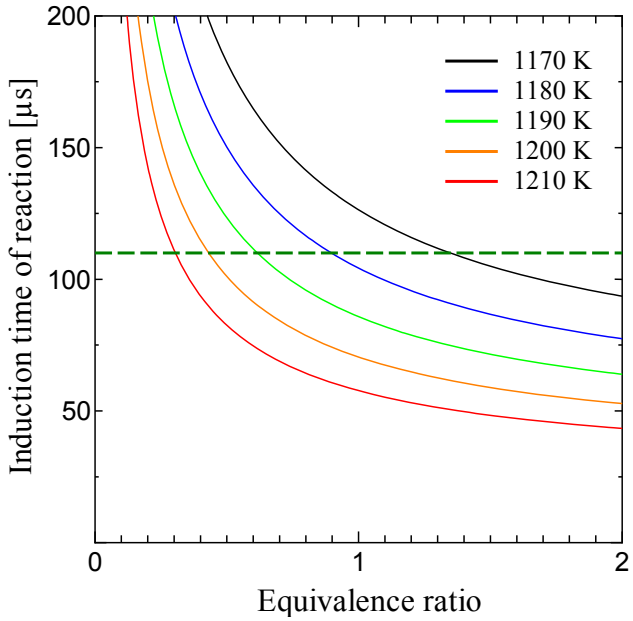


図 5.3　各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係の一例

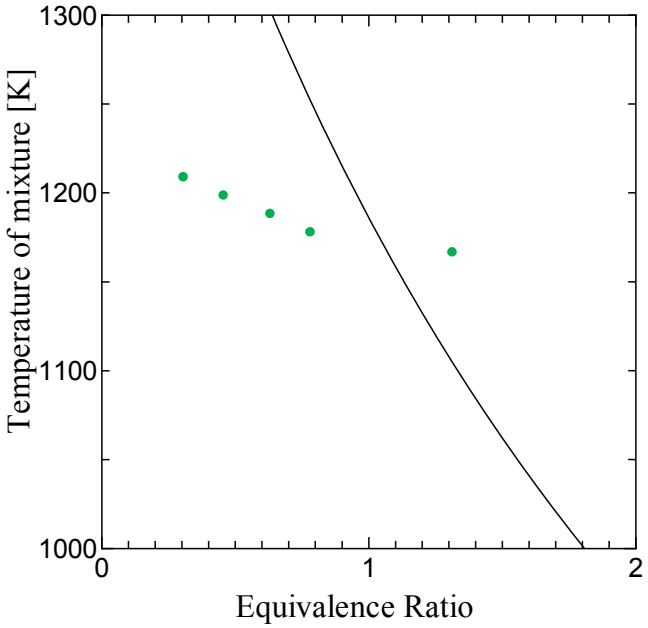


図 5.4　当量比と混合気温度の関係の一例

5.3　実験装置および方法

前述したとおり本研究では実験から衝撃波速度，接触面速度，点火位置，反応誘導時間を求める．実験装置は前章で使用したものと概ね同じで，試験部は内径 10 mm の透明なアクリル円筒で長さは 750 mm に変更している．隔膜は厚さ 0.4 mm のアルミニウム製隔膜のみを使用し，破断圧力は 7.0MPa，8.0 MPa および 9.0 MPa と設定した．衝撃波速度の測定方法も前章同様に試験部に二つの He-Ne レーザ光（L1, L2）を入射させ，透過したレーザ光強度を光電子増倍管（PMT1, PMT2）で測定する．光電子増倍管の受光面には絞りを設置し，前章よりもレーザ光幅を絞ることで，レーザの屈折をより高感度に検出した．そして衝撃波だけでなく接触面が通過した際のレーザ光強度の変化時刻と二点間の距離から，衝撃波速度および接触面速度を求める．自発点火および点火後の火炎伝播を保護カバーの観測窓 C 越しに高速度カメラ（nac MEMRECAM HX-3）で撮影する．この高速度カメラは前章で使用した高速度カメラよりも高感度撮影が可能で，得られる白黒画像は専用のソフトを使用することで輝度分布を示すことができ，さらに撮影可能画素数の範囲内で撮影範囲の形状を変更することができる．そのため撮影速度を上げることで撮影可能画素数が減少しても，

撮影範囲を試験部に合わせて水平方向に長い長方形にすることで，一回の実験で水平方向に 500 mm の範囲を撮影できる．このとき高速度カメラで得られた撮影画像から，隔膜位置をゼロとしたときの軸方向における点火位置を測定する．

試験部内の管軸部において水素と空気の混合を促進させるために，図 5.1 に示すように直径 1 mm の金属製細線を流れ方向に対して垂直となるよう試験部内に設置する．このとき自発点火による管内の発光時刻を検知するために観測窓 A 越しに光電子増倍管（PMT3）を追加し，レーザの光軸（L2）を細線に接するように設置することで，接触面が細線を通過してから自発点火が発生するまでの時間が計測できる．細線の設置位置は，細線を設置しないときの点火位置よりも明らかに隔膜に近いため，細線付近で点火した場合は細線が自発点火を誘導したと考えられる．この場合の自発点火が発生するまでの時間推移を図 5.6 に示す．前章までの結果から，管軸部において水素噴流は衝撃波背後空気と同じ速度で移動するため，混合はほとんど発生しないとした．しかしながら接触面が細線を通過することで急激に混合が発生し，反応誘導時間を経て自発点火が発生する．ここで，接触面が細線を通過してから自発点火が発生するまでの時間を反応誘導時間と定義する．厳密には接触面が細線を通過し混合時間および反応誘導時間を経て自発点火は発生するが，接触面が細線を通過すると同時に混合が完了すると仮定する．また自発点火が最初に発生するのは，凸形状をもつ水素噴流先端であるため自発点火に至る水素の粒子軌跡は接触面の軌跡とほぼ同じとなる．

管中心部の混合を促進させた結果，管壁付近だけでなく管中心部においても火炎が発生するかどうか，減衰部の観測窓 B 越しに試験部内を高速度カメラ（nac MEMRECAM fx-K4）で撮影することで確認する．さらに火炎が発生した場合は，その点火位置を調べるために半径方向からも高速度カメラで撮影する．

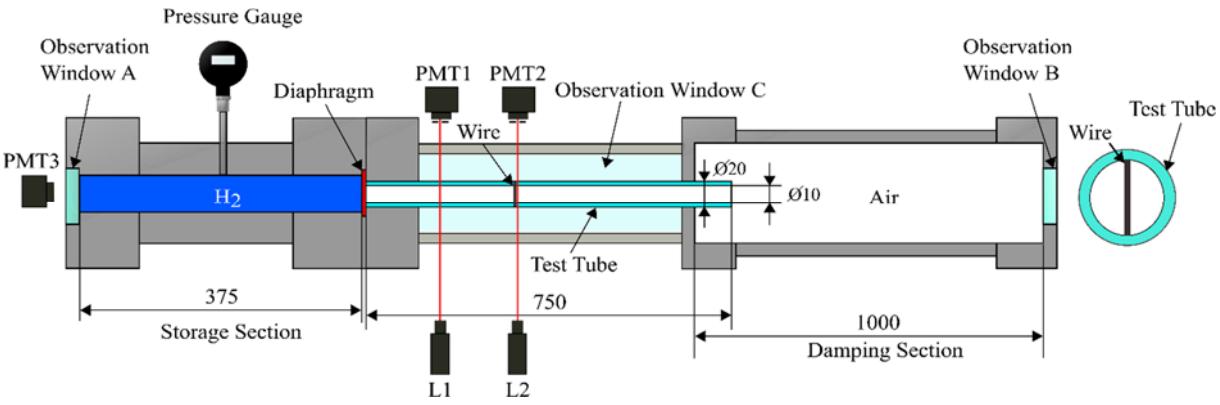


図 5.5 細線を管内に挿入したときの実験装置概略図

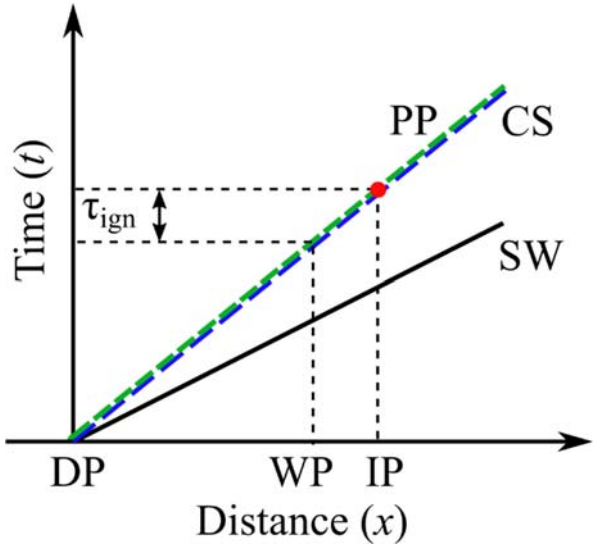


図 5.6 細線を管内に設置した場合の x-t 線図

- 高速度カメラ A

ナックイメージテクノロジー社製

	仕様
型番	MEMRECAM HX-3
撮像素子	500 万画素 CMOS
撮影速度	50~1,300,000 fps カスタムフレームにて最大 1,333,000 fps
解像力	2,560×1,920 pixel
感度	白黒：ISO10,000（Normal）
メモリー	64GB
インターフェース	1000BASE-T, USB2.0
レンズマウント	F マウント
コントロールソフト	HXLink
シャッター方式	電子シャッター
シャッタースピード	1/100~1/5,000,000 秒
濃度階調	8/10/12 ビット記録イメージ選択可能
トリガ	トリガポイントは任意のフレームを指定可能 トリガ以前の現象の記録が可能

5.4　素反応数値計算

前述したとおり，本研究では図 5.3 に示すような各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係を計測結果から求める．そのため本研究では反応解析ソフトウェア Cantera[81]を用いて 0 次元の素反応数値計算を行った．計算に用いる素反応は，扱う化学種，反応条件に応じて構築された反応モデルのデータを用いて反応誘導時間を求める．

計算は 0 次元であるので，水素-空気予混合気を空間的に温度勾配や濃度勾配がない均一な状態の基に反応させると仮定している．このとき反応による発熱から系の温度上昇を考慮し，温度の上昇速度 dT/dt は，一般的に温度 T におけるそれぞれの素反応の発熱速度 $Vj\Delta Hj$ を用いて，

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\sum_{j=1}^{j} V_j \Delta H_j}{\rho \overline{c_p}} \tag{11}$$

で表される[82]. ここで Vj は各化学種の生成速度，ΔHj は各化学種の反応エンタルピ，ρ は混合気の密度，$\overline{c_p}$は混合気の定圧比熱である．

本研究では Cantera の定圧反応容器（Constant Pressure Reactor）モデルを利用し，反応誘導時間は計算開始時刻から温度上昇勾配が最大になるまでの期間とした．図 5.2 に計算で得られた温度変化の一例を示す．図 5.3 に示すような各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係を得るためには，初期条件を変化させて繰り返し計算を行う必要があるが，圧力条件は衝撃波速度の計測値から得られた衝撃波背後圧力とした．また温度条件は，求められた衝撃波背後の空気温度を上限とし，下限は水素の最低点火温度とした．この温度条件と図 5.4 に示す当量比と混合気温度との関係から，当量比の上限を決定し，水素の可燃限界から当量比の下限は常に 0.1 として計算を行った．

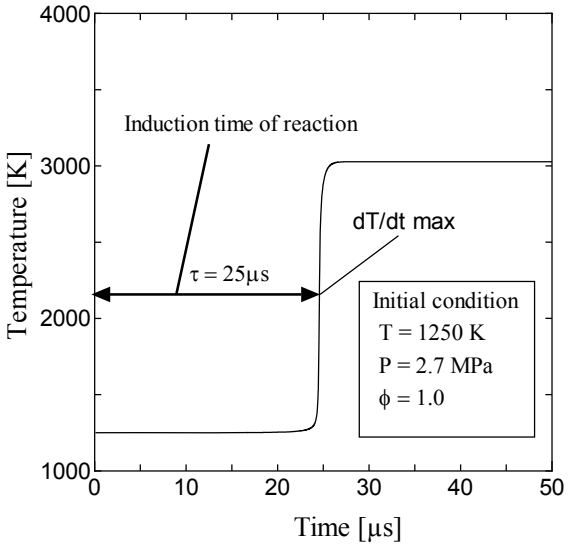


図 5.7 反応誘導時間導出の一例

本研究は衝撃波背後の高圧場での水素-空気の反応を扱うため，用いる反応モデルは入手できるものの中でも高圧場での水素の反応を扱った Keromnes らの反応モデル[83]を用いた．Olm ら[84]は 19 種類の反応モデルに関して，水素燃焼について計算を用いて各反応モデルの評価を行った．評価過程では高温，高圧条件下でも計算は行われおり，その結果 Keromnes らの反応モデルが最も優れており，実験値との誤差が比較的小さいと報告されている[84]．しかしながら実験の詳細は不明であり，本実験に対しても優れた計算結果が得られるかどうか確実ではないため，他の反応モデルを用いて同様の計算を行い，Keromnes らの反応モデルの妥当性を確認する．ここで比較するための反応モデルとして，入手できるものの中でも高圧場での水素の反応を扱った GRI30.0-1999[85]，Oconaire らの反応モデル[86]，USC-II-2007[87]，Burke らの反応モデル[88]を用いる．表 5.1 にこれらの反応モデルの特徴を示す．

表 5.1　本研究で使用した反応モデルの特徴

反応モデル	化学種	反応式	特徴
GRI3.0-1999[85]	53	324	主にメタンガスの燃焼機構に関して優れており，水素の燃焼も扱っている．一般的に広く使われている反応モデル.
Oconaire et al.-2004[86]	10	21	水素-酸素の燃焼機構に優れており，Mueller らの反応モデル[87]を基に圧力，温度，当量比の適応できる範囲を改良したモデル.
USC-II-2007[87]	111	784	水素，炭化水素の燃焼を扱ったもので，高温条件下における実験結果との不一致を改善したモデル.
Burke et al.-2012[88]	11	27	水素-酸素の燃焼モデルにおいて最新の速度定数の不一致，実験とモデルによる計算結果との矛盾を Li らの反応モデル[88]を基に改良した反応モデル.
Keromnes et al.-2013[83]	17	49	高圧条件下における水素の燃焼に関する新しい実験結果と最新の文献値における速度定数を反映したモデル.

衝撃波背後条件として初期温度 1250 K，初期圧力 2.7MPa，当量比 1.0 を仮定し，5 つの反応モデルを用いて反応時の温度の時間変化を求め，反応モデルごとの差違を確かめた．このときの結果を図 5.7 に示し，GRI3.0-1999 以外に大きな差違はないことがわかる．ここで Burke らの反応モデル，Keromnes らの反応モデルは水素-酸素の反応のみを扱ったものであり，USC-II-2007Oconaire らの反応モデルと比較して非常に計算時間が短縮できるため，以下 USC-II-2007 は除外して計算を行う．

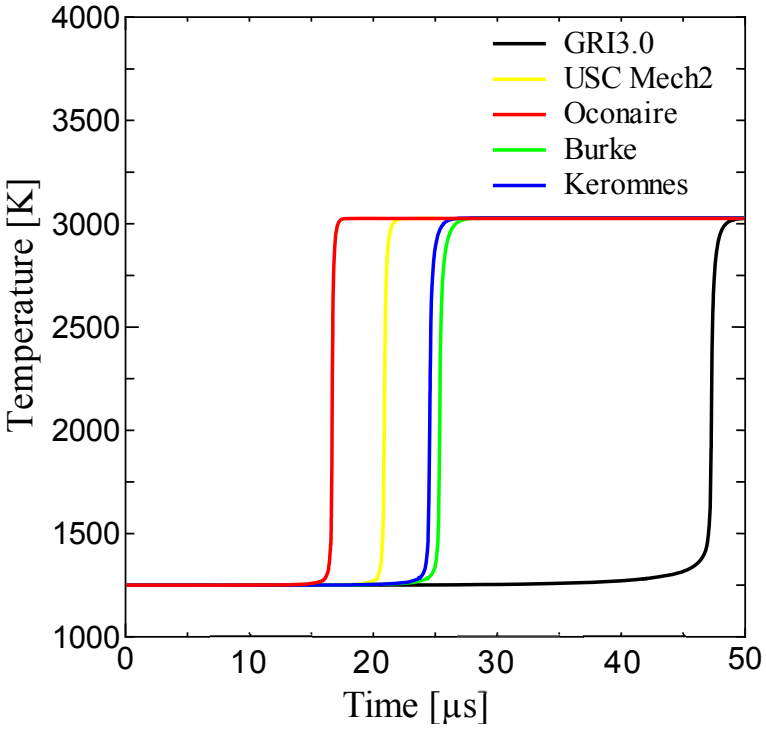


図 5.8　反応モデルを変えて得られる反応時の温度変化

次に 3 つの反応モデルによって求めた自発点火温度と当量比の差異を確認するため，初期条件として衝撃波速度 1600 m/s に対して自発点火温度と当量比を求め，結果を表 5.2 に示す．この結果から 3 つの反応モデルによる計算結果に大きな差異は見られなかった．以上より，Keromnes らの反応モデルを用いた素反応計算は本研究に対して妥当であると考え，以下の計算では Keromnes らの反応モデルを用いる．

表 5.2 反応モデルによる自発点火温度および当量比の違い

Reaction model	Self-ignition temperature	Equivalence ratio
Oconaire et al.-2004	1140 K	1
Burke et al.-2012	1150 K	0.9
Keromnes et al.-2013	1145 K	0.95

図 5.4 に示した当量比と混合気温度との関係を求める方法について示す. 高温空気および低温水素の温度は衝撃波速度から求めることができるので，混合割合を決めれば混合気温度は計算できる．2 種の温度の異なる気体 A，B が混合した時の温度を T_{mix} とすると定圧比熱 c_p および物質量 n を用いてエネルギー保存が成り立ち

$$c_{pA}n_A(T_A - T_{mix}) = c_{pB}n_B(T_{mix} - T_B) \tag{12}$$

と表せる．よって混合気温度 T_{mix} は

$$T_{mix} = c_{pA}n_AT_A + c_{pB}n_BT_B / c_{pA}n_A + c_{pB}n_B \tag{13}$$

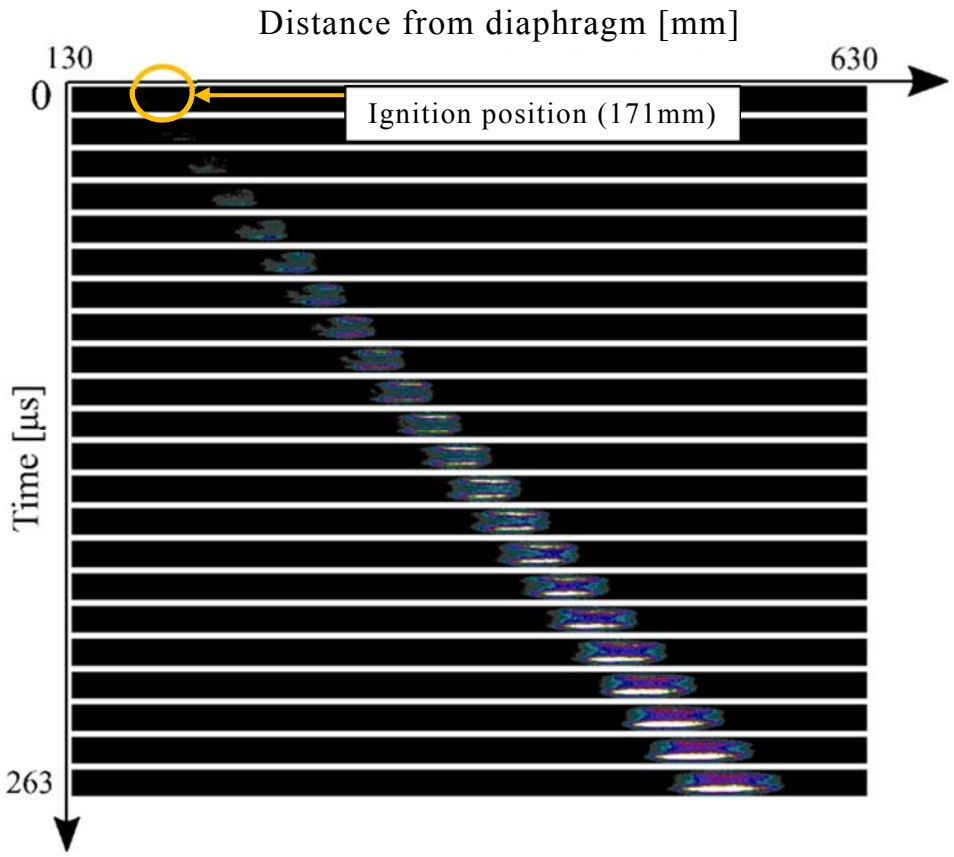
となる.

5.5 実験結果および考察

5.5.1 高速度カメラ撮影画像

図 5.10 に破断圧力が 9.0 MPa および 7.0 MPa のときの，保護カバーの観測窓 C から撮影した自発点火の撮影画像を示す．これは輝度ごとに色分けする処理をしたもので, 試験部内の輝度分布を示している. 破断圧力が高いほど自発点火の位置が上流にあることがわかる. 自発点火後火炎はまず下流方向に急速に発達し, 伸長した後の火炎先頭部の移動速度は水素噴流の速度と一致しており，時間当たりの移動距離から破断圧力の上昇でその速度が上昇していることがわかる．これらは前章で提案した機構とも一致する. また形成した火炎は時間とともに下流に移動し, 軸方向にその長さを増しながら発光を強めている. 破断圧力を変えて同様の画像を撮影し, これらの画像をもとに各破断圧力における自発点火位置を求めた.

(a) 9.0 MPa



(b) 7.0 MPa

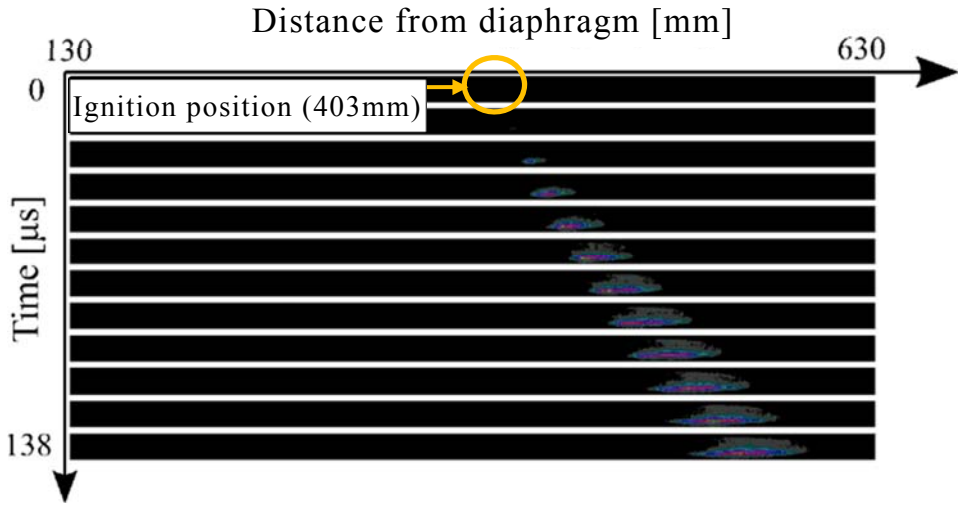


図 5.9　高速度カメラで撮影した自発点火過程の輝度分布

5.5.2　衝撃波と接触面の速度

衝撃波と接触面が試験部を通過したときの，光電子増倍管で得られた光強度の時間変化を図 5.11 に示す．PMT1 が上流側，PMT2 が下流側でこのとき破断圧力は 7.7 MPa であった．まず t = 585 μs で PMT1 が立ち下がり衝撃波が通過したことがわかる．その後 PMT1 の光強度に大きな変化はないが，接触面が通過することで t = 600 μs で再び立ち下がる．PMT2 においても同様に t = 650 μs で衝撃波が通過し，t = 670 μs で接触面が通過していることがわかる．また接触面通過後に両者の波形が乱れているのは接触面背後の乱流でレーザ透過光を安定して検知できないためである．PMT1 は隔膜から 170 mm，PMT2 は 270 mm の位置に設置しているので，このときの衝撃波速度は 1540 m/s で接触面速度は 1430 m/s で，衝撃波と接触面との距離は PMT1 で約 23 mm，PMT2 で 30 mm となる．衝撃波速度 1540 m/s から理論的に求められる衝撃波と接触面との距離は，隔膜から 170 mm から 270 mm の距離で約 60 mm でどちらも実験値の方が短いことがわかる．理論的に計算するとき，隔膜破断後衝撃波および接触面の移動速度は変化しないという仮定の基で計算するが，実際には衝撃波は形成した後に減速し，接触面は境界層の影響を受けて加速する．したがって実際の衝撃波と接触面の距離は短くなり，本実験結果のようになる．

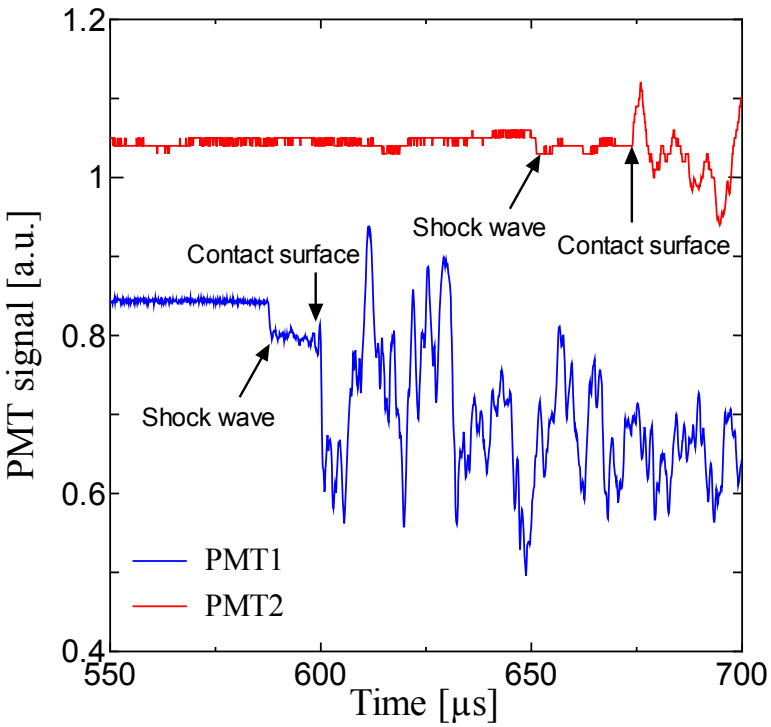


図 5.10　衝撃波および接触面通過時のレーザ透過光強度の時間変化

5.5.3　管軸部の混合と反応誘導時間

図 5.14 に高速度カメラから得られた，試験部内に細線を設置したときに発生する火炎の挙動を示す．自発点火直前の画像を t = 0 μs とし，t = 0 μs における白い直線は細線を示す．図 5.14(a)について，白い円は試験部の管内壁を示し，自発点火による火炎は t = 16.6 μs で確認でき，その火炎は細線付近に存在していることがわかる．光電子増倍管によって自発光を検知した時刻とそのときの接触面の位置関係から，細線を設置しない場合では，自発点火位置はさらに下流側であることがわかっている．図 5.14(b)では図 5.14(a)と同様に，細線付近でまず初めの発光を確認できる．このとき細線挿入位置は隔膜から 255 mm であり，細線を挿入しないとき高速度カメラではこの位置で自発光は撮影できないことから，細線が自発点火を誘起したことが裏付けられた．したがって，細線による混合促進が自発点火の早期発生を誘起したと考えられる．

接触面が細線を通過する際に乱され，細線背後に水素-空気混合気が形成される．そして反応誘導時間を経て自発点火が管軸部分に発生し，その後管壁に沿って形成した混合気に火炎が伝播することでリング状火炎が形成する．図 5.14(a)の t = 16.6 μs の画像は細線による管中心火炎が管壁の混合気に伝播しているところで，管壁底部にも火炎が確認できる．そして t = 33.3 μs ではリング状火炎が形成し，t = 50.0 μs でもリング状火炎はそのまま維持されている．細線による混合促進により管中心部分でも自発点火による火炎が発生することが確認できる．細線がないときは管軸部において自発点火可能な混合気はほとんどなく，境界層において発生する火炎は管中心に伝播しないでリング状火炎を形成することが裏付けられる．高圧水素が細線のない管内に放出されるとき，管壁付近では境界層の空気と水素噴流との間に大きな速度差があるため混合気が形成するが，管中心部では衝撃波背後の空気と水素噴流は等速なため混合気はわずかに形成されるのみである．したがって，たとえ管中心部で反応が生じてもその発光は弱く，高速度カメラで撮影できるほどの発光は生じない．

細線によって自発点火が誘起されることがわかったため，破断圧力を 7.0 MPa，8.0 MPa，9.0 MPa と変えて実験的に反応誘導時間を求めた，PMT2 が接触面を検知した時刻と PMT3 が発光を検知した時刻との差から反応誘導時間を求めた結果，それぞれ 16 μs，13 μs，8 μs となった．

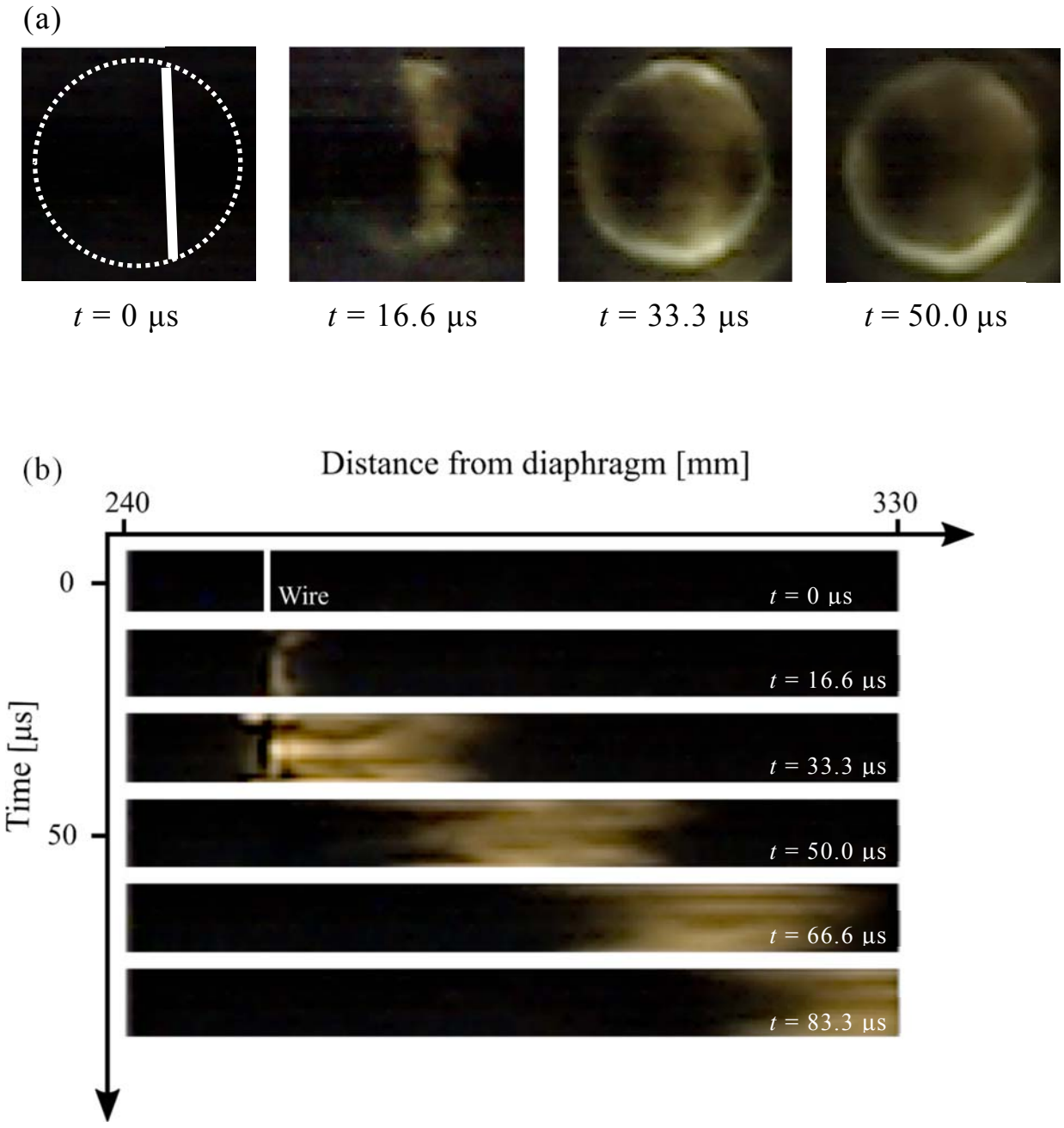


図 5.11　試験部内に細線を挿入したときの自発点火過程画像, 撮影速度 6×10^4 fps, (a) : 軸方向からの撮影画像破断圧力 7.8 MPa　(b) : 半径方向からの撮影画像, 破断圧力 5.9 MPa

5.6　実験と計算の結果および考察

実験から点火時間と混合時間，実験と素反応計算から自発点火温度と自発点火時の当量比を求めた．また破断圧力は 7.0 MPa，8.0 MPa，9.0 MPa と変化させて，破断圧力の自発点火への影響を定量的に調べる．計算より得た各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係を図 5.12 に，当量比と混合気温度との関係を図 5.13 に示す．図 5.12 の緑破線は反応誘導時間の計測値を示し，各温度条件における実線との交点から混合気温度と当量比の組み合わせを決定し，図 5.13 に緑色のプロットとして反映させた．このプロットをつないだ線と実線との交点から自発点火温度と自発点火時の当量比を決定した．

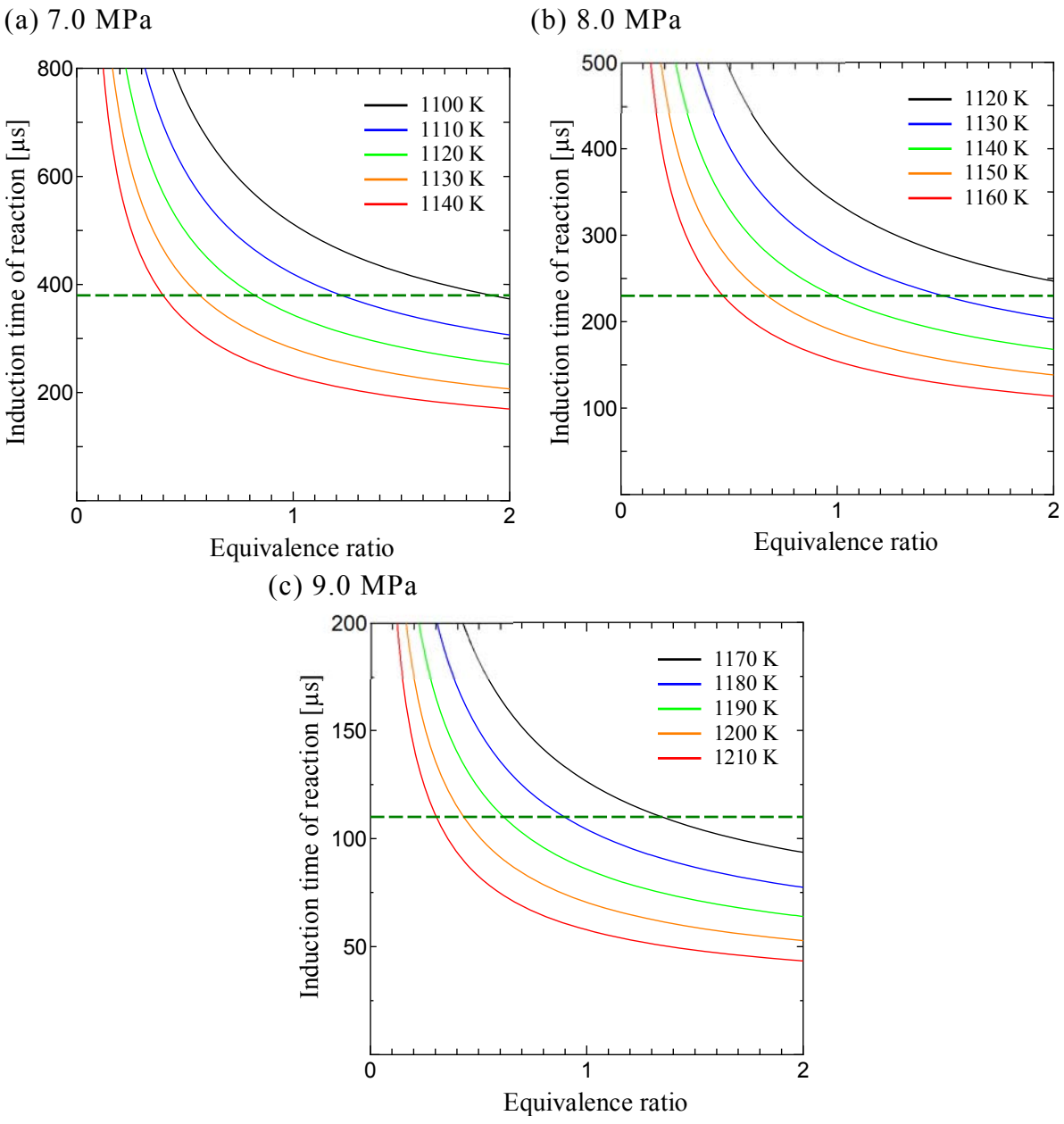


図 5.12　各混合気温度における当量比と反応誘導時間の関係

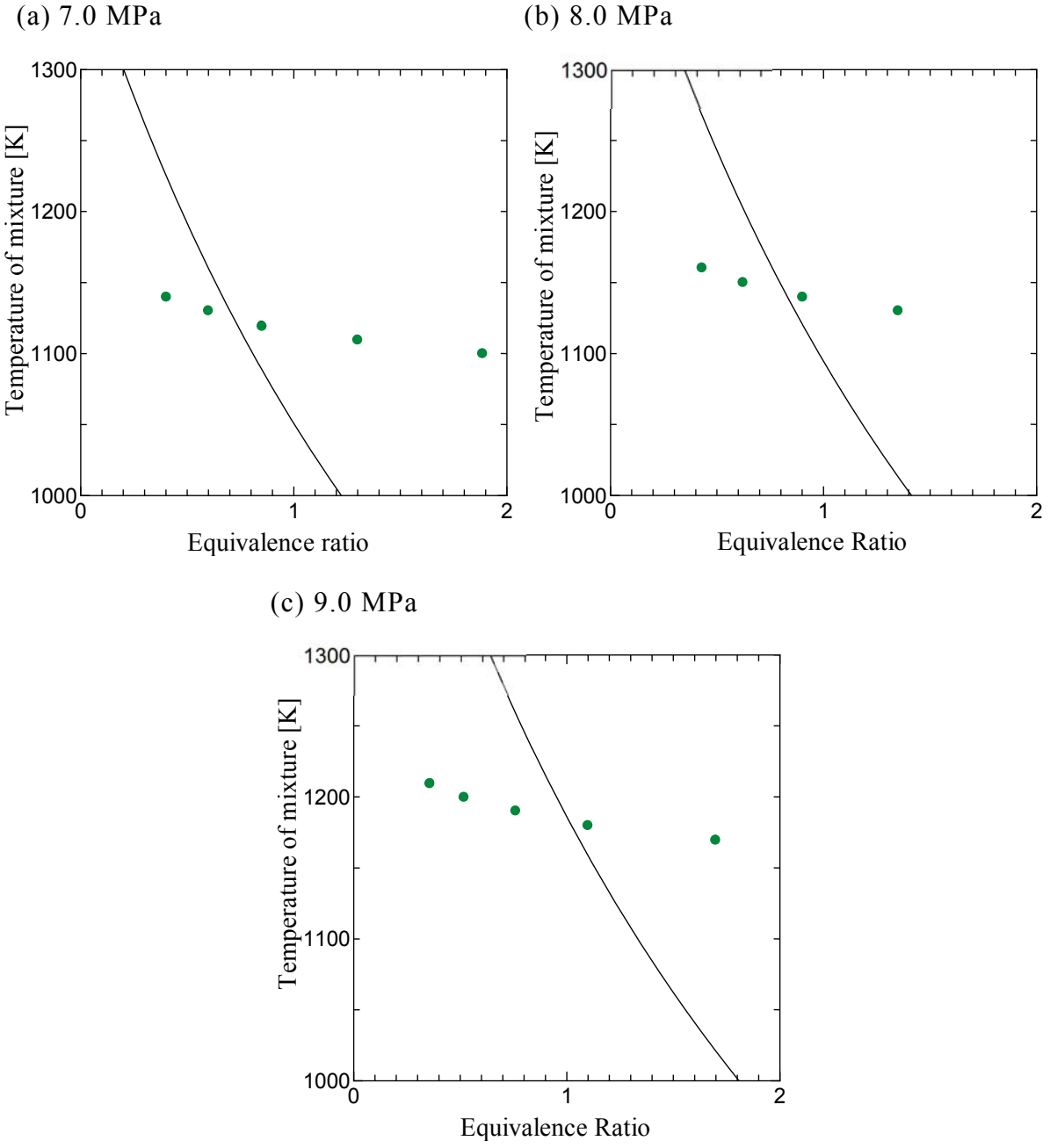


図 5.13　混合気の当量比と混合気温度の関係

表 5.3 にこれまでの実験と計算から得た自発点火に関わる計測値を示した．表 5.3 から，破断圧力が高いほど反応誘導時間および混合時間が短くなることがわかる．このとき反応誘導時間と比べて混合時間の方がはるかに短縮されているので，破断圧力を高めると混合過程がより効果的に促進されることがわかる．破断圧力が高くなるほど衝撃波は速くなるので接触面の速度も速くなり，管壁付近での水素噴流と周囲空気との速度差が増す結果，せん断による混合が促進されることとなる．したがって破断圧力が高くなると，自発点火をもたらす最低点火温度と可燃限界の条件が早期に満たされることになる．

破断圧力を 7.0 MPa から 9.0 MPa まで増加させたとき，衝撃波背後空気の温度差が約 200 K なのに対して，漏洩水素温度の差と自発点火温度の差はそれぞれ約 10 K，約 30 K と小さい．また点火時の当量比に明確な差が生じている．高速で移動する低温水素噴流は管壁付近で加熱された空気と混ざることで，水素-空気混合気を形成しながら混合気温度を上昇させていく．つまり衝撃波背後空気の温度が高いとき，水素噴流はわずかに周囲空気と混ざるだけで最低点火温度に到達するため，破断圧力が高いほど点火時の当量比は 1 に近づく．自発点火温度にほとんど差が見られないのは，点火時の混合気圧力の差が小さいためであると考えられる．水素-空気混合気の爆発限界に関して，圧力を数 MPa 程度まで上昇させると，爆発限界は第三限界をそのまま延長させた形になることが実験的に報告されている[80]．この報告によると高圧条件における爆発限界は，圧力変化に対して温度の変化量が比較的小さく，混合気圧力を 1 MPa 上げたとき最低点火温度は約 10 K 程度しか変化していない．さらに本研究で得られた点火時の混合気圧力の差は 0.4 MPa 程度であり，この圧力差では最低点火温度が数 K 程度しか変化しない．またどの条件でも自発点火温度は，水素の最低点火温度を十分に超えている．点火時間は反応誘導時間と混合時間の和であるため破断圧力が高いほど点火時間が短くなっており，一方で高い破断圧力は接触面の速度を速めるため，同じ時間内での移動距離は伸び，点火位置を隔膜から遠ざけることになるが，接触面速度の上昇よりも点火時間の短縮の方が顕著であるため，結果的に点火位置は隔膜に近づくことになる．これは破断圧力が高いほど点火位置が隔膜に近づくという前章までの結果と一致する．

従来提案されてきた自発点火現象の機構では，隔膜の開口過程に起因して衝撃波は下流方向に凸の形状をしており，その結果流路内で衝撃波群が発生し，複雑に反射や相互作用する．そして衝撃波と衝撃波の相互作用や反射衝撃波により高温領域が発生し，この高温領域の空気と水素が混合し最低点火温度を超えるとされている[53,72]．ここで試験部内径は 10 mm で衝撃波速度は千数百 m/s であるので，前述の高温領域は隔膜からそれほど離れずとも形成可能で，高温混合気が形成した後に反応誘導時間の間に下流に移動しても数十 mm 程度であると予想される．実際この自発

点火機構に基づいて 2 次元の数値計算から得られた点火位置は，破断圧力を 10 MPa から 23.5 MPa に変更したとき 5 mm 程度しか移動していない[71]．この研究においても，プラスチック製隔膜を用いて点火位置を実験的に調べられたが，点火位置は破断圧力の変化で大きく変わっており，これは隔膜の開口時間が破断圧力の上昇とともに短縮されるためだとしている．しかしながら，プラスチック製隔膜の開口時間は金属隔膜よりも短く[38]，圧力の上昇で短縮される時間は数十 μs 程度である．また細線を用いた実験で得られた反応誘導時間も破断圧力を変化させても大きく変化しないため，反応誘導時間の変化で点火位置が変わるという説明は不十分であり，従来の機構で自発点火現象を説明するのは困難であると考える．

表 5.3　実験と計算から得た自発点火に関わる計測値

Rupture pressure [MPa]	**7.0**	**8.0**	**9.0**
Shock speed [m/s]	1520	1580	1660
Speed of contact surface [m/s]	1280	1370	1460
Pressure of mixture [MPa]	2.3	2.4	2.7
Induction time of reaction [μs]	16	13	8
Temperature of shock heated air [K]	1390	1490	1600
Temperature of released hydrogen [K]	195	190	185
Ignition time [μs]	370	240	100
Mixing time [μs]	355	230	90
Self-ignition temperature [K]	1275	1285	1300
Equivalence ratio	0.3	0.5	0.7

5.7　まとめ

高圧水素漏洩時の自発点火に関して，破断圧力を 7.0 MPa，8.0MPa，9.0 MPa と変えて衝撃波および接触面の速度を測定しながら自発点火位置を特定した．また金属製細線を管状試験部内に設置して自発点火を誘起することで，反応誘導時間を実験的に測定した．これらの計測値から，水素が空気と混合し自発点火条件を満たす混合気が形成するまでの混合時間を求めた．さらに計測値を基に 0 次元の素反応計算を用いて，点火するときの水素-空気混合気温度および当量比を求め自発点火現象について定量的に調べた結果，以下の知見を得た．

[1] 高圧水素漏洩から自発点火までの間に，自発点火条件を満たす水素-空気混合気が形成される混合時間と反応誘導時間が存在することを定義した．

[2] 反応モデルに関して，GRI3.0-1999 を除いた USC-II-2007，Oconaire et al.-2004，Burke et al.-2012，Keromnes et al.-2013 の 4 つでは，反応誘導時間に大きな差はなかった．また後者の 3 つの反応モデルを使用して得られた水素-空気混合気の自発点火温度および当量比も大きな差はなかった．

[3] He-Ne レーザと光電子増倍管を用いた非接触の測定方法で，透明な円管内を伝播する衝撃波の速度と接触面速度を求めた．

[4] 破断圧力を高めると，混合時間と反応誘導時間はともに短縮し，とくに混合時間が短縮するのは水素噴流の速度が大きく，せん断力による混合が強く促進されるためである．

[5] 破断圧力が高い場合，衝撃波に加熱された空気温度は高いため，最低点火温度に達するために必要な水素-空気の混合時間が短くなるとともに，当量比は増大する．

[6] 破断圧力を変化させても自発点火温度はわずかにしか変化しない．これは高圧下では混合気圧力に対する最低点火温度の変化量が小さいためである．

[7] 破断圧力が高い場合，混合気の移動速度が速くなるにもかかわらず点火位置が隔膜位置に近づくのは，点火時間が大きく短縮するためである．

[8] 円管内での自発点火により，リング状火炎が形成するのは，接触面近傍で自発点火条件を満たす混合気が生成せず，水素と空気の混合気は主として管壁の境界層付近で生ずるため，リング状火炎が伝播できないためである．

[9] 試験部内の衝撃波群が空気の高温領域を発生させ高温の水素-空気混合気を形成するという従来の自発点火機構では, 破断圧力が変化しても点火位置はわずかに移動するだけである.

第 6 章
高圧水素漏洩時の自発点火の防止

6.1 目的

本章では，高圧水素漏洩時の自発点火の防止方法について実験的に検討する．従来の自発点火に関する研究[53, 55-74]の目的は点火の条件や点火現象の機構解明であり，点火防止を目的とするものは確認できない．ここで自発点火を防止する上で，高圧水素を安全弁から放出する際に臨界破断圧力を低下させることを目指し，その方法として簡単でより高い効果が得られるものを考える．

前章までの結果から，高圧水素漏洩時の自発点火では衝撃波強さと試験部長さが重要であることを示した．高圧水素の急速な放出により衝撃波が形成し，衝撃波背後の高温空気と噴出した水素がせん断混合することで高温の水素-空気混合気が生じて，可燃限界および水素の最低点火温度を満足すると点火が起こる．試験部の長さが一定の場合，点火には空気温度と水素噴流速度が重要であるので，衝撃波強さが支配的な条件となる．したがって自発点火の発生を防止するには，隔膜破断後に形成した衝撃波を減衰させるか，隔膜破断によって形成する衝撃波を弱体化させることが有効と考えられる．

これまで前者の衝撃波を減衰させる方法について様々な研究が行われており，大掛かりな装置を必要としない方法としては，管内に物体を設置する方法が報告されている[91-96]．中でも，管内の流れに対して障害となる物体を設置したときの自発点火現象への影響を計算から調べた研究例あり[97]，衝撃波が障害物で反射することで反射衝撃波背後の高温領域が自発点火を誘起するという結果が得られている．このとき，管内の流れが乱れることで高温領域内の空気と水素噴流との混合が促進されている．衝撃波を減衰させる上で，管内を伝播する衝撃波の反射および水素-空気の混合を抑制することは自発点火を防止には必要となる．そこで本研究では流路内には障害物を設置せず，流路内径と同じ内径をもつ円筒形状の多孔質体を使用する．障害物の役割を持たせる設置方法もあるが，多孔質体を流路内に設置した衝撃波減衰の有効性は確認されており[91-96]，また孔が複数設けられた有孔壁を管壁として用いて管内衝撃波を減衰させる方法も報告されている[98-100]．本研究が対象としているのは内径の小さな円管であり，有孔壁を用いることは適さないため，円筒形状の多孔質

体を管壁として使用することで衝撃波の減衰と反射衝撃波の形成を防ぐ.

形成する衝撃波の弱体化に関しては，衝撃波管を用いた実験の報告例がある[48-50]. 第 2 章の結果から，同一破断圧力で形成する衝撃波を弱める方法として，開口時間の延長や開口度の低下が有効であると考えられる．ここで開口時間は圧力の上昇とともに短縮するため，今後実社会で予期されている水素の充填圧力上昇に対してその防止効果は低下すると予想される．そこで本研究では隔膜開口面積の抑制を行い，自発点火の防止方法としての効果を調べる.

以上のことから，本章では①円筒形状の多孔質体を用いて衝撃波を減衰させ自発点火を防止すること，②隔膜開口面積を抑制し形成する衝撃波を弱体化させ自発点火を防止することの効果について実験的に調べることを目的とする.

6.2　多孔質体を用いた自発点火防止

6.2.1　実験装置および方法

図 6.1 に本研究で使用した実験装置の概略を示す. 高圧ガス貯蔵部および減衰部は前章までと同様で，試験部のみを変更している．本研究で使用する試験部は第 2 章で使用した内径 10 mm のステンレス製管状部品（以下，テスト管）と，図 6.2 に示す円筒形多孔質体（SMC EBP-10—200-2-120）を内部に挿入できる 2 種類の多孔質管を用いた. 2 種類の多孔質管をそれぞれ多孔質管 I と多孔質管 II とし，それぞれの衝撃波減衰効果および自発点火防止効果を調べるために，別々に試験部に設置し実験を行う．多孔質管 I は図 6.1 の下部に示すように，内径 14 mm のステンレス管内に内径 10 mm の円筒形多孔質体を挿入したもので構成される．多孔質管 I はこのステンレス管に覆われた円筒形多孔質体をつなげることで 54mm，108 mm，162 mm と長さを変更できる. 多孔質管 I の接続に関して，多孔質管 I はこれまでの試験部の任意の位置に挿入し，試験部の長さと構成を変えることができる.

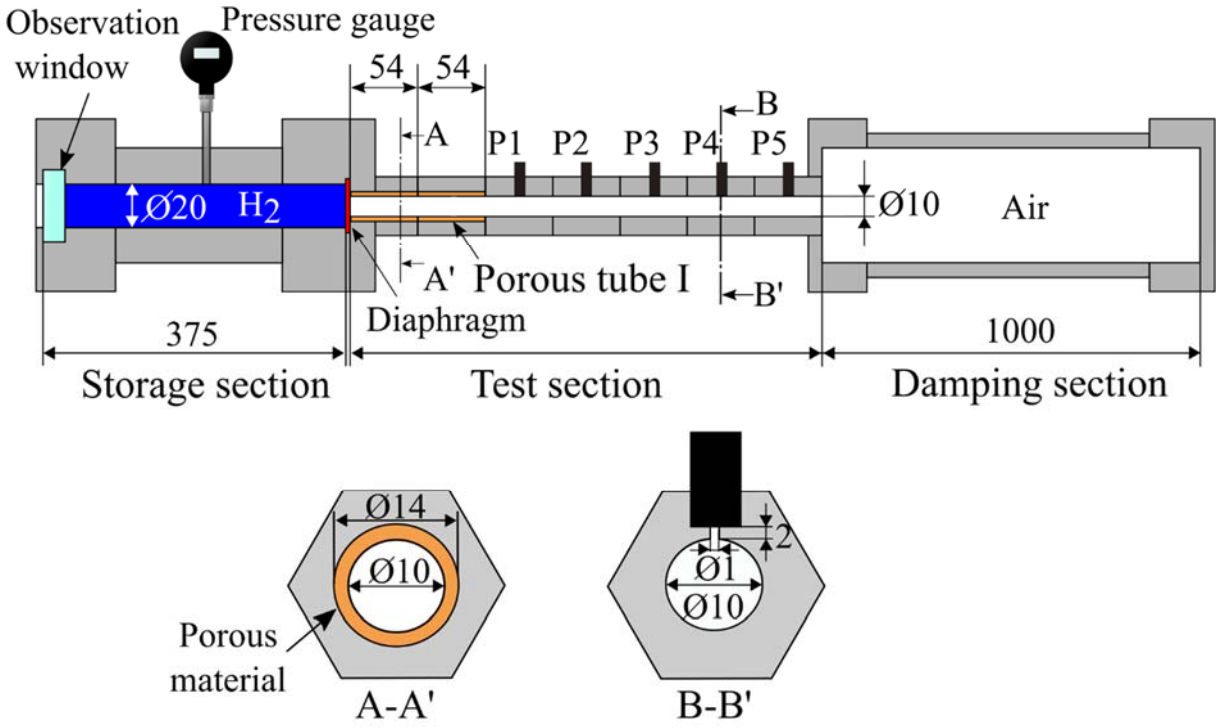


図 6.1 実験装置および多孔質管 I 概略図

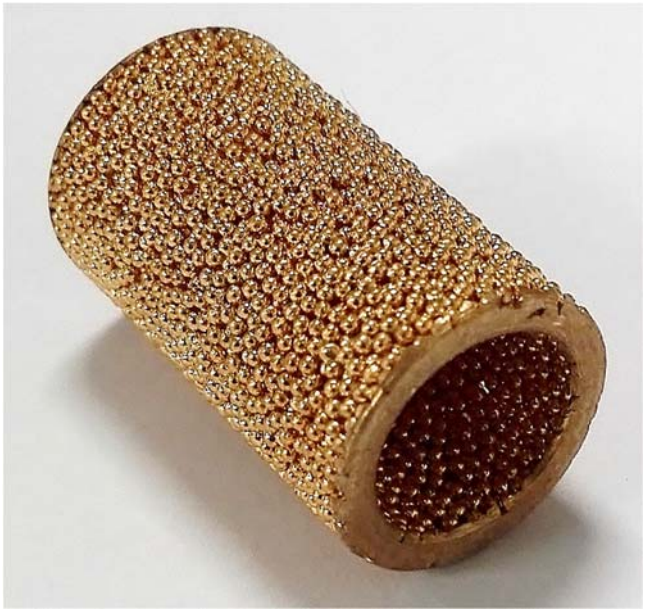


図 6.2 円筒形多孔質体

図 6.3 に多孔質管 II の概略図を示す．多孔質管 II は内径 10 mm の円筒形多孔質体，衝撃波背後を減圧するための減圧用空間，スペーサーおよびホルダーから構成されている．本研究では管壁に多孔質体を採用したが，過去の研究[101]では，矩形管の壁の一部を複数の孔が存在する有孔壁に替えたときの衝撃波減衰の様子を可視化実験および 2 次元数値計算で調べている．この研究結果では，衝撃波が壁の孔に到達すると孔で回折した衝撃波の背後で膨張波が形成し，複数の孔を通過しながら管内を伝播する衝撃波に複数の膨張波が次々と追いつくことで衝撃波が減衰することが示されている．またそのときの孔の深さが深いほど減衰効果が増大することを示している．そこで本研究では，図 6.3 に示すようにホルダー内径 D を 24 mm，34 mm，44 mm と変更することで，減圧用空間による衝撃波の減衰効果を高めることを目論んだ．多孔質管 II の長さ L は，多孔質管 I の実験から自発点火防止に最適な長さを調べて決定する．すなわち，まず多孔質管 I を用いた実験で，多孔質管 I の長さが衝撃波の減衰に与える影響を求め，多孔質管 I の設置位置と水素漏洩部との距離が自発点火に与える影響を調べる．これらの実験後，多孔質管 II は多孔質管 I が最も防止効果の高かった設置条件で使用する．試験部長さを固定して多孔質管 II のホルダー内径 D と破断圧力を変えながら実験することで，最終的に最も効果的な自発点火防止方法を得る．テスト管には部品に各 1 つずつ圧力変換器を設置している一方で，多孔質管に圧力変換器は設置していない．そのため多孔質管内の衝撃波速度は，多孔質管を挟んで上流・下流側に取り付けたテスト管の圧力変換器を用いて求める．また

多孔質管を高圧ガス貯蔵部に直接取り付ける場合は，多孔質管より下流の衝撃波速度だけを求める．隔膜は厚さ 0.4 mm のアルミニウム製隔膜だけを使用し，破断圧力は 4.5 MPa から 10 MPa の範囲内で変化させた．

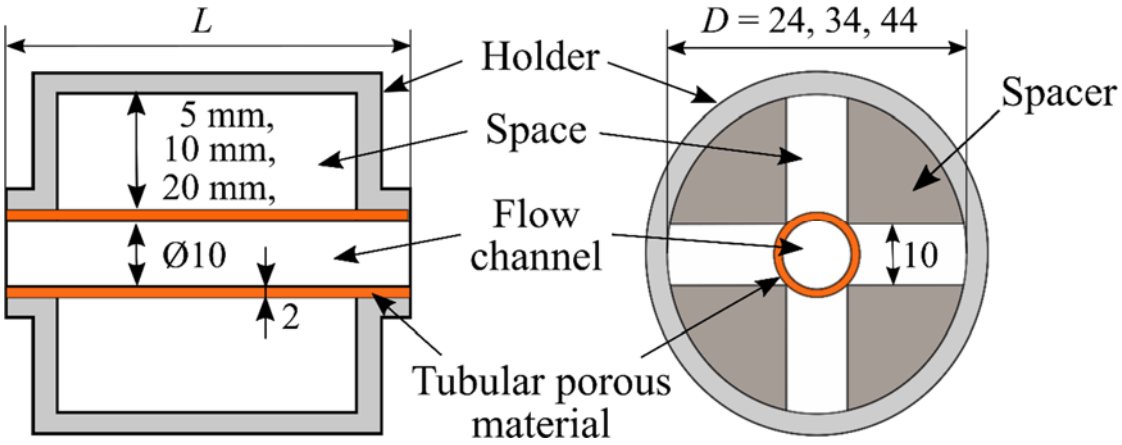


図 6.3 多孔質管 II

- **円筒形多孔質体**

SMC 社製

項目	仕様
型番	EBP-10-200-2-120
材質	銅
形状	円筒
外径	14 mm
内径	10 mm
厚さ	2 mm
長さ	200 mm
公称ろ過精度	120 μm
外形仕上げ区分	切削加工なし

6.2.2　多孔質管 I による衝撃波の減衰および自発点火防止

図 6.4 に破断圧力 8.3 MPa において，多孔質管 I の長さを変えて実験を行った時の試験部構成と各圧力変換器間の衝撃波速度を示す．本研究の実験装置は貯蔵施設からの高圧水素漏洩を模擬するためのものなので，隔膜破断後も高圧ガス貯蔵部への水素の充填は続けられる．したがって隔膜開口後も圧縮波形成が続き，図 6.4 の条件(a)で見られるように衝撃波は加速される．一方，条件(b)から条件(d)では多孔質管 I を使うことで衝撃波速度が低下することを示している．過去の研究[101]で使用された有孔壁と多孔質管 I が同様な働きをしており，多孔質体による膨張波の形成が開始してから全ての膨張波が衝撃波に到達するまでに衝撃波はある程度の距離を進行する．衝撃波の減衰は全ての膨張波の到着によって終了し，その後継続して発生する圧縮波によって衝撃波はまた加速される．すなわち多孔質管 I を通過した後，衝撃波速度が上昇するには時間が必要であり，その結果図 6.4(b)に見られる波形となる．また多孔質管 I が長いほど衝撃波の減衰が大きく，衝撃波が再加速されるまでの距離は伸びる．しかしながら，図 6.4 の全ての条件で自発点火を確認した．

次に多孔質管 I の長さの自発点火への影響を明らかにするために，自発点火が発生しない破断圧力を求める．ここで自発点火の発生は管長に依存するので，実験は全ての条件において試験部長さを 404 mm に固定した．そのため条件(d)は多孔質管 I の長さが 162 mm でテスト管の圧力変換器は 4 つ（P1~P4）となる．実験の結果，破断圧力 6.3 MPa で条件(c)においてのみ自発点火が発生せず，条件(c)が最も点火防止の効果が高いことが明らかになった．条件(b)は多孔質管 I が最短なため衝撃波が強く，破断圧力 6.3MPa において自発点火の発生を防ぐことができない．一方で多孔質管 I の長さが最長の条件(d)では，衝撃波速度が最も遅いにもかかわらず自発光を t = 68 μs から検知した．衝撃波が引き起こす P1 での圧力上昇時刻を t = 0 μs とすると，t = 86 μs に P3 で圧力上昇を測定した．衝撃波は接触面よりも下流側に位置し，t = 68 μs のとき衝撃波は P2-P3 間に存在するため，自発点火は少なくとも P3 より上流側で発生したことがわかる．衝撃波が最も遅いにもかかわらず自発点火が発生するのは，多孔質管 I の長さに原因があると考えられる．多孔質体は衝撃波を減衰させる一方で，表面形状が管内の流れを乱すことで水素噴流と高温空気の混合を促進する．前章の結果から，混合の促進作用で自発点火が発生しやすくなることがわかるので，条件(d)では高温空気の温度は最も低いが，混合を促進する多孔質管 I が最も長く自発点火を誘起した．したがって，多孔質体の最適な長さの選択は，自発点火を防止するために必要不可欠である．条件(c)の多孔質管 I の長さは，衝撃波の減衰と混合促進とのバランスが良く取れており，自発点火防止に基も効果的であると考えられる．

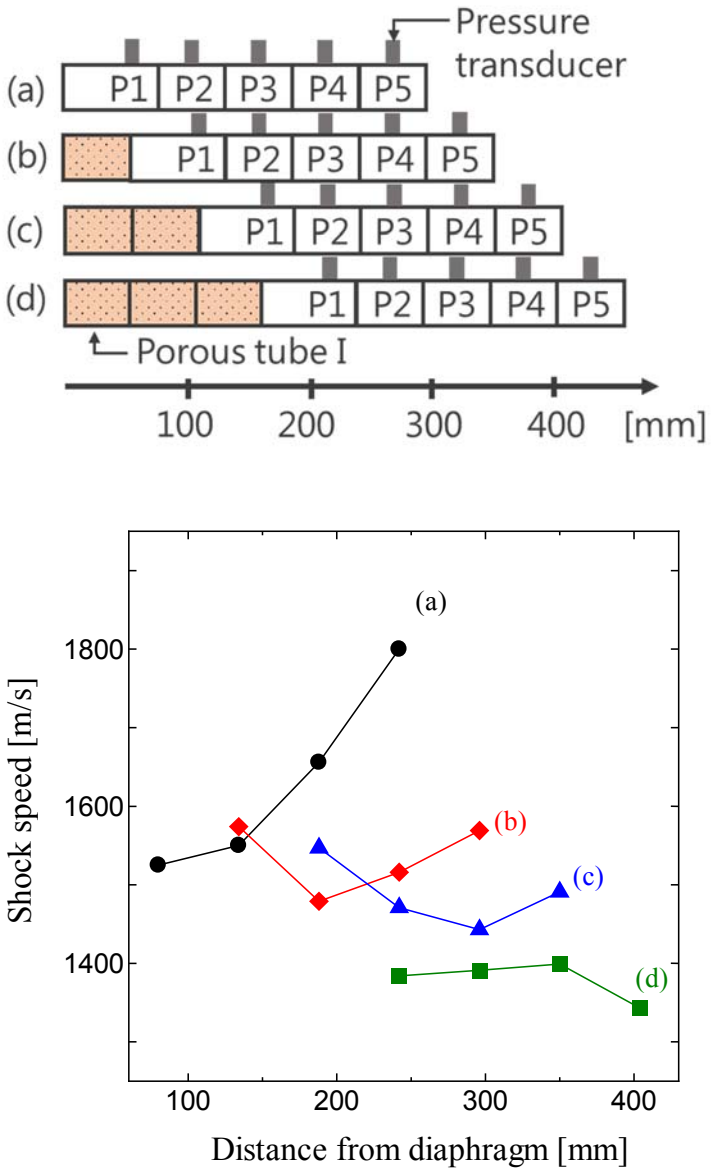


図 6.4 多孔質管 I の長さの衝撃波速度への効果

破断圧力：8.3 MPa

多孔質管 I の設置位置が衝撃波速度に及ぼす影響を図 6.5 に示す．ここで多孔質管 I の長さは，前節で最も自発点火防止効果の高かった 108 mm に固定している．この結果から多孔質管 I と隔膜との距離が短くなると衝撃波の減衰効果が強まることがわかる．条件(c)と条件(d)では，多孔質管 I の設置位置で管断面積が拡大するため，P1-P2 間で得られた衝撃波速度は低い．そしてテスト管から多孔質管 I へ伝播することで減速された衝撃波は，再びテスト管に突入することで加速される．しかし条件(c)と条件(d)における一度減速されてから加速した衝撃波は，条件(a)の衝撃波よりも遅く，さらに多孔質管 I によって発生した膨張波によって減衰される．

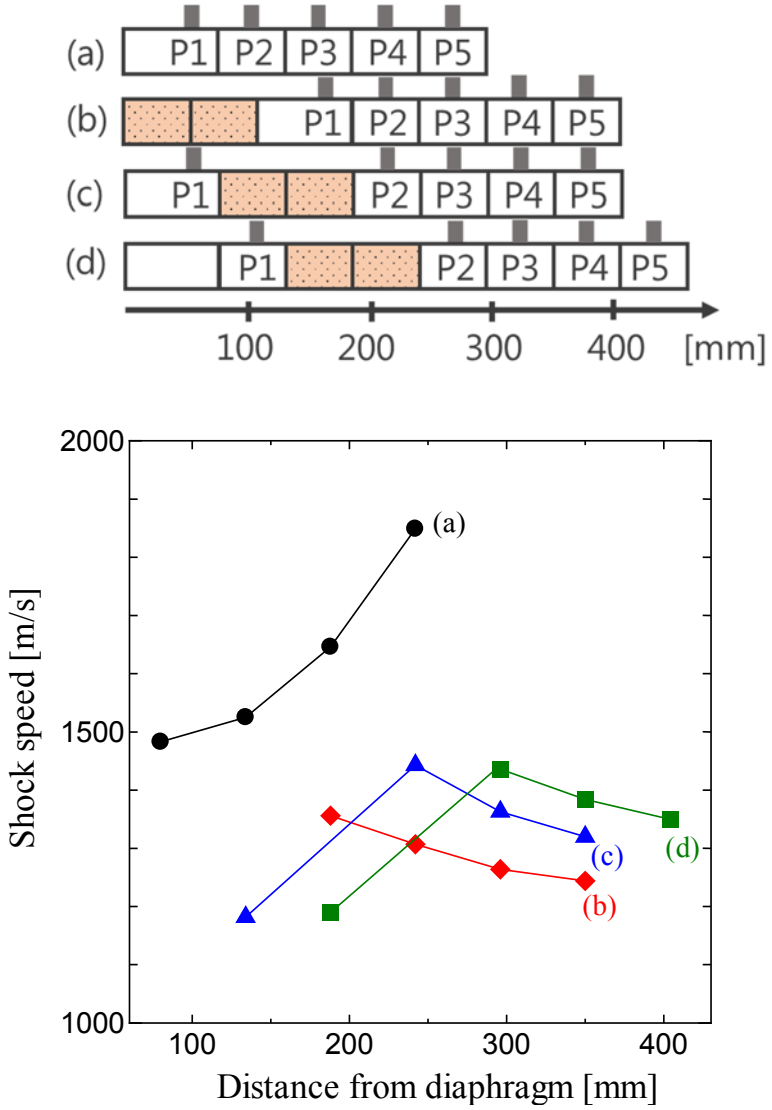


図 6.5 多孔質管 I と隔膜との距離が衝撃波速度の及ぼす影響
破断圧力：6.3 MPa.

図 6.5 において，自発点火は条件(b)以外のすべての条件で発生した．このとき P2 における圧力上昇時刻を t = 0 μs とすると，条件(c)では t = -72 μs，条件(d)では t = -57 μs でそれぞれ自発点火を検知した．この両条件において，多孔質管 I 周辺の衝撃波速度が約 1200 m/s であることと点火時刻から，想定される点火位置は多孔質管 I 内となる．これらの点火位置は，テスト管で構成された試験部の自発点火位置よりも隔膜に近いことがわかる．したがって，隔膜から離して挿入された多孔質管 I が自発点火を誘起していることがわかる．条件(c)と条件(d)では，衝撃波は隔膜破断から多孔質管 I へ到達するまで圧縮波によって加速されるので，衝撃波は条件(b)より条件(c)と条件(d)の方が速い．衝撃波背後の空気は水素の最低点火温度を超えるほど十分

に加熱され，多孔質壁に沿って水素と急激に混合する結果，自発点火は多孔質管 I 内で発生する．以上のことから高圧水素の漏洩部に隣接して円筒形多孔質体を設置することが、自発点火を防止するのに効果的であるといえる．

6.2.3　多孔質管 II による衝撃波の減衰および自発点火防止

多孔質管 I の実験結果を受けて，図 6.5 で最も自発点火防止効果の高かった条件(c)と同じ長さにした多孔質管 II を水素の隔膜に隣接するように設置し，破断圧力 6.5 MPa で行った実験結果を図 6.6 に示す．ここで比較のためテスト管のみを用いた条件(a)と多孔質管 I を用いた条件(b)，ホルダー内径が 24 mm の多孔質管 II から多孔質体を除去した場合の条件(f)においても実験結果を示す．ホルダー内径 D が大きい多孔質管 II ほど衝撃波をより減衰させているので，減圧用空間が広いほど強い膨張波を形成し，効果的に衝撃波を減衰させると考えられる．また条件(a)と条件(f)を除いて多孔質体の挿入位置が同じため，衝撃波速度の波形は互いに概ね一致している．ともに内径 22 mm のホルダーを用いている条件(c)と条件(f)を比較すると，条件(f)の衝撃波速度は条件(c)よりも低く，多孔質体が減圧用空間と流路を隔てることで減圧を妨げていることが考えられる．また既に説明したように，多孔質部分を通過することによって発生する膨張波群は，衝撃波を徐々に減速させる一方で，条件(f)における衝撃波は流路の拡大によって一気に減速されている．水素漏洩部では引き続き圧縮波が形成しているため，条件(f)の衝撃波はその後徐々に上昇する結果となる．

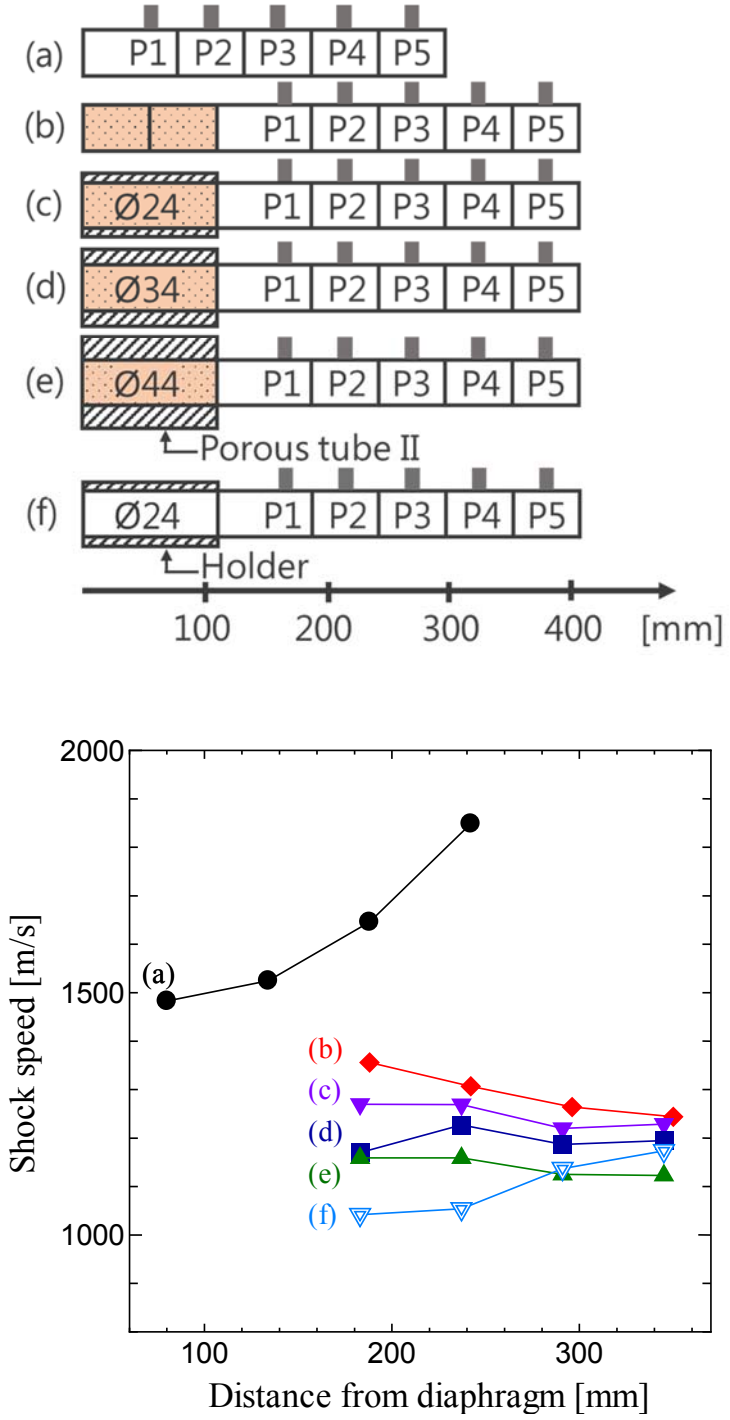


図 6.6 多孔質管 I および多孔質管 II の衝撃波速度への影響

破断圧力：(a) 6.3 MPa，(b) 6.3 MPa，(c) 6.5 MPa，(d)6.5 MPa，(e)6.5 MPa，(f)6.5 MPa

図 6.7 に試験部長さを 400 mm に固定し，試験部の構成と破断圧力を変化させて実験した際の点火の有無を示す．求めた試験部内の衝撃波速度の平均値をマッハ数に換算し，縦軸として表している．ここで第 2 章の結果から，条件(a)では衝撃波速度が約 1200 m/s となるとき自発点火が発生することがわかっており，このときのマッハ数は約 3.5 である．自発点火が発生するときの最低のマッハ数を臨界マッハ数と定義すると，図 6.7 の条件(a)における臨界マッハ数もおおよそ 3.5 で破断圧力は 4.9 MPa であった．しかしながら，多孔質体を使用した条件(b)から条件(e)では，実験では自発点火の臨界マッハ数は約 3.8 であることがわかる．条件(a)のようにテスト管だけを使用する実験では，隔膜破断後から水素噴流は水素の最低点火温度を越える加熱空気と混合を開始するが，多孔質体を挿入すると衝撃波が減衰するので空気は水素の最低点火温度に到達しない．そのため自発点火は，水素噴流がテスト管へ到達した後に生ずることとなる．したがってテスト管で構成する条件(a)は，弱い衝撃波で自発点火が生ずる．

図 6.7 より，多孔質体を使用した条件について，臨界破断圧力は減圧用空間が大きいほど臨界破断圧力が上昇し，自発点火防止の効果が高まることがわかる．そのためホルダー内径 D が最も大きい条件(e)において自発点火防止の効果は最大となる．また条件(f)の臨界マッハ数が条件(a)より低いことから，条件(f)における試験部構成は自発点火の促進効果があると考えられる．流路が急拡大する管内を衝撃波が伝播するとき，急拡大した部分で衝撃波は回折し管壁で反射されるとともにその背後では渦が発生する[102]．条件(f)では，ホルダーとスペーサーの壁で反射衝撃波が形成し，その背後に高温領域が形成される．この高温領域の温度は衝撃波背後の高温空気よりも高く，条件(f)において破断圧力 5.6 MPa で得られた衝撃波速度から求めた衝撃波背後の空気温度が 650 K であるのに対し，反射衝撃波背後の温度は 1100 K である．したがって衝撃波の反射による自発点火発生の可能性は十分ある．流路が急拡大することで乱された水素噴流が高温領域に突入する結果，条件(f)では条件(a)における臨界圧力よりも低い破断圧力で自発点火が発生する．

破断圧力 8.0 MPa において，条件(e)で計測したマッハ数は約 3.8 であり，マッハ数約 4.6 の衝撃波を測定した条件(a)と比較してマッハ数は 0.8 低かった．このとき第 2 章の結果より，自発点火が発生する試験部は約 100 mm のテスト管が必要なことを確認している．破断圧力 8.0 MPa の場合，条件(e)では自発点火は発生していないので，条件(e)の多孔質管 II を用いると点火位置が最短でも 300 mm 下流側に移動したことがわかる．また本実験で最も衝撃波の減衰効果が現れたのは条件(a)と条件(e)を比較した場合で，破断圧力が約 9 MPa のときマッハ数は約 1 低下した．

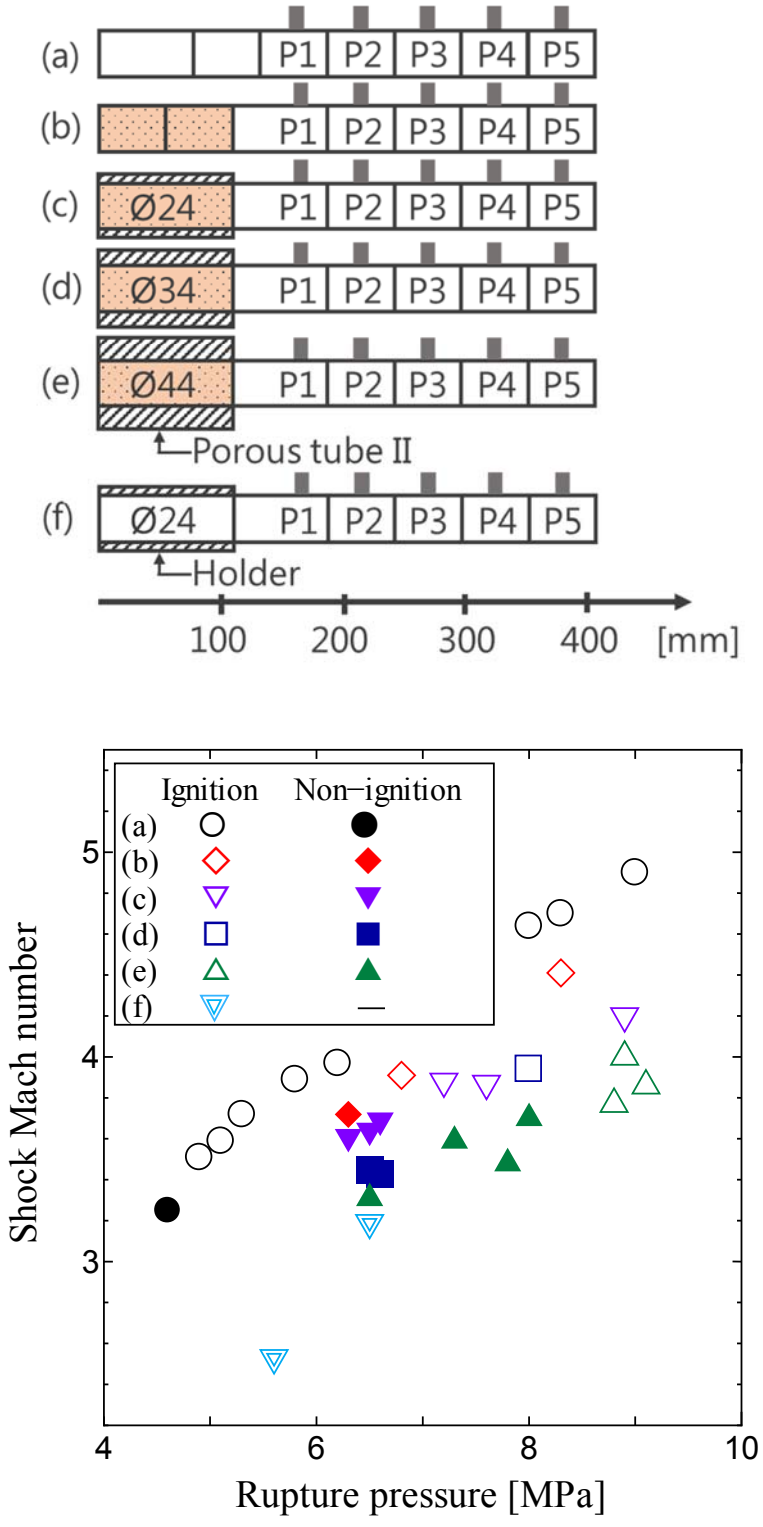


図 6.7 円筒形多孔質体使用時の臨界マッハ数と破断圧力の関係
(a) 多孔質体なし，(b) 多孔質管 I，(c) 多孔質管 II：D = 24 mm, (d) 多孔質管 II：D = 34, (e) 多孔質管 II：D = 44 mm.，(f) ホルダーとスペーサー：D = 24 mm

6.3　開口面積抑制による自発点火

6.3.1　実験装置および方法

図 6.8 に本研究で使用する実験装置の概略図を示す. 高圧ガス貯蔵部および減衰部は前章までと変更はなく，試験部は第 2 章で使用した管状部品をつなげることで長さを 404 mm とした．試験部には圧力変換器を 5 つ設置しており，最も上流に設置した圧力変換器は隔膜から 134 mm の位置で，以下 54 mm の間隔を置いて等間隔に設置している．隔膜は厚さ 0.4 mm のアルミニウム製隔膜を使用し，第 2 章と同様にキセノンランプと高速度カメラを用いて開口度を測定する．隔膜が破断すると試験部内壁に沿って隔膜は開口するため，その開口形状は概ね半径 5 mm の円形となる．本研究ではその開口面積を制御するために図 6.8 下部に示す制御板を隔膜に密着させて挿入した．制御板は厚さ 3 mm のステンレス製円板で，本実験で使用する水素圧力の範囲では変形することはなく，内径 D の孔にそって隔膜は開口する．制御板を使用しない場合を内径 D = 10 mm とし，さらに内径 D がそれぞれ 8 mm と 6 mm の制御板を使用した．

本研究ではまず制御板による開口面積抑制が形成する衝撃波の強さに及ぼす影響を調べた．この際，隔膜の開口速度も同時に計測する．次に破断圧力を変化させながら制御板の自発点火防止効果を確認した．このとき自発点火発生の有無は，観測窓 A を通して光電子増倍管により光強度の変化を計測することで確認した．

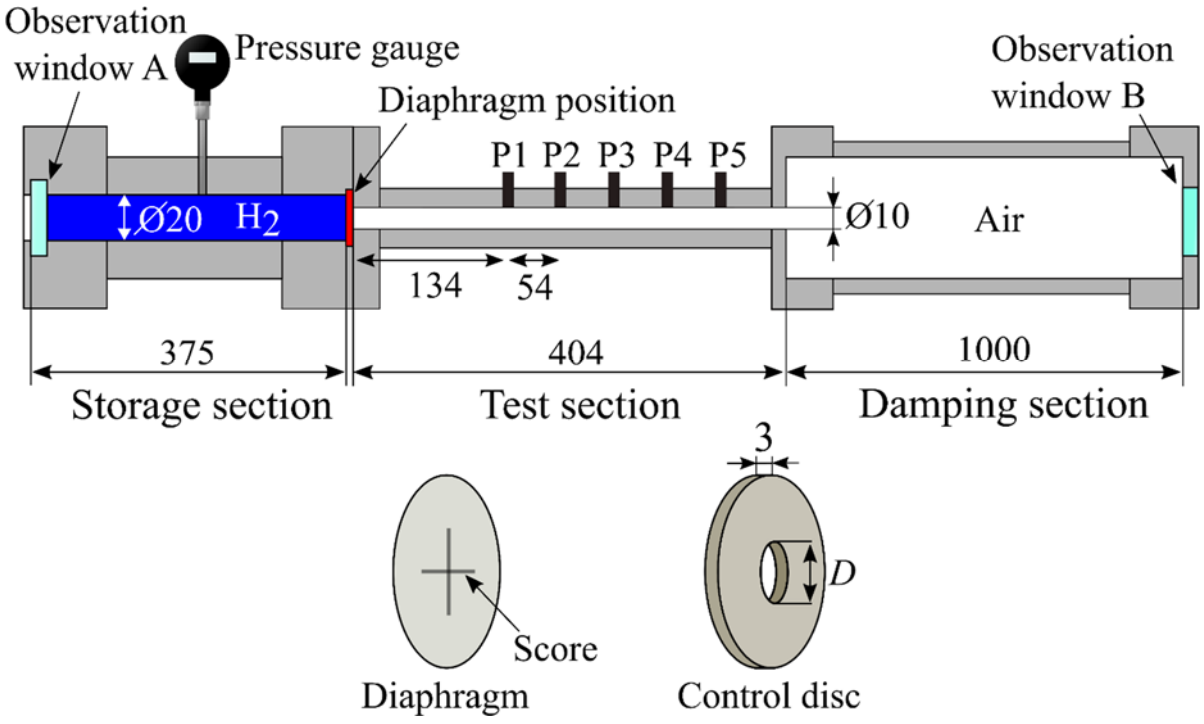


図 6.8 実験装置と隔膜および制御板詳細

6.3.2　開口面積抑制による衝撃波への影響

開口面積の抑制が衝撃波強さに及ぼす影響を調べるために，まず内径 $D = 8$ mm の制御板を隔膜に隣接するよう挿入して実験を行った．このときの結果を表 6.1 に，そのときの開口度の時間変化を図 6.9 に示す．表 6.1 には比較のため開口面積を抑制しない $D = 10$ mm での結果を Case 4 として示してある．Case 1，Case 2，Case 3 を比較すると，開口面積を抑制した場合でも破断圧力の増大とともに衝撃波強さおよび開口度が大きくなり，開口時間が短縮することがわかる．次に Case 1 と Case 4 を比較すると，Case 1 は破断圧力が 1.0 MPa 程高いものの衝撃波速度は Case 4 とほぼ同じ値であり，開口面積を制限した場合には同程度の衝撃波形成にはより高い破断圧力が必要であることがわかる．また図 6.9 において Case 1 と Case 4 は開口度の時間変化が大きく異なるものの，開口時間と開口面積はそれぞれが衝撃波の強さに影響を与えるため同じ強さの衝撃波を形成した．

表 6.1 内径 8 mm の制御板使用時の破断圧力の衝撃波および開口条件への影響

Case	D (μm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening time (μs)	Opening ratio
1	8	8.5	1440	66.7	0.56
2	8	7.8	1380	76.2	0.55
3	8	6.4	1240	87.5	0.44
4	10	7.5	1440	85.7	0.85

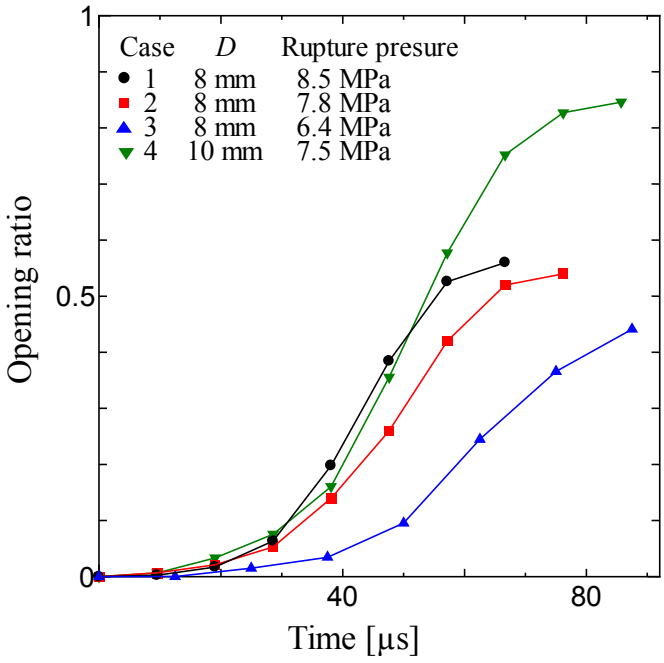


図 6.9 内径 8 mm の制御板使用時における破断圧力の開口度への影響

破断圧力 9.1 MPa における実験結果と開口度の時間変化をそれぞれ表 6.2 および図 6.10 に示す．表 6.2 から同一破断圧力で隔膜を破断させた場合には，開口度が小さいほど衝撃波速度が小さくなることがわかる．また図 6.10 から制御板内径が小さいほど開口時間が短くなることがわかる．隔膜の開口面積および開口時間が形成する衝撃波強さに直接的に影響することがわかっており[44, 48-50, 75]，この場合開口時間は短縮し衝撃波は強化されるが，衝撃波速度の差から開口面積の差が大きく作用したことが表れている．とくに $D = 6$ mm の場合は開口度が 0.17 と小さいため，開口時間が他の条件の半分ほどであるが，より効果的に衝撃波を弱めることができている．したがって開口面積を小さくすることが衝撃波を弱めるのに効果的であるが，破裂型の圧力逃し弁等で隔膜の開口面積抑制を行う場合には，過度に開口面積を抑制してしまうと十分な放出量を得られず，逃し弁本来の効果を発揮できなくなることを考慮しなければならない．

表 6.2 破断圧力一定での制御板内径の衝撃波および開口条件への影響

Case	*D* (mm)	Rupture pressure (MPa)	Shock speed (m/s)	Opening time (μs)	Opened ratio
5	10	9.1	1650	75.0	0.85
6	8	9.1	1490	62.5	0.52
7	6	9.1	1070	37.5	0.17

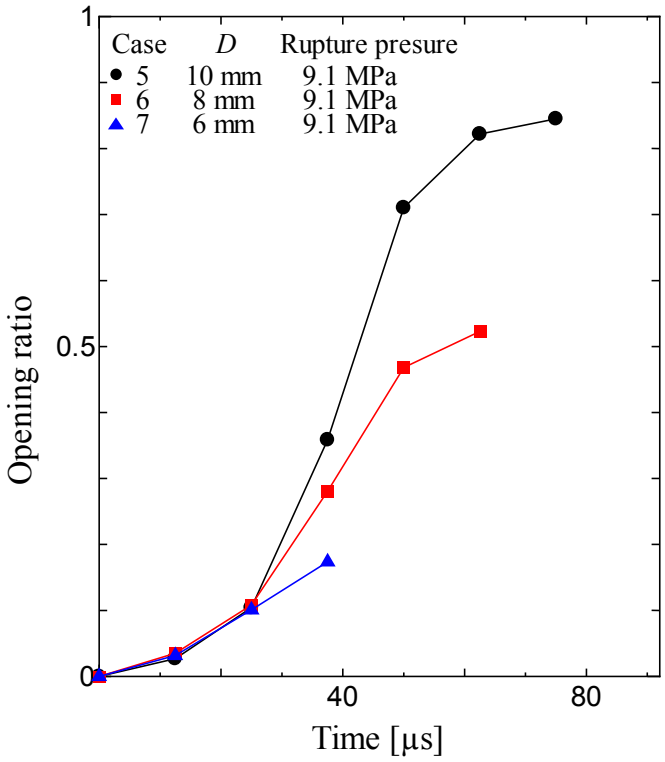


図 6.10 同一破断圧力における制御板内径の開口度への影響

6.3.3　開口面積抑制による自発点火防止効果

制御板が自発点火発生に及ぼす影響について調べた結果を図 6.11 に示す．縦軸は得られた衝撃波速度をマッハ数に換算したものを表している．この図から開口面積を抑制すると臨界破断圧力が低下することと，開口面積が小さいほど自発点火防止効果が高まることがわかる．また自発点火が発生する臨界マッハ数が，開口面積が小さいほど上昇している．開口面積を抑制すると衝撃波形成までの時間が増大するため[48]，衝撃波の形成位置も下流側に移動し，空気が衝撃波によって加熱される位置もより下流側になる．同一マッハ数で開口面積を抑制すると点火位置は下流側に移動するので，試験部長さを固定した本実験条件では開口面積の縮小とともに臨界マッハ数が上昇することになる．D = 10 mm の制御板の結果に関して，破断圧力が 5.5 MPa 以下では破断圧力に対してマッハ数が低く，5.5 MPa を超えると破断圧力とマッハ数には直線的な関係が見られる．また D = 8 mm の制御板と D = 6 mm の制御板においても同様な関係が確認できる．これは破断圧力が低いときは開口時間が長く，破断圧力の上昇とともに開口時間が一定になるためである．

次に衝撃波背後の加熱空気に注目すると，破断圧力が 9.1 MPa で内径 D が 10 mm，8 mm および 6 mm のときのマッハ数から計算した空気温度はそれぞれ 1590 K，1360 K および 830 K で，漏洩した水素温度は約 180 K であった．D = 6 mm の場合のマッハ数の測定値から求めた水素噴流速度は 800 m/s なので，接触面は試験部をおよそ 500 μs で通過し減衰部へと到達する．なお，第 5 章の結果から衝撃波速度が 1520 m/s でマッハ数が 4.4 のとき，隔膜が破断してから水素が加熱空気と混合し自発点火条件を満たすまでの時間が 360 μs であることがわかっている．仮に D = 6 mm において水素-空気混合気温度が 830 K になったとしても，このときの反応誘導時間は数十 ms なので[103]，自発点火が発生する可能性は低いと考えられる．

試験部内の流れに関して，多孔質体を用いる場合は水素-空気の混合を抑えることが重要であったが，開口面積を抑制する場合には混合の促進は確認できない．隔膜部で絞りを入れているため，隔膜近傍の下流部では渦の形成が予想されるが，軸方向から高速度カメラで撮影した自発光は第 4 章の図 4.5 および図 4.6 に示したものと大きな違いはなく，混合領域の拡大は確認できなかった．衝撃波形成位置が下流に移動しているため隔膜付近の空気温度上昇はとくに小さく，制御板によって発生する渦は自発点火条件を満たさない．また制御板によって接触面付近の水素噴流も乱れていることは予想されるが，臨界マッハ数が上昇していることから，その乱れがあったとしても衝撃波形成位置が移動することで空気温度が低下する影響の方が優勢であると考えられる．

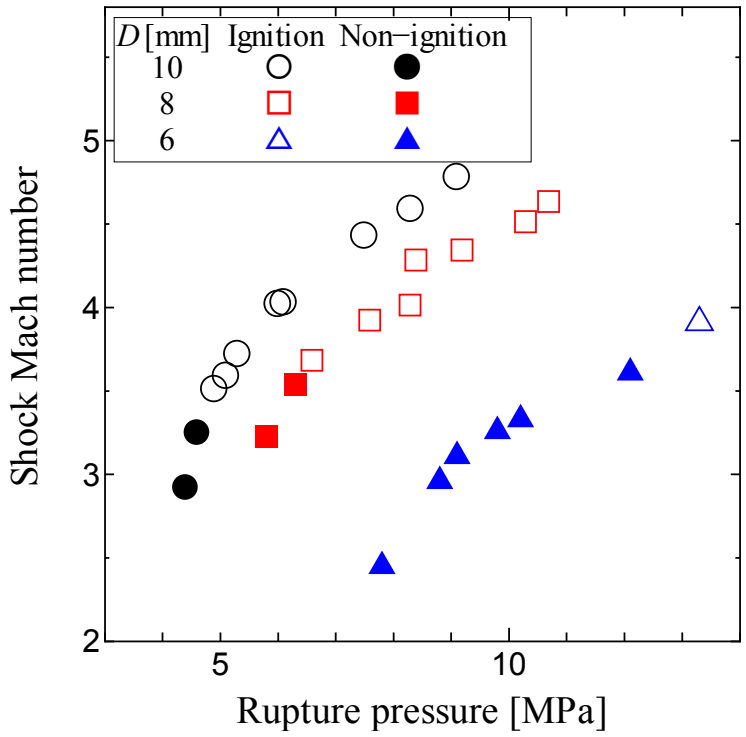


図 6.11 制御板使用時の臨界マッハ数と破断圧力の関係

木村ら[50]は破断圧力と開口面積を変えたときに得られる衝撃波強さを決定する計算方法を理論から提案し，破断圧力が高いほどその弱体化効果が高まることを示した．そこでこの研究[50]から，破断圧力を 70 MPa，開口面積を 36 %まで抑制したときのマッハ数を調べると，マッハ数は 7.0 であった．これは開口面積を抑制しないで約 35 MPa の水素を放出したときに形成する衝撃波のマッハ数に相当する．なお理論値は開口過程を考慮していないため本実験で得られたマッハ数は全ての条件で理論値を下回っており，例えば破断圧力が 13.3 MPa，D = 6 mm における理論値と本実験結果を比較すると，実験値のマッハ数は 4.0 で理論値の約 83 %であった．また参考までに破断圧力 70 MPa，D = 6 mm におけるマッハ数の理論値に対する 83 %の値を求めると，開口面積を抑制しないで約 16 MPa の水素を放出した場合のマッハ数と同程度であった．図 6.11 から，D = 10 mm および D = 6 mm の制御板のときマッハ数約 3.7 の衝撃波を形成するのは，それぞれ破断圧力が 5.3 MPa と 12.1 MPa でありその圧力差は 6.8 MPa である．開口面積抑制による衝撃波の弱体化は破断圧力の上昇とともに効果が高まるため，実際の水素利用圧力である 70 MPa を想定するとその効果が著しいことがわかる．

本実験条件よりも高圧で水素を放出させる場合，自発点火を防止するには開口面積をさらに抑制することで衝撃波の弱体化効果を高める必要があり，その場合高圧水素の放出量を十分に確保することが重要になってくる．破裂型の安全弁を使用するとき，作動圧力を複数設定するために隔膜を変えて複数の安全弁を設置することがある[14]．したがって，安全弁の設置位置を確保できるならば，安全弁を複数設置することで放出量を確保し，より高い水素圧力に対しても効果的に衝撃波を弱体化した方が良い．設置位置を十分確保できない場合でも，開口面積抑制と多孔質体を用いた自発点火防止方法を併用することで，より高圧の水素漏洩に対しても自発点火防止の効果が期待できる．

6.4　高圧水素を放出させるときの留意事項

多孔質体を用いる方法と開口面積を抑制する方法以外に自発点火の臨界条件を変化させる原因を考察し，高圧水素を放出させるときの留意事項をまとめる．本研究では開口速度を低下させるために開口面積を抑制したが，開口時間を長くすることで形成する衝撃波は弱くなる．第 2 章の結果から同一材質隔膜を用いるとき，隔膜厚さから溝深さを引いた値が破断圧力や開口時間に影響するが，この値が同じでも隔膜厚さが厚く溝が深い隔膜を破断させれば開口時間は当然長くなる．しかしながら，隔膜を厚くしすぎると隔膜は湾曲せず開口しない．また破断する厚さであれば開口時間の延長効果は破断圧力の上昇と反比例するため，高い破断圧力を想定すると自発点火防止の方法としては期待できない．これは隔膜材質を変えても同様である．

隔膜前後で上流側の内径が大きい場合には，同一破断圧力でも形成する衝撃波は強くなるため，水素を放出させるときは隔膜の前後で内径をそろえることで，臨界破断圧力は上昇し自発点火が発生しにくくなる．また隔膜下流の管径に関して，図 6.7 および図 6.8 の条件(f)のように途中で急激に小さくするとそこで衝撃波の反射が生じることで高温領域が形成される．同時に混合の促進も起きるため自発点火は誘起されるため，隔膜下流の管内径を途中で小さくすることは避けるべきである．

隔膜より下流側に流れを乱すような障害物を置くと臨界破断圧力が低下するが，金属製隔膜を破断させるときは条件によっては破断した隔膜はそのまま流れに乗って飛散する．隔膜開口時間は短くとも数十 μs と考えれば，水素と空気の接触面よりも最低でも数十 mm は後方を移動する．さらに接触面は加速するため分離した隔膜は混合領域より十分後方を移動し自発点火には影響しないと考えられる．しかしながら流路内におけるダストの堆積や流路内壁の腐食で流れが乱れるとき，臨界破断圧力が低下することは予想される．

金属製隔膜は高い破断圧力での使用が可能であり，プラスチック製隔膜の破断圧力は低いとされているが，プラスチック製隔膜を使用した実験でも破断圧力は 30 MPa に達している[63]．プラスチック製隔膜の開口時間は金属製隔膜と比較して短いため[38]，高圧水素の放出にプラスチック製隔膜を使用すると臨界破断圧力は低下すると考えられる．またプラスチック製隔膜を高圧で使用すると衝撃波背後の高温場の影響で隔膜が燃える可能性が指摘されている[38]．そこで厚さ 188 μm のポリエチレン・テレフタレート製隔膜（TORAY ルミラー）を用いて圧力 9.6 MPa で破断させ，光電子増倍管によって観測窓 A 越しに自発光を測定した結果，図 6.12 に示す管内の自発光強度の時間変化を得た．約 400 μs の光強度の立ち上がりは自発点火過程による自発光であるが，約 300 μs における弱い発光はポリエチレン・テレフタレート製隔膜の使用で初めて得られた．この自発点火過程とは異なる発光は，試験部および減

衰部に窒素を充填した実験では確認されず，金属製隔膜を破断させたときも確認できなかった．水素噴流速度から求めた約 300 μs における接触面位置が隔膜近傍であることから，この発光は隔膜の燃焼によるものであると考とえられる．ポリエチレン・テレフタレート製隔膜は破断による破片の飛散が少なく[38]，飛散するものは極小さな破片だけであり，また発火温度は 800 K 以下である[104]．したがって衝撃波背後の高温空気によって点火・燃焼することは十分考えられる．また，この燃焼は瞬間的に終了しており約 400 μs から開始する自発点火現象とは独立している．しかしながら隔膜破断による破片が混合領域に飛散しないとは限らないため，プラスチック製隔膜を使用して高圧水素を放出することは避けるべきである．

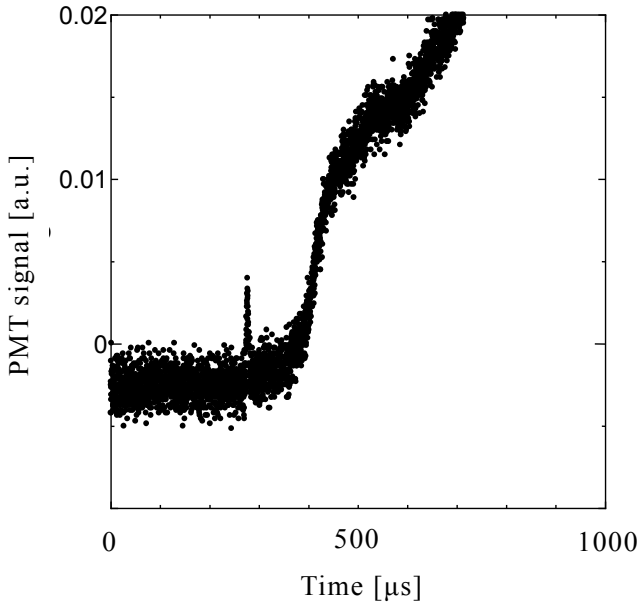


図 6.12 ポリエチレン・テレフタレート製隔膜を破断させたときの自発光の時間変化

6.3　まとめ

高圧水素の貯蔵容器には安全弁が設置されており，短時間で設定圧力を超える圧力が発生すると高圧水素は安全弁を介して急激に大気へと放出されるため，衝撃波が形成することが予想される．本章では，水素噴流に先行する衝撃波を円筒形の多孔質体に通すことで減衰させて自発点火を防止する方法と，隔膜開口面積を制御して形成する衝撃波を弱体化することで自発点火を防止する方法を実験的に試しその効果を調査した．まず前者について，円筒形の多孔質体の長さと設置位置，その周囲空間体積を変化させて衝撃波の減衰効果と自発点火防止効果を確認した．後者については，内径 6 mm，8 mm，10 mm の穴の開いた制御板で隔膜の開口を制御し，開口面積が形成する衝撃波強さおよび自発点火防止に及ぼす影響を確認し，以下の知見を得た．

[1] 円筒形多孔質体を長くするほど衝撃波の減衰は大きくなり，より高い破断圧力でも自発点火を防止できる．しかし，過度に延長すると多孔質表面が水素-空気の混合を促進する結果，点火が誘起される．

[2] 円筒形多孔質体と水素の漏洩箇所との距離が減少するほど衝撃波の減衰効果が高まる．さらに，隔膜から多孔質体を離して設置するとより低い破断圧力で自発点火が発生する

[3] 円筒形多孔質体の周囲の空間容積が大きいほど衝撃波減衰効果と点火防止効果が高まる．この空間は衝撃波背後の空気圧力を減らすことで自発点火の防止効果を高めており，このとき円筒形多孔質体は衝撃波の反射を抑止している．

[4] 隔膜下流において流路内径の拡大と縮小を行うと衝撃波は大きく減衰するが，反射衝撃波の形成や水素-空気混合を著しく促進するため自発点火は誘起される．

[5] 開口面積を抑制しても，破断圧力の上昇に伴い開口時間は短縮して形成する衝撃波は強くなる．また破断圧力一定のもとで開口面積を小さくすると開口時間は短縮する．

[6] 破断圧力を上昇させ続けると開口時間は一定となるが，この傾向は開口面積を変えても同様である．

[7] 開口面積を小さくするほど形成する衝撃波は弱まり，自発点火の防止効果は強まる．このとき水素-空気混合過程の促進は確認されない．

[8] 開口面積を小さくすると自発点火のための臨界マッハ数は大きくなる．これは，衝撃波形成位置が下流側に移動することで，自発点火位置も下流側に移動するためである．

[9] 破断圧力の上昇とともに開口時間は短縮するため，隔膜厚さや材質を変えて開口時間を延ばしても，破断圧力を上昇させると最終的に開口時間は短縮する．とくに高圧な水素による自発点火を防止する方法として開口時間を延長する方法ではその効果を期待できない．

[10]ポリエチレン・テレフタレート製隔膜で高圧水素を放出すると，隔膜近傍で飛散した隔膜破片が燃焼するが，管壁付近で発生する自発点火とは別のものである．

第 7 章
結　論

7.1　各章のまとめ

第 1 章　序論

本研究の背景となる高圧水素利用，管内の衝撃波形成および高圧水素漏洩時の自発点火に関する従来の研究をまとめた．隔膜破断で形成する衝撃波の強さには隔膜の開口過程が密接にかかわっており，従来の自発点火に関する研究では隔膜の破断圧力には注目しているが，隔膜の破断状態についてはほとんど検討していない．また自発点火現象の機構も提案されているが，円管内の状態は管壁で測定される圧力値または光強度しか得られておらず，そのほかは数値計算で現象を模擬しただけで実験的な裏付けは完全ではない．

そこで本研究では，隔膜開口過程と形成する衝撃波の再現性を向上させてから実験することでばらつきのない発生条件を特定し，発生する自発光を可視化することで自発点火現象の機構解明を図る．このとき実験で解明できない部分は数値計算を用いて機構解明の補足をし，最終的に得られた機構に基づいて自発点火現象の防止方法を提案する．

第 2 章　隔膜開口過程と衝撃波強さの関係

隔膜破断の再現性を高めるために表面に十字の溝を精度よく切った隔膜を用いて，圧力 3.5 MPa から 15.0 MPa で充填した高圧水素を内径 10 mm を有する管状の試験部に放出し衝撃波を形成させた．隔膜の上流側からキセノンランプ光を入射し，下流側から隔膜開口の様子を高速度カメラで撮影することで，開口度の時間変化を計測した．試験部内に設置した圧力変換器で衝撃波によって変化する圧力の時間履歴および衝撃波速度を求め，隔膜の材質，厚さ，溝深さを変えることで，隔膜の破断圧力と開口状態が衝撃波形成に及ぼす影響を調べた結果，以下の知見を得た．

[2-1]　表面粗さ測定器を用いて溝に対して垂直方向に評価長さをとって最大高さ Rz を測定すると，溝深さが±5 μm 以内のばらつきで測定できた．

[2-2]　高圧水素の充填において一定の速度を超えて充填すると，同一の隔膜を使用しても破断する圧力は高くなり形成する衝撃波は強くなる．

[2-3]　圧力変換器による管内圧力の測定において，圧力導入孔を用い測定する場合も直接測定する場合も圧力の立ち上がり時刻には差はないが，圧力値は前者の方法では低く測定された．

[2-4]　開口度の時間変化を光強度計測から求める方法では，開口速度および開口時間ともに高速度カメラ撮影画像に基づく方法とは異なった．

[2-5]　溝を切らない隔膜の破断は，同一の隔膜を使用しても破断圧力がばらつき，その時得られる衝撃波速度は破断圧力の大小に対して逆転することもあった．

[2-6]　隔膜の溝深さを精度よく切ることで破断圧力を制御でき，真鍮製隔膜が最も広い圧力範囲で破断した．しかしながら溝深さの変化に対して破断圧力の変化が大きいためその制御は難しく再現性を維持するのも困難である．

[2-7]　厚さの異なるアルミニウム製隔膜について，隔膜厚さから溝深さを差し引いた値と破断圧力との直線性における傾きが同じであった．各隔膜の傾きはアルミニウム，銅，真鍮の順に大きくなることから，傾きは隔膜の厚さではなく材質の機械的強度が主に決定していると考えられる．このとき直線性はアルミニウム製隔膜がとくに優れていた．

[2-8]　円管内で破断する隔膜に十字の溝を切って破断圧力を制御することで，隔膜開口過程，衝撃波形成の再現性が得られた．

[2-9]　破断圧力一定のときの開口時間が衝撃波強さに与える影響に関して，約 100 μs 以下でも開口時間の短縮が衝撃波を強くすることを確認した．

[2-10]　円管を用いた隔膜破断における開口面積の時間変化を求める修正式を提案した．このときアルミニウム製隔膜の方が式とよく一致した．

[2-11]　アルミニウム製隔膜の開口形状は十字に均等に沿っており，一方で真鍮製隔膜は不均一であるため，衝撃波形成の再現性を確保するためにはアルミニウム製隔膜を使用した方が容易である．

[2-12] 隔膜の材質，厚さ，溝深さを変化させることで，破断圧力一定のもと開口速度を変化させる実験を行った結果，開口速度が大きいほど形成する衝撃波は強くなった．

[2-13] 隔膜破断によって形成される衝撃波の強さは，開口時間が延びることで弱くなる．

[2-14] 衝撃波形成過程において衝撃波を主に形成する圧縮波は，隔膜の開口過程の中でも開口速度の大きな期間に発生している．

第 3 章　隔膜の開口条件が自発点火に及ぼす影響

隔膜破断を利用した高圧水素漏洩における自発点火発生の有無を，光電子増倍管を用いて自発光を検知することで高感度に確認した．このとき隔膜の破断圧力と試験部の長さを変えて実験することで，各試験部長さにおける自発点火に対する臨界破断圧力を調べた．また隔膜開口過程を確認して臨界条件がばらつく原因を特定した結果，以下の知見を得た．

[3-1] 高圧水素を隔膜破断によって管内に放出したとき，光電子増倍管を用いて発光を検知した．水素の代わりに窒素を放出させても発光が確認できないことから，自発点火が発生していると考えらえる．

[3-2] 十字の溝が切られた隔膜の材質と溝深さを選択することで破断圧力と隔膜破断状態の再現性を向上させ，ほとんどばらつきを生じさせずに臨界破断圧力を得た．また試験部長さが長いほど，臨界破断圧力が低くなることを確認した．

[3-3] 十字の溝を精度よく切っても，まれに予測通りに破断しない隔膜があり，その破断圧力および開口過程は通常の隔膜とは明らかに異なった．

[3-4] 隔膜の開口過程は臨界破断圧力付近において自発点火発生の有無に影響を与える要因となる．

[3-5] 衝撃波は隔膜から一定距離を経て形成するため，隔膜付近において自発点火が発生するにはより強い衝撃波が必要である．したがって試験部長さが短いとき臨界破断圧力および臨界衝撃波速度は高くなる．

[3-6] 試験部長さが 134 mm から 350 mm までにおいて臨界衝撃波速度は直線的に低下したが, 衝撃波背後温度が水素の最低点火温度を超える必要があるため, さらに試験部を長くしても臨界衝撃波速度はいずれ一定となると考えられる.

[3-7] 従来の研究において自発点火発生のための臨界破断圧力がばらつく原因は, 溝なし隔膜であることによる開口過程のばらつき, 不意の隔膜破断, 隔膜材質や厚さの違い, 隔膜挿入位置前後の内径差, 水素充填速度が考えらえる.

[3-8] 自発点火の臨界条件は破断圧力よりも衝撃波に基づいて求めるとばらつきは減少する.

第 4 章　自発点火現象の可視化

高圧水素漏洩時の自発点によって発生する自発光を, 高速度カメラおよび ICCD カメラで撮影することで自発点火過程を明らかにし, その発生機構を提案した. 軸方向からの撮影では管状試験部内から試験部出口までの自発光を撮影し, 破断圧力を変えて試験部内の自発点火過程と試験部の外における火炎伝播画像を得た. また垂直方向から透明なアクリル製試験部越しに自発光を撮影することで, 自発点火と形成した火炎の撮影画像を破断圧力ごとに得ることができ, そのときの火炎の移動速度を求めた. その結果, 以下の知見を得た.

[4-1] カメラによる撮影画像および観測窓越しに直接見ることで, 高圧水素漏洩時の自発点火および火炎発生を視覚的に確認した.

[4-2] 試験部内の水素噴流とその周囲空気との混合過程は, 軸方向から見たときにリング状の火炎を形成する. これは水素噴流と境界層の空気との間でせん断混合が生じるためである.

[4-3] 自発点火の発生位置は管壁付近のみであり, 水素噴流が下流方向に進行するとともに独立的に複数箇所で発生する. それぞれの自発点火から火炎が成長しリング状火炎が形成するが, 形成途中では部分的な消炎も見られる.

[4-4] 破断圧力が低く形成する衝撃波が弱い場合, 自発点火が確認できるときには既にリング状火炎が形成しているが, その発光は非常に弱い.

[4-5] 自発点火の臨界条件付近では, 試験部内で火炎が形成しても試験部の外へ到達すると火炎は消える.

[4-6] 自発点火の臨界条件は自発点火の発生を検知する方法によっても変わる．とくに光電子増倍管は測定波長範囲が広く，さらに微弱な発光も測定することが可能なため，得られる臨界条件は低くなる．

[4-7] 臨界破断圧力よりも十分圧力が高い場合，試験部の外でも火炎伝播が確認できるが，この火炎は試験部の外で点火したものではなく試験部内で発生した自発点火により形成した火炎が伝播したものである．このとき，試験部内ではリング状火炎が形成しており，火炎が試験部から減衰部へと移動すると試験部内径よりも内径の大きなドーナツ状の火炎が確認された．

[4-8] 火炎は下流側へ伝播するほど管軸方向に長くなるため，管内で自発点火が発生し，火炎が混合領域内を伝播すると円筒形状の火炎へと発達する．

[4-9] 破断圧力の上昇とともに点火位置が上流側に移動することを視覚的に確認した．

[4-10] 円筒形状火炎の先頭部速度は，計測した衝撃波速度から求めた接触面速度と同じである．したがって，破断圧力が高いほど円筒形状火炎の移動速度は速くなる．

[4-11] 混合領域先端は接触面速度で形成する一方で，形成した混合気は境界層の影響で減速するため，混合領域後端は先端よりも移動速度が遅く混合領域は伸長する．

[4-12] 混合過程が進行するほど高温の水素-空気混合気が形成するため，点火位置は混合領域後端付近である．一度自発点火が発生すると急速に火炎は混合領域内で発達する．

[4-13] 火炎が混合領域内で形成して混合気を消費しても，接触面速度で混合領域先端が形成し火炎が発達する方が速いため，火炎は伸長しながら下流方向へ移動することとなる．

[4-14] 破断圧力が低く衝撃波が弱いとき，自発点火が発生するまで水素と空気の混合過程が進行するため，一度自発点火が発生すると急速に火炎は伝播し軸方向に伸長した円筒形状火炎となる．

[4-15] ステンレス製試験部およびアクリル製試験部においても軸方向から見るとリング状火炎が確認できるため，円管内において高圧水素漏洩時の自発点火が発生すると一般的に火炎はリング状に形成する．

[4-16] 隔膜開口過程の影響で接触面は進行方向に凸形状となるため，混合領域および火炎の先頭部は管断面中心方向にすぼんだ形状となる．

[4-17] 衝撃波の強さを考慮して，実験に基づいた 2 種類の模式的な自発点火機構を提案した．

第 5 章　自発点火の発生機構に関する定量的調査

高圧水素漏洩時の自発点火に関して，破断圧力を 7.0 MPa，8.0MPa，9.0 MPa と変えて衝撃波および接触面の速度を測定しながら自発点火位置を特定した．また金属製細線を管状試験部内に設置して自発点火を誘起することで，反応誘導時間を実験的に測定した．これらの計測値から，水素が空気と混合し自発点火条件を満たす混合気が形成するまでの混合時間を求めた．さらに計測値を基に 0 次元の素反応計算を用いて，点火するときの水素-空気混合気温度および当量比を求め自発点火現象について定量的に調べた結果，以下の知見を得た．

[5-1]　高圧水素漏洩から自発点火までの間に，自発点火条件を満たす水素-空気混合気が形成される混合時間と反応誘導時間が存在することを定義した．

[5-2]　反応モデルに関して，GRI3.0-1999 を除いた USC-II-2007, Oconaire et al.-2004, Burke et al.-2012，Keromnes et al.-2013 の 4 つでは，反応誘導時間に大きな差はなかった．また後者の 3 つの反応モデルを使用して得られた水素-空気混合気の自発点火温度および当量比も大きな差はなかった．

[5-3]　He-Ne レーザと光電子増倍管を用いた非接触の測定方法で，透明な円管内を伝播する衝撃波の速度と接触面速度が求められた．

[5-4]　破断圧力を高めると，混合時間と反応誘導時間はともに短縮し，とくに混合時間が短縮するのは水素噴流の速度が大きく，せん断力による混合が強く促進されるためである．

[5-5]　破断圧力が高い場合，衝撃波に加熱された空気温度は高いため，最低点火温度に達するために必要な水素-空気の混合時間が短くなるとともに，当量比は増大する．

[5-6]　破断圧力を変化させても自発点火温度はわずかにしか変化しない．これは高圧下では混合気圧力に対する最低点火温度の変化量が小さいためである．

[5-7]　破断圧力が高い場合，混合気の移動速度が速くなるにもかかわらず点火位置が隔膜位置に近づくのは，点火時間が大きく短縮するためである．

[5-8]　円管内での自発点火により，リング状火炎が形成するのは，接触面近傍で自発点火条件を満たす混合気が生成せず，水素と空気の混合気は主として管壁の境界層付近で生ずるため，リング状火炎が伝播できないためである．

[5-9]　試験部内の衝撃波群が空気の高温領域を発生させ高温の水素-空気混合気を形成するという従来の自発点火機構では，破断圧力が変化しても点火位置はわずかに移動するだけである．

第 6 章　高圧水素漏洩時の自発点火の防止

高圧水素の貯蔵容器には安全弁が設置されており，短時間で設定圧力を超える圧力が発生すると高圧水素は安全弁を介して急激に大気へと放出されるため，衝撃波が形成することが予想される．本章では，水素噴流に先行する衝撃波を円筒形の多孔質体に通すことで減衰させて自発点火を防止する方法と，隔膜開口面積を制御して形成する衝撃波を弱体化することで自発点火を防止する方法を実験的に試しその効果を調査した．まず前者について，円筒形の多孔質体の長さと設置位置，その周囲空間体積を変化させて衝撃波の減衰効果と自発点火防止効果を確認した．後者については，内径 6 mm，8 mm，10 mm の穴の開いた制御板で隔膜の開口を制御し，開口面積が形成する衝撃波強さおよび自発点火防止に及ぼす影響を確認し，以下の知見を得た．

[6-1]　円筒形多孔質体を長くするほど衝撃波の減衰は大きくなり，より高い破断圧力でも自発点火を防止できる．しかし，過度に延長すると多孔質表面が水素-空気の混合を促進する結果，点火が誘起される．

[6-2]　円筒形多孔質体と水素の漏洩箇所との距離が減少するほど衝撃波の減衰効果が高まる．さらに，隔膜から多孔質体を離して設置するとより低い破断圧力で自発点火が発生する

[6-3]　円筒形多孔質体の周囲の空間容積が大きいほど衝撃波減衰効果と点火防止効果が高まる．この空間は衝撃波背後の空気圧力を減らすことで自発点火の防止効果を高めており，このとき円筒形多孔質体は衝撃波の反射を抑止している．

[6-4]　隔膜下流において流路内径の拡大と縮小を行うと衝撃波は大きく減衰するが,反射衝撃波の形成や水素-空気混合を著しく促進するため自発点火は誘起される．

[6-5]　開口面積を抑制しても，破断圧力の上昇に伴い開口時間は短縮して形成する衝撃波は強くなる．また破断圧力一定のもとで開口面積を小さくすると開口時間は短縮する．

[6-6]　破断圧力を上昇させ続けると開口時間は一定となるが，この傾向は開口面積を変えても同様である．

[6-7]　開口面積を小さくするほど形成する衝撃波は弱まり，自発点火の防止効果は強まる．このとき水素-空気混合過程の促進は確認されない．

[6-8]　開口面積を小さくすると自発点火のための臨界マッハ数は大きくなる．これは，衝撃波形成位置が下流側に移動することで，自発点火位置も下流側に移動するためである．

[6-9]　破断圧力の上昇とともに開口時間は短縮するため，隔膜厚さや材質を変えて開口時間を延ばしても，破断圧力を上昇させると最終的に開口時間は短縮する．とくに高圧な水素による自発点火を防止する方法として開口時間を延長する方法ではその効果を期待できない．

[6-10]　ポリエチレン・テレフタレート製隔膜で高圧水素を放出すると，隔膜近傍で飛散した隔膜破片が燃焼するが，管壁付近で発生する自発点火とは別のものである．

7.2　結言

高圧水素が漏洩するとき形成する衝撃波によって自発点火が発生することが確認されており，隔膜破断を利用して漏洩させた水素を管内に通すことで，自発点火の発生条件や現象の機構に関してさまざまな研究が行われてきた．しかしながら得られた発生条件は大きくばらついており，提案されている発生機構についても実験的な裏付けは十分ではない．

そこで本研究では，まず精確に溝を切った隔膜の破断を利用して破断圧力および開口過程の再現性を向上させ，衝撃波の強さを再現性よく制御した．衝撃波の強さを変えながら高圧水素漏洩時の自発点火を発生させることで，自発点火が発生する臨界衝撃波速度をばらつきなく求め，管長が長いほど臨界衝撃波速度が低下することを確認した．本実験では，管長が最短で 80 mm の場合でも自発点火の発生を検知した．

自発点火現象の機構を解明するために，円管内で発生し高速で移動する火炎に対して進行方向および垂直方向からその自発光を可視化し，新たな自発点火現象の機構を提案した．新たに提案した機構において，漏洩した水素は境界層内の加熱空気と大きな速度差があるためにせん断混合し，水素の最低点火温度を超える水素-空気混合気が形成して自発点火が発生することを示した．このとき管中心部分では衝撃波背後空気と漏洩水素は同じ速度で移動するため混合せず，管壁付近でのみ混合気が形成するために火炎は円筒形状になる．また実験的に破断圧力 7.0 MPa，8.0 MPa，9.0 MPa のときの反応誘導時間を求め，0 次元の素反応計算による解析を行うことで，自発光の可視化ではわからない水素と空気の混合過程に関しても調べた．その結果，衝撃波が強いほどせん断混合が促進し自発点火が上流で発生すること，自発点火が発生するときの混合気温度が衝撃波の強さによらずほとんど 1300 K で変化しないこと，衝撃波が強いほど自発点火が発生するときの混合気は水素の割合が増加することがわかった．

安全弁などから高圧水素が漏洩した場合でも，形成する衝撃波を弱めて自発点火の発生を防止する方法を実験的に調べ，効果的な 2 つの防止方法を提案した．1 つ目は，円管内に円筒形多孔質体を設置して衝撃波を減衰させる方法で，多孔質体周囲の減圧用空間を増大させるほどその防止効果が高まることを確認した．2 つ目は，隔膜の開口面積を抑制する方法で，開口面積が小さいほど衝撃波は弱くなり，自発点火の防止効果が高まることを確認した．なかでも開口面積を 36 %まで抑制したとき，抑制しない場合と同じ強さの衝撃波は破断圧力を 6.8MPa 高めるまで形成しなかった．開口面積抑制による防止効果は水素圧力が高いほど効果を増し，さらにこの 2 つの防止方法は併用することができるので，水素の圧力をさらに上昇させても自発点火の防止効果が期待できる．

謝　辞

本研究を進めるにあたり，研究内容全般に対して熱心にご指導，ご鞭撻を賜りました横浜国立大学工学研究院　石井一洋教授に深く感謝し，心より御礼申し上げます.

学位審査の際に有益なご提言をいただきました, 横浜国立大学工学研究院　松本裕昭教授，西野耕一教授，松井純教授，酒井清吾准教授，荒木拓人准教授に深く感謝申し上げます.

高速度カメラおよび撮影に関して多くのご尽力を賜りました株式会社ナックイメージテクノロジー　柳澤康平様を始め社員の皆様方に，心から御礼申し上げます．また実験装置等の製作にあたり，適切なご指導をいただいた本学機械工場の職員の皆様方，研究に対する助言等を賜りました多くの研究者ならびに教職員の方々，そして本研究室の諸先輩方，同期，後輩諸君に深く感謝致します.

在職中にも関わらず，本学への就学の機会を与えて下さった陸上自衛隊に感謝するとともに，この 5 年間一切の支障なく修学環境を整えて下さった横浜駐屯地　中央輸送業務隊の皆様に厚く御礼申し上げます.

最後に，本研究生活に理解を示し，協力してくれた家族に感謝します.

平成 29 年 3 月

兼子　航

参考文献

[1] 経済産業省: 総合資源エネルギー調査会 基本政策分科会 第 8 回会合資料 2-2. (2013).

[2] 高圧ガス保安協会：燃料電池自動車等に関する水素関連技術の安全性の評価・基準の検討　移動式圧縮スタンドの技術基準の検討報告書, 2016.

[3] 水素エネルギーシステム研究会, 水素エネルギー読本 (1982), オーム社

[4] BBC Humber article on the R38 disaster
http://www.bbc.co.uk/humber/content/articles/2008/08/18/r38_feature.shtml

[5] The Airship Heritage Trust
http://www.airshipsonline.com/airships/r38/

[6] B. Lewis and G. von Elbe : Combustion, Flames and Explosions of Gases (2nd ed.), Academic Press (1961)

[7] 水素エネルギー協会，水素の事典 (2014), 朝倉書店

[8] U. S. DEPARTMENT OF ENERGY ホームページ
http://hydrogen.pnl.gov/hydrogen-data/basic-hydrogen-properties

[9] 佐藤保和，安全に関わる水素の性質，安全工学，Vol. 44, Issue 6 (2015), pp. 378-385.

[10] 光島重徳, 再生可能エネルギーの大規模導入に対応するためのエネルギー貯蔵・輸送技術,

[11] 経済産業省　82MPa 水素スタンドの技術基準に関する意見聴取会（第 1 回）配布試料

[12] Zabetakis, M., G., Flammability characteristics of combustible gases and vapors, U.S. Bureau of Mines Bulletin, No. 627, (1952).

[13] James, J. E., Fuels of the Future for Cars and Trucks, 2002 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, San Diego, California, August 25- 29, 2002.

[14] 三石洋之；水素・燃料電池自動車の安全性,水素エネルギーシステム,Vol.36, No. 3 (2011).

[15] 岡林一木, 野中剛, 坂田展康, 武野計二, 平嶋秀俊, 千歳敬子, 高圧水素ガスの漏洩拡散, 会誌『安全工学』, Vol.44, No.6 (2005), pp. 391-397.

[16] 茂木俊夫，西田啓之，堀口貞茲，高圧水素ガスの大規模漏洩拡散に関する野外実験, 会誌『安全工学』, Vol.44, No.6 (2005), pp. 440- 445

[17] 井上雅弘，月川久義，金山寛，松浦一雄，室内における漏洩水素の拡散に関する実験的研究, 水素エネルギーシステム,Vol. 33, No. 4, 2008.

[18] 武野計二, 河野慎吾, 坂田展康 : 実在気体効果を考慮した高圧水素の噴出および拡散特性, 水素エネルギーシステム,Vol. 37, No. 1, 2012.

[19] 武野計二，橋口和明，岡林一木，千歳敬子，串山益子，野口文子，高圧水素噴流への着火爆発および拡散火炎に関する研究, 会誌『安全工学』, Vol.44, No.6 (2005), pp. 398- 406.

[20] 岡林一木，武野計二，平嶋秀俊，千歳敬子，野中剛，橋口和明，水素エネルギー利用における安全性評価技術の開発,三菱重工技報 vol. 44, No. 1 (2007).

[21] 高圧ガス保安協会，70MPa 水素スタンド技術基準検討委員会報告書, (2012).

[22] 産業技術総合研究所，水素ネットワーク構築導管保安技術調査 水素漏えい・拡散挙動調査報告書, (2012).

[23] 鈴木譲，水素の圧縮貯蔵（特集：水素の貯蔵・輸送），水素エネルギーシステム, Vol. 25, No. 2, 2000.

[24] 武野計二，岡林一木，一之瀬利光，河内昭紀，野中剛，橋口和明，千歳敬子，高圧水素ガス漏洩時の拡散爆発現象について,水素エネルギーシステム Vol. 30, No. 2 (2005).

[25] 石本祐樹，福岡水素エネルギー戦略会議 平成 20 年度研究分科会（第 1 回）

[26] 高圧ガス保安協会：燃料電池システム普及用技術基準調査報告書

[27] Harris A. P., Marchi C. W. S., Investigation of the hydrogen release incident at the AC Transit Emeryville Facility, SANDIA REPORT, 5170 (2012).

[28] 岩阪雅二, 浦野洋吉, 橋口幸雄, 高圧水素の噴出による火炎発生の危険性, 高圧ガス, Vol 17, Issue 7 (1979), pp. 333-338.

[29] BS&B セイフティ・システムズ株式会社ホームページ
http://www.bsb-systems.jp/page0131.html

[30] 一般高圧ガス保安規則（昭和四十一年五月二十五日通商産業省令第五十三号）

[31] Wolanski, P., Wojcickt, S., Investigation into the mechanism of the diffusion ignition of a combustion gas flowing into an oxidizing atmosphere, 14th Symposium (International) on Combustion, (1972), pp. 1217-1223.

[32] サンシャイン計画研究開発成果報告書 (第 1 期)，水素の爆発災害妨止の研究，工技院化学技術研究所，(1981).

[33] Vieille P., Sur les discontinuities produites par la détente brusque de gas comprimes, Comptes rendus de l'Academie des Sciences de paris, Vol. 129 (1899), pp. 1228-1230.

[34] 玉木章夫，衝撃波管，日本物理学会誌，Vol. 3, Issue 3 (1952), pp. 131-136.

[35] 玉木章夫，衝撃波管―簡単な高速気流実験装置―，生産研究，4 巻，3 号 (1952), pp. 75-80.

[36] 日本衝撃波研究会
http://www.swsoc.jp/index.htm

[37] engineering-eye 伊藤忠テクノソリューションズの科学・工学系情報サイト：テクニカルレポート：衝撃波の科学
http://www.engineering-eye.com/rpt/c007_shockwave/03_12.html

[38] 生井武文，松尾一泰，衝撃波の力学（1983），コロナ社

[39] Gaydon A. G., Hurle I. R., The Shock Tube in high-temperature chemical physics (1963), Reinhold publishing corporation.

[40] 倉谷健治，土屋荘次，衝撃波の化学物理（1968），裳華房

[41] Mirels H. Attenuation in a shock tube due to unsteady-boundary-layer action. NACA Rept. 1333 (1956).

[42] Glass I. I., Patterson G. N., Athroretical and experimental study of shock-tube flows, Journal of the Aeronautical Sciences, Vol. 22, No. 2 (1955), pp. 73-100.

[43] White D. R., Influence of diaphragm opening time on shock-tube flows. Journal of Fluid Mechanics Vol. 4 (1958), pp. 585-99.

[44] Simpson, C. J. S. M., Chandler, T. R. D. and Bridgman, K. B., Effect on shock trajectory of the opening time of diaphragms in a shock tube, The Physics of Fluids, Vol.10, No.9 (1967), pp.1894-1896.

[45] 生井武文, 松尾一泰, 山本芳久, 衝撃波管用急速開口弁の研究（第 2 報，衝撃波の形成），日本機械学会論文集，Vol.44, No.385 (1978), pp. 3109-3115.

[46] 生井武文, 松尾一泰, 衝撃波管の空力特性に関する研究（第 2 報，衝撃波の形成について），日本機械学会論文集，Vol.34, No.267 (1968b), pp. 1969-1976.

[47] 松尾繁，中野慎也，瀬戸口俊明，衝撃波管内の非定常流れに及ぼす隔膜の破膜過程の影響，日本機械学会 2006 年度年次大会講演論文集 (2), pp. 101-102.

[48] Houas L, Biamino L, Mariani C, Igra O, Jourdan G, Massol A. The effects that changes in the diaphragm aperture have on the resulting shock tube flow. Shock Waves, Vol. 22 (2012), pp. 287-293.

[49] Gaetani P, Guardone A, Persico G. Shock tube flows past partially opened diaphragm. Journal of Fluid Mechanics Vol. 602 (2008), pp. 267-86.

[50] 木村雄吉，井藤創，小川和彦，隔膜開口過程における損失を考慮した衝撃波管流れに関する研究，日本航空宇宙学会誌，第 44 巻，第 512 号 (1996), pp. 550-555.

[51] 生井武文, 松尾一泰, 衝撃波管の空力特性に関する研究（第 1 報，管径が性能に及ぼす影響），日本機械学会論文集, Vol.34, No.267 (1968a), pp. 1961-1968.

[52] Rothkopf, E. M. and Low, W., Diaphragm opening process in shock tubes, The Physics of Fluids, Vol.17, No.6 (1974), pp.1169-1173.

[53] Dryer F. L., Chaos M., Stein J. N., Alpert J. Y., Homer C, J., Spontaneous ignition of pressurized releases of hydrogen and natural gas into air. Combustion Science and Technology, 179 (2007), pp. 663-94.

[54] Astbury G. R., Hawksworth S. J., Spontaneous ignition of hydrogen leaks: A review of postulated mechanisms, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32 (2007), pp. 2178-2185.

[55] Merilo E. G., Groethe M. A., Adamo R. C., Schefer R. W., Houf W. G., Dedrick D. E., Self-ignition of hydrogen releases through electrostatic discharge induced by entrained particulates, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37 (2012), pp. 17561-17570.

[56] Mogi, T., Kim, D., Shiina, H., Horiguchi, S., Self-ignition and explosion during discharge of high-pressure hydrogen, Journal of Prevention in the Process Industries, Vol. 21 (2008), pp. 199-204.

[57] Golub VV, Baklanov DI, Golobastov SV, Ivanov MF, Laskin IN, Saveliev AS, Semin NV, Volodin VV. Mechanisms of high-pressure hydrogen gas self-ignition in tubes. Journal of Loss Prevention in the process industries, Vol. 21 (2008), pp. 185-98.

[58] Mogi T, Wada Y, Ogata Y, Hayashi AK. Self-ignition and flame propagation of high-pressure hydrogen jet during sudden discharge from a pipe. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34 (2009), pp. 5810-6.

[59] Lee, H.J., Kim, Y.R., Kim, S.H., Jeung, I.S., Experimental investigation on the self-ignition of pressurized hydrogen released by the failure of a rupture disk through tubes, Proceedings of the Combustion institute, Vol. 33 (2011), pp. 2351-2358.

[60] Kaneko W., Ishii K., Effects of diaphragm rupturing conditions on self-ignition of high-pressure hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, Issue 25 (2016), pp. 10969-10975.

[61] Kaneko W., Ishii K., An experimental study on mechanism of self-ignition of high-pressure hydrogen, 6th International Conference on Hydrogen Safety, ID: 163, (2015).

[62] Duan Q., Xiao H., Gao W., Wang Q., Shen X., Jiang L., Sun J., An experimental study on shock waves and spontaneous ignition produced by pressurized hydrogen release through a tube into atmosphere, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40 (2015), pp. 8281-8289.

[63] Kim S., Lee H. J., Park J. H., Jeung IS. Effects of a wall on the self-ignition patterns and flame propagation of high-pressure hydrogen release through a tube, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 34 (2013), pp. 2049-2056.

[64] Oleszczak P, Wolanski P. Ignition during hydrogen release from high pressure into the atmosphere. Shock Waves 2010; 20: 539-550.

[65] Kim YR, Lee HJ, Kim S, Jeung IS. A flow visualization study on self-ignition of high pressure hydrogen gas released into a tube. Proceedings of the Combustion institute, Vol. 34 (2013), pp. 2057-2064.

[66] Golovastov S, Bocharnikov V. The influence of diaphragm rupture rate on spontaneous self-ignition of pressurized hydrogen: Experimental investigation. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37 (2012), pp. 10956-62.

[67] Duan Q., Xiao H., Gao W., Gong L., Wang Q., Sun J., Experimental study on spontaneous ignition and flame propagation of high-pressure hydrogen release via a tube into air, Fuel, Vol. 181 (2016), pp. 811-819.

[68] Yamada, E., Watanabe, S., Hayashi, A.K., Tsuboi, N., Numerical analysis on auto-ignition of a high pressure hydrogen jet spouting from a tube, Proceedings of the Combustion institute, Vol. 32 (2009), pp. 2363-2369.

[69] Lee B. J., Jeung IS., Numerical study of spontaneous ignition of pressurized hydrogen released by the failure of a rupture disk, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34 (2009), pp. 8763-8769.

[70] Bragin MV, Molkov VV. Physics of spontaneous ignition of high-pressure hydrogen release and transition to jet fire. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36 (2011), pp. 2589-96.

[71] Lee HJ, Park JH, kim SD, Kim S, Jeung IS. Numerical study on the spontaneous-ignition features of high-pressure hydrogen released through a tube with burst conditions. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 35 (2015), pp. 2173-2180.

[72] Terashima H., Koshi M., Miwada C., Mogi T., Dobashi R., Effect of initial diaphragm shape on spontaneous ignition of high-pressure hydrogen in a two-dimensional duct, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39 (2014), pp. 6013-6023.

[73] Grune J., Sempert K., Kuznetsov M., Jordan T., Experimental study of ignited unsteady hydrogen releases from a high pressure reservoir, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, Issue 11 (2014), pp. 6176-6183.

[74] Kitabayashi, N., Wada, Y., Mogi, T., Saburi, T., Hayashi, A.K., Experimental study on high pressure hydrogen jets coming out of tubes of 0.1-4.2 m in length, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38 (2013), pp. 8100-8107.

[75] 兼子航，吉原淳之介，石井一洋，円管における隔膜の開口過程が衝撃波強さに及ぼす影響，日本機械学会論文集，Vol. 82, No. 835 (2016), DOI:10.1299.

[76] 岩井実，石川義雄，喜山冝志明，機械設計工学・製図方 (1986)，産業図書

[77] Drewry JE, Walenta ZA. Determination of Diaphragm opening-times and use of diaphragm particle traps in a hypersonic shock tube. UTIAS Technical Note, Vol. 90 (1965).

[78] 大田英輔, 田島清灝, 斉藤正泰, 衝撃波管の隔膜の開口に伴う二次元流（第 1 報，実験と数値解析），日本機械学会論文集, Vol.41, No.353 (1975), pp.355-3525.

[79] Fay JA. Two-dimensional gaseous detonations: velocity deficit. Physics of fluids, Vol. 2 (1959), pp. 283-289.

[80] 原子力安全・保安院, 中部電力株式会社浜岡原子力発電所 1 号機における配管破断事故について（最終報告書）(2002).

[81] Goodwin, D.G., Moffat, H.K., Speth, R.L.: Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, http://www.cantera.org.

[82] 日本機会学会, 燃焼の数値計算 (2001)，丸善株式会社

[83] Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A., Donohoe N., Das A.K., Sung C-J., Herzler J., Naumann C., Griebe P. l, Mathieu O., Krejci M. C., Petersen E. L., Pitz W. J., Curran H. J., Combustion and Flame, Vol. 160, Issue 6(2013), pp. 995–1011.

[84] Carsten Olm, István Gy. Zsély, Róbert Pálvölgyi, Tamás Varga, Tibor Nagy, Henry J. Curran, Tamás Turányi,Combustion and Flame, Vol.161 (2014), pp. 2219-2234.

[85] Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriary N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Lissianski V. V., Qin Z., GRI-Mech 3.0.

[86] Oconaire M., Curran H. J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 36, Issue 11 (2004), pp. 603–622.

[87] Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego: Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications, San Diego Mechanism, version 2011-11-22.

[88] Burke M.P., Chaos M., Ju Y., Dryer F.L., Klippenstein S.J., International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 44, Issue 7 (2012), pp. 444–474.

[89] Mueller M. A., Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L., Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 31, Issue 2 (1999), pp. 113-125.

[90] Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F. L., An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 36, Issue 10 (2004), pp. 566-575.

[91] Britan A., Ben-Dor G., Igra O., Shaprio H., Shock waves attenuation by granular filters, International Journal of Multiphase Flow, Vol. 27 (2001), pp. 617-634.

[92] Kitagawa K., Takayama K., Yasuhara M., Attenuation of shock waves propagating in polyurethane foams, Shock Waves, Vol. 15 (2006), pp. 437-445.

[93] 北川一敬，保原充，高空隙率ポーラスフォームによる入社衝撃波の圧力拡散，日本機械学会論文集（B 編），66 巻，647 号 (2000), pp. 144-150.

[94] 津崎雄二，渡辺省二，北川一敬，坂下俊，水谷充，保原充，衝撃波とち密なフォーム状弾性体との一次元干渉，日本機械学会論文集（B 編），60 巻 575 号 (1994), pp. 98-103.

[95] Hatting T. S., Skews B. W., Experimental investigation of the interaction of shock waves with textiles, Shock Waves, Vol. 11 (2001), pp. 115-123.

[96] Igra O., Falcovitz J., Houas L., Jourdan G., Review of methods to attenuate shock/blast waves, Progress in Aerospace Sciences, Vol. 58 (2013), pp. 1-35.

[97] Y. Morii, H. Terashima, M. Koshi, T. Shimizu, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol 34, pp. 92-99, 2015.

[98] Takayama, K., Sasho, A., Onoderas, O., Kaneko, R., Matsui, Y., Experimental investigation on tunnel sonic boom, Shock Waves, Vol. 5 (1995), pp. 127-138.

[99] Szumowski, A. P., Attenuation of a shock wave along a perforated tube, Proc. 8th International Shock Tube Symposium, Imperial College, London (1971), No. 14.

[100] Wu J. H. T., Ostrowski P. P., Shock attenuation in a perforated duct, Proc 8th Int Symp Shock Tubes, Chapman and Hall, London, pp. 15/1–15/15.

[101] Sasoh, A., Matsuoka, K., Nakashio, K., Timofeev, E., Takayama, K., Voinovich, P., Saito, T., Hirano, S., Ono, S., Makino, Y., Attenuation of weak shock waves along pseudo-perforated walls, Shock Waves, Vol. 8 (1998), pp. 149-159.

[102] 目黒俊勝, ホルガー・バビンスキー, 高山和喜, 急拡大管内を伝播する衝撃波の可視化, 可視化情報, Vol. 15, No. 2 (1995), pp. 27-30.

[103] 辻村拓，徳永佳郎，千田二郎，藤本元，水素の自着火遅れ期間に対する化学反応論的解析，日本機械学会論文集（B 編），69 巻，679 号 (2003), pp. 737-742.

[104] 株式会社クラレ　クラペット　技術情報 PET および他樹脂の燃焼特性 http://www.kuraray-kurapet.com/technology/nensyoutokusei.html