

■原著論文／ORIGINAL PAPER■

水素酸素混合気における最小着火エネルギー
CHEMKIN 数値実験と漸近解析による予測Minimum Ignition Energy of H₂-O₂ MIXTURES
Predictions by CHEMKIN Experiments and an Activation-Energy -Asymptotics

三谷 徹*・平岩 徹夫・森谷 信一

MITANI, Tohru*, HIRAIWA, Tetsuo, and MORIYA, Shinichi

宇宙航空研究開発機構 角田宇宙推進技術センター 〒981-1525 宮城県角田市君萱小金沢 1
Japan Aerospace Exploration Agency, Kakuda Space Propulsion Center, Koganezawa 1, Kimigaya, Kakuda, Miyagi 981-1525, Japan

2009 年 2 月 4 日受付 ; 2009 年 5 月 19 日受理 / Received 4 February, 2009; Accepted 19 May, 2009

Abstract : Ignition by lasers is studied to apply for rocket (reaction) engines for attitude-control of spacecrafts. To optimize the ignition devices, the minimum ignition energy ($E_{\min}$) of propellant (H₂-O₂) must be evaluated. There are no experimental data for H₂ with pure O₂ since the H₂ flame tends to transit to detonation. The $E_{\min}$ can be evaluated as the enthalpy carried with a minimum flame. The enthalpy density, the flame thickness and activation energy (β) of the plane-adiabatic flame were evaluated by numerical experiments using a flame code, CHEMKIN. The minimum flame governed by heat loss and selective diffusion in curved H₂ flames was investigated by an activation energy asymptotics by using the β . The $E_{\min}$ of H₂-O₂ and H₂-air flames was estimated from the quenching diameter propagating in narrow tubes. The $E_{\min}$ of the H₂-air flame was evaluated to be about 10 μ J, which can be compared with the experimental data of 20 μ J. The quenching diameter and the $E_{\min}$ of the H₂-O₂ stoichiometric flame were predicted to be approximately 500 μ m and 2 μ J, respectively. Conditions necessary to achieve the laser-ablation ignition were discussed.

Key Words : CHEMKIN, Flame, Ignition energy, Quenching diameter

記号

C_D^*	無次元消炎直径 (D^*/ℓ_{T1})	ℓ_{T3}	温度変化 5-95 % から見積もった火炎厚さ (式 3.2)
c_p	反応気の定圧比熱 (J/kg/K)		
D_j	各反応成分の拡散係数	Nu_D^*	細管 (管径 : D^*) のヌッセルト数 ($=h_D D^*/\lambda$)
D^*	消炎直径 (m)	P_0	着火圧力 (特記無しでは 0.1 MPa)
E	火炎速度を律速する反応の総括活性化エネルギー	Q	無次元熱損失 ($2h_w \ell_T^2 \beta/\lambda$)
$E_{\min}$	可燃混合気の最小着火エネルギー (J): $E_{\min}=q^* D^{*2}$ (式 2.3)	q	火炎の予熱帯が有するエネルギー密度 (J/m ²)
h_D	壁面熱伝達係数 (W/m ² /K)	R^0	一般ガス定数 (J/mole/K)
L_j	各成分のルイス数 ($\lambda/(\rho c_p D_j)$) ($L_{H2} \approx 0.25$, $L_{O2} \approx 1.0$)	R_1	不足側成分の選択拡散パラメタ
ℓ_{T1}	着火点から見積もった予熱帯厚さ (m) (式 3.1)	R_{12}	成分 1 と 2 間の拡散速度の相違による選択拡散パラメタ
ℓ_{T2}	強い温度依存性を仮定した火炎の予熱帯厚さ	R	細管を伝播する火炎の曲率半径 (伝播方向に凸, 単位: ℓ_T)
		T_a	断熱火炎温度 (化学平衡コードで算出)
		T_b	熱損失と選択拡散がある時の火炎温度

* Corresponding Author E-mail: mitani.tohru@jaxa.jp

T_i	着火温度 ($T(x)$ の変曲点での温度)
T_U	初期温度 (300 K)
U_a	熱損失のない平面火炎の火炎伝播速度
U_b	熱損失と曲率を有する火炎伝播速度
X_i	成分 i のモル分率
β	無次元活性化エネルギー $\beta = E(\bar{T}_a - \bar{T}_u) / R \bar{T}_a^2 = 7.6$
κ	無次元火炎伝播速度 ($=U_b/U_a$)
ϕ	混合気の当量比 $\{=(X_{H_2}/X_{O_2})/2\}$
λ	混合気の熱伝導率 $W/(K/m)/m^2$
ρ	密度 (kg/m^3)
Ω	選択拡散による曲率効果 $\Omega = (1/R_1 + 1/R_{12})$

添え字

a	断熱火炎
b	曲率と熱損失を伴う火炎
j=1	不足側反応物 (H_2 希薄側では H_2 , H_2 過濃側では O_2)
j=2	過剰側反応物 (H_2 希薄側では O_2 , H_2 過濃側では H_2)
u	反応気の初期温度
*	消炎点

1. はじめに

軌道変換用あるいは姿勢制御用推進剤としては、これまで可燃性の推進剤が多用されている。しかし、その取り扱いに手間がかかるため、それらに替えて燃料電池用に搭載されている水素あるいはメタンを推進剤に使用し、レーザーで着火することが検討されている。そのために、純粋酸素中の水素やメタンの最小着火エネルギー (E_{min}) を確定し、着火装置の最適化をすることが必要となった。

Kusaka ら[1]は、ロケット燃焼器型の着火装置を用いて、水素-酸素とメタン-酸素混合気の着火実験を行ない、着火に必要なレーザー出力の圧力と当量比 (ϕ) 依存性を調べている。しかし、その E_{min} は 2 mJ ($O/F = 2 : \phi = 0.25$, $P_0 = 0.15$ MPa) と、これまでの空気-水素混合気で測定されている 20 μ J に比べて、2 桁大きい。当量比や試験圧力の依存性も含め、純粋酸素中での E_{min} の再検討が必要である。

Moriya ら[2]は同じ装置を用いて、着火実験を行った。その結果、 E_{min} は照射時間の平方根に比例して増大すること、そして、レーザー照射時間が 10 n 秒時にはその E_{min} は 10 μ J ($O/F = 4 : \phi = 0.5$) と小さくなることを指摘した。

その研究の中で、レーザーパルス幅をナノ秒からピコ秒に小さくすることも検討されている。その結果、レーザー用電源は小さくでき、熱流束は増大する。そのような極短時間加熱では、着火に実際に使われるエネルギー効率が衝撃波損失や輻射損失の分だけ低下する。また光ケーブル内での伝

送に伴う損失もエネルギー密度の上昇と共に、問題となる。着火装置の最適設計のためにも、水素酸素予混合火炎の E_{min} を予測し、システムの最適化が必要である。

ここでは、先ず CHEMKIN コード[3]を用いて水素-酸素火炎の火炎速度や火炎厚さを調べ、総括反応を支配する総括活性化エネルギーを見積もった。しかし一次元火炎を仮定する CHEMKIN では、 E_{min} の予測に必要な、曲率と熱損失が重要となる、「最小火炎」を記述できない。そこで、大きな活性化エネルギーを用いた漸近解析[4,5]により、一次元火炎の選択拡散と熱損失による摂動問題として、火炎の消炎直径を理論的に導く。そして CHEMKIN で求めた火炎のエネルギー密度と、漸近解析で得られた消炎直径から E_{min} を算出し、これまで報告されている実験値[6]と比較、考察したので報告する。

2. 着火条件

着火が生じるには、

- A. 十分なエンタルピー密度を有すること、かつ
 - B. まとまった量のエンタルピー総量の「着火核」ができること、
- が必要である、

A 条件は「大量のエネルギーがあっても、低温のエネルギーでは着火できない。湯たんぽでは、着火できない」ことに対応している。具体的には「伝播する火炎程度の高温」が条件である。この条件は、火炎のエネルギー密度 (q) で定量化できる。それは、着火温度に達するまでの予熱域が有するエンタルピーで、以下のように与えられる。

$$q \equiv \int_0^{x_i} \rho c_p (T - T_0) \cdot dx \quad (2.1)$$

積分領域の x_i は火炎厚さに関係付けられる。ここで独立変数は温度ではなく、流れ方向距離の x であることに注意されたい。これはこれから議論する火炎厚さ x_i を明示するためである。ここで火炎上流端を $x = 0$ とし、 $T(x=0) = 300$ K である。

B 条件は、「ある程度の大きさの着火源でないと、一時的に火炎はできてもしぼんでしまう」ことに対応している。この火炎の限界直径 (D^*) は、火炎内の発熱速度と熱損失速度の競合により決まり、消炎直径として測定されている。この消炎直径は火炎厚さ (ℓ_T) に比例し、例えば Williams [7] は実験結果から $40 \cdot \ell_T$ と近似した。その結果、最小火炎の有するエネルギーは $1600 \cdot \ell_T^2 \cdot q$ となる。同じように Strehlow [8]は、Lewis や Karlovitz [6]に従い、球面火炎で着火核を近似した。それに従うと、球殻の熱容量から E_{min} は Williams の値より π だけ大きい値となる。いずれにしても最小着火エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{min} &= D^{*2} \cdot q \\ &= (C_{D^*} \cdot \ell_T)^2 \cdot q \end{aligned} \quad (2.3)$$

と書け, ℓ_T とそれに比例する消炎直径 D^* をいかにして見積もるかの問題に帰着する. ここで, 比例定数 C_{D^*} は, 文献 7 の係数 $a(=40)$ に相当する. そこで最初に, CHEMKIN による数値実験により, q と火炎厚さ ℓ_T を求めよう.

3. CHEMKIN による火炎厚さと火炎実験の測定精度

3.1. CHEMKIN による火炎厚さ

水素火炎の層流火炎伝播速度 (U_a) は大きく, 空気-水素の量論混合気での層流火炎速度は 2.9 m/s と測定されている. その結果, 火炎は容易に乱流になり, 爆轟に転移する. そのため今回必要な水素酸素予混合気火炎の火炎構造に関する実験的な研究は少なく, 火炎厚さ, 消炎距離や E_{min} に関する実験データはない. そのため, 最初に火炎厚さ (ℓ_T) を見積もった.

レーザ着火には, 気相のブレークダウンで直接着火させるものと, 燃焼室の壁 (ターゲット) に照射し, 固相表面の蒸発や, 熱あるいは機械的なアブレーションによる熱伝達を利用するアブレーション着火がある. 気相直接着火は, 気体の吸収率に支配され, 大出力レーザやエネルギー吸収を改善するためにオゾン等の添加[9]が必要となるので, ここでは, アブレーション着火を議論する.

その代表寸法をビーム直径 0.1 mm とし, 代表速度を 10 m/s と仮定すれば, 量論混合気での Re 数は 200 程度となり, 少なくとも着火時には火炎は層流である. 従って層流の伝播火炎の構造は, 既存の燃焼解析コードである CHEMKIN [3] を使って調べることができる. 得られた結果を用いて, 再度 Re 数を計算, 層流仮定の妥当性を確認する.

図 1 に数値計算で得られた 0.1 MPa 時の $\phi = 1$ 混合気の酸素-窒素-水素火炎の火炎温度分布を示す. 図には窒素モル分率を 0, 0.22, 0.56 (空気相当), そして 0.70 についてプロットした. 図の左端は未燃混合気で初期温度が 293 K である. また, 図の右端には, 化学平衡計算で得た断熱火炎温度と CHEMKIN で計算された下流温度を比較している. 計算においては, この下流温度と平衡計算で得られた火炎温度との一致度を ± 5 K 程度で管理し, 計算領域の大きさが十分なこと, 計算の収束状況をモニターした.

図 1 から, 窒素濃度が低くなるほど火炎温度は高くなり, 火炎厚さが薄くなることわかる. これは, 火炎温度が高くなるほど, 反応速度が大きくなり, 火炎伝播速度が上がるためである.

しかし図 1 から, 火炎の定性的な変化は読めるが, 数値化は困難なので, 火炎構造を検討し, 火炎厚さの定量化を試みる. 火炎は, 熱伝導が支配的な「予熱帯」と, 反応が重要になる「反応帯」からなり, 実験で測定される予熱帯厚さは反応が始まる「着火点」を用いて定義される. 温度分布では, その変曲点位置は発熱反応の開始点に相当し, 「着火点」と定義される. 変曲点での接線と座標軸との交点から着火位置までの距離を「予熱帯厚さ」として定義する[6]. その結果, 変曲点の位置と接線の式から火炎厚さは

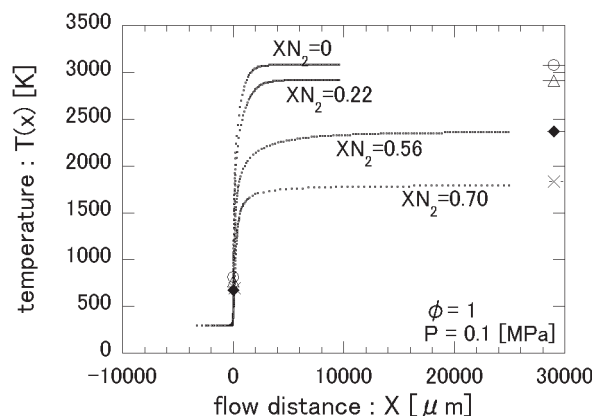


Fig.1 Temperature distributions in H_2 flames ($\phi=1$, 0.1MPa)

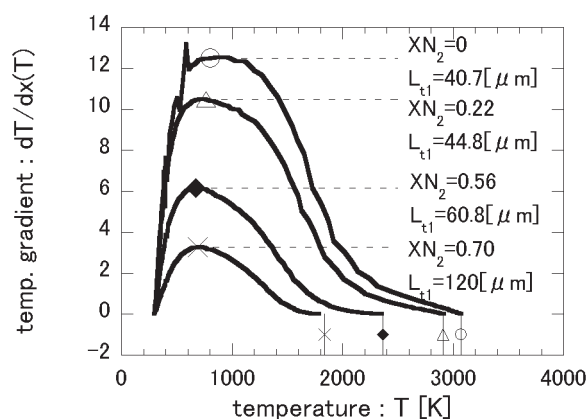


Fig.2 Determinations of preheat zone thickness: $dT/dx(T)$ plots

$$\ell_{T1} = \frac{(T_i - T_u)}{(dT/dx)_i} \quad (3.1)$$

で与えられる. ここで添え字 i は, 変曲点を表す.

図 2 に図 1 のデータを T の関数として勾配 dT/dx をプロットしたものを示す. 図 2 の dT/dx の最大値とそこでの T_i の値より, 式 3.1 より予熱帯厚さ ℓ_{T1} が得られるので, 図 2 中に記載した.

図 3 に, このようにして得られた予熱帯厚さ $\ell_{T1}(\bigcirc)$ と, 大きな活性化エネルギーを用いた漸近解析等[4,5]で用いられる「予熱帯厚さ: $\ell_{T2}(\triangle)$ 」, 及び数値実験で観察された見かけの火炎厚さ (温度上昇率 5 % から 95 % 間の厚さ) $\ell_{T3}(\nabla)$ を比較した.

$$\begin{aligned} \ell_{T2} &= \frac{\lambda_u}{(\rho c_p)_u \cdot U_a} \\ \ell_{T3} &= x_{95} - x_5 \end{aligned} \quad (3.2)$$

図 3 には, 従来良く引用される Lewis & von Elbe の教科書の測定値 ($\bullet$) [6] を併せて比較した.

水素-空気火炎の火炎厚さの実験結果[6]は, 例えば $\phi = 1$ で 13 μm と報告されている. それに対して, 数値実験で

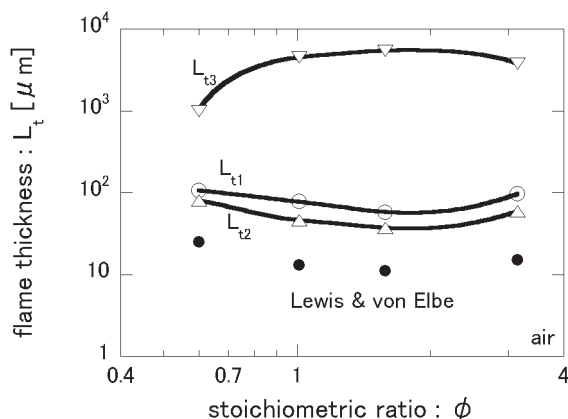


Fig.3 Comparison of flame thickness (air-H₂ flames, 0.1MPa)

は $\ell_{T1} = 60.8 \mu\text{m}$, 強い温度依存性を利用した解析からは $46 \mu\text{m}$ となった. このように, ℓ_{T1} と ℓ_{T2} は従来の Lewis 等の値の数倍大きくなった. 一方簡略反応を仮定した ℓ_{T2} の ℓ_{T1} に対する一致度は良い. そして, それらの当量比依存性は, 火炎速度の変化から説明できる.

3.2. 火炎厚さと $E_{\min}$ の精度

平面火炎バーナ等の定着火炎による詳細計測では熱損失で火炎が安定化されるため, 火炎温度は低下し, 火炎の構造はその安定機構により影響を受ける. また伝播火炎の実験では, その空間分解能と, 応答性が問題になる.

空間分解能を考えると, $10 \mu\text{m}$ の厚さの火炎の温度分布を測定するには, $1 \mu\text{m}$ 以下の熱電対が必要となる. しかし, 線径 $25 \mu\text{m}$ 以下の熱電対は希で, かつそのような極細の熱電対の保持は困難で, 外乱に弱く, 空間誤差が大きくなる. 伝播火炎に直接熱電対を挿入すれば, 時間分解能 (応答性) が問題となる. $10 \mu\text{m}$ の火炎内温度分布を測定するためにはその火炎内の滞在時間から, 熱電対には $1 \mu\text{s}$ の高速応答が必要となる. しかし, 使用できる接点径 $50 \mu\text{m}$ (線径 $25 \mu\text{m}$ 素線で製作できる接合点) の熱電対の応答時間は 10ms と 4 桁も遅く, 応答できない[10]. 実際, 図3の Lewis らが引用している測定予熱帯厚さ[6]は, 我々の ℓ_{T2} に相当する温度拡散率と火炎伝播速度の測定値から計算した「半」測定値である.

問題は, 式 (2.3) から予想されるように, $E_{\min}$ は火炎厚さの二乗に比例するため, Lewis らと我々が得た値のどちらの値を採用するかにより, $E_{\min}$ に 30 倍の差異が生じることである.

文献の値を追跡した結果, 我々の水素混合気の熱伝導率に比べ, 彼らの値は約 $1/3$ と小さいことが判明した. その見積もりの差異は, 分子量が小さく, 結果として熱伝導率が大きな水素の混合気に対する寄与を過小評価したことにあると考えている.

他方, 我々の水素-空気の未燃焼域での熱伝導率は, CHEMKIN の中に物性値サブルーチン内にある “a

combination averaging formula”[12,13]に準拠して見積もった. 以上の検討から, 文献6の値より, 少なくとも水素混合気の熱伝導率の見積もり精度は, 本報告の方の確度が高いと判断し, 文献6の異常に小さな「火炎厚さ」は不適当と結論した.

他方, 火炎の消炎直径と $E_{\min}$ の精度に関しては, 参考し得ると判断した. その理由は, 消炎直径は火炎の伝播限界で, 細管や金網の火炎通過の可否から熱電対等の火炎内部構造の測定なしで決定できること, そして $E_{\min}$ はフランジ付きの電極を用いれば, 消炎直径に相当する電極間隔で $E_{\min}$ が不連続に急増し, 消炎直径と同時に決定できる[6]ためである. その結果として, 高压ガスや電気機器の「安全基準」や着火機器の点火エネルギーの「指針」として, 整理されていることから信頼しうると判断した.

以上の理由から, 火炎厚さに関しては, 数値実験である図3の ℓ_{T1} を用いて, 考察を進め, 最後に消炎直径と $E_{\min}$ の測定値[6,11]と比較, 検討することとした.

3.3. 火炎厚さと火炎エネルギー密度

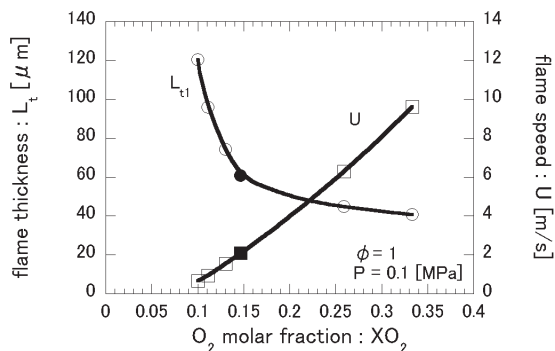
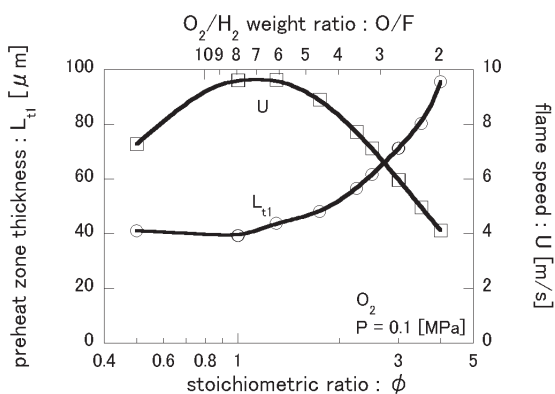
図4に火炎速度と酸素濃度との関係を示す. これから, 空気中の $\phi = 1$ 混合気の火炎伝播速度の数値計算の結果: 2.07 m/s ($X_{O_2} = 0.15$) はこれまでの実測値の 2.91 m/s [7]に比べて若干小さい. これは, 火炎実験では, 火炎の Re 数が大きく, 乱流化により, 火炎が加速されるためである. 火炎速度は, 酸素濃度に比例し増加する. CHEMKIN から得られた水素酸素予混合火炎の層流火炎伝播速度は 9.55 m/s となり, 空気中での値に比べて, 4.5 倍だけ加速することが分かった. その結果, ℓ_{T1} は $60.8 \mu\text{m}$ から $46 \mu\text{m}$ に減少した.

図5に水素酸素予混合火炎の火炎伝播速度と火炎厚さの ϕ 依存性をまとめた. 圧力は 0.1 MPa である. 火炎伝播速度は若干燃料過濃側で最大値を取る. これは, 火炎温度がそこで最高となるためであり, ロケット性能の極大とも一致している. しかし, 燃料希薄側で火炎速度は低下するが, ℓ_{T1} はそれほど増加しなかった. この理由は, 式 (3.2) で分かるように, 希薄側での温度拡散率の減少効果と U_a の減少による ℓ_T の増加傾向とが相殺されたためである.

このように, 式 (2.1) における積分領域が決まり, 火炎のエネルギー密度 q が計算できる.

図6に火炎のエネルギー密度の当量比依存性を示す. 空気中の水素火炎のエネルギー密度が $\phi = 2$ で極小値を取り, 凹型の強い ϕ 依存性を示すのに対し, 酸素中のエネルギー密度はそれほど変化しない. これは着火温度の ϕ 依存性が弱く, かつ図5で示すように, 酸素中での火炎厚さが水素希薄側でそれほど厚くならないためである.

以下に火炎速度を支配する活性化エネルギーの見積もりとその漸近解析, $E_{\min}(\phi)$ の ϕ 依存性を議論する.


 Fig.4 O₂ dependences of flame speed and flame thickness

 Fig.5 ϕ dependences of flame speed and flame thickness

4. 最小着火エネルギーと考察

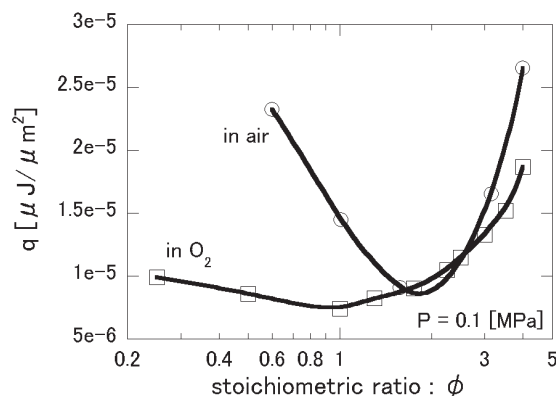
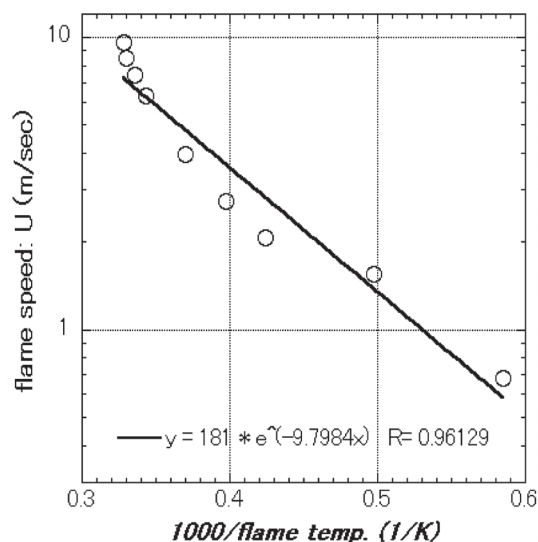
4.1. 消炎直径の推定

水素の選択拡散により, 水素火炎は水素希薄側で可燃限界が広がることが知られている. 選択拡散が生じた時の消炎直径の解析解を以下に示す. この式の詳細は付録を参照されたい.

$$\left(\frac{D^*}{\ell_T}\right) \equiv C_{D^*} = \sqrt{8 \cdot \beta \cdot Nu_{D^*} / Q^*} \quad (4.1)$$

消炎直径は, 無次元活性化エネルギー (β) と Nu 数と共に増加する. これは, Nu 数が大きく, 熱伝達速度が大きい時には, 太い (熱損失が小さい) 管でも消炎すること, 活性化エネルギーが大きいほど反応の温度依存性が強くなり, 太い管でも消炎すること, を示している.

Mitani [10] は可燃限界近傍の火炎伝播速度を伝播管を用いた実験で測定した. そしてそのアレニウスプロットから総括反応機構を検討し, $\beta = 10$ を得ている. 水素酸素予混合火炎の実験は爆轟転移のため困難なので, 今回の CHEMKIN の数値実験で得られた図 4 の結果をアレニウスプロットした結果を図 7 に示す. その勾配から, 総括反応の活性化エネルギーは 39 kcal/mole, $\beta = 6.4$ (3046 K) ~ 7.6 (2590 K) が得られる. 火炎温度が高くなった分, β の値は


 Fig.6 ϕ dependences of flame energy density of H₂ flames in preheat zone

 Fig.7 Arrhenius plot of flame speed in H₂ flames

小さくなった.

この $\beta = 7.6$ と $Nu = 22$ の値を用いて, 無次元消炎直径 (C_{D^*}) を式 (4.1) で計算し図 5 の予熱厚さを乗じて μm 単位に表示した D^* を図 8 にまとめた. C_{D^*} の具体的な導出とその結果は付録を参照されたい. 参考までに Lewis & von Elbe に引用されている測定値[6]も併せて示す.

空气中で測定された水素火炎の消炎直径は, $\phi = 0.6$ では 0.7 mm, $\phi = 1$ で 0.62 mm と最小値を経た後, ϕ が上がるにつれて, 2 mm と大きくなる. これは火炎速度が低下し, 火炎厚さが大きくなるためである. Ono ら[14]も最近の研究で, 着火電極間距離が約 0.6 mm 以下になると $E_{\min}$ が増加することを報告している. これは D^* の最小値が約 0.5 mmであることを示唆している.

解析的に得られた消炎直径は, 希薄域で 1.2 mm 程度, 過濃域では 2 mm 程度になり, 実験値の傾向を再現した. 希薄域で消炎直径が小さくなるのは, 水素の選択拡散の影響である. また, 当量比 $\phi = 1$ で理論曲線が発散するのは,

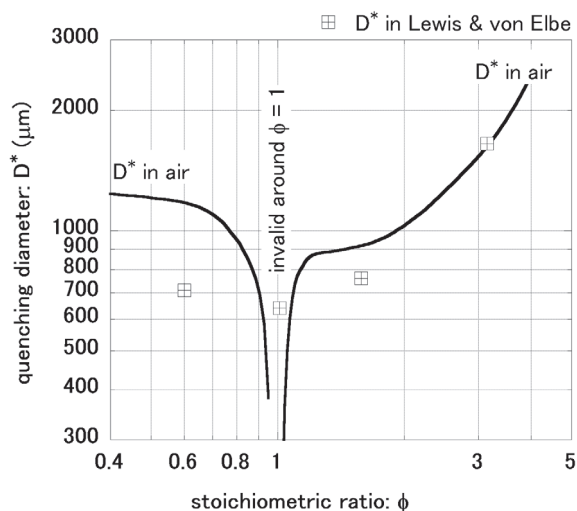


Fig.8 Quenching diameters of H_2 flames in air (Comparison between theory and experiments)

解析解 (式 A3) の中で $(\phi-1)$ の項があり、ゼロ割を生じるため、解析の適用範囲外である。その詳細は付録を参照されたい。この図 8 の実験値との比較から、今回の消炎直径の解析は、Lewis らの消炎直径の ϕ 依存性を再現していることが確認された。そこで、最後に水素酸素予混合火炎の最小着火エネルギーを検討した。

4.2. $E_{\min}$ の推定

図 9 に、空気及び酸素中で水素火炎の消炎直径の ϕ 依存性が変わらないと仮定し、式 (2.3) で見積もった $E_{\min}$ をまとめた。

図中の破線は空気中の水素火炎の $E_{\min}$ で、Lewis & von Elbe の教科書に引用されている測定値と比較した。水素-空気の $E_{\min}$ の測定値は $\phi = 1$ 付近で $18 \mu J$ の最小値を取る。その $E_{\min}$ に関し、最近 Ono [14] らがその湿度の影響と放電時間の影響を調べ、 $E_{\min}$ が極小値 $17 \mu J$ を取ること、放電時間が 5 n 秒 から 1 m 秒 に増加しても、放電時間や湿度の影響が小さいことを報告している。このように文献 6 の $E_{\min}$ のデータは信頼できる。そして、当量比 $\phi = 3$ で、 $E_{\min}$ はその 10 倍の $200 \mu J$ にまで増加している。他方希薄側ではそれほど強い ϕ 依存性は見られず、 $\phi = 0.6$ で $30 \mu J$ 程度となっている。

水素-空気の $E_{\min}$ 理論曲線 (破線) は、希薄領域で測定値を再現した。そして若干水素過濃側で、実験値の $1/2$ 程度の最小値 $10 \mu J$ を取ると予想した。水素過剰域では測定値の $1/3$ から $1/4$ ほど小さめの $E_{\min}$ を示した。しかし、解析の中での近似や制約 (例えば単段反応で、かつ水素と酸素の反応次数を 1 で近似等) から考えて、妥当な一致度と考える。

純酸素中の水素の $E_{\min}$ の予測を実線で示す。 $E_{\min}$ は火炎伝播速度が上がる分空気中の $1/10$ まで小さくなり、 $2 \mu J$ 程度となると予想される。選択拡散効果により、 $E_{\min}$ の最小

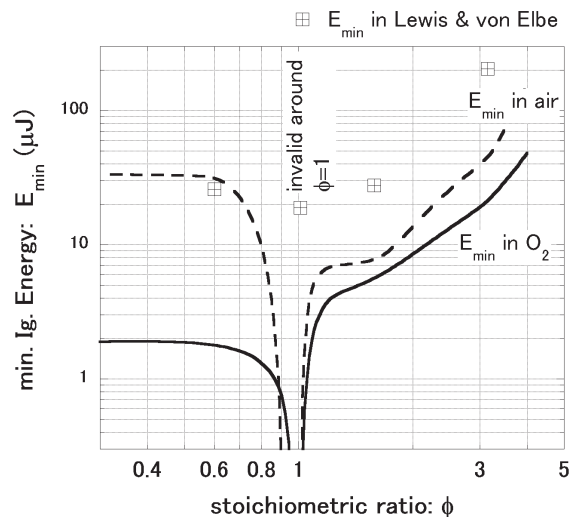


Fig.9 ϕ dependences of $E_{\min}$ of H_2 flames in air and O_2

値は若干水素希薄側に移動する可能性があるが、その移動量は小さいであろう。 $E_{\min}$ の ϕ 依存性は水素過剰側で強く現れ、 $\phi = 5$ 付近では $50 \mu J$ まで増加する。着火実験では当量比の管理が重要である。

火炎厚さが圧力に反比例することと式 (2.3) から、 $E_{\min} \propto P_0^{-2}$ の関係が導かれる。ロケット点火の際、未燃の推進剤噴射により、燃焼器のチョーク圧力が 0.3 MPa 程度に上がれば、それを着火させるに必要な着火エネルギーは大気圧時の $1/10$ の $0.2 \mu J$ と小さくなるであろう。他方 Kusaka ら[1]は水素-酸素混合気について、この 2 桁以上大きな $E_{\min}$ とその圧力依存性を報告している。しかし、水素-空気混合気より水素-酸素混合気の $E_{\min}$ が大きくなる理由は考えにくい。実験の精度管理と、以下のアブレーション条件の再現性も含めた再検討が必要である。

レーザーのアブレーション着火では、ナノ秒やピコ秒の短い照射時間内に、表面温度を蒸発 (昇華) 温度以上に上昇しなければならない。その温度上昇 (ΔT) は、表面加熱流束を q_s 、ターゲット材の温度拡散率を κ_s とすれば、無限半空間の加熱熱流束と温度上昇の解析解[15]から表面温度上昇は $\Delta T_s \propto q_s \cdot \sqrt{\kappa_s \cdot t}$ に比例し、アブレーション開始までに供給される総エネルギーは、結局 q_s に反比例することが分かる。そのように計算した「アブレーション開始に必要なエネルギー」は、Moriya ら[2]が報告した「着火エネルギー」を再現し、かつ、その「着火エネルギー」が照射時間の $1/2$ 乗に比例することを導くことができる。すなわち $E_{\min}$ が小さい時、アブレーションが起きれば、水素は自動的に着火し、その着火に要するエネルギーはアブレーションエネルギーに隠れて検出できない。従って、従来の着火実験はアブレーション実験であり、アブレーションは、着火には「十分条件」になっていたと考える。

$E_{\min}$ は着火する混合気側だけで決まり、レーザーの照射エネルギー総量 (J) が支配因子である。他方レーザーアブレーション

ン条件はレーザの加熱流束 $q_s(W/m^2)$ とターゲット材の熱物性で支配され、表面のエネルギー吸収率等の表面性状に影響されるが、混合気側条件には独立である。これら 2 つの条件を分離し、レーザアブレーション着火の必要十分条件を実験で確定することが必要である。

5. 結論

層流状態にある水素酸素予混合火炎を CHEMKIN コードにより数値実験し、漸近解析による消炎直径の導式から E_{min} を計算し、以下の結論を得た。

1. 空気中の水素火炎を模擬して、火炎伝播速度 2.1 m/s を得た。この時の火炎厚さは $60.8 \mu m$ となった。一方、水素酸素予混合火炎の火炎速度は約 9.6 m/s で、その時の予熱域厚さは $40 \mu m$ 程度となった。
2. 従来の空気中の水素火炎の「火炎厚さ測定値」は信頼できない。しかし、消炎直径と E_{min} は信用できると結論し、水素-空気火炎の結果で解析結果を校正した。
3. その結果、水素酸素混合気の最小着火エネルギーは両論混合比付近で最小値 $2 \mu J$ を取り、圧力の 2 乗に反比例することが分かった。
4. この値は、アブレーション開始エネルギーに比べて小さく、アブレーションがレーザ着火を支配している可能性が高い。アブレーション開始条件のより詳細な検討が必要となる。

付録：曲率を有する火炎の消炎

Mitani [4,5]は、伝播限界近くの水素火炎について、実験と漸近解析を用いて調べた。その中で、限界近くでは水素火炎は、水素の選択拡散のために房状火炎に移行すること、そのため可燃範囲が $\phi = 1$ から、少し水素希薄側に拡大することを報告している。その房状火炎の消炎に関し、選択拡散と熱損失が共存する時の火炎先端部 (曲率半径 R) の火炎伝播速度変化 ($\kappa \equiv U_b / U_a$) を、これら 2 つの影響を受けた平面火炎の摂動問題として定式化し、以下の支配方程式を得た[4]。

$$\begin{aligned} \kappa \frac{\partial T}{\partial \xi} &= (1+I^2) \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} - \frac{2I}{\beta} \frac{\partial^2 T}{\partial \eta \partial \xi} - \frac{I_\eta}{\beta} \frac{\partial T}{\partial \xi} \\ &\quad - \frac{Q}{2\beta} (T-1+\alpha) + \alpha \cdot \Phi \\ Q &\equiv \beta \cdot \frac{\ell_T^2}{\lambda} \cdot K = O(1) \end{aligned} \quad (A1)$$

ここで β は、図 7 で得られた無次元活性化エネルギー (ゼルドビッチ数) で 10 に近い、大きな展開パラメータである。ここで、 Φ は燃焼反応速度で α は無次元発熱量、 Q は熱損失項を表す。右辺に現れる I は火炎の流れ方向 (ξ) に対する局所勾配 (火炎形状の半径方向 (η) 1 次微分)、その局所勾

配 η 微分 (I_η) は火炎の曲率を表している。分母に大きな展開パラメータがあることから、この効果は熱損失効果と共に、 $1/\beta$ の大きさの摂動項であることが分かる。

その結果、火炎速度の κ に対する各パラメータの影響は以下のようにまとめる事ができる。この導式の詳細は文献 10 を参照されたい。

$$\ln \kappa^2 = \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right)}{2\kappa \cdot R \cdot L_2 \left\{ 1 + \frac{\beta(\phi-1)}{2L_2} \right\}} \right] + \frac{1}{\kappa R} \left(\frac{1}{L_1} - 1 \right) - \frac{Q}{\kappa^2} \quad (A2)$$

ここで、選択拡散を支配する各成分の曲率半径を以下のように再定義する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &\equiv \frac{(1/L_1 - 1)}{R} \\ \frac{1}{R_{12}} &\equiv \frac{(1/L_2 - 1/L_1)}{2 \cdot R \cdot L_2 \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta \cdot (\phi-1)}{2 \cdot L_2} \right\}} \approx \frac{(1/L_2 - 1/L_1)}{\beta \cdot R \cdot (\phi-1)} \ll 1 \end{aligned} \quad (A3)$$

ここで、 R_1 は不足側成分が火炎の凸部に選択的に拡散し、反応面の火炎温度を上昇させる効果で、 R_{12} は、過剰側成分と不足側成分の拡散の相違による局所当量比の変化を表す。

$1/R_{12}$ が小さい領域を考えると、(A2) 式の右辺の $\ln$ が展開できる。そこで選択拡散による曲率効果を現すパラメータ Ω を以下で定義する。

$$\Omega \equiv \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_{12}} \right) \quad (A4)$$

その結果、火炎速度変化式は以下のように簡単化される。

$$\ln \kappa^2 = \frac{\Omega}{\kappa} - \frac{Q}{\kappa^2} \quad (A5)$$

κ を決める式 (A5) の左辺にも、解の κ が含まれている。これは、火炎速度が減少すれば、火炎厚さが大きくなり、実質的に火炎の曲率半径が小さくなること、あるいは、火炎の熱損失場における滞在時間が長くなるために、火炎の熱損失量が増加することを表している。このフィードバック機構により、この火炎速度式は特異な性質を有する。

図 A1 に Ω をパラメータにして、火炎速度の熱損失依存性をまとめた。当然ながら Ω を 0 にすれば、平面火炎の熱損失の結果となる。これは Spalding が最初に報告[16]したもので、火炎速度 $\kappa(Q)$ は右側に張り出す C 状の応答曲線となる。この応答曲線は一個の Q に対して 2 個の火炎速度解を有する。その内、実線で示す上部解が物理的に適当な解、破線で示す下部解は不安定な解である。 Ω の値で一義的に決まる quenching point: Q^* より右側の、熱損失が大きな領域には解はなく、点 (Q^*, κ^*) が消炎限界に相当する。

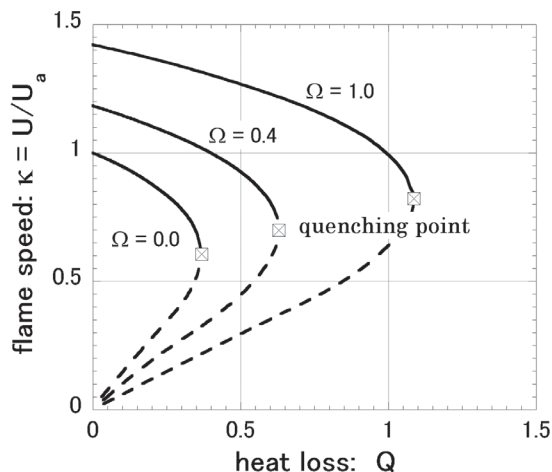


Fig.A1 Effects of heat loss (Q) and curvature (Ω) on flame speed (κ)

消炎点は、式 (A5) の $dQ/d\kappa = 0$ から簡単に求められる、

$$\frac{dQ}{d\kappa} = 2\kappa^* (2\ell n \kappa^* + 1) - \Omega = 0 \quad (A6)$$

$$Q^* = \kappa^* \cdot (\Omega - 2 \cdot \kappa^* \cdot \ell n \kappa^*) \quad (A7)$$

この式から平面火炎 ($R_1 = R_{12} = \infty$ で $\Omega = 0$ 時) の限界火炎速度の $\kappa^* = e^{-1/2}$ 、限界熱損失は $Q^* = e^{-1} = 0.368$ を得る。

曲率を有する火炎で、 Ω が大きいほど火炎速度は増加する。これは不足側成分の選択拡散効果により、火炎温度が上昇 (R_1 の効果) し、反応面における実質当量比が変化 (R_{12} の効果) するためである。その分 Ω の増加により消炎限界点 Q^* は右にずれ、消炎しにくくなる。この無次元消炎限界値 Q^* は、ルイス数 (L_1 と L_2) や ϕ 、そして曲率により、変化するオーダ 1 の消炎限界パラメタである。

ここでは細い管の中での消炎現象に着目し、管壁への熱損失を考えているので、空間からの熱損失を円管壁面からの熱損失に書き換えよう。

式 (A1) の熱損失 (Q) に現れる K は体積あたりの熱損失で与えられている。直径 D の管で長さが dz の素片を考えると、管壁の熱伝達係数 (h_D) と管内流のバルク温度を用いて、式 (A1) の空間のバルク熱損失速度: K は以下のように書き直すことができる。

$$K = h_D (\bar{T} - \bar{T}_u) \cdot \frac{\pi D \cdot dz}{\pi D^2 / 4 \cdot dz} = \frac{4 \cdot h_D}{D} (\bar{T} - \bar{T}_u) \quad (A8)$$

この結果を用いて無次元熱損失 Q を書くと、消炎直径時の無次元熱損失速度 Q^* は次のようになる。記号表の Q の定義で係数 2 が入るのは、上流側と下流側の熱損失分があるためである。

$$Q^* = \frac{8 \cdot \beta \cdot h_D \ell_T^2}{\lambda \cdot D} = 8 \cdot \beta \left(\frac{h_D \cdot D^*}{\lambda} \right) \left(\frac{\ell_T}{D^*} \right)^2 \quad (A9)$$

上式の β に掛かる括弧で括られた係数がヌッセルト数であることに注意すると、

$$Q^* = 8 \cdot \beta \cdot Nu_{D^*} \left(\frac{\ell_T}{D^*} \right)^2 \quad (A10)$$

が得られ、その結果、無次元消炎直径 (C_{D^*}) は次のように無次元数だけで書き表される。

$$\left(\frac{D^*}{\ell_T} \right) \equiv C_{D^*} = \sqrt{8 \cdot \beta \cdot Nu_{D^*} / Q^*} \quad (A11)$$

窒素で希釈した水素火炎について、Mitani [10] は $\beta = 8.8$ ($\phi = 0.5$) から 12.6 ($\phi = 1.5$) と見積もっている。また、消炎現象が、網によっても生じ、その網目の大きさが消炎直径で近似されることから、消炎時の熱伝達を助走区間のない境界層熱伝達 (Graetz problem) と考え、 $Nu_{D^*} = 22$ と見積もっている [10]。

それらの値を用いると、平面火炎時の消炎限界として、

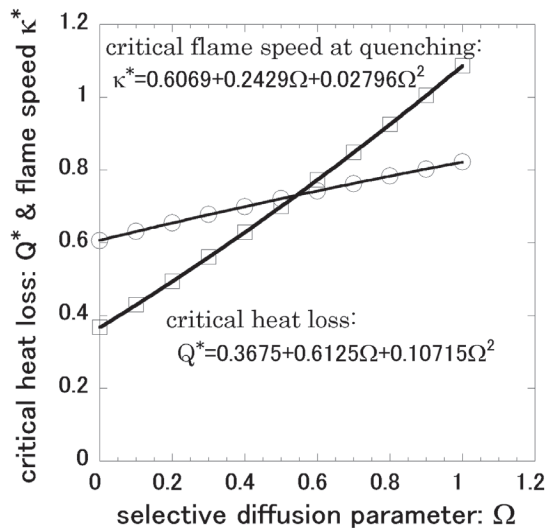
$$C_{D^*} = \sqrt{\frac{8 \cdot 10 \cdot 22}{0.3679}} = 69.2$$

を得る。他方、十分発達した層流境界層の極限である $Nu_D = 3.65$ を用いると、 $C_{D^*} = 28.2$ を得る。これは、Williams の教科書の中での値 $C_{D^*} = 30$ [7] を再現する。なお Williams は、 E_{min} を見積もる際に $C_{D^*} (=a) = 40$ としている。このように管内熱伝達の Nu 数の見積もりにより、消炎直径は 2 倍程度変化するので、それを考慮して、 E_{min} を議論する必要がある。

式 (A11) で示すように、消炎直径は、無次元活性化エネルギーと Nu 数に比例する。これは、Nu 数が大きく、熱損失速度が大きい時には、太い管でも消炎すること、活性化エネルギーが大きいほど反応の温度依存性が強くなり、太い管でも消炎すること、を示している。選択拡散の影響は分母の Q^* で表され、 $Q^*(\Omega)$ が Ω の増加関数であることから、選択拡散が生じれば、火炎は伝播しやすくなり、細い管においても消炎せずに伝播する。

図 A2 にこの選択拡散効果による限界火炎速度 κ^* と限界熱損失 Q^* をプロットした。選択拡散効果が $\Omega = 0$ から 1 に増加すれば、消炎時の限界速度は $\kappa^* = 0.6063$ から 0.822 に増加する。それに伴い、限界熱損失も $0.368 = e^{-1}$ から 1.087 に増加する。このことは選択拡散により、消炎するための限界熱損失量が 3 倍増加することを示している。

図 A3 に式 (A3) と (A4) で計算した Ω (Φ) を示す。簡単のため、 $\Phi < 1$ では $L_1 = 0.25$, $L_2 = 1.0$ に固定し、 $\Phi > 1$ では $L_1 = 1.0$ と $L_2 = 0.25$ に切り換えている。結果として式 (A3) で見るように $\Phi = 1$ でゼロ割を生じ、発散する。これが本文の図 8 と図 9 で $\Phi = 1$ の領域の解析結果を除外した理由である。図から $\Phi < 1$ で Ω は 1 のオーダとなり、選択拡散効果が無視できなくなること、 $\Phi > 1$ の水素過剰域では不足側の酸素のルイス数が 1 となり、 Ω の値も 0.1 から 0.01 以下となり、選択拡散は起きず、実験でも平面の一次元火


 Fig.A2 Critical flame speed (κ^*) and heat loss (Q^*)

炎が観測される。

実際の消炎直径の計算では、細管の中を伝播する火炎が、細管半径の曲率で伝播方向に凸の形状で伝播すると仮定し、 $R = D^* \ell_T / 2$ から式 (A7), (A10), (A11) を同時に満たす解を求めなければならない。この際 Newton-Raphason 法を用いるため、式 A7 の $\kappa^*(\Omega)$ を 2 次多項式で近似した。図 A2 に、 $\kappa^*(\Omega)$ と $Q^*(\Omega)$ の近似式を示す。

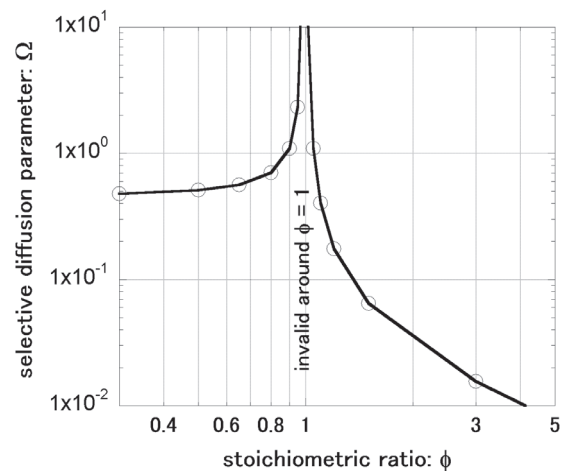
図 A3 の結果と図 A2 を組み合わせると、火炎の無次元消炎直径 (C_D^*) は、選択拡散が生じない燃料過濃域での 19.5 から燃料希薄域の 14.5 まで変化する。予想されたように、酸素のルイス数の効果は小さい。水素希薄域での選択拡散は、水素により、火炎温度に影響する分、強く現れる。

謝辞

CHEMKINを用いた計算とそのデータ処理は、(株) 日立東日本ソリューションズの高橋正晴氏が行った。その多大な協力に感謝する。

References

1. Kusaka, K. Sato, M., Tadano, M., Hasegawa, K., Kumakawa, A., Laser ignition Characteristics on Green Propellants, (in Japanese), (2004) JAXA- RR-03-018.
2. Moriya, S. Masuoka, T., Takahashi, H. and Fujita, K., "Evaluation and Characterization of Laser Ignition Conditions for RCSThruster Using Green Propellants", IAC-08-C4.3.8, IAC 2008, October, 2008


 Fig.A3 Dependence of Ω on ϕ derived by Eq.(A-4)

3. Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J. A., "CHEMKIN II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", SANDIA Report SAND89-8009B (1989).
4. Mitani, T., *Combustion Science and Tech*, vol.23, pp93-101, 1980
5. Mitani, T. and Williams, F.A., *Combustion and Flame*, 39, pp169-190, (1980)
6. Lewis, B. & von Elbe, G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, 1961, p323. also found in the 3rd Edition (1987)
7. Williams, F.A., *Combustion Theory* (2nd Ed.), Benjamin/Cummings Publishing company, (1985), p269, p279.
8. Strehlow, R.A., *Fundamentals of Combustion*, International Textbook Company, 1968. p237
9. Furutani, H., Hama, J. and Takahashi, S., *JSME Trans. B*, 61, 590, 72-78 (1995-10) 95-0275.
10. Mitani, T., Ph.D thesis, UC San Diego, 1979
11. Hikita, T. and Akita, K., *Outlines of Combustion*, Corona Publishing Co., Japan (in Japanese), 1971.
12. Bird, R.B. Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 1960.
13. Wilke, C.R., *Journal of Chemical Physics*, 18: 517 (1950).
14. Ono, R., Nifuku, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S. and Oda, T., *J. Electrostatics*, 65(2007) 87-93.
15. Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C., *Conduction of Heat in Solid*, 2nd, Oxford University Press, 1959, p75.
16. Spalding, D.B., *Proc. Roy. Soc. London A* 261, 53 (1961).