

超臨界燃焼流れにおけるメゾスケールモデルの開発： 熱物性モデルについて

Development of Mezzo-Scale Model for Supercritical Combustion Flow:
Thermo-Physical Model

坪井伸幸 (ISAS/JAXA)

清水和弥 (東京大学)

高木周 (東京大学/理化学研究所)

山西伸宏 (JAXA/JEDI)

松本洋一郎 (東京大学)

津田伸一 (JAXA/JEDI)

越光男 (東京大学)

Nobuyuki Tsuboi, ISAS/JAXA, Yoshinodai 3-1-1, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510

Nobuhiro Yamanishi, JAXA/JEDI

Shinichi Tsuda, JAXA/JEDI

Kazuya Shimizu, University of Tokyo

Yoichiro Matsumoto, University of Tokyo

Mitsuo Koshi, University of Tokyo

Shu Takagi, University of Tokyo/RIKEN

The Multi-scale method for the supercritical combustion flow under high pressure is applied to understand the thermo-physical phenomena. The present study is focused on the construction of thermo-physical properties including some radicals as well as H_2 and O_2 , equation of state (EOS) to apply on the supercritical state. The thermo-physical property and EOS are calculated by the molecular dynamics simulations. The present study also showed that a quantum effect due to excitation of rotation for H_2 should be included in EOS and thermo-physical properties.

Key Words: Supercritical Flow, Thermo-physical Property, Combustion

1 はじめに

近年の噴霧を用いたロケットエンジンなどの高負荷エンジンは高い効率を得るために高圧化に向かいつつあり、燃焼室内部の気体の状態は噴射液体燃料や酸化剤の熱力学的臨界点を超えるものが多い。しかし、従来までのエンジンの燃焼技術は大気圧下での噴霧の知識に基づいて試行錯誤の積み重ねによって開発されてきた。熱力学的臨界点付近では、比熱、熱伝導率などが急激に変化し、音速が極小となり、そして反応速度が極大になるなどの特徴を有する。そして臨界点を超えると液体的な高密度溶媒としての性質、気体的な高拡散性を同時に有し、気体や液体とは異なった第3の流体（超臨界流体）として振舞うことが知られる。これらの熱力学的・流体力学的特性が実際に噴射された液体燃料と酸化剤の微粒化・混合・燃焼過程にどのような影響を与えるのか、まだ十分に明らかにされていない。

このような超臨界流体そのものについての研究は、水（臨界圧力 22.1MPa, 臨界温度 647K）や二酸化炭素（臨界圧力 7.4MPa, 臨界温度 304.2K）についてすでに行われており、水については反応媒体や分離・抽出媒体など、二酸化炭素については有機系有害物質の処理などで使われている。しかし、燃焼反応を伴う超臨界流体に関しては、酸素ロケットエンジンが有名な例であるが、物理化学現象が正確に理解されていない。国産の H-IIA ロケットの第一段エンジンは燃焼器内部の燃焼圧がおよそ 10MPa を超える。このエンジンの燃料の水素 (H_2) は臨界圧力・臨界温度よりも高い圧力・温度で流入するために超臨界流体の状態であり、また酸素 (LOX) は温度が臨界温度よりも低い液体状態で流入する。なお、酸素については臨界圧力 5MPa, 臨界温度 155K であり、また水素については臨界圧力 1.3MPa, 臨界温度 33K である。文献 1 の実験結果にも示されているが、通常のエンジンとは異なり、LOX（流速約 20m/s）を取り巻くように燃料の

GH_2 が流速 400m/s で平行に噴射される構造を持っており、強い剪断力によって液体酸素の微粒化を促進しながら混合・燃焼へと移る。ここで燃焼は拡散火炎と見なすことができる。また、 GH_2 , LOX は共に超臨界“圧”状態であるが、燃焼生成物である水蒸気に関しては臨界圧力 20MPa より低いために亜臨界圧状態となる。文献 1 の例から、超臨界圧環境下では LOX の境界面が不明確になり、 GH_2 との気体同士の混合と見なせるようになる。また、噴射器のわずかな形状の変化が流れ場・燃焼場に大きな影響を与え、状況によっては燃焼振動により燃焼器を破損させてしまう重大な事故にもつながる。この根本的な原因となる熱力学的・流体力学的特性、燃焼過程の状況が不明確なままであり、このようなロケットエンジンの信頼性を著しく損なっているのが現状である。

本論文では、このような超臨界燃焼流れにおける物理化学現象を把握するために、何が欠けているのかを具体的に明らかにし、それに対してどのようなアプローチを取ろうとしているのかについて、簡潔ではあるが紹介することにする。

2 これまでの研究の動向

ロケットエンジンに関する研究が概ねほとんどであるが、それらについて代表的なものをここで紹介することにする。まず、実験による計測については、このような現象を把握するためには高温・高圧でも可能な実験設備が必要であることから、研究例としては極めて限られる。最も代表的なものは、JAXA の田村らがドイツの DLR と共同で行ったものである [1]。前章でも触れたが、この論文では最高 10MPa までの 1 本の同軸型燃焼器について実験を行い、シュリーレンとシャドウグラフによって酸素燃料の混合・燃焼状態を計測している。また、この燃焼状態は常に安定ではなく、特に水素の噴射温度が下がると不

安定になることはよく知られている．同軸型燃焼器のこのような振動燃焼は，ロケットエンジン内部全体での振動燃焼の原因になることもある．これらの詳細については，田村らが文献 2 にまとめている．

一方，近年は数値解析により燃焼反応を伴う超臨界流体についての解明がいくつか試みられてきている．そのなかで最も代表的なものとして Sandia National Lab. の Oefelein[3] が，高圧での特性を考慮した気体の状態方程式である BWR(Benedict-Webb-Rubin) 方程式や PR(Peng-Robinson) 方程式などを使っている．また 3 次元解析でかつ LES を導入してインジェクター付近の流れ場を 1995 年から解析している．V. Yang らのグループが，LOX/GH₂ および LOX/Methane の同軸型インジェクターについて，SRK(Soave-Redlich-Kwong) 方程式や LES を使った解析も行っている [4][5]．国内では清水が超臨界状態だけでなく亜臨界状態の液体酸素と水素ガスの微粒化・混合についても解析が可能な CIP(Cubic Interpolated Pseudoparticle) を用いた 2 次元軸対称数値解析を始めている [6][7]．また，松山が SRK 方程式を使って超臨界状態の酸素/水素気体の混合・燃焼を考慮した解析を行い始めているが，スケールが 1mm と極めて小さい領域についてのみの解析しか行えていないのが現状である [8]．

3 マルチスケール手法

これらの過去の研究例のなかで最も大きな問題となるものとして，超臨界状態における物性データ・燃焼反応モデルの不確かさがあげられる．このような高圧では実験が容易ではないため，必要となる実験データ，特に燃焼過程で発生する OH や H₂O, HO₂, H₂O₂ の中間生成物に関連した情報が欠落している．

具体的には，物性データについては近年は NIST(National Institute of Standard and Technology) データ，状態方程式としては PR 状態方程式や SRK 状態方程式により流体的に取り扱つかうことで，解析されている例がみられる．しかし，NIST データについては H₂, O₂, H₂O については実験データに基づく精度が高いデータがあるものの，それ以外の OH, H₂O, HO₂, H₂O₂ の中間生成物についてのデータは存在しない．同様の理由で状態方程式についても OH, H₂O, HO₂, H₂O₂ の中間生成物に関しては分圧が小さいことから完全気体の状態方程式をそのまま利用している．

燃焼反応モデルに関しては，通常常圧環境下もしくは衝撃波管をもとに作られたモデルが多く，100 気圧クラスの高圧環境下で利用可能なモデルが極めて少ない．層流燃焼速度については，50 気圧になると 1 気圧の 1/10 と大きく変化することが実験的に示されており，越はこのような燃焼速度を再現できる反応モデルを構築している [9] が，100 気圧ではまだ十分に検証されていない．また，我々はロケットエンジン排気流れや爆轟波の解析 [10][11] で，高圧領域での反応速度定数の変化を考慮した Petersen and Hanson モデル [12] を使用しているものの，超臨界状態ではこの反応モデルがそのまま使えるか否かが十分検討されていない．

実験的にもデータを得ることが非常に困難な情報を補うための手法として可能な方法が，マルチスケール手法である．この概念図を図 1 に示す．この手法については実際に，松本らが過去に行ってきたことであり，温度非平衡モデルの構築・検証によってこの手法が有効であることを確認している [13][14][15][16]．従って，これらで得られた知見から，マルチスケール手法により物性データや燃焼反応モデルが構築可能だと考える．

そこで我々は，このような超臨界燃焼流れに対して，分子動力学法 (MD) や量子分子動力学法 (QMD) などを駆使したマルチスケール手法により下記の 2 点を開発する．

- 熱物性データおよび状態方程式の構築

- 燃焼反応モデルの構築

すなわち，世界的に見ても大きく不足している上記の 2 つのモデルを開発することを大きな柱とし，超臨界流体そのものの流体解析については，著者らが開発してきている圧縮性燃焼流体コード [10] を発展させることを想定している．そしてこれらのデータが国内だけでなく国外にも広く使われて超臨界燃焼流体に対する研究の発展に寄与できると考えている．本論文では，上記 2 つのうち，熱物性データおよび状態方程式の構築について，現在まで行ってきた研究を述べる．

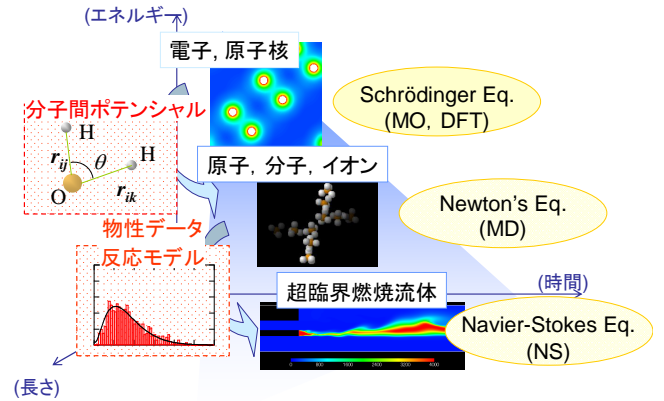


Fig. 1: Schematic figure of multi-scale method in present research.

4 熱物性データ及び状態方程式の構築に向けた検討

4.1 分子動力学法による熱物性の算出 まず，過去に津田らが行ってきた研究 [17] を簡潔に紹介し，その後これから行う研究の概要を紹介する．津田らは液体酸素中に不純物として窒素あるいはヘリウムがとけ込んでいる場合における気泡核生成現象について，分子動力学シミュレーションに基づく解析を行った．その中で，本研究に関連するものは，彼らが分子動力学法で使用するポテンシャルパラメータを設定する際に用いた方法である．具体的には，幅広い密度 温度領域における分子動力学シミュレーションの結果をよく再現するように状態方程式を構築し，その状態方程式から得られる気液の平衡点が実験値とよく合うように，ポテンシャルパラメータを設定している．以下に，この研究で用いられた状態方程式の表現 (Kataoka の方法 [18]) と，ポテンシャルパラメータの設定方法を簡潔に述べる．

まず，津田らが状態方程式の表現に用いた Kataoka の方法とは，Helmholtz の自由エネルギーの微分関係から，ポテンシャルエネルギーや圧力を求めるものである．具体的には，まず希薄極限における Helmholtz の自由エネルギーからの超過分 A^e を，密度 ρ と温度 T の級数として次のように表す．すなわち，

$$A^e = \frac{N}{\beta} \sum_{n=1}^5 \sum_{m=-1}^5 A_{mn} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n \left(\frac{\beta}{\beta_0} \right)^m. \quad (1)$$

ここで， k_B をボルツマン定数として $\beta = 1/k_B T$ であり， $\rho_0 = 1/\sigma^3$ ， $\beta_0 = 1/\epsilon$ である．また N は分子数である．一方，ポテンシャルエネルギー E_p ，圧力 p と， A^e の間には，熱力学が導く次の関係が成り立つ．すなわち，

$$E_p = \left(\frac{\partial (\beta A^e)}{\partial \beta} \right)_\rho, \quad (2)$$

$$p = \frac{\rho_0}{\beta} \left\{ 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\beta A^e}{N} \right)_\beta \right\}. \quad (3)$$

以上が Kataoka による状態方程式の表現であるが、式 (1) には 35 個の定係数が含まれている。この係数を決めるのに、津田らは気相から液相にわたる幅広い密度 温度領域における分子動力学シミュレーション (ただし、単原子分子として表現した Lennard-Jones ポテンシャルを使用) から得られるポテンシャルエネルギー E_p 、圧力 p の値を用いている。なお、ここでの分子動力学シミュレーションの具体的な方法については、徳増らの方法 [21] に倣っており、詳細はそちらを参照されたい。

そのうえで、ポテンシャルパラメータについては、構築された状態方程式から求められる気液平衡点のうち、大気圧下での平衡液相密度が実験値を最もよく再現するように、Lennard-Jones 流体の示す対応状態原理 [19] を利用して設定している。結果の一例として、酸素の場合における気液平衡点の計算結果と実験結果 [20] の比較を図 2 に示す。これより、結果的に大気圧下での平衡液相密度 (90K, 1140kg/m³) だけでなく、およそ臨界点近傍 (臨界点は、155K, 435kg/m³) を除いた幅広い温度領域で、気液平衡点とよく合うポテンシャルを設定できたことを示している。

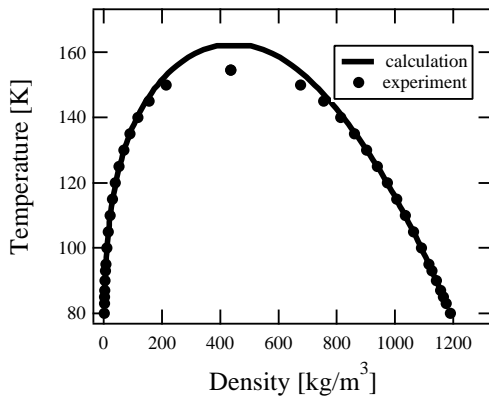


Fig. 2: Comparison of calculated saturation points with experimental values for oxygen.

以上の方法の特徴は、状態方程式に含まれる定係数を実験値ではなく分子動力学シミュレーションの結果から導いている点と、圧力を密度 温度の関数として表現する状態方程式ではなく、Helmholtz の自由エネルギーという、熱力学的情報を全て含んだ物理量の微分形として与えている点である。このような方法は、より高精度な状態方程式をさまざまな物理量の間で構築するのに有効であると考えられる。

次に、水素分子に関して分子動力学を用いて得られた結果を NIST データ [22] と比較する。図 3,4 にそれぞれ 100K, 200K における水素分子の密度に対して、分子動力学 (MD) で得られた結果と NIST データとの比較を示す。200K では概ね MD より得られた結果は NIST データと一致しているが、100K では密度が 30kg/m³ の時に MD より得られた結果は NIST データのおよそ 3 割低い値を算出している。この理由としては、水素分子を単原子として取り扱っていることが大きな原因であると考えられるため、今後 2 原子分子として取り扱うことで改善する必要がある。今回は酸素分子や水素分子について現在得られている結果について述べたが、水分子や中間生成物として特に重要な O, H, OH などについても、適用すべきポテンシャル関数の検討をおこなったうえで分子動力学シミュレーションなどを実施し、熱物性データの算出や状態方程式を構築することを予定している。これにより、実験的情報が得られにくい温度 圧力領域においても、詳細でより信頼性のある熱物性のデータならびに状態方程式の構築が可能になると考えている。

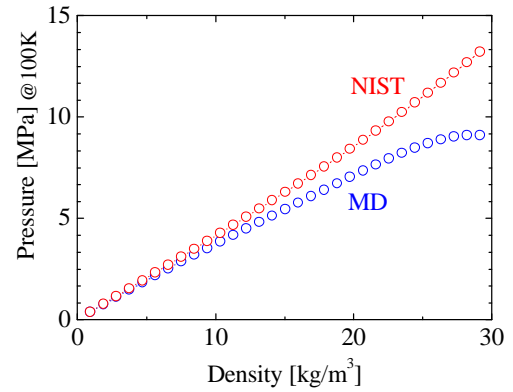


Fig. 3: Comparison of pressure at 100K for hydrogen between NIST and MD results.

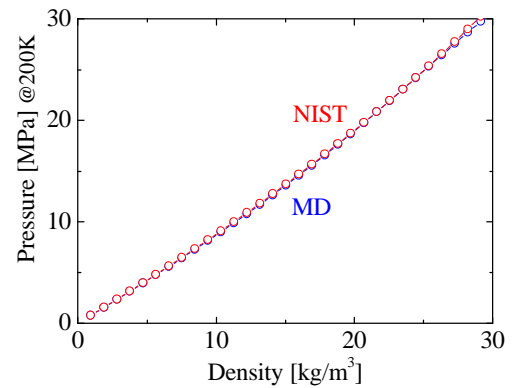


Fig. 4: Comparison of pressure at 200K for hydrogen between NIST and MD results.

4.2 低温における水素分子の熱力学的特性 300K 以下の水素分子についての熱力学的特性について簡単に述べる。水素分子は、臨界圧力 1.3MPa、臨界温度 33K と極めて低い臨界温度であることが知られているが、一方で回転特性温度は 85.4K と臨界温度よりも高い。ロケットエンジンのサイクルや運転状態にも依存するが、特に水素分子についての量子効果も含めた熱力学的挙動については注意を払う必要がある。

図 5 に水素分子についての量子効果パラメータを示す。小竹 [23] によると、量子効果パラメータは $\Lambda = \hbar / \sqrt{1.5k_B} = 1 / (\sqrt{MTl})$ と定義されており、量子力学的運動エネルギーが (古典的に定義される運動エネルギーを含めた) 全運動エネルギーに対して占める割合を表している。ここで、 \hbar は換算プランク定数、 k_B はボルツマン定数、 M は分子質量、 T は温度、 l は平均自由行程に相当するパラメータである。また、ここでの量子効果パラメータは、ポテンシャル場中での分子の並進運動に対する量子性の影響を評価していることに注意する。図 5 より、超臨界状態で運転する 1 段目のロケットエンジンは二段サイクルであるために比較的水素の燃焼器への噴射温度が高く、量子効果はほとんど見られないのに対して、亜臨界状態で運転する 2 段目のロケットエンジンは量子効果が 10%程度と無視できないオーダーになることがわかる。

次に、水素の分子内自由度に対する量子性の影響を表すために、定圧比熱の温度依存性を図 6 に示す。ここで、低密度極限と記されているものは、比熱に対する理想気体分の寄与を再

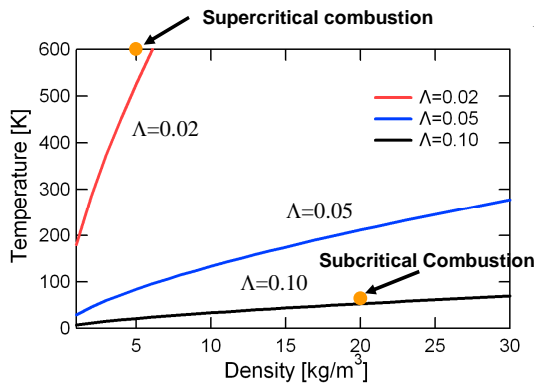


Fig. 5: Parameter of quantum effect on hydrogen.

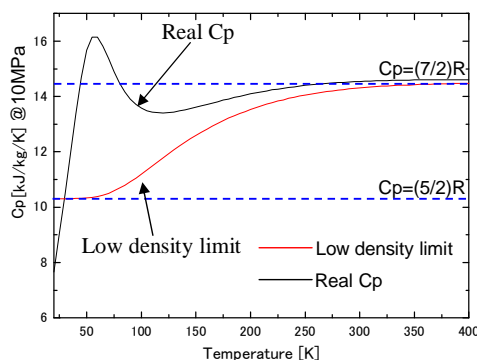


Fig. 6: Constant-pressure specific heat at 10MPa for hydrogen.

帰式で表したもので (Real C_p と表記されている実際の定圧比熱の値も含めて) NIST からの引用である。また、図 6 に記されている $C_p = 5/2R$, $C_p = 7/2R$ の線は、それぞれ水素分子の回転運動が完全凍結されている場合と完全励起されている場合の古典的表現である。図 6 より、300K 以下では、理想気体分の寄与については古典的な表記がまったく妥当でないことがわかる。これは、水素の回転特性温度が、他の流体と異なって非常に高い値 (85.4K) であることに起因している。

以上をまとめると、まず 300K 以下の水素分子については、少なくとも理想気体分の寄与に関する回転量子効果の影響を考慮する必要がある。また、100K 以下になると、ポテンシャル場中の並進運動に対しても量子効果を考慮する必要性が生じる可能性があると考えられる。後者については、量子分子動力学法のように、シュレディンガー方程式を解く枠組みをカップリングした手法の適用が必要になると考えられるが、この点については、現在手法の妥当性も含めて検討中である。

5 まとめ

超臨界燃焼流れにおける物理化学現象を把握するために、鍵となる熱物性データ・状態方程式の再構築をマルチスケール手法に基づいて行うことについて簡潔に述べた。その結果、現状の分子動力学法では特に 10MPa では NIST データを再現できていないこと、また水素分子については量子効果を含めた熱物性値・状態方程式を考慮しなければならないなどの課題が定量的に示された。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (課題番号 19360092) の支援を受けて行ったものである。ここに記して感謝の意を表する。

References

- [1] W. Mayer and H. Tamura, J. Propulsion and Power, Vol.14, No.5, pp.835, 1998.
- [2] 田村洋, ながれ 23 pp.307-314, 2005.
- [3] J.C.Oefelein, AIAA Paper 2004-0159, 2004.
- [4] N.Zong, H. Meng, S-Y, Hsieh, and V. Yang, Physics of Fluids, Vol.16, No.2, pp.4248-4261, 2004.
- [5] N.Zong, and V. Yang, AIAA paper 2006-760, 2006.
- [6] 清水和弥, 清水太郎, 坪井伸幸, 第 44 回日本燃焼シンポジウム, pp.158-159, 2007.
- [7] K. Shimizu, T. Shimizu, N. Tsuboi, AIAA paper 2008-1021, 2008.
- [8] 松山新吾, 新城淳史, 溝渕泰寛, 小川哲, 第 44 回日本燃焼シンポジウム, pp.224-225, 2007.
- [9] 越光男, 燃焼の科学と技術, Vol.7, pp.153-162, 2000.
- [10] 坪井伸幸, 伊藤隆, 宮島博, 日本航空宇宙学会誌, Vol.54, No.633, pp.441-447, 2006.
- [11] N.Tsuboi, K.Eto, and A.K.Hayashi, Combustion and Flame, Vol.149, pp.144-161, 2007.
- [12] E.L. Petersen and R.K. Hanson, Journal of propulsion and power Vol.15, No.4, July-August 1999.
- [13] T. Tokumasu and Y. Matsumoto, Physics of Fluids, Vol.11, No.7, pp.1907-1920, 1999.
- [14] N. Yamanishi, Y. Matsumoto and K. Shobatake, Physics of Fluids Vol.11, No.11, p.3540-3551, 1999.
- [15] N.Tsuboi and Y.Matsumoto, AIAA Journal, Vol.43, No.6, pp.1243-1255, 2005.
- [16] Y. Sakiyama, S. Takagi and Y. Matsumoto, Physics of Fluids 16, pp.1620-1629, 2004.
- [17] 津田 伸一, 徳増 崇, 上條 謙二郎, 機論 B 71, pp.200-207, 2005.
- [18] Y. Kataoka, J.Chem.Phys., 87 589-598, 1987.
- [19] 例えば, J. K. Johnson, J.A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Mol. Phys., 78-3, 591-618, 1993.
- [20] 日本機械学会編, 流体の熱物性値集, 1983.
- [21] 徳増崇・上條謙二郎・小原拓・松本洋一郎, 機論 B68-668, 1227-1234, 2002.
- [22] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, 2007.
- [23] 小竹進, 分子熱流体, 丸善, 1990.