

微小重力場を利用した熱面点火の機構解明

永田 晴紀

微小重力場を利用した

熱面点火の機構解明

指導教官

河野通方 教授

17083

永田 晴紀

目次	頁
第 1 章 序論	1
第 2 章 研究の目的	4
第 3 章 実験装置および方法	
3-1. 燃焼容器および熱線	6
3-2. 熱線温度制御装置	7
3-2-1. 作動原理	7
3-2-2. 差動増幅回路	9
3-2-3. 電流増幅部	10
3-2-4. 熱線温度制御装置の動作確認	11
3-2-4-1. 非点火時	11
3-2-4-2. 点火時	12
3-3. 混合気および混合気タンク	13
3-4. 微小重力実験	13
3-5. 点火遅れの測定	14
3-6. 熱線温度の測定	15
3-6-1. 設定温度の決定	15
3-6-2. 白金線温度の履歴の測定	15
3-7. 実験手順	16

第4章 数値計算の方法	18
4-1. 支配方程式	18
4-2. 化学反応モデル	19
4-3. 表面反応モデル	21
4-4. 輸送係数	23
4-4-1. 輸送係数の計算方法	23
4-4-2. ポテンシャル定数	25
4-5. 計算の流れ	27
第5章 メタン-酸素-窒素混合気を用いた実験および計算	29
5-1. 点火遅れ	29
5-1-1. 重力場の影響	29
5-1-2. 窒素による希釈の効果	31
5-1-3. 数値計算の結果	32
5-1-4. 点火位置からの考察	33
5-1-5. 熱線材料の影響	35
5-2. 点火に先立つ化学反応	36
5-2-1. 熱線への供給電力	36
5-2-2. 発熱量の履歴	39
5-2-3. 温度の履歴	40
5-3. タングステン線の軸方向の温度分布の影響	41
5-3-1. 点火遅れ	42
5-3-2. 混合気への熱伝達	42

5-3-3. 発熱量の履歴	43
第6章 水素-空気混合気を用いた実験および計算	45
6-1. 白金線を用いた場合	45
6-1-1. 点火遅れ	45
6-1-2. 最低初期加熱温度	46
6-1-3. 数値計算の結果を用いた考察	48
6-1-3-1. 白金線温度の上昇率	48
6-1-3-2. 表面反応による発熱	48
6-1-3-3. 白金表面の被覆率	49
6-1-4. 白金線温度の上昇率	51
6-2. ニッケル線を用いた場合	53
6-3. Cowardらの実験結果の考察	55
第7章 結論	59

謝辞

参考文献

記号表

以下で用いる記号を次のように定義する。ただし、それぞれの章においてこと異なる定義がされている場合は、そちらの方が優先する。

A	白金表面のサイト一個の面積 [m^2]
C_p	定圧比熱 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$]
C_v	定積比熱 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$]
D	拡散係数 [m^2/s]
E	混合気の内部エネルギー [J/mol]
I_{AB}	R_A および R_B を流れる電流値
I_{HW}	熱線および R_C を流れる電流値
M, m	分子量 [kg/mol]
N	混合気のもル濃度 [mol/m^3]
p	圧力 [N/m^2]
Q_{cond}	熱線単位長さあたりの支柱への熱損失 [W/m]
Q_{ep}	熱線単位長さあたりの電気的な加熱量 [W/m]
Q_{ht}	単位長さあたりの熱線から混合気への熱伝達 [W/m]
Q_{rad}	熱線単位長さあたりの輻射による放熱量 [W/m]
Q_{sr}	熱線単位長さあたりの表面反応による発熱量 [W/m]
$q(r)$	ポテンシャル関数
q_r	拡散および熱伝導による熱流束 [W/m^2]
\dot{q}_C	化学反応による発熱 [W/m^3]

R	気体定数 [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$]
r_w	熱線の半径 [m]
R_A, R_B	ホイートストンブリッジ部の抵抗, またはその抵抗値
R_C	熱線温度設定用の抵抗, またはその抵抗値
r	半径方向の座標 [m]
v	半径方向の流速 [m/s]
V_+	差動増幅部への正入力 [V]
V_-	差動増幅部への負入力 [V]
v	ホイートストンブリッジの不平衡電圧 [V]
X	モル濃度 [mol/m^3]

ギリシャ文字

Θ	白金表面における被覆率
λ	熱伝導率 [$\text{W/m}\cdot\text{K}$]
μ	粘性係数 [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]
ρ	密度 [mol/m^3]
σ_{rr}	粘性応力 [$\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$]
Ω	衝突積分

上付き添え字

a	吸着, または吸着された状態
g	ガスの状態
d	脱離

f 生成

下付き添え字

k 化学種 k

C 化学反応による

HW 熱線

mix 混合気

np 無極性分子

p 極性分子

第1章 序論

高温熱面による可燃性混合気の点火，すなわち熱面点火は多くの燃焼機器においても見られる現象であり，例えば火花点火機関のノッキングは熱面点火が関係しているとする説もある．また，熱面点火を利用したものとしてはディーゼルエンジンのグロープラグを例として挙げる事ができる．実用的な面以外にも，熱面点火の機構を解明することは防災および燃焼学の基礎的な観点の両面からも重要であるため，これまで多くの研究が行われている．例えば Stoutら [2] は水素-空気およびメタン-空気混合気を電氣的に加熱されたニクロム線を用いて点火する実験を行い，点火に必要な供給エネルギーの値を測定した．しかし彼らの実験においては供給されたエネルギーの大部分は熱線の温度上昇に使われており，混合気に供給されたエネルギーを見積もることは困難である．一般的に混合気の点火に必要なエネルギーを測定する方法としては熱面点火よりも火花点火の方が優れていると言われている．一方，熱面点火は微小な点火源の温度が混合気の点火に与える影響を調べる方法としては優れている．

Cowardら [1] は，都市ガス(CH_4 : 93.2%, C_2H_6 : 3.3%, C_3H_8 : 1.5%, N_2 : 1.5%, others: 0.5%) - 空気混合気を電氣的に加熱されたニッケルおよび白金の棒($4.25 \times 0.5 \times 0.04$ inches = $108 \times 12.7 \times 1.02$ mm)を用いて点火する実験を行い，混合気の点火温度を測定した．実験において彼らは経験的に知られた点火温度よりもわずかに低い温度まで金属棒を急速に加熱し，以後はゆっくりと金属棒の温度を上昇させ，混合気が点火したときの温度を点火温度と定義した．実験の結果，白金棒

を用いて混合気を点火すると、ニッケルを用いた場合に比べて点火温度が著しく高くなることを示した。また、混合気の当量比を横軸に、点火温度を縦軸にとって実験結果をプロットすると、ニッケルを用いた場合はグラフは右あがりの直線になるが、白金を用いた場合は理論混合比付近で点火温度が極大値を持つことを示した。得られた結果を図1-1に示す。この図は、燃焼学の教科書として広く知られているLewisら[8]の文献から引用したものである。彼らはこれらの結果から、強い触媒効果がある固体表面で混合気を点火するためには、触媒効果がない固体表面に比べて固体表面の温度をより高くする必要があると結論した。また、理論混合比付近で点火温度が極大となるのは、その条件で白金表面での触媒反応が最も活発になるからであると説明している。

彼らが用いた、熱源の温度を徐々に上昇させたときに混合気が点火したときの温度を点火温度と定義するという方法は他の研究者によっても多く用いられている。例えばDetz [7] は徐々に加熱されて温度が上昇していく熱線を用いてアセチレンを点火する実験を行い、点火温度を測定している。この定義で測定された点火温度は初期条件が明確に定義されないために現象の解釈が難しい、また、点火温度が熱源の加熱速度に依存する可能性に注意する必要がある。

点火温度を測定する方法として、熱源を可燃性ガス中で瞬時に高温まで加熱し、点火の有無を調べるという方法も多く用いられている。Cutler [6] はコンデンサ放電により急速に加熱されたタングステンの箔を用いてメタン-空気混合気を点火する実験を行い、点火に必要な加熱温度のピーク値を調べた。Ashmanら [4] は熱線をコンデンサ放電により急速に加熱し、その後熱線の温度がその温度に保たれるように加熱量

を制御した。この熱源を用いて水素-空気混合気およびメタン-空気混合気を点火する実験を行い、熱線の温度が点火遅れに及ぼす影響を実験的に調べた。彼らが熱線に用いたのは、水素-空気混合気にはニッケル線、メタン-空気混合気にはタングステン線である。Adomeit[5]はコンデンサ放電により急速に加熱されたクロミウム-ニッケルの棒を用いてペンタン-空気混合気およびプロパン-空気混合気を点火する実験を行い、マッハツェンダー干渉計を用いて熱源近傍の温度場の履歴を測定した。Kumagaiら[3]は一定流速で流れる都市ガス-空気混合気を電氣的に加熱されたニクロム線を用いて点火する実験を行い、混合気の流速およびニクロム線の直径が点火温度に与える影響を実験的に調べた。

以上述べられたように、これまでに行われてきた熱面点火に関する研究例は少なくないが、熱面点火の基礎的な機構には不明な点が多く残されている。その理由については次章で述べる。

第2章 研究の目的

第1章で述べられたように、これまでに行われてきた熱面点火に関する研究例は決して少なくはないが、それでも依然として熱面点火の基礎的な機構は十分に説明されているとは言えない。熱面点火の機構説明を阻んでいる大きな理由としては、自然対流の影響が挙げられる。高温熱源の温度を徐々に上昇させて実験を行った場合はここで指摘するまでもなく現象は自然対流の影響を受ける。急速に加熱された熱源を用いる場合では、一般的に熱源を加熱してから混合気が点火するまでにはある程度の時間遅れ（この時間遅れは点火遅れと定義される）がある。点火遅れは熱源の温度が低くなるに従って長くなり、さらに熱源の温度を低くするとついには混合気が点火しなくなるのであるが、燃焼学および防災上の両面から最も興味の対象となるのは、この混合気が点火するぎりぎりの温度の、点火遅れが長い条件での現象である。しかし点火遅れが長くなるに従って高温熱源が引き起こす自然対流の影響が強くなるため、このような条件では現象の解釈が困難となる。高温熱源表面でゆっくりと反応が進む触媒反応が混合気の点火に影響を与える場合はこの自然対流の影響はさらに深刻で、例えば図1-1に示されているCowardらの実験では白金を用いた場合点火温度は理論混合比付近でかなり強いピークを示しているが、ここまで強いピークを示すのはなぜなのか、その基礎的な機構については未だに明らかにされていない。

第1章で述べられたとおり、混合気が点火するときに混合気に供給されるエネルギーに着目するときは火花点火を用いた研究が適しているが、点火源の温度に着目するときは熱面点火を用いた研究が適しており、熱

面点火が燃焼学の基礎的な立場から興味の対象となっているのはこの理由による。一方、近年恒久利用型の宇宙ステーションの開発計画が我が国でも国際的な協力のもとで進められているが、宇宙ステーションの中は無重力環境となっているため自然対流が起きず、局所的な高温部が生じたときに熱が奪われにくいことから火災を起こしやすい環境になっている。このため、安全性および経済性の両面から適正な宇宙ステーションの設計を行うためには微小重力場における可燃性混合気の点火に対する知見を得ることは必要不可欠である。

以上の理由から本研究では、まず通常重力場および微小重力場において電気的に加熱された熱線を用いて可燃性混合気を点火する実験を行い、重力場の影響を調べた。また、熱線として白金線を用いた実験も行い、白金の触媒作用が熱面点火に与える影響を実験的に調べた。実験にあたっては、初期条件を明確にし、解析をできるだけ容易にするために、極めて短時間で熱線をあらかじめ決められた設定温度まで加熱し、加熱完了後は混合気が点火するまで熱線の温度をその設定温度に保つよう加熱量を制御するような熱線温度制御装置を設計し、これを用いて全ての点火実験を行った。微小重力場において熱線を用いて混合気を点火すると、現象は熱線を対称軸とした軸対称となるため数値シミュレーションを用いた解析が容易になる。これを利用して、詳細な化学反応モデル、多成分拡散、および白金を用いた場合は白金表面における触媒反応を考慮に入れた数値シミュレーションを行い、微小重力場で得られた実験結果と比較検討することにより、触媒反応による影響も含めて、熱面点火の機構解明を行った。

第3章 実験装置および方法

3-1. 燃焼容器および熱線

実験装置の概略図を図3-1に示す。燃焼容器は内径60mm、燃焼室長さ16mmのジュラルミン製の円筒形容器で、中の様子が観察できるように両端にガラスのふたが取付けられている。燃焼容器内には混合気点火および測定用の熱線が、直径1mmの鋼鉄製の支柱にハンダを用いて取付けられている。この熱線は後に述べる熱線温度制御装置によって、瞬時に設定温度まで加熱され、加熱完了後は混合気が点火するまで一定温度に保たれる。この熱線は予混合気を点火する役割に加えて、混合気の点火を検知する手段としても使われる。可燃性混合気としてメタン-酸素-窒素混合気および水素-空気混合気を用いる。熱線としては、メタン-酸素-窒素混合気には直径150 μ m、長さ40mmのニッケル線およびタングステン線を、水素-空気混合気には直径100 μ m、長さ40mmのニッケル線および白金線をそれぞれ用いる。

ニッケル線およびタングステン線を熱線に用いた場合は熱線の温度は混合気が点火する瞬間まで一定温度に保たれるが、白金線を用いて水素-空気混合気を点火する場合は、白金線を設定温度まで加熱した直後から白金線表面で激しい発熱を伴う触媒反応が起こるため、白金線の温度は一定にはならず、徐々に上昇し、やがて高温に加熱された白金線を点火源として混合気が点火する。この場合は白金線の発光をビデオで撮影し、画面上の輝度から白金線温度の履歴を得る。また、混合気の点火を検知するためにフォトダイオードを用いて火炎の発光を観測する。白

金線を用いる場合の実験装置の概略を図3-2に示す。

3-2. 熱線温度制御装置

3-2-1. 作動原理

本研究は数値計算と微小重力場での実験とを組み合わせ、熱面点火の機構を解明することを目的の一つにしているが、研究を行うにあたって、瞬時に設定温度まで加熱され、加熱完了後は設定温度に保たれるような高温熱源を用いることによって、条件を簡略で解りやすいものにすることができる。実験においてそのような高温熱源を実現するために、熱線を約10msecで設定温度まで加熱し、加熱完了後は熱線の温度を設定値に保つように加熱量を制御する熱線温度制御装置を設計した。図3-3にこの装置の回路図を示す。この回路は熱線の抵抗をある設定値に、すなわち、熱線の温度をある設定値に保つように作動し、その設定値は R_c の値によって決められる(R_A および R_B の値は固定してある)。また、この装置によって熱線から混合気への熱伝達量を測定することができ、これを利用して予混合気が点火した瞬間を検知することができる。その原理を以下に説明する。

熱線を腕の一つに持つホイートストンブリッジの R_A-R_B 間と R_c -熱線間の電位をそれぞれ差動増幅回路に入力する。差動増幅回路は熱線の電気抵抗変化によって生じたブリッジの不平衡電圧を増幅し、電力増幅部を経て、これに比例した電力をブリッジに供給する。このフィードバックの効果により、熱線の抵抗値を一定に保つことができる。熱線の

設定抵抗値，すなわちそれに対応する熱線の設定温度は以下のような原理で決まる．

まず，回路の釣り合い状態を求める．実際の装置では差動増幅回路の出力は電力増幅部を経た後にホイートストンブリッジにフィードバックされるが，説明の簡便のため，ここではホイートストンブリッジの不平衡電圧 v が，差動増幅回路によって Av に増幅されてフィードバックされると考える．このとき，

$$I_{HW} = \frac{Av}{R_C + R_{HW}} \quad (3-1)$$

$$I_{AB} = \frac{Av}{R_A + R_B} \quad (3-2)$$

よって，

$$v = V_+ - V_- = R_B I_{AB} - R_{HW} I_{HW} = \left(\frac{R_B}{R_A + R_B} - \frac{R_{HW}}{R_C + R_{HW}} \right) Av \quad (3-3)$$

これを解くと，回路の釣り合い条件は

$$R_{HW} = \frac{AR_B - (R_A + R_B)R_C}{AR_A + (R_A + R_B)R_C} \quad (3-4)$$

ここで， $A = 100 \gg 1$ だから，分子および分母の第二項目は無視できて，

$$R_{HW} = \frac{R_B}{R_A} R_C \quad (3-5)$$

より熱線の抵抗値が決まる．

次に熱線の抵抗，すなわち熱線の温度が釣り合いの値から微小量だけずれた場合を考える．熱線の温度が設定値より低くなった場合， R_{HW} は下がる．一方， R_c を流れる電流と熱線を流れる電流は共通なので V_- は下がる． $v = V_+ - V_-$ で v は与えられるので v は増加する．増加した v は差動増幅回路によって Av に増幅され，電流増幅部を経た後にブリッジにフィードバックされるので，熱線に供給される電力が増加し，熱線が加熱されてもとの釣り合いの値に戻る．逆に熱線が外部から加熱されて（例えば，混合気が点火して火炎により熱線が加熱される等）温度が設定値より高くなった場合， R_{HW} が大きくなり， V_- が高くなる．従って，オペアンプ出力電圧 Av は低くなり，熱線に供給される電力が低下し，もとの釣り合いの値に戻る．

以上の説明から、熱線の温度はある設定値に保たれ、その設定値は R_c の値によって決められること、および、混合気の点火はオペアンプの出力電圧の低下という形で検知できるということがわかる．また、熱線には熱線の温度を一定に保つのに必要なだけの電力が供給されるため、熱線に供給される電力は熱伝達、熱伝導および輻射により熱線から奪われる熱量の総和に等しい．

3-2-2. 差動増幅回路

差動増幅回路の入力インピーダンスは R_1 ， R_2 ， R_3 および R_4 の各抵抗値によって決まる．入力インピーダンスが小さすぎると差動増幅回路に流れ込む電流値がホイートストンブリッジを流れる電流値に比べて無視で

きなくなり、ホイートストンブリッジの釣り合いを崩す原因となる。一方、 $R_1 \sim R_4$ を流れる電流値に比べてオペアンプに流れ込む電流値が無視できなくなると差動増幅回路が正しく作動しないので、差動増幅回路の入力インピーダンスはオペアンプの入力インピーダンス（約 $10^{12}\Omega$ ）に比べて十分小さい必要がある。以上の理由から、差動増幅回路の入力インピーダンスが $1M\Omega$ 程度になるように各抵抗値を設定した。

3-2-3. 電流増幅部

差動増幅回路の出力電流は、3段のエミッタフォロワーを経た後、初期加熱開始時には数十アンペアにまで増幅される。この値から格段のエミッタフォロワーを流れるおおよその電流値を求め、各電流値において電流増幅率がよく、かつ急激な電圧変化に追従できるようなトランジスタを選定した。エミッタフォロワーの3段目では電流値があまりに大きく、トランジスタ1つでは定格内におさめることができないため、トランジスタを並列に接続することで対応した。また、2段目および3段目のトランジスタには放熱フィンを取り付け、トランジスタの発熱に対処した。使用したトランジスタは以下の通りである。

1 段目：2SC3281

2 段目：2SC2565

3 段目：2SC2565 \times 3 ～ 8 個

3-2-4. 熱線温度制御装置の動作確認

3-2-4-1. 非点火時

通常重力場において熱線を加熱したときの熱線への供給電圧、および熱線の発光をフォトダイオードで観測した結果を図3-4に示す。熱線に用いられたのは直径 $150\mu\text{m}$ 、長さ 40mm のタングステン線で、燃焼容器内のガスは空気、熱線の加熱設定温度は 1573K である。熱線温度制御装置のスイッチを入れた瞬間が時刻0である。熱線加熱開始直後は熱線の抵抗はきわめて小さいのでホイートストンブリッジの不均衡電圧 v は大きく、差動増幅回路の増幅率 A と v との積がオペアンプに与えられている電源電圧 E よりも大きい間は、作動増幅回路の出力電圧は E にほぼ等しい。この間、ホイートストンブリッジには一定電圧（ほぼ E に等しい）がかかっているため、熱線の温度が上昇して抵抗値が大きくなるに従って供給電圧は増加する。この状態がスイッチを入れた後十数msec続く。熱線が加熱され、抵抗値が大きくなると v が小さくなる。 $Av=E$ になった以後は、差動増幅回路の出力電圧は v の減少に応じて減少するため、熱線への供給電圧も急激に減少する。このとき、

$$v \leq \frac{E}{A} = \frac{E}{10^2} \approx 0 \quad (3-6)$$

となっており、熱線は制御装置起動後十数msecで設定温度に達したものと考えてよい。フォトダイオードの出力波形から、熱線がこの時間で急激に設定温度まで加熱され、加熱が完了した以後はほぼ一定温度に保

たれている様子がよく判る。

3-2-4-2. 点火時

3-2-4-1と同じ条件で、通常重力場においてメタン-空気混合気を点火したときの熱線への供給電圧、および熱線の赤熱による発光と火炎の発光をフォトダイオードで観測した結果を図3-5および図3-6に示す。混合気が点火した際の火炎の発光をフォトダイオードがとらえると同時に、熱線が火炎により加熱され、供給電圧が急激に低下している様子がよくわかる。このように、供給電圧を測定することによって点火の瞬間を知ることができる。

熱線として白金線を用いて水素-空気混合気を点火する場合、得られる供給電圧の履歴は以下に述べる理由により図3-5および図3-6のようにはならない。水素-空気混合気中で白金線を設定温度まで加熱すると、加熱完了直後から白金線表面を触媒とした水素の燃焼反応（以下、表面反応と呼ぶ）が起こり始める。この反応熱により白金線は加熱され、一方で供給電圧は白金線の抵抗値を一定に保つような値をとるため、供給電圧は急激に0まで減少する。供給電圧が0になった後も白金線は表面反応により加熱され、白金線の温度は上昇を始める。やがて高温に加熱された白金線を点火源として混合気が点火するが、このとき供給電圧はすでに0まで減少しているため、点火による供給電圧の低下は無く、供給電圧を測定しても混合気の点火の瞬間を知ることができない。この場合は混合気の点火をフォトダイオードを用いて検知した。

3-3. 混合気および混合気タンク

本研究で用いられた可燃性混合気は、メタン-酸素混合気、メタン-酸素-窒素混合気および水素-空気混合気である。混合気は以下の手順で作成した。まず、真空ポンプで混合気タンク内を2~3 mmHgまで減圧し、このタンク内に混合気の各成分ガスを順番に所定の分圧ずつ充填する。最終的に混合気の圧力がゲージ圧で1気圧になるようにする。各成分ガスをガスボンベから混合気タンクに充填する際には十分に時間をかけ、混合気の温度が変化しないように注意した。混合気タンクにはスターラーが取り付けられており、外部から磁気誘導でこれを回転させ、混合気タンク内の混合気が一様になるように常にかくはんしている。混合気が十分かくはんされ、かつ混合気の温度が室温に安定するまで、混合気調製後は十分な時間をおいてから実験を行った。

3-4. 微小重力実験

微小重力場を実現する方法として、実験装置を自由落下させながら実験を行う自由落下法を用いた。単に実験装置を自由落下させるだけでは空気抵抗の影響により良質な微小重力場が得られないので、この影響をできるだけ取り除くため、図3-1のように実験装置本体を空気遮断箱の中に入れ、両者が互いに接触しないように落下させる二重箱方式を採用した。メタン混合気を用いた微小重力実験は全て高さ2mの落下塔（微小重力時間約0.5秒）を用いて行われた。白金線を用いて水素-空気混

合気を点火する実験は、表面反応は気相反応に比べてゆっくりと進行するため、本学航空宇宙工学科の10mの落下塔を用いて、落下距離5m、微小重力時間約1.0秒で行われた。また、白金線を用いた実験の一部は、北海道上砂川町の地下無重力実験センター (JAMIC)にある、落下距離500m、微小重力時間約10秒の落下施設を用いても行われた。

3-5. 点火遅れの測定

ニッケル線およびタングステン線を熱線に用いた場合、熱線が設定温度に達してから混合気が点火するまである程度の時間がかかる。この時間を点火遅れ(Ignition delay)と定義する。点火遅れの値は、図3-5に示すように熱線への供給電圧を測定することにより得られる。図中では参考のためにフォトダイオードにより熱線および火炎の発光を観測した結果もあわせて載せてあるが、実験においては3-2-4-2でも述べたようにフォトダイオードは用いられていない。

白金線を用いて水素-空気混合気を点火する場合、白金線が設定温度まで加熱された直後から盛んな表面反応が始まり、白金線への供給電圧は急速に0まで減少する。供給電圧が0になった後も表面反応により白金線は加熱され、白金線の温度は上昇を始める。やがて加熱されて高温になった白金線を点火源として混合気が点火する。つまり、白金線の温度は一定値には保たれていない。この場合も、白金線が設定温度まで加熱されてから混合気が点火するまでの時間を点火遅れと定義する。前述のようにこの場合は点火の瞬間を検知するためにフォトダイオードを用いた。

3-6. 熱線温度の測定

3-6-1. 設定温度の決定

熱線の設定温度は R_c の値によって決められるが、熱線の設定温度を決定するためには R_c と設定温度との関係をあらかじめ調べておく必要がある。このため、以下のような測定を行った。

燃焼容器内に室温、大気圧の空気または窒素を充填し、 R_c をある値に設定して熱線を加熱する。光高温計(Optical pyrometer)を用いて輝度温度を測定し、輻射率を用いて補正し、熱線の真の温度を得る。同様の測定をいくつかの R_c について行い、これらの結果から R_c と熱線の温度との関係を得る。ニッケル線および白金線の温度を測定する際には燃焼容器内のガスは空気のままで差し支えないが、タングステン線の場合は、空气中でタングステン線を長時間加熱するとタングステン線が酸化されて細くなり、一方でタングステン線の抵抗値は一定に保たれているため、温度が変化してしまう。また、光高温計で温度を測定するには数秒程度の長い時間を要するため、温度の測定においては熱線を長時間加熱する必要がある。以上の理由から、タングステン線の温度を測定する場合には燃焼容器内に窒素を充填し、タングステン線が酸化されないようにした。

3-6-2. 白金線温度の履歴の測定

熱線としてニッケル線およびタングステン線を用いた場合は熱線の温

度は混合気が点火する瞬間までは設定温度に保たれるが、白金線を用いた場合は本実験条件では白金線の温度は一定にはならない。設定温度まで電氣的に加熱された直後から、白金線表面で発熱を伴う表面反応が始まり、白金線は加熱されて温度が上昇する。白金線が加熱されて赤熱していく様子はビデオにより撮影され、画面上の輝度から白金線温度の履歴を求めた。輝度と白金線温度との関係は、空气中で既知の設定温度に加熱されている白金線をビデオで撮影し、その輝度を測定することにより得られた。

3-7. 実験手順

実験は以下の手順により行われた。まず、熱線取り付け用の支柱にハンダを用いて熱線を取り付け、これを燃焼容器内に固定する。熱線の設定温度は R_c の値により決められるが、この抵抗として直径0.3mmまたは0.5mmのコンスタンタン線を用い、 R_c の値はコンスタンタン線の長さを調節することにより設定した。抵抗としてコンスタンタン線を用いたのは、コンスタンタンは体積抵抗率の温度係数が極めて小さいことによる。コンスタンタン線にも熱線と同じ大きさの電流が流れるため、かなりの発熱が生じるが、コンスタンタン線の体積は熱線の体積に比べて十分大きく（直径で2倍以上、長さで5倍程度）、またコンスタンタンの体積抵抗率の温度係数は極めて小さいため、コンスタンタン線の温度変化による R_c の変化は無視できるほど小さい。燃焼容器内に混合気を充填し、初期状態を室温、大気圧とする。通常重力場で実験を行う場合は、混合気を燃焼容器内に充填した際に生じる容器内の擾乱が鎮静化す

るまで充分時間をおいた後、制御装置のスイッチを入れ、熱線を加熱し、混合気を点火する。この際、スイッチを入れた直後からの熱線への供給電圧をオシロスコープにより測定し、点火遅れを求める。微小重力場で実験を行う場合は、混合気を燃焼容器に充填した後、装置本体を空気遮断箱とともに鋼鉄線を用いて釣り下げる。この際、図3-1に示してあるように空気遮断箱と装置本体の底は十分な間隔が空いている。鋼鉄線を切断すると空気遮断箱と装置本体は同時に落下を始める。落下中、空気遮断箱は空気抵抗を受けるために装置本体に比べて落下する速度が遅くなるが、あらかじめ両者の間には間隔が空いており、着地まで装置本体と接触することなく落下する。装置本体は空気遮断箱の中を相対的にゆっくりと落下するので、空気抵抗をほとんど受けず、理想的な微小重力状態が得られる。鋼鉄線を切断後、制御装置のスイッチを入れる。熱線は微小重力場において急速に設定温度まで加熱され、混合気を点火する。

熱線として白金線を用いる場合は、ビデオによる白金線の撮影を同時に行う。

第4章 数値計算の方法

4-1. 支配方程式

混合気中に無限長さの円筒形高温物体，すなわち熱線があり，軸方向は一樣である．支配方程式として質量保存式，エネルギー保存式および化学種保存式を考える．ガスの流速は音速に比べて充分遅いため，圧力一定を仮定し，従って運動量保存則は用いられない．重力場の影響が無く，現象は全て軸対称に起こると考え，半径方向一次元の円筒座標系を用いる．以上より，支配方程式は以下になる．

質量保存式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho V r)}{\partial r} = 0 \quad (4-1)$$

エネルギー保存式

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho E V r)}{\partial r} = -\frac{p}{r} \frac{\partial(V r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\sigma_r V r)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r q_r)}{\partial r} + \dot{q}_c \quad (4-2)$$

化学種保存式

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho_k V r)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\rho D_k r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\rho_k}{\rho} \right) \right] + (\dot{\rho}_k)_c \quad (4-3)$$

表面反応が無い場合，境界条件は以下のように与えられる．

$$r=r_w: T=T_{HW}, V=0, \frac{\partial \rho_k}{\partial r}=0 \quad (4-4)$$

$$r=\infty: \frac{\partial T}{\partial r}=0, \frac{\partial V}{\partial r}=0, \frac{\partial \rho_k}{\partial r}=0 \quad (4-5)$$

表面反応がある場合、 $r=r_w$ での $\partial \rho_k / \partial r$ は0にならない。これについては4-3節で説明する。初期条件として、流速は0、混合気の温度は300Kとした。

表面反応が無い場合、熱線の温度は常に一定温度とした。表面反応がある場合は表面反応の発熱により熱線の温度は必ずしも一定値とはならない。この場合、熱線の熱収支として、混合気への熱伝達 Q_{ht} 、輻射による放熱 Q_{rad} 、表面反応による発熱 Q_{sr} 、軸方向の熱伝導による支柱への熱損失 Q_{cond} および電気的な加熱 Q_{ep} を考え、 Q_{cond} については軸方向一様を仮定した計算からは得られないため、実測値を用いた。電気的な加熱は熱線の温度を一定値に保つように加えられるため、次式が成り立つ。

$$Q_{ep}=Q_{ht}+Q_{rad}+Q_{cond}-Q_{sr} \quad (4-6)$$

Q_{sr} は比較的大きな値をとるため、 Q_{ep} はしばしば負になる。このようなときは、 Q_{ep} は0とする。このとき、熱線の温度はもはや一定値には保たれない。

4-2. 化学反応モデル

化学反応の計算には詳細な素反応を考慮した反応モデルを用いた。メ

タンの燃焼には29種類の化学種および表4-1に示されている134個の可逆反応式 [16] を、水素の燃焼には9種類の化学種および表4-1の1番から20番までの20個の可逆反応式をそれぞれ用いた。各素反応の逆方向の反応速度は、反応に関わる化学種の熱物性値から各素反応の平衡定数を計算し、得られた平衡定数と正方向の反応速度から計算により求めた。各化学種の熱物性値はJANAFの熱物性値表 [17] の値を用いた。

素反応式の中で*がついているのは fall off reaction を示す。一般的には反応速度定数 k は混合気の密度 $[M]$ (mol/m^3) によらないが、fall off reaction では、次式のように、低圧条件では k は $[M]$ に比例し、高圧条件では $[M]$ に無関係になる。

$$k=k_0[M] \text{ for } [M] \rightarrow 0, \quad k=k_\infty \text{ for } [M] \rightarrow \infty \quad (4-7)$$

この場合、反応速度定数は以下のようにして求められる。まず、低圧条件で求められた k と高圧条件で求められた k とが等しくなるような $[M]$ を $[M]_c$ とすると、

$$k_0[M]_c=k_\infty \quad \therefore [M]_c=\frac{k_\infty}{k_0} \quad (4-8)$$

混合気の密度 $[M]$ における k はこれらの値を用いて、

$$x=\frac{[M]}{[M]_c}, \quad k=F_{LH}(x)F(x)k_\infty, \quad F_{LH}(x)=\frac{x}{1+x} \quad (4-9)$$

$F(x)$ は、Lindemann form の場合は1になる。Troe form の場合は次式により求められる。

$$\log F(x) = \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{\log x}{N} \right)^2} \right) \log F_{cent}(T) \quad (4-10)$$

fall off reaction の詳細については文献 [14] を参照されたい。

4-3. 表面反応モデル

白金表面での水素と酸素の反応のモデルは、Hellsingら [18] により提案されているものを用いた。以下にその内容を説明する。白金表面での水素と酸素の反応は次のようなステップで進むものと考えられている。



添え字 a および g はそれぞれ吸着された状態および気相の状態を示す。(4-11)式から(4-14)式までは多くの研究者により提案されているものであり、例えば Glandら [13] や Zhdanov [15] により提案されている。(4-15)式に示されている OH の脱離は、本研究のように白金表面の温度

が高い場合は考慮の必要があるとされている [16-18] ものである。(4-13)式の逆反応は(4-13)式および(4-14)式に比べて充分遅いため無視された。(4-12)式の逆反応は、Oの脱離に必要なエネルギーが充分大きいため、無視された。また、 H_2O は本研究のような温度範囲では吸着力が弱く、生成後速やかに脱離するため、白金表面に吸着されている H_2O は無いものと考えられた。

化学種は白金表面に存在するサイトに吸着されるが、ある化学種が吸着されているサイトの数の、白金表面の全サイト数に対する割合をその化学種の被覆率(Surface coverage)と定義する。 H 、 O 、および OH の被覆率は、表面反応において、気相反応での化学種の濃度に対応するものである。被覆率の時間変化は次式のように表される。

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2K_{H_2}^a S_{H_2}(\theta) - K_{OH}^f \theta_H \theta_O - K_{H_2O}^f \theta_H \theta_{OH} - 2K_{H_2}^d \theta_H^2 \quad (4-16)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2K_{O_2}^a S_{O_2}(\theta) - K_{OH}^f \theta_H \theta_O \quad (4-17)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = K_{OH}^f \theta_H \theta_O - K_{H_2O}^f \theta_H \theta_{OH} - K_{OH}^d \theta_{OH} \quad (4-18)$$

添え字 a 、 f および d はそれぞれ吸着された状態、生成、および気相の状態を示す。 S_{H_2} および S_{O_2} はそれぞれ水素および酸素の吸着確率(Sticking Coefficient)で、これらは被覆率の総和 $\Theta = \theta_H + \theta_O + \theta_{OH}$ の関数である。

Θ は無次元の数値で、0から1までの値をとり、白金表面に化学種が全く吸着されていない状態で0、白金表面の全てのサイトに化学種が吸着

されている状態で1となる。

各反応式の反応速度定数は以下のようになる。

$$K_{O_2}^a = \frac{p_{O_2} A}{\sqrt{2\pi m_{O_2} RT}} \quad (4-19)$$

$$K_{H_2}^d = \frac{4}{\pi} v_H \exp(-E_{H_2}^d/RT) \quad (4-20)$$

$$K_{O_2}^a = \frac{p_{O_2} A}{\sqrt{2\pi m_{O_2} RT}} \quad (4-21)$$

$$K_{OH}^f = v_H \exp(-E_{OH}^f/RT) \quad (4-22)$$

$$K_{H_2O}^f = v_H \exp(-E_{H_2O}^f/RT) \quad (4-23)$$

$$K_{OH}^d = v_{OH}^d \exp(-E_{OH}^d/RT) \quad (4-24)$$

気相の状態量は全て熱線の隣のセルの値を用いる。計算に用いた各定数の値を表4-2に示す。

4-4. 輸送係数

4-4-1. 輸送係数の計算方法

本計算モデルにおいては関与している化学種の種類も多く、また温度

範囲も室温から2000K以上まで広範囲にわたっているため、混合気の粘性係数、熱伝導率および拡散係数などの輸送係数は必要な時点で混合気の組成および温度の関数として求める必要がある。個々の気体の物性値についてこのような広範な温度条件下での測定値は少ないが、多成分混合気の輸送係数は気体運動論から混合気中の分子の分布関数を用いて記述できることが知られている。混合気中の分子の分布関数は2分子間のポテンシャルエネルギーの関数であるBoltzmannの式を解くことによって求められる。以下に各輸送係数の算出方法について説明する [9]。

n 成分の粘性係数 μ_{mix} はBoltzmannの式の第一次近似解から得られた分布関数を用いて計算することができるが、これは $(n+1) \times (n+1)$ の行列式を用いるもので、計算に膨大な時間を要する。より簡単な近似式として以下のような式が導かれており、本計算ではこの近似式を用いた。

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\frac{X_i^2}{\mu_i} + 1.385 \sum_{k=1, k \neq i}^n X_i X_k \frac{RT}{p M_i D_{ik}}} \quad (4-25)$$

ただし、2成分系拡散係数 D_{ik} および成分 i の粘性係数 μ_i はそれぞれ次式で与えられる。

$$D_{ik} = 2.628 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T^3 (M_i + M_j) / 2 M_i M_j}{P \sigma_{ik}^2 \Omega^{(1,1)}(T_{ij}^*)}} \quad (4-26)$$

$$\mu_i = 266.93 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{ii}^{(2,2)}(T^*)} \quad (4-27)$$

n 成分混合気の熱伝導率 λ_{mix} は一般的には次式で表される。

$$\lambda_{mix} = \lambda' - \frac{k}{2N} \sum_{i,j} \frac{N_i N_j}{D_{ij}} \left[\frac{D_i^T}{N_i m_i} - \frac{D_j^T}{N_j m_j} \right]^2 \quad (4-28)$$

実際には第1項の λ' のみでも充分正確な値が得られるが、それでも $(n+1) \times (n+1)$ の行列式を用いた複雑な計算になるため、以下に示すようなMasonら [10] が求めた近似式を用いる。

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \left(1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n G_{ij} \frac{X_j}{X_i} \right) \quad (4-29)$$

$$G_{ij} = \frac{1.065}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (4-30)$$

ただし、成分 i の熱伝導率 λ_i は次式で与えられる。

$$\lambda_i = \frac{15}{4} \times 10^3 \frac{R}{M_i} \mu_i \left(\frac{4}{15} \frac{C_{v_i}}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (4-31)$$

成分 i の拡散係数 D_i は2成分系拡散係数を用いて以下のように求められる。

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{N - X_i} \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{X_k}{D_{ik}} \quad (4-32)$$

4-4-2. ポテンシャル定数

前述したように、輸送係数を気体運動論から算出する場合、関係して

いる分子や原子のポテンシャルを仮定する必要がある。本計算においては、 H_2O に対しては(4-33)式で表されるStockmayerポテンシャルを、その他の化学種にたいしては(4-34)式で表されるLennard-Jonesポテンシャルを仮定した。

$$q(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{r^3} \zeta, \quad \zeta = 2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi \quad (4-33)$$

$$q(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4-34)$$

(4-33)式の ζ は角度依存項であるが、輸送係数の計算に用いる場合は ζ は角度に依存せず常に2に等しいと仮定してよい。計算に用いた各ポテンシャル定数を表4-3 [12] に示す。

化学種 i の衝突積分 $\Omega^{(2,2)*}$ および化学種 i, j 間の衝突積分 $\Omega^{(1,1)*}$ の値を計算するにはかなりの時間を要するため、換算温度 T^* および T_{ij}^* に対し表が作成されている。極性分子に対しては文献 [11] の表を、無極性分子に対しては文献 [9] の表を使用する。 T^* は次式で与えられる。

$$T^* = T \frac{k}{\epsilon} \quad (4-35)$$

T_{ij}^* は、極性分子が含まれていないときは次式で与えられる。

$$T_{ij}^* = T \sqrt{\frac{k_i k_j}{\epsilon_i \epsilon_j}} \quad (4-36)$$

i, j のどちらかが極性分子のとき、極性分子を添え字 p 、無極性分子を

添え字 n で表すと, T_{np}^* は次式のようにになる.

$$T_{np}^* = T \frac{k}{\varepsilon_{np}}, \quad \varepsilon_{np} = \sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_p} \xi^2 \quad (4-37)$$

ここで,

$$\xi = 1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \alpha_n^* t_p^* \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}}, \quad \alpha_n^* = \frac{\alpha_n}{\sigma_n^3} \quad (4-38)$$

α_n は化学種の polarizability で, 文献 [9] の値を用いる. t_p^* は Stockmayer ポテンシャル定数で, H_2O の場合は 1.2 である [9]. 成分 i , j 間の衝突半径は, 極性分子が含まれないときは両者の衝突半径の平均値に等しいが, i , j のどちらかが極性分子のときは (4-38) 式の ξ を用いて以下のように求められる.

$$\frac{1}{2}(\sigma_n + \sigma_p) \xi^{-\frac{1}{6}} \quad (4-39)$$

4-5. 計算の流れ

数値計算の手順を以下に示す.

- 1) 混合気の温度および組成から, 各セルにおける, 各輸送係数, 各成分ガスの熱物性値, 各素反応の正方向の反応速度を計算する. 熱物性値から各素反応の平衡定数を計算し, これと正方向の反応速度から逆方向の反応速度を計算する.
- 2) 表面反応が含まれる場合は, 混合気の組成および状態量は熱線の

隣のセルのものを用い、各化学種の吸着量、脱離量、白金表面での各化学種の被覆率および表面反応による発熱量を計算する。

- 3) 化学種保存式の各項を全て線型化し、T D M A (TriDiagonal-Matrix Algorithm)法を用いて各セルにおける混合気の組成を計算する。また、気相の化学反応による発熱量も計算する。
- 4) エネルギー保存式の各項を全て線型化し、T D M A 法を用いてエネルギー保存式を解く。圧力一定が仮定されているため、エネルギー保存式を解いた結果得られるのは半径方向の流速 V である。
- 5) V および質量保存式から、各セルにおける混合気の密度 ρ を得る。これと気体の状態方程式から混合気の温度を得る。
- 6) タイムステップを Δt だけ進め、1)に戻る。
- 7) 火炎が無限遠方の境界に達した場合に点火成功と判断する。このとき点火した時間は、気相の化学反応による発熱量が前のタイムステップのものより小さくなったセルが現れた瞬間と定義する。

第5章 メタン-酸素-窒素混合気を用いた実験および計算

5-1. 点火遅れ

5-1-1. 重力場の影響

理論混合比のメタン-酸素混合気を用いて、通常重力場および微小重力場において測定された点火遅れを図5-1に示す。横軸は熱線の設定温度、縦軸は点火遅れである。直径0.15mm、長さ40mmのニッケル線を熱線に用いた。図から、設定温度が低い条件では通常重力場で測定された点火遅れは微小重力場で測定された点火遅れに比べて値が大きく、設定温度が低くなるに従って両者の差は大きくなることが判る。設定温度が1340K付近まで低くなると、微小重力場では混合気が点火するが、通常重力場では点火しないという現象がみられた。これらの実験結果は自然対流の影響によるものであると思われる。通常重力場では自然対流によって熱線周囲から熱が奪われるため、微小重力場に比べて混合気が点火するまで時間がかかる。あるいは、微小重力場では混合気が点火するような熱線温度でも通常重力場では点火しない。また、自然対流は熱線が加熱されてから徐々に成長し始めるため、熱線が設定温度まで加熱されてから混合気が点火するまでの時間が長くなるに従って自然対流の影響を強く受けるようになる。そのため、設定温度が低い条件ほど両条件で得られた点火遅れの差は大きくなる。

通常重力場においては、熱線の設定温度が低くなるに従って点火遅れの値が大きくなると同時に、値のばらつきも非常に大きくなっている。

一方、微小重力場においては、設定温度が低くなくても点火遅れのばらつきの大きさに特に変化は見られない。これは、通常重力場において熱線周囲に生じる自然対流により熱線周囲の混合気が擾乱を受け、その結果点火遅れがばらついたものと説明できる。微小重力場においてはこの擾乱が生じないので、通常重力場で得られた結果に比べて値のばらつきが小さい。

理論混合比のメタン-空気混合気を用いて同様の実験を行った結果を図5-2に示す。ただし、熱線に用いられた材料はメタン-酸素混合気の場合と異なる。メタン-空気混合気を点火するためには熱線の設定温度をかなり高くする必要があるため、ニッケルでは融点が低すぎて点火することができなかった。このため、メタン-空気混合気の点火実験ではタングステン線が使用された。熱線の直径および長さはメタン-酸素混合気を用いた実験の場合と同様である。

図から、通常重力場で得られた点火遅れが、微小重力場で得られた点火遅れに比べて値のばらつきが大きいという点はメタン-酸素混合気を用いた実験結果と一致しているが、両者の値がほぼ一致したという点では結果が異なる。すなわち、メタン-空気混合気を用いた実験では、重力場の影響はほとんど見られなかった。両者に対する重力場の影響の強さが異なる理由を調べるために、メタン-酸素混合気を窒素で徐々に希釈していき、メタン-空気混合気に至るまでに重力場の影響がどのように変化していくのかを実験的に調べることにした。結果を次項に述べる。

5-1-2. 窒素による希釈の効果

当量比1のメタン-酸素混合気を窒素で希釈することにより、混合気の点火遅れに及ぼす重力場の影響の強さがどのように変化するかを実験的に調べた。その際、メタン-酸素混合気およびメタン-空気混合気により得られた重力場の影響の違いが熱線材料の違い（ニッケルとタングステン）により生じた可能性もあるため、実験は全てタングステンを熱線に用いて行われた。図5-3から図5-6に、酸素、窒素およびメタンの混合比をそれぞれ2:0:1, 2:8:1, 4:6:2および6:4:3としたときに、通常重力場および微小重力場において測定された点火遅れを示す。メタン-空気混合気の場合の混合比は0.21:0.79:0.105となり、この結果については図5-2を併せて参照されたい。これらの混合気は全て当量比が1である。横軸に熱線の設定温度、縦軸に測定された点火遅れを示す。図5-3では通常重力場で得られた点火遅れは微小重力場での結果に比べて値が大きく、また値のばらつきも大きくなっており、重力場の影響を強く受けていることが判る。この重力場の影響は混合気を窒素で希釈するに従って弱くなり、図5-2においては重力場の影響をほとんど認めることができない。

一般に、自然対流の影響の強さは次式で求められるグラスホフ数を用いて見積もることができる。

$$Gr = \frac{L^3 \rho^2 g (T_w - T_g)}{T_m \mu^2} \quad (5-1)$$

ここで、 L 、 ρ 、 g 、 T_w 、 T_g 、 T_m および μ はそれぞれ熱線の直径、混合気

の密度、重力加速度、熱線の温度、混合気の温度、熱線の温度と混合気の温度の平均および混合気の粘性係数をそれぞれ表す。例えば微小重力場において点火遅れが約0.2秒となるような条件でグラスホフ数を計算すると表5-1のようになり、重力場の影響の強さの違いをグラスホフ数を用いて説明することはできない。これについては後の項で数値計算の結果を用いて考察を行う。

5-1-3. 数値計算の結果

5-1-2項で用いた各混合気について点火遅れを計算した結果を、微小重力場で得られた実験結果と合わせて図5-7から図5-11に示す。メタン-酸素混合気については実験結果と計算結果は比較的良好に一致している。混合気中の窒素の濃度が高くなるに従って、実験結果と計算結果は主に熱線の設定温度が高い条件で一致しなくなり、特にメタン-空気混合気においては設定温度が高い条件での両者の差が大きい。設定温度が高い条件で実験により得られた点火遅れが数値計算の結果よりも長くなる理由として二つのことが考えられる。一つは、熱線が取り付けられた支柱の冷却効果により熱線の軸方向には加熱完了後時間が経つに従ってしだいに温度分布ができるが、設定温度は、十分に時間が経って温度分布ができたときの支柱から離れた中心付近の温度を測定した値であるため、加熱完了直後は熱線の温度は設定温度よりも低いことによる影響である。この影響については5-3節で考察を行うため、ここでは省略する。二つ目の理由は、実験においてタングステン線が酸化されることによる影響である。タングステン線は酸化されるに従って細くなるが、

その一方で抵抗値が一定になるように制御されているため、結果としてタングステン線の温度は低下する。この影響は熱線の設定温度が低いときはほぼ無視できるほど小さいが、設定温度が高くなるに従って飛躍的に大きくなる。図5-12に、設定温度が1362Kのときの熱線への供給電圧の履歴を示す。横軸が時間、縦軸が熱線への供給電圧である。図で実線は空気中で加熱した場合、破線は窒素雰囲気中で加熱した場合をそれぞれ示す。破線と実線はほぼ一致しており、タングステン線が酸化された影響はほとんど認めることができない。次に、設定温度を1846Kとしたときの供給電圧を同様に図5-13に示す。この熱線温度ではタングステン線は空気中では激しく酸化される。電圧は熱線の抵抗値を一定に保つように供給されるため、タングステン線が酸化されて細くなった影響で熱線への供給電圧は窒素雰囲気中で加熱した場合に比べて低くなる。この図から、この設定温度ではタングステン線が酸化されることによる影響は無視できないことがわかる。メタン-酸素混合気を用いた場合は比較的低い設定温度で実験が行われたため、タングステン線の酸化による影響はほとんど無く、実験結果と数値計算の結果はよく一致している。それ以外の混合気を用いた場合でも設定温度が低い範囲では実験結果と数値計算の結果はほぼ一致しており、このことは本研究で用いられた数値計算モデルの妥当性を示している。

5-1-4. 点火位置からの考察

図5-14に、混合気が点火した瞬間の熱線近傍の温度分布を数値計算により求めた結果を示す。熱線の設定温度はメタン-空気混合気の場合

が1437K, メタン-酸素-窒素混合気(混合比3:6:4)の場合が1349K, メタン-酸素混合気の場合が1310Kである。このとき、点火遅れは全てほぼ0.2秒となる。図中の矢印はそれぞれにおける点火位置を示す。ここで、点火の瞬間とは化学反応による発熱が時間について極大となった場所が現われた瞬間、点火位置とは化学反応による発熱が時間について極大となった最初の場所、とそれぞれ定義する。混合気中の窒素濃度の違いにより点火遅れに及ぼす重力場の影響の強さに差が生じる理由は、この図から説明することができる。熱線近傍の混合気は最初は熱線により加熱されるが、化学反応の発熱により混合気の温度が熱線の温度よりも高くなると、熱は混合気から熱線に向かって流れるようになり、このとき熱線は混合気からみて冷却源として働く。このため熱線に近すぎる位置では化学反応の進行が抑制され、一般的に混合気は熱線表面からやや離れた位置で点火する。図から、メタン-酸素混合気の場合の点火位置は特に熱線表面から離れていることが判る。一方、メタン-空気混合気を用いた場合は、熱線表面の温度は比較的高く、また火炎の温度が比較的低いため、熱線の冷却源としての効果は比較的小さい。つまり、点火位置はメタン-酸素混合気を用いた場合が熱線表面から最も速く、窒素で希釈していくに従って熱線表面に近づく。自然対流によるガスの流れは熱線表面に近いほど粘性の影響により抑制されるため、点火位置が熱線表面に近いということはそれだけ自然対流の影響を受けにくいということの意味する。メタン-酸素混合気を窒素で希釈していくに従って重力場の影響が弱くなるのはこのためであると思われる。

5-1-5. 熱線材料の影響

理論混合比のメタン-酸素混合気について、微小重力場においてニッケルおよびタングステンを用いて点火遅れを測定した結果を図5-15に示す。横軸は熱線の温度、縦軸は測定された点火遅れである。熱線温度が高く、点火遅れが短い条件では両結果はよく一致しているが、熱線温度が低く、点火遅れが長い条件ではタングステン線で点火した場合の方がニッケル線で点火した場合よりも点火遅れが短くなっている。この理由として考えられることは、タングステン線が酸化されることによる影響である。後に5-4節でも述べるが、高温に加熱された熱線は両端の支柱から熱伝導により熱を奪われるため、支柱の近傍は熱線の温度が低くなる。一方熱線温度制御装置によって熱線の抵抗は一定値に保たれているため、支柱の近傍の温度低下は中心付近の温度上昇によって補われ、これらの結果として、熱線の加熱完了後時間が経つに従って熱線の軸方向には温度分布が生じ、支柱から離れた中心付近は支柱の近傍に比べて温度が高くなる。ここまではニッケル線でもタングステン線でも同じである。熱線にタングステン線を用いた場合、温度が高い中心付近は酸化が激しく、その結果局所的に熱線は細くなる。細くなった部分は抵抗値が大きくなり、一方熱線を通して流れている電流値は熱線の全ての部分で共通だから、細くなった部分は局所的にジュール熱による発熱が大きくなり、さらに温度が上昇する。これらの相乗効果により、時間が経つに従って中心付近は局所的に温度が高くなるため、混合気を点火し易くなる。結果として、設定温度を低くしても点火遅れはそれほど長くない。また、軸方向に温度分布ができるまではある程度の時間がかかる

ため、熱線温度が高く、点火遅れが短い条件ではタングステンをを用いた結果とニッケル線を用いた結果とはほとんど一致する。これらの考察から、もしタングステン線が酸化されることによる影響を除けば、熱線材料の違いによる影響はこの二つの材料に関してはほとんど無いものと思われる。

5-2. 点火に先立つ化学反応

5-2-1. 熱線への供給電力

熱線に供給される電力（供給電力）は熱線の温度を一定に保つような値をとるため、供給電力は混合気への熱伝達、支柱への熱伝導および輻射放熱により熱線から失われる熱量に等しい。従って、もし混合気の点火に先立って熱線の近傍で発熱を伴う化学反応(pre-ignition reaction)が起これば、混合気への熱伝達により熱線から失われる熱量が変化し、この変化は供給電力の変化として測定されるはずである。例えばAshmanら[4]は直径0.002in. (約0.05mm)のタングステン線を用いて理論混合比のメタン-空気混合気および水素-空気混合気を点火する実験を行い、メタン-空気混合気を用いた場合はpre-ignitionが起これると報告している。

タングステン線を熱線に用いて、通常重力場において設定温度1573Kで理論混合比のメタン-空気混合気を点火したときの供給電圧の履歴を図5-16に示す。横軸に時間、縦軸に熱線に供給されている電圧を示す。破線で示してあるのは同じ設定温度で空気中で加熱したときの

供給電圧の履歴である。理論混合比のメタン-空気混合気の熱伝導率は空気の熱伝導率とほとんど等しいため、もしメタン-空気混合気において化学反応による発熱が起こらなければ両者は一致する。実線が急激に減少し始めた時間が混合気が点火した時間である。熱線の抵抗値は熱線温度制御装置によって一定に保たれているため（この場合では約 2Ω ）、供給電圧の2乗に2をかけたものが供給電力に等しい。図から、実線と破線は点火の直前までよく一致しており、点火に先立つ発熱反応はほとんど測定されていない。その他の条件においても点火に先立つ発熱反応は観測されなかった。

図5-17から図5-21に、窒素、酸素、メタンの混合比がそれぞれ0.79:0.21:0.105（メタン-空気混合気）、6:4:2、4:6:3、2:8:4および0:2:1の混合気について、混合気への熱伝達により熱線から失われる熱量を数値計算により求めた結果を示す。横軸は時間、縦軸は熱線1mあたりから失われる熱量である。熱線の温度はそれぞれ1437K、1381K、1349K、1327Kおよび1310Kで、このとき点火遅れは全て約0.2秒になる。化学反応が全く起きないとしたときの結果も実丸で共に示してある。全ての混合気において、0.1秒付近から以後は化学反応が有るときの結果は化学反応が無いときの結果と比べて値が小さくなっており、点火に先立つ発熱反応が有ることを示している。この結果は図5-16に示されている実験結果と合わないように思われるが、両者は縦軸の単位が異なっており、このままでは直接比較することはできない。

図5-17に示されている、メタン-空気混合気を熱線温度1437Kで点火した場合について、熱線の抵抗値が 2Ω 、支柱への熱伝導および輻射

放熱により失われる熱量が20W（いずれも実測値）として、供給電力を供給電圧に直して表したものを図5-22に示す。この図では化学反応が有る場合と無い場合とは点火の瞬間までほとんど一致しており、図5-16に示されている実験結果と矛盾しないことが判る。長さ40mmの熱線における20Wの発熱は500W/mに相当し、これに比べれば点火に先立つ約30W/mの放熱量変化は無視できるほど小さい。以上の結果から、メタン-酸素-窒素混合気においては点火に先立つ発熱を伴う化学反応、すなわちpre-ignitionは、熱伝達、熱伝導および輻射放熱により熱線から失われる熱量に比べて無視できるほどわずかにしか起きていないと結論できる。

Ashmanらは一定温度に加熱された熱線を用いて可燃性混合気を点火する実験を行っているが、熱線の温度を一定に保つ方法として、実験に用いる混合気と熱伝導率が等しくなるような、適当な混合比の水素-酸素混合気中で熱線を加熱して熱線の温度を測定し、熱線の温度を一定に保つために必要な電流の供給量をあらかじめ調べておくという方法を用いた。水素-空気混合気の場合はこの方法で熱線の温度は点火の瞬間まで一定温度に保たれたが、メタン-空気混合気の場合はこの方法では熱線の温度は上昇し、一定温度に保つためには熱線に流れる電流量を少しでも減少させる必要があった。彼らはこの結果からメタン-空気混合気の場合は発熱を伴うpre-ignitionが起きていると結論している。しかし、彼らはメタン-空気混合気の点火には1500-2200°Cに加熱されたタングステン線を用いており、この条件では5-13図にも示されているとおりタングステン線は激しく酸化される。酸化されてしだいに細くな

るタングステン線の温度を一定に保つためには、供給する電流量はしだいに減らす必要がある。水素-窒素混合気中ではこの影響が無い。また、水素-空気混合気を点火するときにはニッケル線が熱線に用いられており、その場合もこの酸化による影響は無い。以上のように彼らの実験結果はpre-ignitionが起っていないとしても十分に説明がつくものであり、本研究の結果と矛盾するものではないと思われる。

5-2-2. 発熱量の履歴

図5-17から図5-21の条件で、各点火位置における発熱量の履歴を数値計算により求めた結果を図5-23に示す。横軸は時間、縦軸は単位体積あたりの発熱量を示す。メタン-空気混合気の場合を除けばこれらは一つの曲線に乗っており、各成分ガスの比率が異なっても点火遅れが同じ場合には発熱量の履歴はほぼ一致することを示している。メタン-空気混合気を用いた場合には点火位置が熱線表面に近すぎるため、熱線の影響を強く受け、その結果他の履歴からずれるのではないと思われる。全ての混合気において、発熱量は 10^7W/m^3 まで比較的急速に上昇し、その後 10^8W/m^3 までは緩やかに上昇する。この期間は平衡に近いような状態になっており、各化学種濃度の変化も非常に緩やかである。これは、化学種が生成される速度と周囲に拡散していく速度とがほぼ釣り合っているためである。例として活性種Hのモル濃度の履歴を図5-24に示す。発熱量が 10^8W/m^3 に達するのとはほぼ同時に混合気が点火しているが、実際には加熱後0.1秒程度で混合気はほぼ点火可能な状態で、擾乱によって局所的に発熱量が 10^8W/m^3 に達した場所を点火源として混合気が点火しているのではないかと思われる。

る。その場合点火遅れはばらつき、ばらつきの広さは平均的な点火遅れと同程度になることが示唆される。

メタン-酸素混合気について、熱線温度を変化させたときの各点火位置における発熱量の履歴を数値計算により求めた結果を図5-25に示す。横軸の時間は点火遅れで無次元化してある。縦軸は発熱量である。点火直前の変化が緩やかな部分の傾きは、熱線温度が高く、すなわち点火遅れが短くなるに従って急になっていることが判る。参考のために活性種Hのモル濃度の履歴も図5-26にあわせて示す。この部分の傾きが急になると擾乱による点火遅れのばらつきは小さくなるものと思われ、このことから、点火遅れが短い条件では点火遅れのばらつきが点火遅れが短くなった効果以上に小さくなることが示唆される。

5-2-3. 温度の履歴

メタン-酸素混合気について、熱線温度を変化させたときの点火位置における混合気の温度の履歴を数値計算により求めた結果を図5-27に示す。横軸は点火遅れで、縦軸は熱線温度でそれぞれ無次元化してある。同じ混合気を用いた場合、全ての熱線温度で点火位置における混合気温度の履歴はほぼ相似になる。同じグラフを、化学反応が全く起こらないとして計算した結果と合わせて図5-28に示す。両者は無次元時間で0.5までは一致しているが、それ以後は化学反応が有る場合の方が無い場合よりも温度が高い。しかし、両者の温度差は点火直前でも熱線温度の5%程度であり、点火の直前まで、混合気の温度は熱線からの熱伝導によってのみ決まり、化学反応の発熱はほとんど寄与しないと考

でもよい。

5-3. タングステン線の軸方向の温度分布の影響

熱線は熱線温度制御装置によって抵抗値が一定に保たれるが、支柱の近傍は熱伝導により支柱に熱を奪われるため、温度が下がる。その結果、加熱完了後時間の経過に従って、熱線の軸方向には支柱近傍は温度が低く、中心付近は温度が高いという分布ができる。設定温度は実際に熱線を加熱して実測された値だが、熱線温度の測定には時間がかかるため、測定される温度は加熱後充分に時間が経過して軸方向の温度分布ができたときの中心付近の温度である。

熱線をビデオで撮影しながら制御装置のスイッチを入れて熱線を加熱し、画面上の輝度から加熱直後の熱線温度の分布を測定した。設定温度が1261Kのときの結果を図5-29に、1482Kのときの結果を図5-30にそれぞれ示す。これらの図から、加熱完了直後の熱線の温度は設定温度よりも50-80K低いことがわかる。一方、軸方向の一様性については全体の1/3程度は中心部で温度分布は一様となっており、本研究で用いられた半径方向一次元の数値計算モデルはほぼ妥当であるといえる。しかし熱線の温度は一定とはなっていない。設定温度が1366Kの熱線の中心付近の温度の履歴をビデオで撮影された画面上の輝度から求めた結果を、加熱完了直後を時刻0として図5-31に示す。ただし、ビデオの撮影速度は毎秒30画面であるため、横軸の時間には最大で $\pm 33\text{msec}$ の誤差が含まれる。実線で示してあるのは最小2乗法によ

り求められた曲線である。温度分布は重力場の影響を受けるため、熱線中心付近の温度は微小重力場の方が通常重力場よりも高くなる傾向があるが、その差は全体の温度上昇に比べて小さい。設定温度が1498Kの熱線の中心付近の温度の履歴を通常重力場および微小重力場で測定した結果を図5-32に示す。実際の熱線の温度がこのように設定温度からずれていることによって実験結果はどの程度影響を受けているのかを検討する目的で、熱線中心付近の温度の履歴を測定し、その測定値を用いていくつかの条件で数値計算を行ってこれまでの熱線温度一定の条件で得られている結果との比較を行った。

5-3-1. 点火遅れ

熱線温度の変化を考慮に入れて点火遅れを計算した結果を、図5-7から図5-11に二重丸で書き入れたものを図5-33から図5-37に示す。メタン-酸素混合気の場合のみはニッケル線を用いて得られた結果も合わせて示す。このように、実験結果と計算結果のずれはかなりの部分まで熱線の軸方向の温度分布の影響から説明することができる。しかしメタン-空気混合気の場合はこれでも依然として実験結果と計算結果は大きくずれており、この条件ではタングステン線が高温で酸化されることにより熱線の温度が全体的に低下する影響が強いことが示唆される。

5-3-2. 混合気への熱伝達

メタン-酸素混合気を点火したときに、混合気への熱伝達により熱線から失われる熱量の履歴を熱線温度の変化を考慮にいった数値計算により求めた結果を図5-38に示す。実丸であわせて示してあるのは、同じ条件で化学反応がまったく起こらないとして計算した結果である。横軸は時間を点火遅れで無次元化したもの、縦軸は単位長さあたりの熱線から失われる熱量をそれぞれ示す。同じ混合気を点火した図5-21の結果と比べると、化学反応がある場合の結果が化学反応が無い場合に比べて値が小さくなり始める時間がやや遅くなっているが、点火直前の放熱量の減少量が約30W/mである点は図5-21の結果とよく一致しており、点火の機構には大きな違いは無いものと思われる。

5-3-3. 発熱量の履歴

図5-38と同様の計算条件で、点火位置における化学反応による発熱量の履歴を求めた結果を、熱線温度を一定として計算した結果とあわせて図5-39に示す。横軸は時間を点火遅れで無次元化したもの、縦軸は単位体積あたりの発熱量である。無次元時間で0.7付近までは、測定された熱線温度履歴を用いた結果は熱線温度を一定とした結果に比べて値が低くなっており、初期において熱線温度が低い影響が強く出ている。しかし点火直前に発熱量の上昇が緩やかになること、および発熱量が 10^8W/m^3 に達すると同時に混合気が点火していることは熱

線温度を一定とした結果とよく一致している。同様にして得られた点火位置における活性種Hの濃度の履歴を図5-40に示す。無次元時間で0.7付近までは、初期において熱線温度が低い影響が強く出ていること、および曲線の全体の形は熱線温度が一定の場合と比べてよく一致していることは図5-39と同様である。

以上から5-3節全体のまとめとして、以下のことが言える。

- (1) 加熱完了直後の熱線の温度は設定温度に比べて50~70K低く、そのため点火遅れは熱線温度が設定温度に一定に保たれた場合に比べて長くなる。
- (2) 熱線から混合気への熱伝達により熱線から失われる熱量は、熱線温度が一定の場合は無次元時間で0.5付近から化学反応の発熱による影響を受け始めるが、実測された熱線温度履歴を用いた場合は無次元時間で0.7付近から化学反応の発熱による影響を受けはじめる。
- (3) 実測された熱線温度履歴を用いた場合の、化学反応の発熱の影響により熱線から混合気への放熱量が変化する量の点火直前の値は、熱線温度が一定の場合と一致する。
- (4) 点火位置における発熱量は、熱線温度が一定の場合は無次元時間で0.5付近から上昇が緩やかになるが、実測された熱線温度履歴を用いた場合は無次元時間で0.7付近から上昇が緩やかになる。
- (6) 点火直前に発熱量の上昇が緩やかになること、および発熱量が 10^8W/m^3 に達すると同時に混合気が点火するという点で両者は一致する。

第6章 水素-空気混合気を用いた実験および計算

高温触媒表面を熱源として可燃性混合気を点火したとき、触媒表面での反応が熱面点火に与える影響を調べることを目的として、直径0.1mm、長さ40mmの白金線を熱線に用いて点火実験を行った。可燃性混合気としては、白金表面での触媒反応の機構が比較的単純と考えられ、これまで多くの研究が行われているという理由から、水素-空気混合気を用いることとした。また、比較のために触媒作用がほとんど無いと考えられるニッケル線を熱線に用いた実験もあわせて行った。

6-1. 白金線を用いた場合

6-1-1. 点火遅れ

熱線として白金線を用いた場合、白金線が設定温度まで加熱された直後から表面反応が始まり、白金線は表面反応の発熱により加熱される。一方、白金線への供給電圧は白金線の温度を一定値に保つような値をとるため、白金線への供給電圧は急速に0まで低下する。白金線への供給電圧が0になった後も白金線は表面反応の発熱により加熱され続け、白金線の温度はしだいに設定温度以上に上昇を始める。やがて高温まで加熱された白金線を点火源として、混合気が点火する。本研究ではこのように熱線の温度が一定値に保たれていないような場合でも、熱線が設定温度まで加熱されてから混合気が点火するまでの時間を点火遅れと定義する。

当量比が0.3から1.6の範囲の混合気について、通常重力場および微小重力場で点火遅れを測定した結果を図6-1から図6-8に示す。横軸は白金線の設定温度、縦軸は点火遅れである。この場合の設定温度というのはこれまでの場合とは異なり、白金線が最初にその温度まで電氣的に加熱されるということで、白金線の温度はその後表面反応の発熱により徐々に上昇することに注意されたい。誤解を避けるため、以後この章においては設定温度のことを初期加熱温度と呼ぶことにする。全体的に通常重力場の方が微小重力場よりもより低い初期加熱温度で、もしくは同じ初期加熱温度でもより短い点火遅れで混合気を点火することができる。この傾向は当量比が大きい条件でより顕著に現われており、特に当量比が1.6の混合気を用いた場合は、微小重力場においては初期加熱温度を1300Kよりも高くしないと初期加熱後1秒以内に混合気を点火することはできないが、通常重力場においては初期加熱温度が1200Kよりも低い条件でも加熱後1秒以内に混合気が点火している。一方、当量比が0.6の混合気を用いた場合はこの傾向からはずれており、実験が行われた全ての初期加熱温度において通常重力場よりも微小重力場の方が点火遅れが短くなっている。これらの理由については、後の項で考察を行う。

6-1-2. 最低初期加熱温度

図6-1から図6-8を用いて内挿をとることにより、点火遅れが0.3秒となるような初期加熱温度を求めた。結果を図6-9に示す。横軸が混合気

の当量比、縦軸は初期加熱温度である。本来は混合気を点火するために必要な初期加熱温度の最低値を求めたいのだが、実現可能な微小重力時間に限りがあるため、点火の有無を決定するうえで、白金線を初期加熱後何秒以内に（点火遅れが何秒以下で）混合気が点火した場合を「点火」とみなすか、その時間を決める必要が有る。図6-9は、点火遅れが0.3秒以下で点火した場合を「点火した」と定義したときの最低初期加熱温度を意味する。図中で実線で示してあるのは数値計算により求められた結果である。実験結果は当量比が0.3の結果まで示してあるが、当量比が0.2の場合は白金線を融点付近まで加熱しても混合気を点火することはできなかった。この図から、初期加熱後0.3秒以内に混合気を点火するために必要な初期加熱温度は、微小重力場よりも通常重力場の方が低いことが判る。これは、通常重力場においては自然対流により白金線表面に化学種が供給され、表面反応が活発になるためである。当量比が0.6の場合のみは逆の結果になっているが、この理由については以下のように考えられる。自然対流は表面反応を活発化させる一方で、白金線周囲から熱を奪い、この点については混合気の点火に不利な働きをする。通常重力場における点火遅れが微小重力場における点火遅れに比べて短くなるか否かは、自然対流が及ぼすこの2つの効果の大小関係で決まり、当量比が0.6の混合気については白金線周囲から熱を奪われる効果の方が強い。なぜ当量比が0.6の場合だけ化学種が供給される効果よりも熱を奪われる効果の方が強くなるのかは、本研究では明らかにされていない。

最低初期加熱温度は当量比が小さくなるに従って低くなり、当量比が

0.3の時に最低値をとっている。この点については実験結果と数値計算の結果は一致しており、このことから最低初期加熱温度の当量比依存性については数値計算の結果を用いて考察することができるものと考えられる。以下の項でその考察を行う。

6-1-3. 数値計算の結果を用いた考察

6-1-3-1. 白金線温度の上昇率

初期加熱温度が875Kの条件で、白金線温度の履歴を数値計算によって求めた結果を図6-10に示す。横軸は時間、縦軸は白金線の温度である。当量比が低くなるに従って白金線温度の上昇率は大きくなっており、当量比が0.3のときに最も大きな温度上昇率を示している。これは、当量比が0.3のときに表面反応が最も活発になるためである。白金線温度の上昇は時間の経過にしたがってしだいに緩やかになる。特に当量比が1.2の場合にこの傾向が強い。温度上昇が時間の経過に従って緩やかになる理由については、6-1-4. 白金線温度の上昇率の項で考察を行う。

6-1-3-2. 表面反応による発熱

図6-10と同じ条件で数値計算により得られた表面反応による発熱量の履歴を図6-11に示す。横軸は時間、縦軸は白金線の単位長さあたり

の表面反応による発熱量である。この図から、混合気の当量比が0.3のときに最も表面反応による発熱量が大きい、すなわち、最も活発に表面反応が起こっていることが判る。

一般に化学種*i*の物質伝達率 a_i はシャーウッド数 Sh および拡散係数に比例し、 Sh はシュミット数 Sc の1/3乗に比例するため、次式が成り立つ。

$$a_i \propto Sh_i D_i \propto Sc_i^{\frac{1}{3}} D_i = \left(\frac{\mu}{\rho D_i} \right)^{\frac{1}{3}} D_i \propto D_i^{\frac{2}{3}}, \quad i=H_2, O_2 \quad (6-1)$$

白金表面に吸着された水素および酸素は一部は OH として離脱するが、その量は H_2O として離脱する量に比べて無視できるほど少ないため、両者が過不足無く表面反応により消費されるときに当量比 ϕ_v は(6-1)式から以下のように求められる。

$$\frac{a_{H_2} \rho_{H_2}}{a_{O_2} \rho_{O_2}} = 2\phi_v \frac{a_{H_2}}{a_{O_2}} = 2\phi_v \left(\frac{D_{H_2}}{D_{O_2}} \right)^{\frac{2}{3}} = 2 \quad \therefore \phi_v = \left(\frac{D_{O_2}}{D_{H_2}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6-2)$$

ϕ_v は温度にほとんど依存せず、0.47となる。実験および計算においては当量比が0.3のときに表面反応が最も活発になっているが、これは水素の白金表面への吸着確率が酸素に比べて大きいことによる影響と思われる。

6-1-3-3. 白金表面の被覆率

4-3節でも説明したように、水素および酸素は白金表面上のサイトに吸着され、反応して水になり、白金表面から離脱する。本研究において実験が行われたような温度範囲では、化学種の白金表面への吸着速度は白金表面での反応速度に比べて充分遅いため、水素と酸素が白金表面に吸着された状態で一緒に存在することはほとんど無い。単位時間、単位面積あたりに吸着される水素の量が酸素に比べて多いような条件では、白金表面に吸着されてい

るのはほとんどが水素で、酸素の方が多いような条件（例えば当量比が小さい場合）ではその逆である。多くの場合は単位時間、単位面積あたりの水素の吸着量は酸素の吸着量よりも多いため、白金表面に吸着された状態で存在するのは大部分が水素で、酸素は吸着されるが早い、相手の水素をすぐに見つけて反応して水になり、白金表面から離脱するため、白金表面にはほとんど存在しない。

白金線表面に存在するサイトのうち、水素を吸着しているサイトの割合を水素の被覆率 θ_H 、酸素を吸着しているサイトの割合を酸素の被覆率 θ_O 、各被覆率の総和を総被覆率(Total coverage) θ と定義する。例えば θ が1というのは、白金表面のサイトが全て化学種で覆われている状態を意味する。図6-10および図6-11と同じ条件で数値計算により得られた総被覆率 θ の履歴を図6-12に、 θ_H/θ_O の履歴を図6-13にそれぞれ示す。当量比が大きい条件では白金表面は吸着された水素が余っている状態で、 θ_H は大きく、また、 θ_H は総被覆率 θ にほぼ等しいので総被覆率も大きい。当量比が小さくなるにつれて θ_H は小さくなり、同時に総被覆率 θ も小さくなる。さらに当量比が小さくなり、水素および酸素が過不足無く表面反応により消費されるようになると総被覆率 θ はほぼ0になり、このとき表面反応は最も活発になる。それ以上に当量比が小さくなると今度は白金表面に酸素が余ようになり、総被覆率は再び増加する。図6-12で、当量比が0.3までは総被覆率は当量比の低下と共に減少し、当量比が0.2まで小さくなると急激に増加している。また、図6-13から、当量比が0.3までは白金表面では水素が余っている状態であるが、0.2になると急激に酸素が余り始めることが判る。これらの結果から、当量比が0.3と0.2の間に、丁度水素と酸素の吸着量が釣り合い、白金表面に余っている化学種がほとんど存在せず、表面反応が最も活発になるような当量比が存在することが示される。

6-1-4. 白金線温度の上昇率

微小重力場での実験において、白金線を撮影したビデオ画像から得られた輝度を用いて求められた白金線温度の履歴を図6-14に示す。横軸は時間、縦軸は白金線の温度である。初期設定温度は全ての当量比において875Kである。白金線の輝度から白金線の温度を求めているため、白金線が赤熱し始める温度（約800°C=1073K）よりも低い温度は測定することができない。白金線温度の上昇率は本実験の範囲では当量比が低くなるほど大きくなっており、この結果は6-1-3-1で示された数値計算による結果とよく一致している。白金線の初期加熱直後は白金線周囲に化学種が豊富に存在し、盛んに表面反応が起こるが、微小重力場においては化学種の移動はほとんど拡散によってしか起こらないため、白金線周囲には次第に反応ガスが溜まり、表面反応は抑制される。ここで、水素の拡散係数は酸素の拡散係数に比べてかなり大きい（例えば室温、大気圧で窒素が相手の2成分拡散係数では、酸素は $0.22\text{cm}^2/\text{s}$ 、水素は $0.76\text{cm}^2/\text{s}$ [9]）、多くの場合白金線周囲で先に不足するのは酸素の方である。このため、酸素が豊富に存在する当量比が低い条件では混合気が点火するまで活発な表面反応が持続し、白金線温度は最後まで直線的な上昇を続ける。一方、当量比が高い条件では最初は急激だった温度上昇が時間の経過に従って次第に緩やかになる。これは、白金線周囲に存在する酸素の量が次第に減少してきた結果である。

通常重力場および微小重力場での実験において、同様にして得られた白金線温度の履歴を、図6-15から図6-18に示す。初期加熱温度は、当量比が0.3から1.2の混合気では875K、当量比が1.4および1.6の混合気

では1225Kである。当量比が小さい条件では重力場の影響がほとんど見られない。当量比が大きい条件（特に図6-17および図6-18）では、白金線温度の上昇率は初期は通常重力場と微小重力場とでほとんど一致しているが、時間の経過に従って、両者の差は大きくなる。微小重力場では途中から白金線温度はほとんど上昇しなくなるが、通常重力場では白金線温度は混合気が点火するまで急激な上昇を続ける。これは、通常重力場では白金線の周りに自然対流が生じ、これによって酸素が白金線周囲に盛んに供給されるため、微小重力場では時間の経過とともに酸素の不足により抑制された表面反応が、活発な状態のまま保たれるためである。

北海道上砂川町の地下無重力実験センター(JAMIC)にある、自由落下距離500m、微小重力時間10秒の落下施設を用いて、設定温度842Kの白金線を用いて理論混合比の水素-空気混合気を点火したときの、白金線への供給電圧および燃焼室の窓に取り付けられたフォトダイオードの出力電圧の履歴を図6-19に示す。横軸は白金線が設定温度まで加熱された瞬間を0としたときの時間、縦軸は電圧である。白金線加熱完了後2秒付近から活発な表面反応が始まり、表面反応の発熱により白金線が加熱されるに従って供給電圧は急速に0まで減少する。同時に白金線が加熱されて赤熱していることがフォトダイオードの出力信号により示されている。しかし混合気が点火するまでには至らず、白金線周囲の化学種は次第に消費されて表面反応は徐々に抑制され、白金線の温度は低下する。その後も緩やかな表面反応が持続するが、落下カプセルが減速部に入ると同時に自然対流が生じ、この自然対流により白金線に化学種が供給されると表面反応は一気に活発化され、混合気が点火している。この

結果からも、微小重力場においては白金線表面に化学種が供給されにくく、表面反応が抑制されていることが示されている。

当量比が0.6の混合気を用いた場合は、他の混合気を用いた場合と結果が異なり、微小重力場の方が通常重力場よりも点火遅れが短くなることは前にも述べたが、図6-16の、当量比が0.6のときの通常重力場および微小重力場の結果を比べると、このような例外的な結果を示した当量比においても、通常重力場ではほぼ直線的に白金線温度が上昇して混合気が点火するのに対して、微小重力場ではだいに温度の上昇が緩やかになっていることに注目されたい。結果的に微小重力場の方が点火遅れが短いのは、初期加熱直後の温度上昇が微小重力場の方が急激だからである。この理由については本研究では明らかにされていない。

6-2. ニッケル線を用いた場合

白金線と直径および長さが等しいニッケル線を用いて、通常重力場および微小重力場において同様の点火実験を行った。ただし、ニッケル線を用いた場合は点火遅れの熱線温度に対する依存性が極めて高く、本研究で用いられた熱線の設定温度の精度ではばらつきが非常に大きくなるため、図6-1から図6-8に示されるような点火遅れのグラフは得られなかった。そこで、同じ実験条件についてそれぞれ5回点火実験を行い、点火の有無を調べた。得られた結果を図6-19に示す。横軸は混合気の当量比、縦軸は熱線の温度である。ここでsuccessとは、熱線を加熱完了後0.3秒以内に混合気が点火したことを意味し、これは図6-9に相当するものである。5回の点火実験全てがsuccessの場合を丸、一部が

successの場合を三角，5回の点火実験全てがfailureの場合を菱形で示してある。実線で示されているのは，表面反応が全く起こらないとした数値計算により得られた，点火遅れが0.3秒となるときの熱線温度である。ニッケル線を用いた場合には表面反応による発熱が無いので，白金線の場合と異なって熱線の温度は混合気が点火する瞬間までほぼ設定温度に保たれていることに注意されたい。図6-19の点火温度は図6-9に比べて高く，この結果は図1-1に示されるCowardらの結果と矛盾するように思われるが，白金線を用いた場合の点火の瞬間の白金線温度は図6-14にも示されているようにニッケル線を用いた場合の点火温度よりも高くなっており，両者は矛盾していない。

ニッケル線を用いて得られた結果は白金線を用いて得られた結果と比べて以下の点で異なる。まず，通常重力場よりも微小重力場の方が低い熱線温度で混合気を点火することができる。これは，表面反応が存在しないため，自然対流は熱線近傍から熱を奪う効果しか無いためである。また，白金線の場合のような当量比に対する強い依存性は見られず，点火に必要な熱線の温度は当量比を変化させても実験範囲においてはほぼ一定である。

数値計算の結果は点火に必要な熱線温度が当量比にあまり依存しない点の実験結果と良く一致しているが，熱線温度の絶対値については実験結果よりも約200K低い。この理由については本研究では明らかにされていない。

6-3. Cowardらの実験結果の考察

Cowardら [1] は、都市ガス(CH_4 : 93.2%, C_2H_6 : 3.3%, C_3H_8 : 1.5%, N_2 : 1.5%, その他: 0.5%) - 空気混合気を電氣的に加熱されたニッケルおよび白金の棒($4.25 \times 0.5 \times 0.04$ inches = $108 \times 12.7 \times 1.02$ mm)を用いて点火する実験を行い、混合気の点火温度を測定したが、彼らが点火温度の定義として用いたのは、経験的に知られた点火温度よりもわずかに低い温度まで金属棒を急速に加熱し、以後はゆっくりと金属棒の温度を上昇させ、混合気が点火したときの温度を点火温度とする、というものであった。得られた結果は図1-1に示してあるが、点火温度は理論混合比付近で明確なピークを示しており、本研究で得られた、点火に必要な初期加熱温度の当量比依存性(図6-9)と比較してその形は大きく異なる。彼らは理論混合比付近で点火温度がピークとなるのは、その条件で表面反応が最も活発になるからであると説明している。しかしその基礎的な機構については明らかにされていない。そこで、その基礎的な機構を明らかにすることを目的として、本研究で用いられた数値計算モデルにおいて熱源の温度に履歴を与え、Cowardらの実験条件になるべく近い条件で数値計算を行い、結果を考察した。また、表面反応が全く起こらない条件についても同様の計算を行い、得られた結果を表面反応が有る場合の結果と比較した。熱線の温度は常に一定速さで上昇するものとし、熱線の温度上昇速さは1000K/sec, 500K/sec, 200K/secおよび100K/secの四通りに変化させた。熱線の太さについては、本研究で用いられたものと同じである直径0.1mmの場合、および

Cowardらが用いた熱源の大きさに比較的近い例として直径10mmの場合の二通りについて計算を行った。

直径0.1mmの熱線を用いて混合気を点火した場合の、表面反応が全く起こらない場合の結果を図6-21に、表面反応が起こる場合の結果を図6-22にそれぞれ示す。横軸は混合気の当量比、縦軸は温度である。熱線の初期温度は、表面反応が起きない場合が1000K、表面反応が起きる場合が1200Kである。計算に先立って、熱線の温度がそれぞれの初期温度に一定の条件のもとで10秒まで数値計算を行い、熱線の温度上昇速さが0のときは混合気が点火しないことを確認した。表面反応が無い場合は点火温度は図6-21に示されるように全ての温度上昇速さにおいて右上がりの直線となっており、この結果は図1-1に示されている、Cowardらがニッケルを用いて混合気を点火した実験で得た結果とよく一致している。一方、表面反応が有る場合は全ての温度上昇速さにおいて点火温度は当量比が0.3のときにピークとなっている。この当量比は、表面反応が最も活発になるときの当量比に等しい。もしCowardらが説明しているように、彼らの実験において理論混合比のときに最も表面反応が活発になっているとすれば、本研究の結果と彼らの実験結果とは矛盾しない。また、表面反応が有る場合の点火温度は表面反応が無い場合の点火温度に比べて高くなっており、この点についてもCowardらの実験結果とよく一致している。

表面反応が盛んになるほど点火温度が高くなる理由は、以下のように説明できる。本研究においては表面反応が盛んになればその発熱により白金線が加熱され、白金線の温度が上昇するため混合気の点火には有利

になる。しかしCowardらの実験においては白金の温度上昇速さは表面反応によらず常に一定であるため（実験においてはこの条件は白金棒の体積，すなわち熱容量が表面積に比べて大きいことによって実現されている），表面反応は混合気から燃料および酸化剤を奪って消費する効果しかない。このため，表面反応が盛んになればなるほど混合気の点火には不利になり，点火温度は高くなる。

熱線の温度上昇速さが点火温度に及ぼす影響については，表面反応が無い場合は本計算条件で点火温度は温度上昇速さによって約30Kの差があり，表面反応が有る場合は約50Kの差が有る。

直径10mmの熱源を用いて同様の計算を行った結果を，表面反応が無い場合を図6-23に，表面反応が有る場合を図6-24にそれぞれ示す。初期温度は，表面反応が無い場合が900K，表面反応が有る場合が1000Kである。表面反応が無い場合の結果は，熱源の直径が0.1mmの場合に比べて点火温度は低くなっているが，すべての温度上昇速さで点火温度と当量比のグラフが右上がりの直線になっている点は共通している。一方，表面反応が有る場合は，熱源の温度上昇速さが1000K/secのときは当量比が0.6付近のときに点火温度がピークとなっており，温度上昇が緩やかになるに従って点火温度がピークになる当量比は小さくなる。これは，熱源の温度上昇が速いときには熱源周囲の化学種を消費する前に熱源が点火温度に達するため，表面反応が最も活発になる当量比が理論混合比に近くなるからであると説明できる。温度上昇が緩やかになるに従って，熱源が点火温度に達するまでに表面反応により消費される化学種が多くなるため，点火温度がピークになる当量比は次第に0.3に近

くなる。

熱源の温度上昇速さを変化させたとき、表面反応が無いときは点火温度はほとんど温度上昇速さに依存しないが、表面反応が有るときは温度上昇速さに強く依存する。

以上の結果からCowardらの実験結果を考察すると以下のような。都市ガスの主成分であるメタンの拡散係数と酸素の拡散係数は、水素と酸素の場合ほど大きく離れてはいない。例えば二酸化炭素を相手とした二成分拡散係数で比較すると、メタンで0.138、酸素で0.175、水素で0.607 [9]である。また、彼らの実験において用いられた高温熱源は本研究で用いられたものに比べて大きく、広がり(divergence)の効果により白金表面に化学種が供給されやすい。この効果は図6-22と図6-24とを比較しても明らかである。さらに、彼らは点火実験を通常重力場で行っており、自然対流により白金表面に盛んに化学種が供給されていると思われる。これらの効果が全て合わさって、彼らの実験条件においては混合気が理論混合比のときに最も表面反応が盛んになっているのではないかと思われる。

第7章 結論

メタン-酸素-窒素混合気を用いた研究により、以下の結論を得た。

- (1) メタン-酸素混合気を用いた場合、通常重力場における点火遅れは微小重力場における点火遅れよりも値が大きく、両者の差は点火遅れが長い条件ほど大きい。これは、通常重力場においては自然対流により熱線近傍から熱が奪われ、点火に不利になるためである。この自然対流の影響は点火遅れが長くなるほど強くなる。
- (2) 自然対流の影響は、メタン-酸素混合気を窒素で希釈するに従って弱くなる。これは、窒素で希釈するに従って混合気が点火する位置が熱線表面に近くなるためである。
- (3) 混合気の点火に先立ってpre-ignitionによる発熱がおこるが、その発熱量は熱線から失われる熱量に比べて無視できるほど小さい。そのため、点火の瞬間まで熱線近傍の温度場は熱線からの熱伝達によってのみ決まると考えてよい。
- (4) 混合気の点火に先だって、化学反応による発熱量の上昇が緩やかになる期間が存在する。また、理論混合比のメタン-酸素-窒素混合気を点火したときは、窒素の希釈量に依らず、点火位置における発熱量が 10^8 W/m^3 になった瞬間に混合気が点火する。
- (5) 同一の混合気を用いた場合、点火位置における温度の履歴は熱線温度に依らず全て相似になる。

水素-空気混合気を用いた研究により、以下の結論を得た。

- (6) 白金線を熱線に用いて混合気を点火した場合、微小重力場よりも通常重力場の方が点火遅れが短くなる、もしくはより低い初期加熱温度で混合気を点火する事ができる。これは、通常重力場においては自然対流により白金線表面に化学種が供給され、表面反応が盛んになるためである。
- (7) 当量比が0.6の混合気を用いた場合は、通常重力場よりも微小重力場の方が点火遅れが短くなる。自然対流は表面反応を活性化させる一方で白金線周囲から熱を奪い、この点については混合気の点火に不利な働きをする。微小重力場での点火遅れが通常重力場での点火遅れに比べて長くなるか否かは、自然対流が及ぼすこの2つの効果の大小関係で決まり、当量比が0.6の混合気については白金線周囲から熱を奪われる効果の方が強いものと思われる。当量比が0.6の場合だけこの効果の方が強くなる理由については本研究では明らかにされなかった。
- (8) ニッケル線を熱線に用いて混合気を点火した場合は、通常重力場よりも微小重力場の方がより低い熱線温度で混合気を点火することができる。これは、通常重力場においては自然対流により熱線近傍から熱が奪われ、点火に不利となるためである。
- (9) 微小重力場においては、白金を加熱後時間の経過に従って白金周囲の化学種が消費され、表面反応は次第に抑制される。それに対して通常重力場においては自然対流により白金表面に化学種が供給されるため、混合気が点火する瞬間まで表面反応は活発なまま保たれる。

- (10) 酸素は水素に比べて拡散係数が小さく、また白金表面に吸着されにくいから、理論混合比付近の混合気を用いた場合は酸素が拡散してきて白金表面に吸着される過程が表面反応の律速段階になっている。当量比が低くなるに従って混合気中の酸素の量が増えるため、表面反応は活発になり、当量比が0.3付近のときに最も活発になる。これは、当量比が0.3付近のときに水素と酸素が丁度過不足無く表面反応により消費されるようになるためである。
- (11) ニッケル線を熱線に用いて混合気を点火した場合は、混合気を点火するために必要な熱線の温度は混合気の当量比にほとんど依存しない。表面反応がまったく起こらないとした数値計算により得られた結果は、当量比にほとんど依存しないという点では実験結果と一致したが、得られた熱線温度は実験結果に比べて約200K低くなった。この理由については本研究では明らかにされなかった。
- (12) Cowardらの用いた定義により決められる点火温度は、表面反応が盛んになるほど高くなる。従って、本研究で用いられた白金線の場合は当量比が0.3のときに点火温度はピークとなる。また、このことから彼らの実験においては混合気が理論混合比のときに最も表面反応が盛んであったと思われる。この理由としては、メタンと酸素では拡散係数に大きな差が無いこと、白金のサイズが大きいために白金表面に化学種が供給されやすいこと、および通常重力場で実験を行っているために自然対流により盛んに白金表面に化学種が供給されていると思われること

が挙げられる。

- (13) 表面反応が全く起こらない熱源を用いた場合、点火温度は当量比の増加とともに直線的に増加する。この結果はCowardらがニッケルを熱源に用いた点火実験で得た結果とよく一致する。
- (14) 直径が10mmの熱源を用いた場合、表面反応が無いときは点火温度は熱源の温度上昇速さにほとんど依存しないが、表面反応が有る場合は、点火温度は温度上昇速さに強く依存し、点火温度がピークとなる当量比も温度上昇速さに依存する。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導頂いた東京大学工学部航空宇宙工学科教授河野通方先生に感謝いたします。また、論文作成にあたってご指導頂いた東京大学工学部航空宇宙工学科教授荒川義博先生、反応化学科教授平野敏右先生、反応化学科教授松為宏幸先生、反応化学科助教授越光男先生に感謝いたします。特に松為先生には筆者が化学反応モデルに（今にもまして）全く素人であった頃に根気強く指導して頂き、また越先生には何か解らないことが有る度にお邪魔してもいつも気持ちよく応じて説明して頂きました。本当に有り難うございました。

卒業論文のテーマとして筆者と研究を共にしてくれた小林哲也君、桑田一宏君、平林美樹さん、堀井孝司君に感謝いたします。皆様の今後のご活躍を心からお祈りしています。

装置の製作および実験に協力して頂いた河野研究室の和田桂之助手、内海正文技官に感謝いたします。河野研究室の蛇口早哉子さんには庶務手続きをはじめいろいろな面でお世話になり、有り難うございました。さらに、実験のみにとどまらずその他の面でも多大なるご助力を頂いた大学院生の金亨晩さんに感謝いたします。その他ここには書ききれませんが河野研究室の皆様には大変お世話になり、有り難うございました。ここに厚くお礼を申し上げます。

参考文献

1. Coward, H. F. and Guest, P. G., *Journal of American Chemical Society* 49, pp. 2479-2486 (1927).
2. Stout, H. P. and Jones, E., *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Baltimore, The Williams & Wilkins Co., pp. 329-337 (1949).
3. Kumagai, S. and Kimura, I., *Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 554-558 (1957).
4. Ashman, L. E. and Büchler, A., *Combustion and Flame*, 5, pp. 113-121 (1961).
5. Adomeit, G., *Tenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 237-243 (1965).
6. Cutler, D. P., *Combustion and Flame*, 22, pp. 105-109 (1974).
7. Detz, C. M., *Combustion and Flame* 26, pp. 45-55 (1976).
8. Lewis, B., and Elbe, G. V., *Combustion, Flames and Explosions of Gases 3rd ed.*, McGraw-Hill Book Company, pp. 361-380 (1965).
9. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons (1964).
10. Mason, E. A. and Saxena, S. C., *Journal of Chemical Physics* 31, pp. 511 (1959).
11. Monchick, L., and Mason, E. A., *Journal of Chemical Physics* 35, pp. 1676 (1961).
12. Dixon-Lewis, G., *Combustion Chemistry*, Edited by Gardiner, Jr., W. C., Springer-Verlag, pp. 21-126 (1984).
13. Gland, J. L., Fisher, G. B. and Kollin, *Journal of Catalysis* 77, pp. 263 (1982).
14. Gardiner, Jr., W. C. and Troe, J., *Combustion Chemistry*, Edited by Gardiner, Jr., W. C., Springer-Verlag, pp. 173-196 (1984).
15. Zhdanov, V. P., *Surface Science*, pp. 1 (1986).
16. Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H. and Dixon-Lewis, G., *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh,

pp. 1479-1494 (1988).

17. Stull, D. R., and Prophet, H., *JANAF Thermochemical Tables 3rd ed.*, U. S. Dept. Commerce, Washington (1986).
18. Hellsing, B., Kasemo, B., Ljungström, S., Rosén, A. and Wahnström, T., *Surface Science* 189/190, pp. 851-860 (1987).
19. Ljungström, S., Kasémo, B., Rosén, A., Wahnström, T., and Fridell, L., *Surface Science* 216, pp. 63-92 (1989).
20. Hellsing, B., Kasémo, B. and Zhadanov, V. P., *Journal of Catalysis* 132, pp. 210-228 (1991).

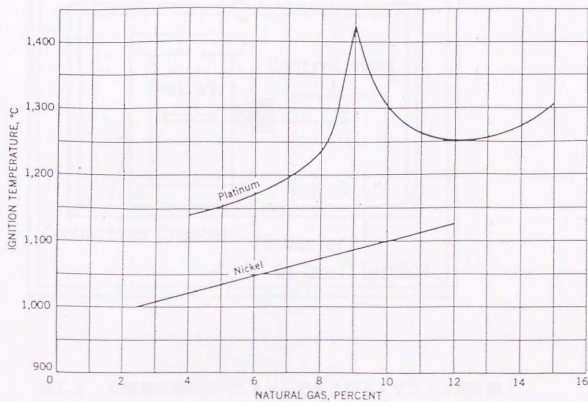


図1-1 白金およびニッケルの棒を熱源に用いた天然ガス-空気混合
気の点火温度 (Coward and Guest [1])

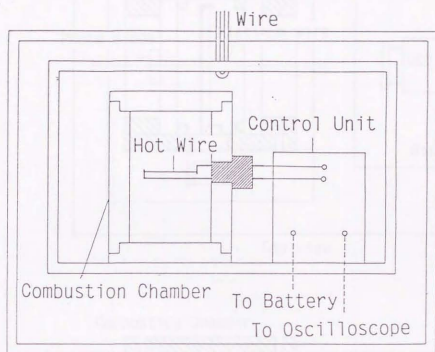


図3-1 実験装置概略図（ニッケル線およびタングステン線を熱線に用いる場合）

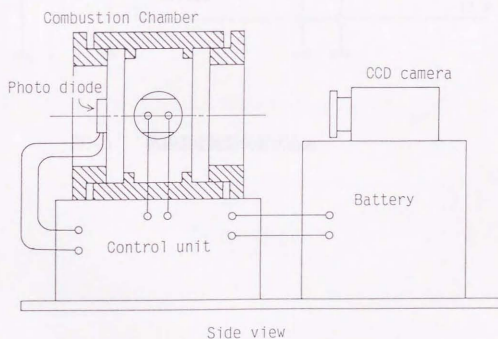
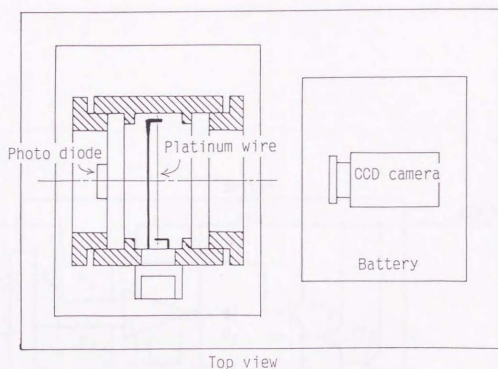


図3-2 実験装置概略図（白金線を熱線に用いる場合）

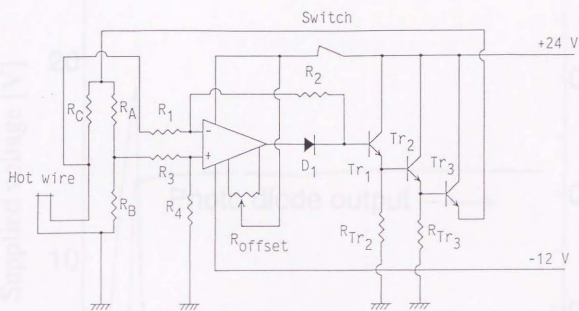


图3-3 熱線温度制御装置回路図

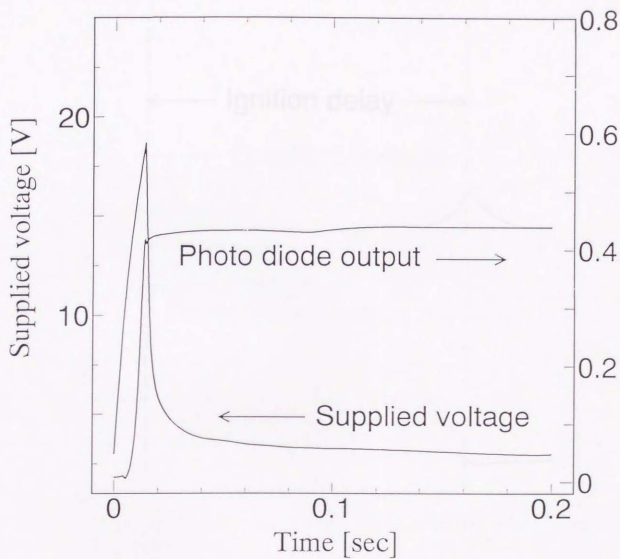


図3-4 熱線への供給電圧およびフォトダイオードの出力波形（非点火時）

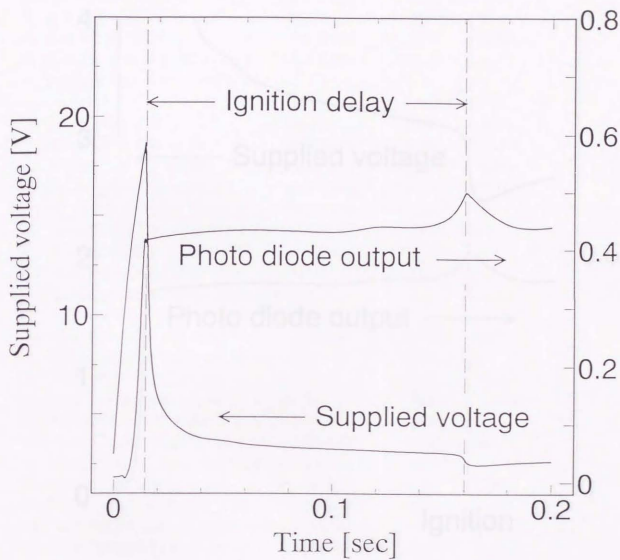


図3-5 熱線への供給電圧およびフォトダイオードの出力波形（点火時）

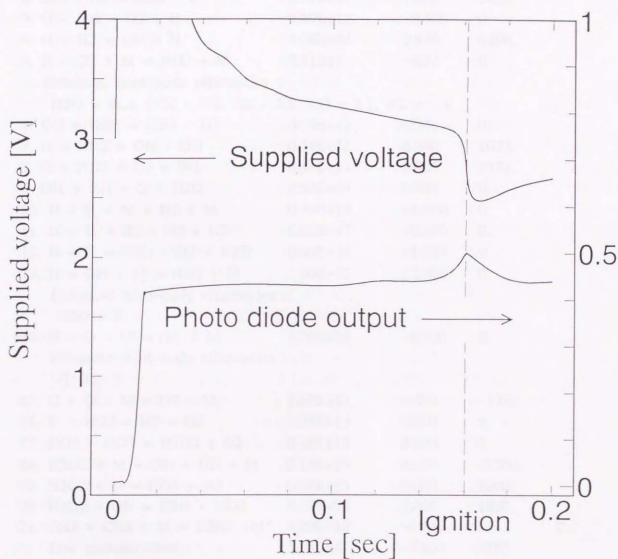


図3-6 熱線への供給電圧およびフォトダイオードの出力波形（点火時）

表4-1 メタンおよび水素の燃焼反応に用いられた化学反応モデル [16]

Reaction	A	β	E	
1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	0.17E+14	0.000	47780.	
2. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.17E+09	1.300	3626.	
3. $\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}$	0.40E+15	-0.500	0.	
4. $\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	5.06E+04	2.670	6290.	
5. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	3.61E17	-0.72	0.	
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2\text{O} = 18.6, \text{CO}_2 = 4.2, \text{H}_2 = 2.9, \text{CO} = 2.1, \text{N}_2 = 1.3$				
6. $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0.75E+13	0.000	0.	
7. $\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	0.14E+15	0.000	1073.	
8. $\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$	0.14E+14	0.000	1073.	
9. $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.60E+09	1.300	0.	
10. $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2 + \text{M}$	0.10E+19	-1.000	0.	
11. $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$	0.92E+17	-0.600	0.	
12. $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.60E+20	-1.250	0.	
13. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1.60E+22	-2.000	0.	
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2\text{O} = 5.$				
14. $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	6.20E+16	-0.600	0.	
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2\text{O} = 5.$				
15. $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	1.89E+13	0.000	-1788.	
16. $\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.25E+13	0.000	0.	
17. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	0.20E+13	0.000	0.	
18. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	0.13E+18	0.000	45500.	
19. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	0.16E+13	0.000	3800.	
20. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	0.10E+14	0.000	1800.	
21. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}^*$	9.03E+16	-1.180	654.	T
Low pressure limit :	3.18E+41	-7.030	2762.	
Troce parameters* : $a = 6.04\text{E}-1, T^* = 6927., T^{**} = 132.$				
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2 = 2., \text{CO} = 2., \text{CO}_2 = 3., \text{H}_2\text{O} = 5.$				
22. $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{M}^*$	6.00E+16	-1.000	0.	L
Low pressure limit :	8.00E+26	-3.000	0.	
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2 = 2., \text{CO} = 2., \text{CO}_2 = 3., \text{H}_2\text{O} = 5.$				
23. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	0.79E+14	0.000	56000.	

Reaction	A	β	E
24. $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	0.22E+05	3.000	8750.
25. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.16E+07	2.100	2460.
26. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	0.18E+12	0.000	18700.
27. $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	0.20E+14	0.000	0.
28. $\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}$	0.80E+14	0.000	0.
29. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	2.05E+19	-1.570	29229.
30. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	0.10E+15	0.000	0.
31. $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	0.10E+15	0.000	0.
32. $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.75E+07	2.000	5000.
33. $\text{CH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2$	0.90E+14	0.000	15100.
34. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H} + \text{M}$	0.10E+15	0.000	25000.
35. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H} + \text{M}$	0.10E+15	0.000	25000.
36. $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2$	0.20E+14	0.000	0.
37. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2$	0.20E+14	0.000	0.
38. $\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.10E+14	0.000	0.
39. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.10E+14	0.000	0.
40. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{OH}$	0.10E+14	0.000	0.
41. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{OH}$	0.10E+14	0.000	0.
42. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{HO}_2$	0.63E+11	0.000	2600.
43. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{HO}_2$	1.48E+13	0.000	1500.
44. $\text{CH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	0.10E+19	-1.560	0.
45. $\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1.13E+07	2.000	3000.
46. $\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}$	0.25E+14	0.000	0.
47. $\text{CH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{O}$	0.33E+14	0.000	0.
48. $\text{CH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	0.57E+14	0.000	0.
49. $\text{CH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{H}$	0.30E+14	0.000	0.
50. $\text{CH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{CO}$	0.34E+13	0.000	690.
51. $\text{CH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	0.15E+15	0.000	0.
52. $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}$	4.57E+14	-0.750	0.
53. $\text{CH} + \text{HCHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	9.46E+13	0.000	-515.
54. $\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	0.40E+14	0.000	0.
55. $\text{CH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	0.30E+14	0.000	0.
56. $\text{CH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	0.60E+14	0.000	0.
57. $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$	0.20E+14	0.000	0.
58. $\text{C} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	0.50E+14	0.000	0.
59. $\text{C} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	0.50E+14	0.000	0.
60. $\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	0.50E+14	0.000	0.

Reaction	A	β	E
61. $\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{CO}$	0.11E+12	0.000	1000.
62. $\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	0.50E+14	0.000	0.
63. $\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	0.30E+14	0.000	0.
64. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	0.16E+13	0.000	1000.
65. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{O}$	0.50E+14	0.000	9000.
66. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0.69E+12	0.000	500.
67. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0.19E+11	0.000	-1000.
68. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	0.86E+11	0.000	-500.
69. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{OH}$	0.43E+11	0.000	-500.
70. $\text{HCHO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	3.43E+09	1.180	-447.
71. $\text{HCHO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{H}_2$	2.19E+08	1.770	3000.
72. $\text{HCHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{H} + \text{M}$	3.31E+16	0.000	81000.
73. $\text{HCHO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CHO} + \text{OH}$	0.18E+14	0.000	3080.
74. $\text{CHO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	0.10E+15	0.000	0.
75. $\text{CHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	2.50E+14	0.000	16802.
Enhanced third-body efficiencies :			
$\text{CO} = 1.9, \text{H}_2 = 1.9, \text{CH}_4 = 2.8, \text{CO}_2 = 3., \text{H}_2\text{O} = 5.$			
76. $\text{CHO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	1.19E+13	0.250	0.
77. $\text{CHO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	0.30E+14	0.000	0.
78. $\text{CHO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	0.30E+14	0.000	0.
79. $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	0.33E+14	-0.400	0.
80. $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$	6.17E+14	0.000	3000.
81. $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51E+07	1.300	-758.
82. $\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	0.16E+14	0.000	41000.
83. $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	0.58E+14	0.000	22934.
84. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	0.55E+00	4.000	8300.
85. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	0.54E+03	3.500	5210.
86. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	0.30E+08	2.000	5115.
87. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	0.87E+10	1.050	1810.
88. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	0.11E+15	0.000	8500.
89. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CHO}$	0.16E+10	1.200	746.
90. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.02E+13	0.000	5955.
91. $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	0.30E+14	0.000	0.
92. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}^*$	2.21E+13	0.000	2066. L
Low pressure limit :			
	6.37E+27	-2.760	-54.
Enhanced third-body efficiencies :			
$\text{H}_2 = 2., \text{CO} = 2., \text{CO}_2 = 3., \text{H}_2\text{O} = 5.$			

Reaction	A	β	E	
93. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	0.10E+15	0.000	0.	
94. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	8.43E+11	0.000	3875.	
95. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.02E+07	2.000	1900.	
96. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	1.02E+07	2.000	1900.	
97. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4.09E+05	2.390	864.	
98. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}^*$	5.54E+12	0.000	2410.	
Low pressure limit :	2.67E+27	-3.500	2410.	L
Enhanced third-body efficiencies :				
$\text{H}_2 = 2., \text{CO} = 2., \text{CO}_2 = 3., \text{H}_2\text{O} = 5.$				
99. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.40E+14	.000	0.	
100. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	0.30E+14	.000	0.	
101. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{CHO}$.400E+13	.000	-250.	
102. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.500E+13	.000	0.	
103. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$.300E+14	.000	0.	
104. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}$	2.300E+14	.000	0.	
105. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$.500E+14	.000	0.	
106. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.205E+07	2.300	12000.	
107. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{OH}$.316E+16	-.600	15000.	
108. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_2$.175E+13	.000	1350.	
109. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$.113E+14	.000	3428.	
110. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}_2$.500E+14	.000	8000.	
111. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{OH}$.100E+14	.000	8000.	
112. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$.750E+13	.000	2000.	
113. $\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{M}^*$	3.00E+14	0.070	980.	L
Low pressure limit :	3.60E+15	0.0	59270.	
114. $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$.500E+14	.000	1500.	
115. $\text{H} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{S}) + \text{CO}$.100E+15	.000	0.	
116. $\text{O} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{CO}$.100E+15	.000	0.	
117. $\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO} + \text{OH}$.160E+13	.000	854.	
118. $\text{CH} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$.500E+14	.000	0.	
119. $2\text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$.100E+14	.000	0.	
120. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{M}$	1.00E+13	0.0	0.0	
Enhanced third-body efficiencies * : $\text{H} = 0.$				
121. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$.400E+14	.000	0.	
122. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$.120E+15	.000	0.	
123. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$.300E+14	.000	0.	
124. $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$.700E+14	.000	0.	

Reaction	A	β	E
125. CH ₂ (S) + H \rightleftharpoons CH ₂ + H	.200E+14	.000	0.
126. C ₂ H + O \rightleftharpoons CH + CO	.500E+14	.000	0.
127. C ₂ H + OH \rightleftharpoons HCCO + H	.200E+14	.000	0.
128. CH ₂ + CH ₂ \rightleftharpoons C ₂ H ₂ + H ₂	.400E+14	.000	0.
129. CH ₂ + HCCO \rightleftharpoons C ₂ H ₃ + CO	.300E+14	.000	0.
130. C ₂ H ₂ + O ₂ \rightleftharpoons HCCO + OH	.200E+09	1.500	30100.
131. C ₂ H ₂ + M \rightleftharpoons C ₂ H + H + M	.420E+17	.000	107000.
132. C ₂ H ₄ + M \rightleftharpoons C ₂ H ₂ + H ₂ + M	.150E+16	.000	55800.
133. C ₂ H ₄ + M \rightleftharpoons C ₂ H ₃ + H + M	.140E+16	.000	82360.
134. H + H + CO ₂ \rightleftharpoons H ₂ + CO ₂	.549E+21	-2.000	0.

T: Troe form, $F_{\text{cent}} = (1-a)\exp(-T-T') + a \exp(-T/T'')$.

L: Lindemann form

表4-2 表面反応モデルに用いられた各定数の値 [18-20]

$$E_{H_2}^d = 0.7 \text{ [eV]} = 16 \text{ [kcal/mol]} \quad E_{OH}^f = 0.2 \text{ [eV]} = 4.6 \text{ [kcal/mol]}$$

$$E_{H_2O}^f = 0$$

$$E_{OH}^d = 2.4 \text{ eV} = 55 \text{ kcal/mol}$$

$$v_H = \frac{D_H}{A} \sqrt{\frac{\pi RT_w}{2m_H}} \quad [s^{-1}]$$

$$v_{OH}^d = 10^{11} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$S_{H_2}(\theta) = 0.046 \theta(1-\theta)$$

$$S_{O_2}(\theta) = 0.023 \theta(1-\theta)^2$$

$$A = 4 \text{ [\AA]}$$

$$D_H = 1 \text{ [\AA]}$$

表4-3 各ポテンシャル定数の値 [12]

	ϵ/k	σ
H ₂ O	230.9	2.824
H ₂	59.7	2.827
O ₂	106.7	3.467
N ₂	71.4	3.798
CH ₄	148.6	3.758
CO ₂	195.2	3.941
CO	91.7	3.690
CH ₂ O	312.0	3.758
H	37.0	2.070
O	106.7	3.050
OH	79.8	3.147
H ₂ O ₂	289.3	4.196
HO ₂	168.0	3.068

表5-1 各条件でのグラスホフ数の値

$O_2:N_2:CH_4$	ρ [kg/m ³]	$\mu \times 10^5$ [kg/m ³ ·s]	T_w [K]	Gr
21:79:10.5	1.12	1.73	1550	0.19
4:6:2	1.11	1.72	1420	0.18
6:4:3	1.10	1.72	1350	0.18
8:2:4	1.09	1.73	1300	0.17
2:0:1	1.08	1.74	1280	0.16

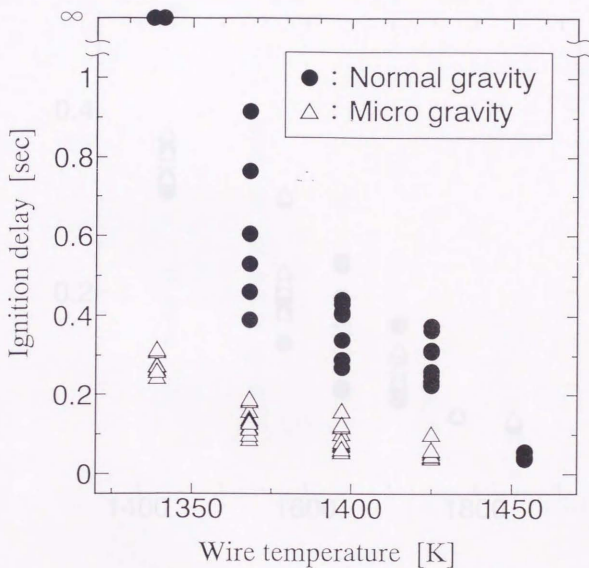


図5-1 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度とメタン-酸素混合気の点火遅れとの関係

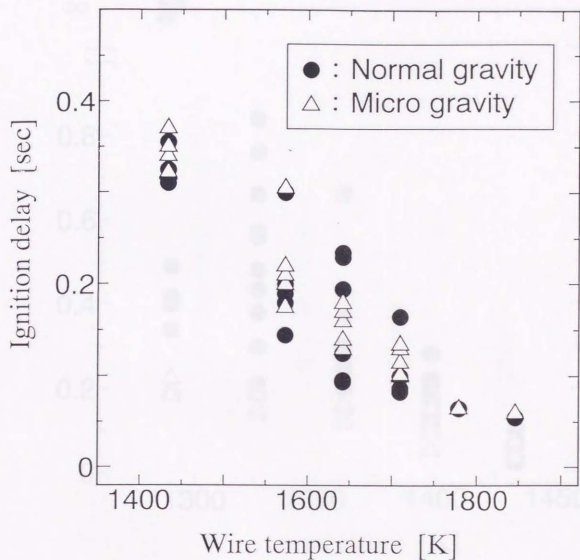


図5-2 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度とメタン-空気混合気の点火遅れとの関係

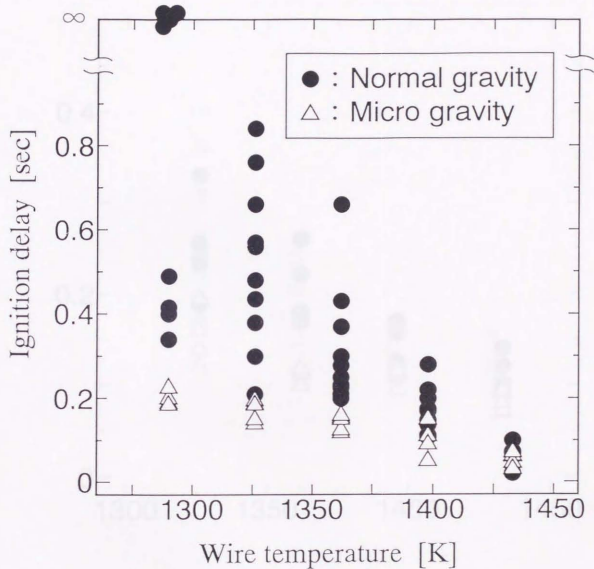


図5-3 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度と点火遅れとの関係 ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:2:0$)

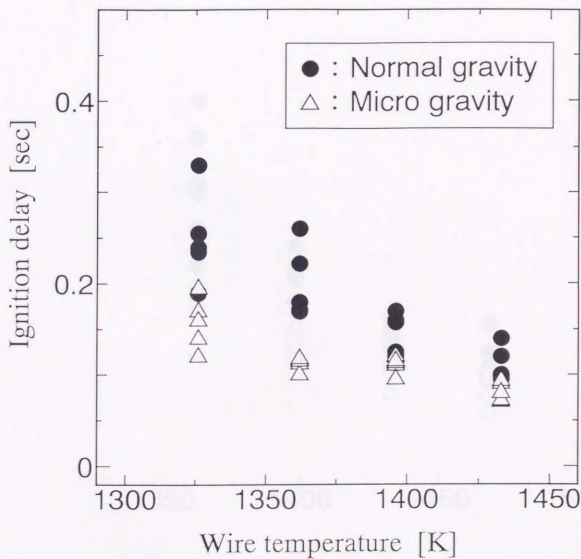


図5-4 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度と点火遅れとの関係 ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=4:8:2$)

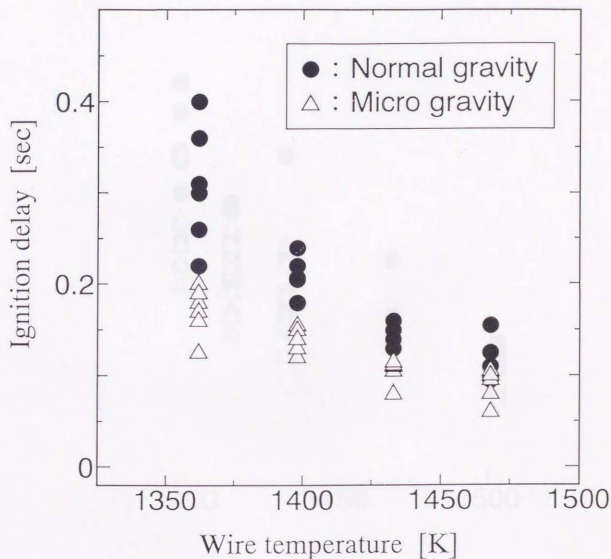


図5-5 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度と点火遅れとの関係 ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=3:6:4$)

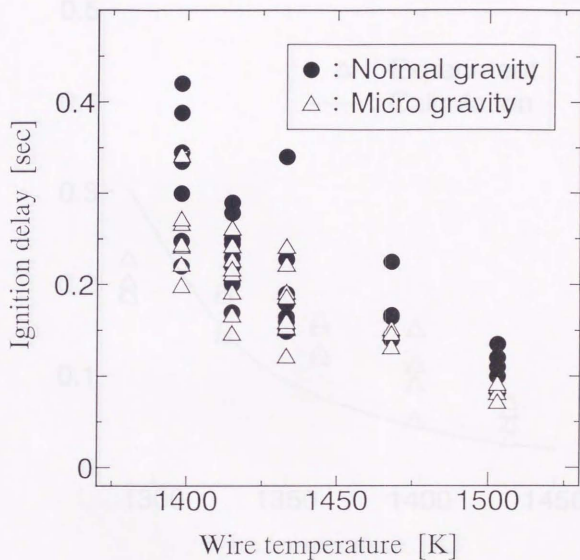


図5-6 通常重力場および微小重力場における熱線の設定温度と点火遅れとの関係 ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:4:6$)

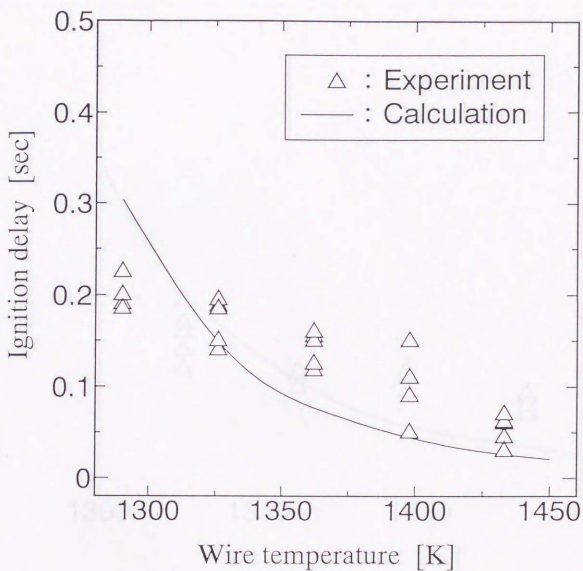


図5-7 微小重力場における点火遅れの測定値および数値計算の結果

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:2:0$)

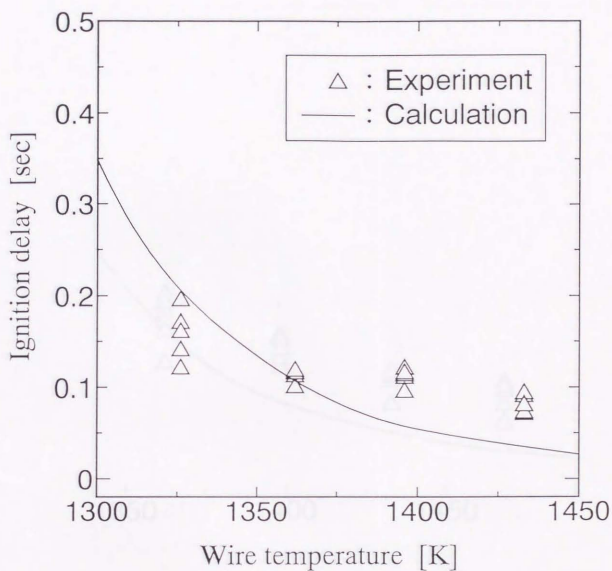


図5-8 微小重力場における点火遅れの測定値および数値計算の結果

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=4:8:2$)

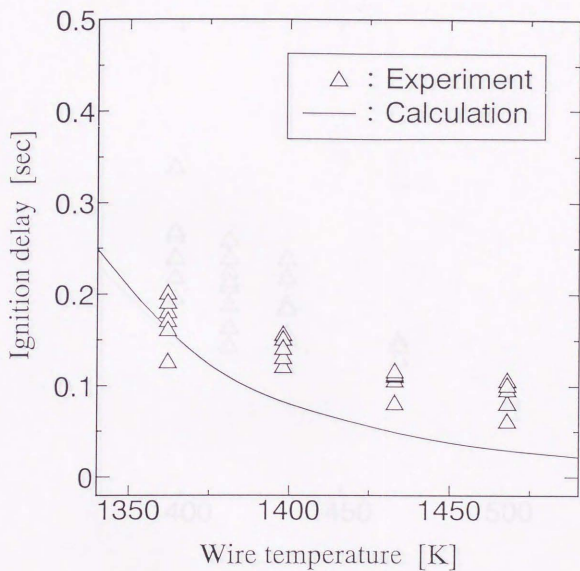


図5-9 微小重力場における点火遅れの測定値および数値計算の結果
($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=3:6:4$)

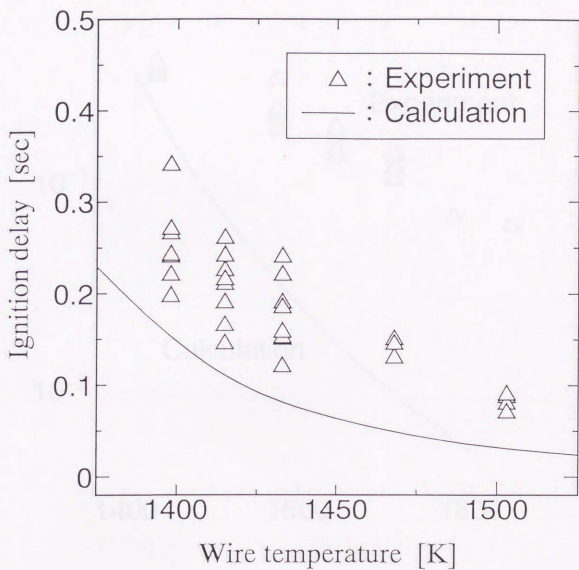


図5-10 微小重力場における点火遅れの測定値および数値計算の結果

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:4:6$)

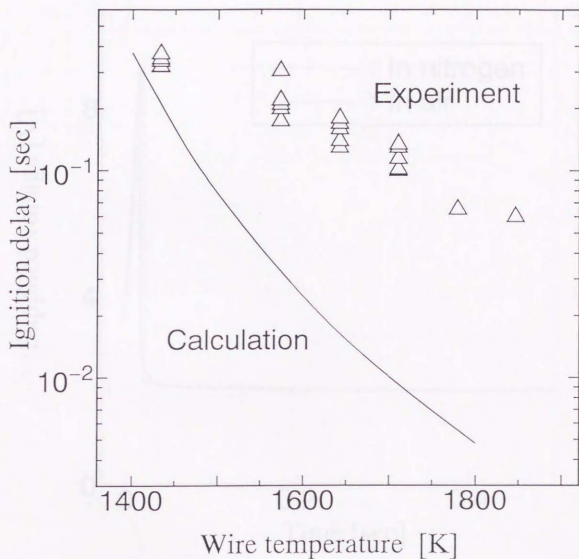


図5-11 微小重力場における点火遅れの測定値および数値計算の結果

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=0.105:0.21:0.79$)

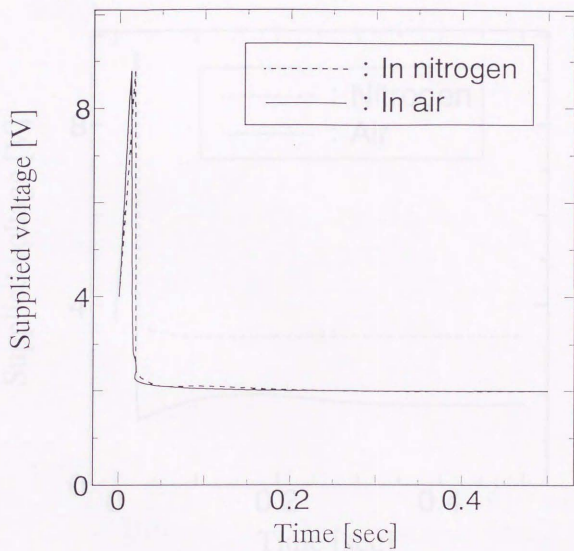


図5-12 空気中および窒素雰囲気におけるタングステン線への供給電圧
設定温度：1362K

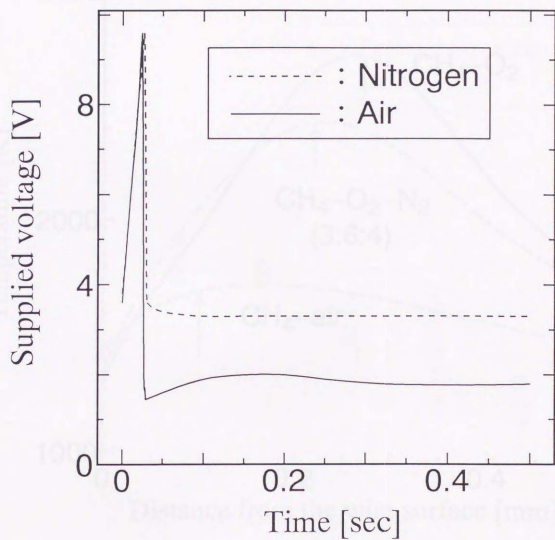


図5-13 空気中および窒素雰囲気におけるタングステン線への
供給電圧

設定温度：1846K

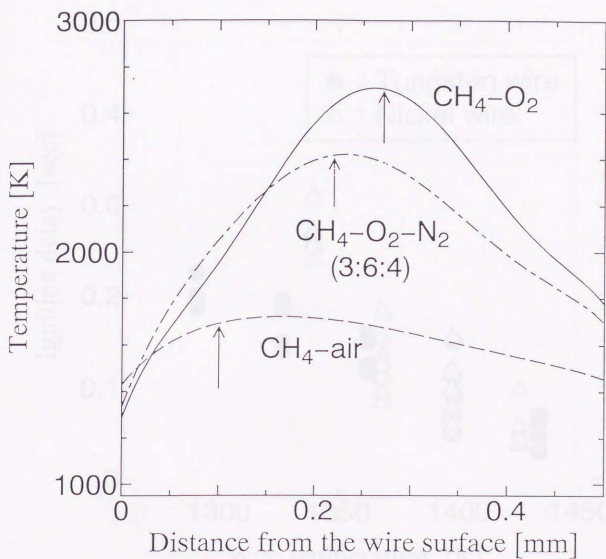


図5-14 点火の瞬間の熱線近傍の温度分布

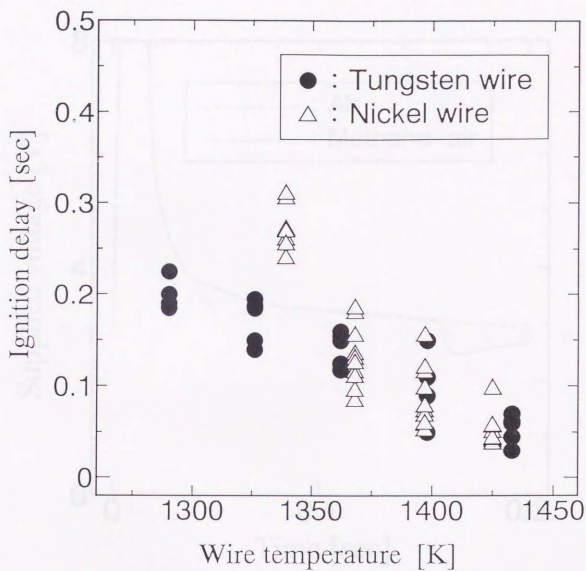


図5-15 ニッケル線およびタングステン線を熱線に用いたときのメタン-酸素混合気の点火遅れ

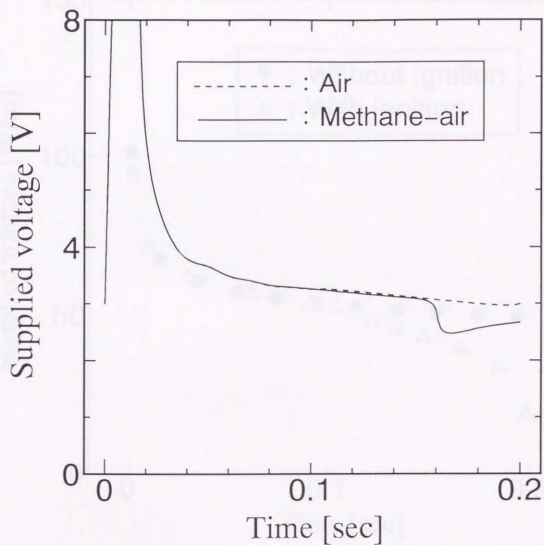


図5-16 空気中およびメタン-空気混合気中での熱線への供給電圧

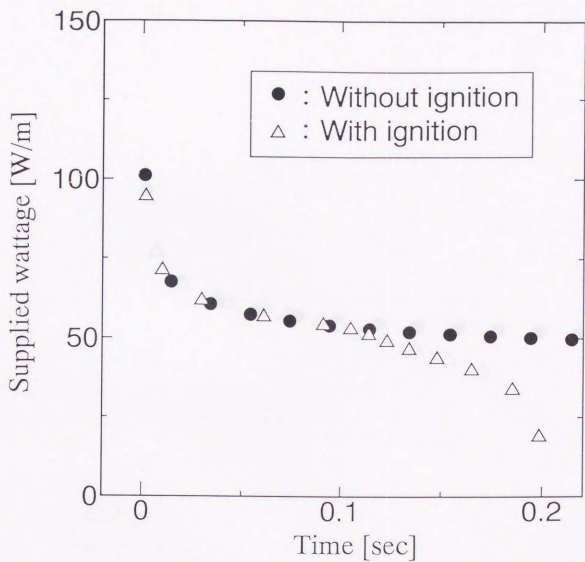


図5-17 点火時および非点火時の熱線への供給電力

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=0.105:0.21:0.79$)

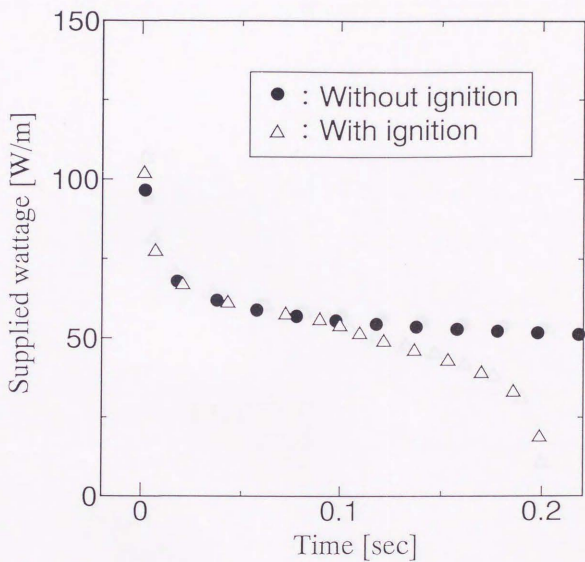


図5-18 点火時および非点火時の熱線への供給電力

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:4:6$)

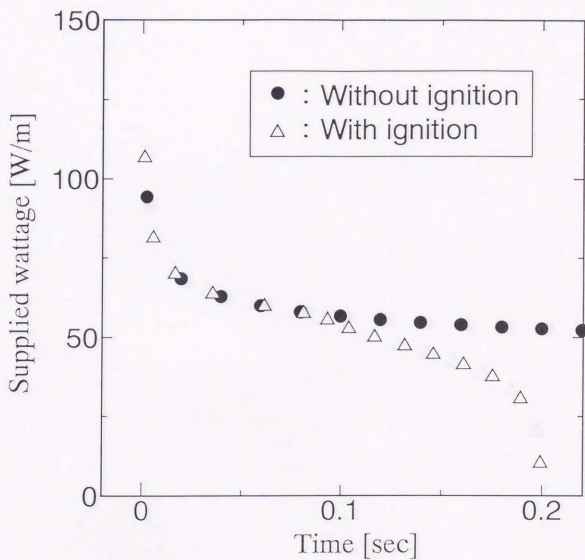


図5-19 点火時および非点火時の熱線への供給電力

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=3:6:4$)

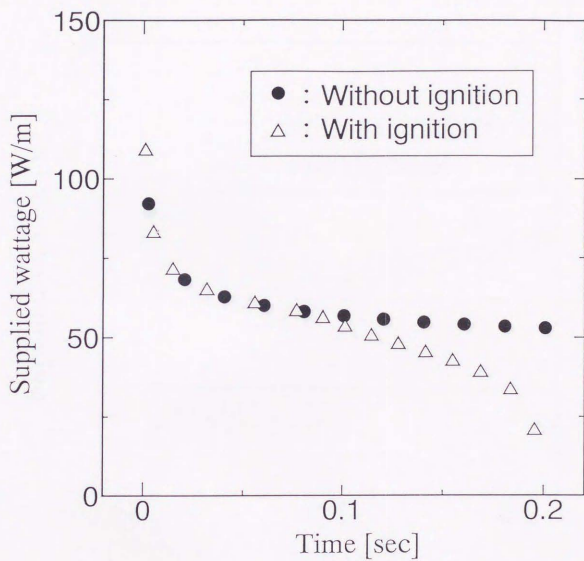


図5-20 点火時および非点火時の熱線への供給電力

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=4:8:2$)

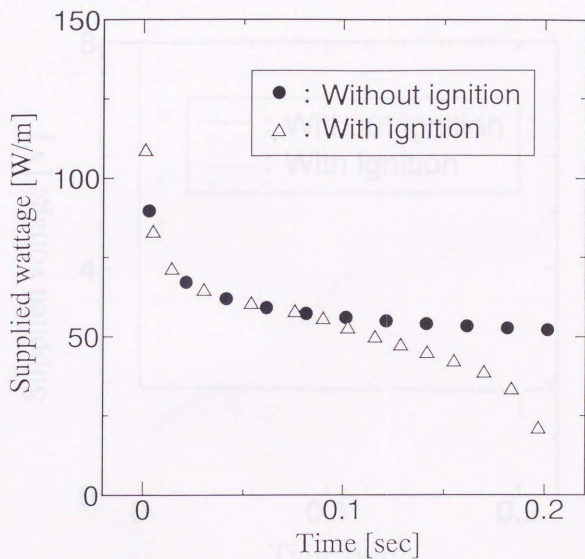


図5-21 点火時および非点火時の熱線への供給電力

($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}=1:2:0$)

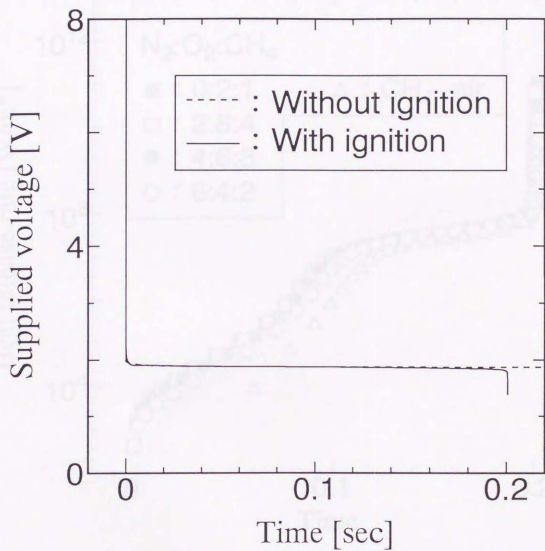


図5-22 点火時および非点火時の熱線への供給電圧
($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=0.105:0.21:0.79$)

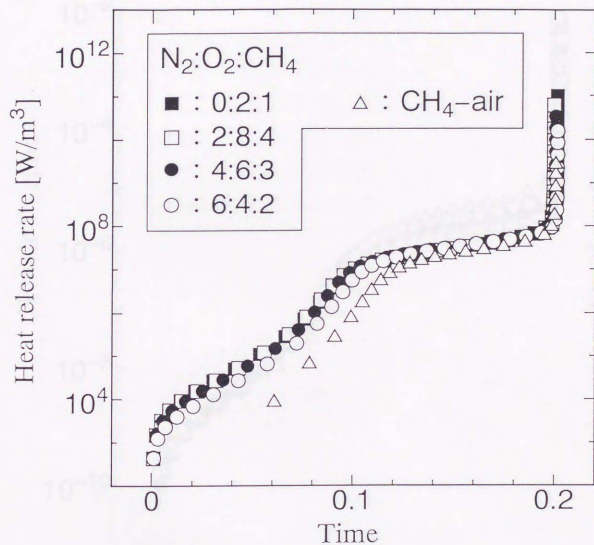


図5-23 点火位置における発熱量の履歴

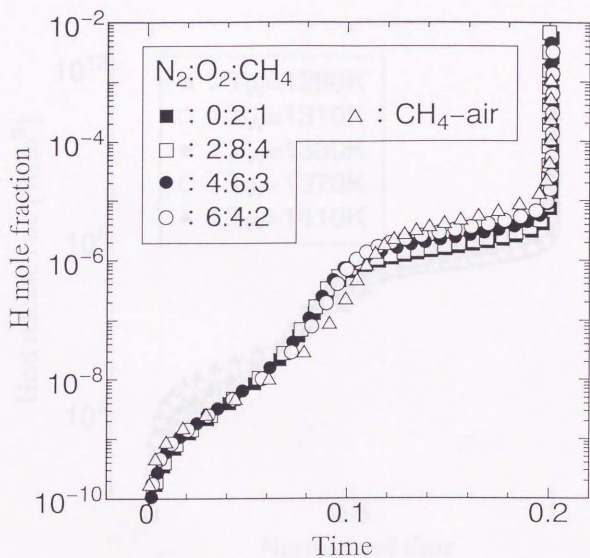


図5-24 点火位置における活性種Hの濃度の履歴

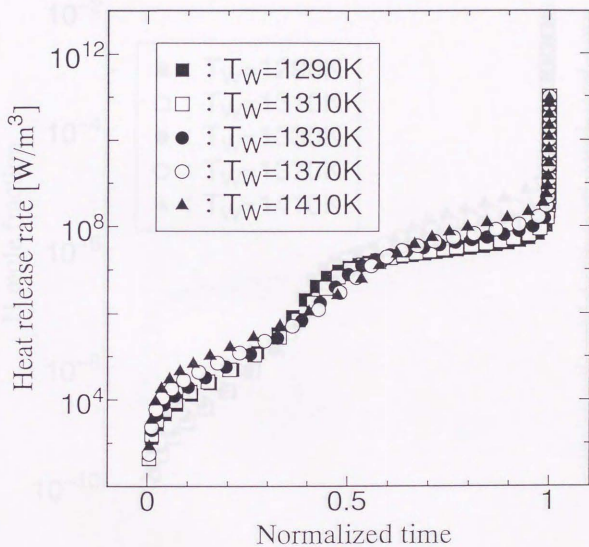


図5-25 点火位置における発熱量の履歴

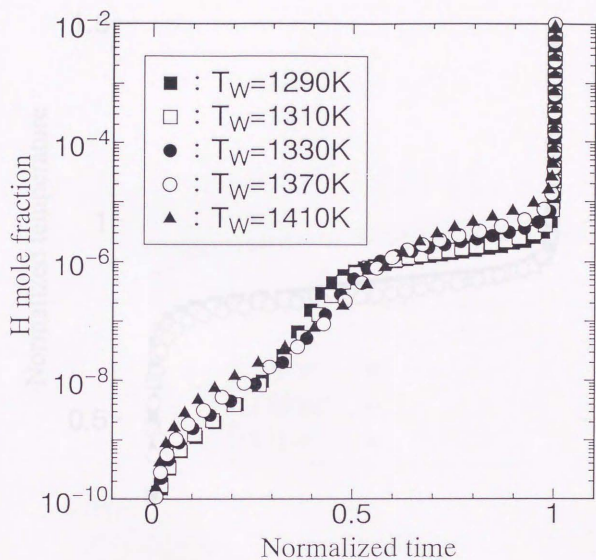


図5-26 点火位置における活性種Hの濃度の履歴

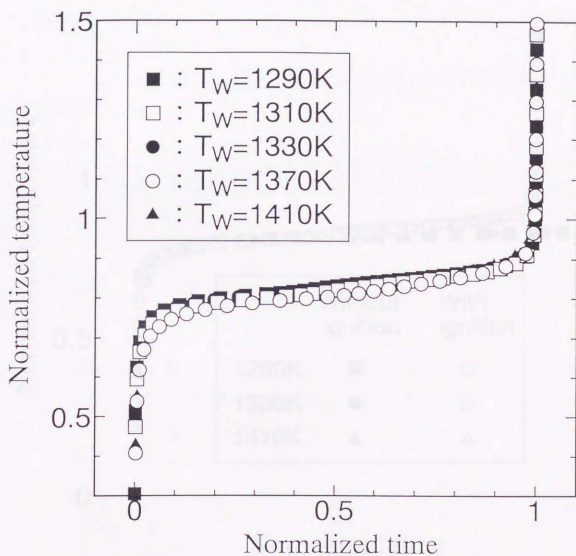


図5-27 点火位置における混合気の無次元温度の履歴

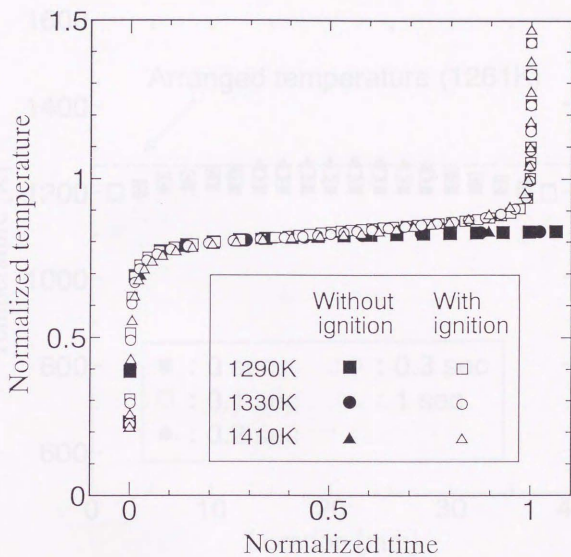


図5-28 点火時および非点火時の点火位置における混合気の無次元温度の履歴

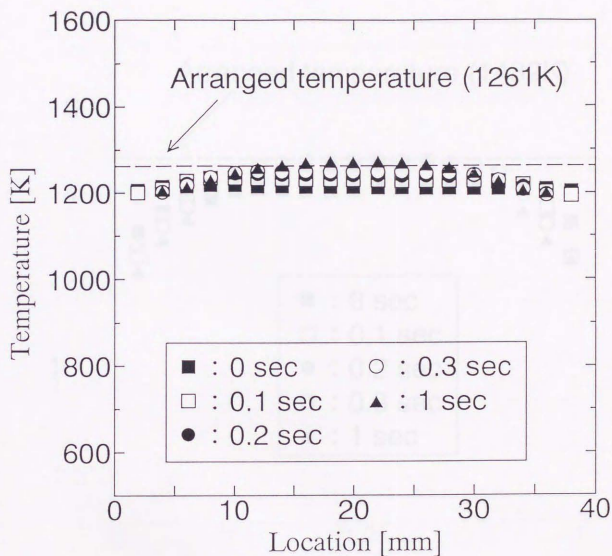


図5-29 加熱完了直後の熱線の軸方向温度分布

設定温度 : 1261K

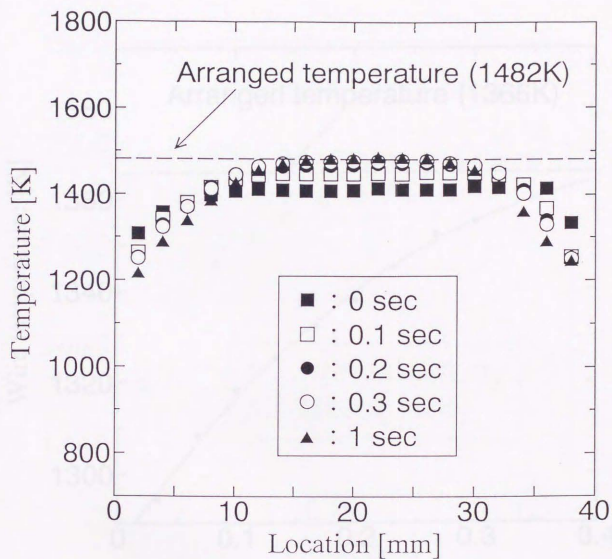


図5-30 加熱完了直後の熱線の軸方向温度分布

設定温度 : 1482K

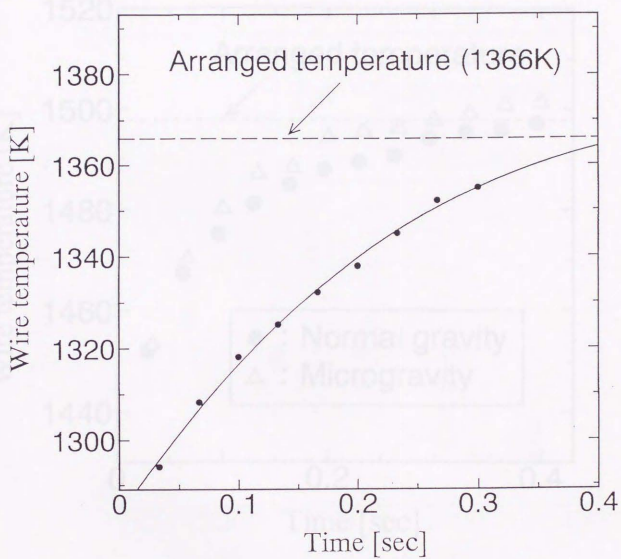


図5-31 加熱完了直後の熱線中心付近の温度履歴
設定温度：1366K

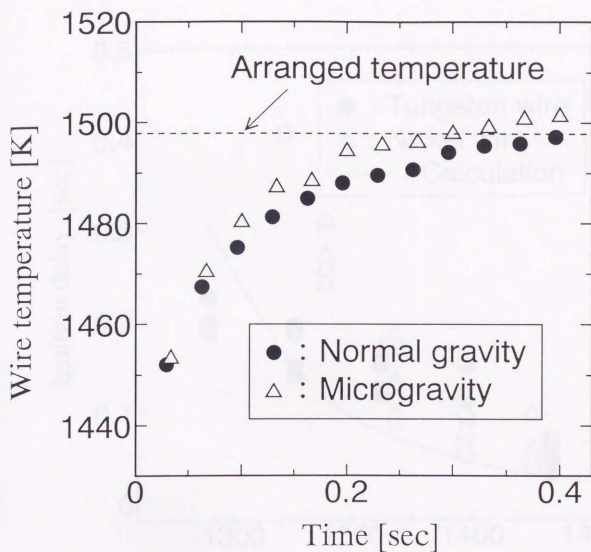


図5-32 熱線中心付近の温度に及ぼす重力場の影響
設定温度：1498K

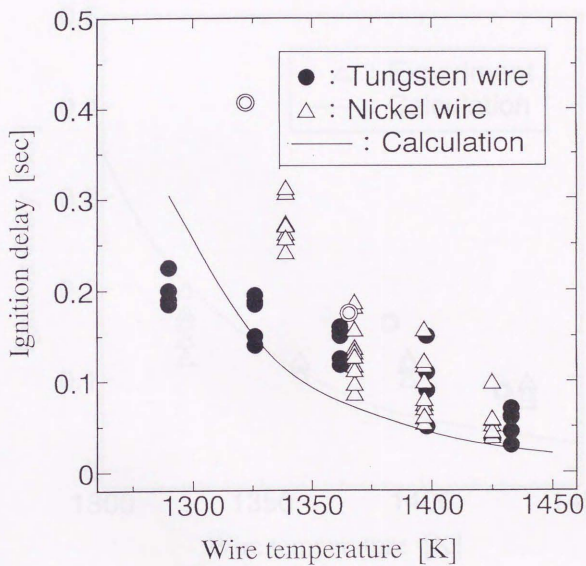


図5-33 熱線温度の設定温度からのずれを考慮に入れたときの点火遅れ (図中の◎, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:2:0$)

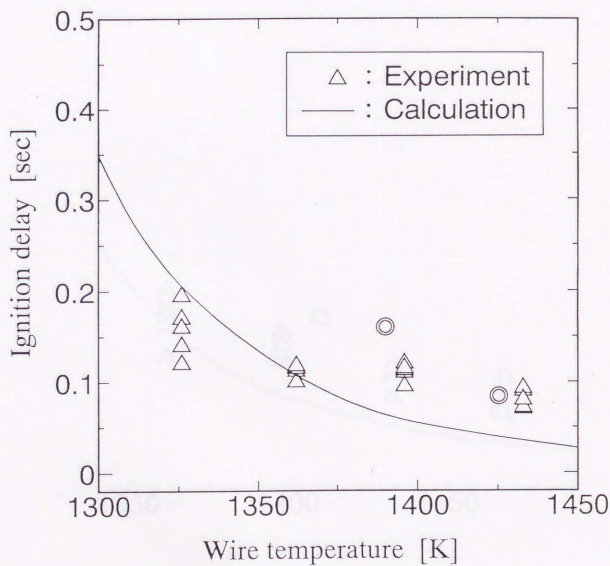


図5-34 熱線温度の設定温度からのずれを考慮に入れたときの点火遅れ (図中の○, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=4:8:2$)

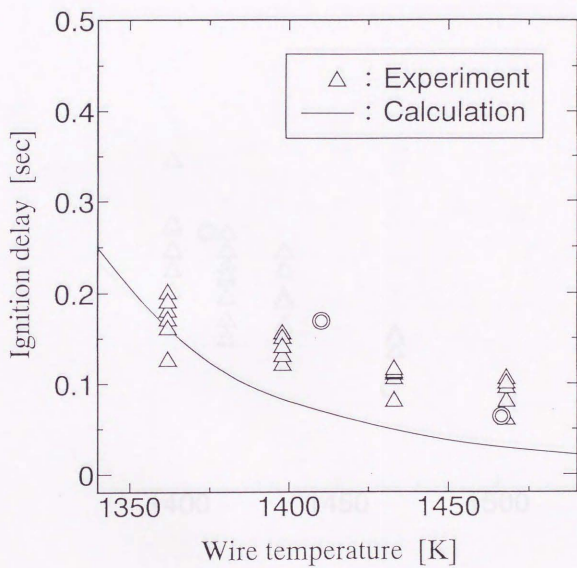


図5-35 熱線温度の設定温度からのずれを考慮に入れたときの点火遅れ (図中の○, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=3:6:4$)

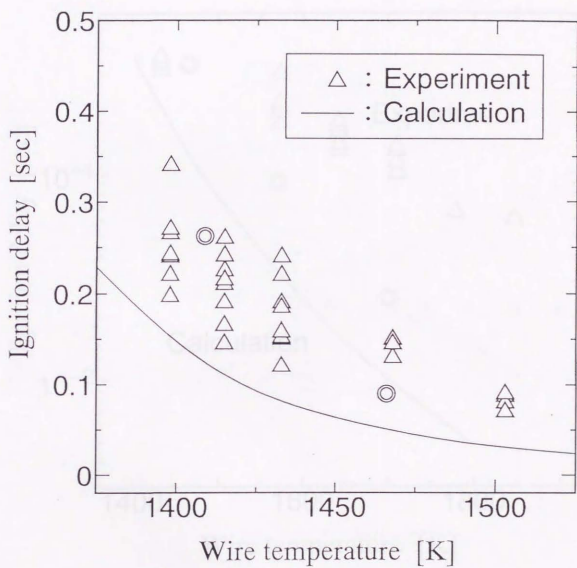


図5-36 熱線温度の設定温度からのずれを考慮に入れたときの点火遅れ (図中の◎, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:4:6$)

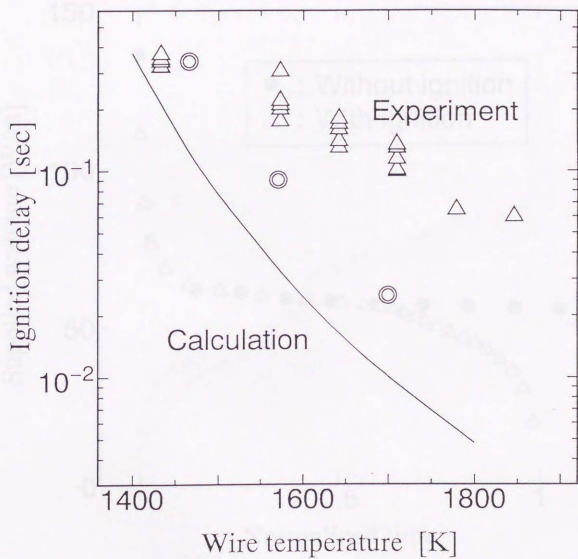


図5-37 熱線温度の設定温度からのずれを考慮に入れたときの点火遅れ（図中の◎, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=0.105:0.21:0.79$ ）

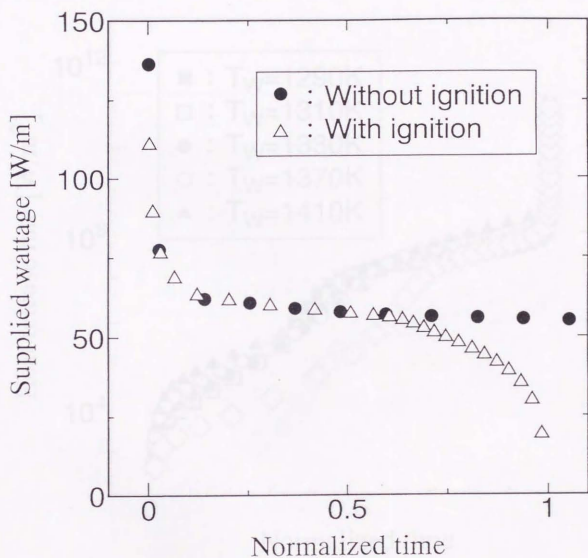


図5-38 実測した熱線の温度履歴を用いて計算した熱線への供給電力の履歴

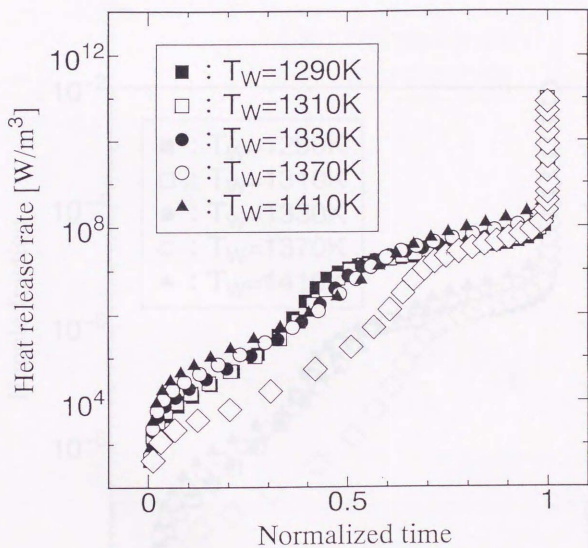


図5-39 実測した熱線の温度履歴を用いて計算した点火位置における発熱量の履歴（図中の◇）

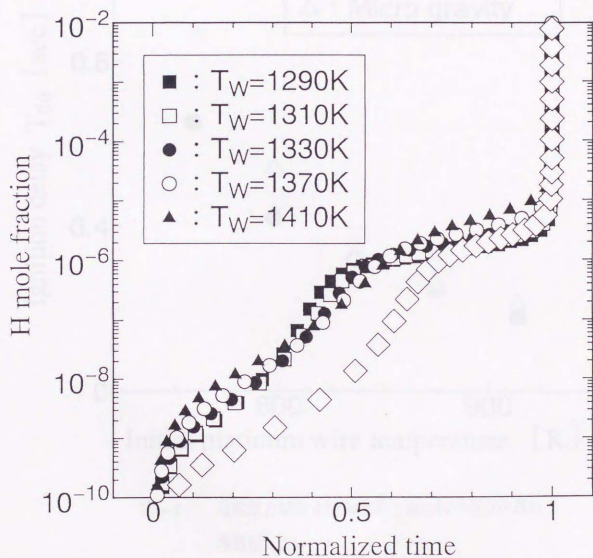


図5-40 実測した熱線の温度履歴を用いて計算した点火位置における活性種Hの濃度の履歴（図中の◇）

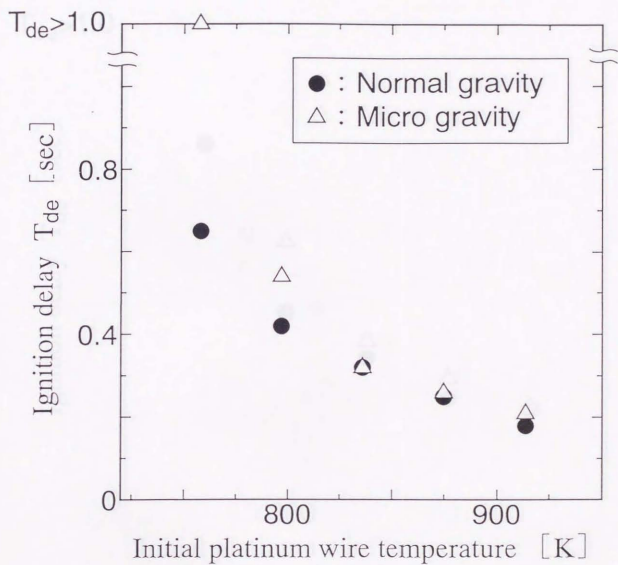


図6-1 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 0.3

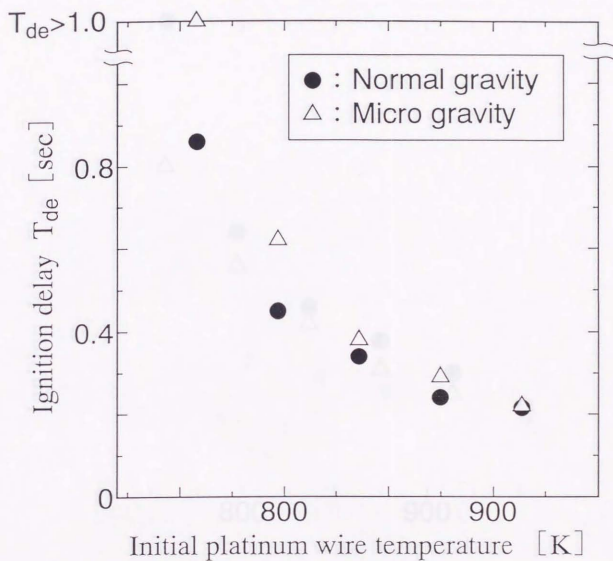


図6-2 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 0.4

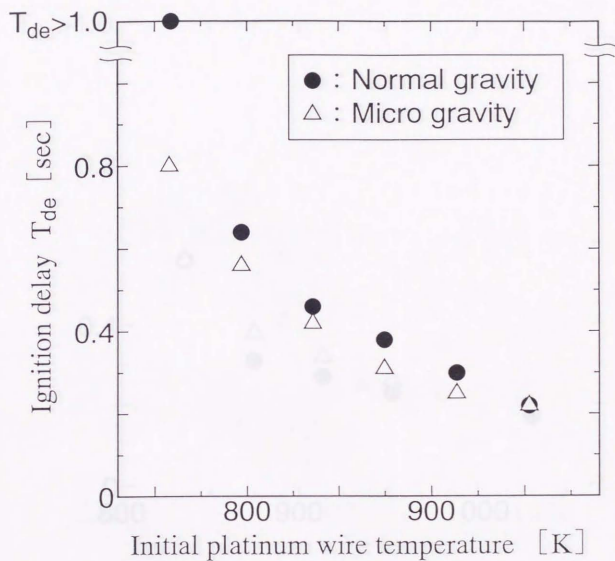


図6-3 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比: 0.6

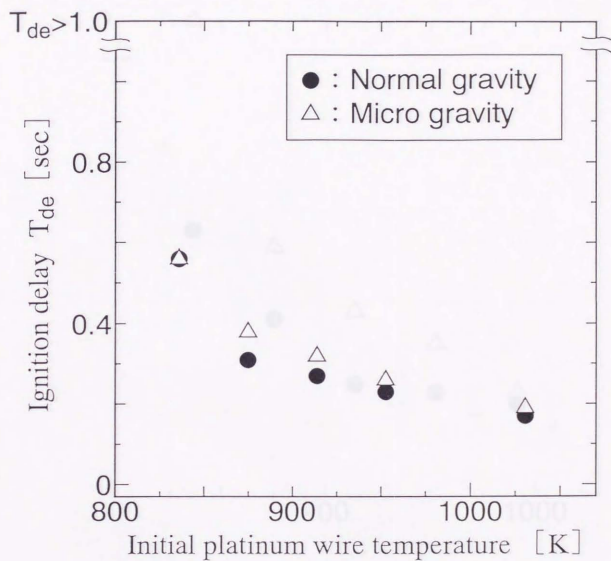


図6-4 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 0.8

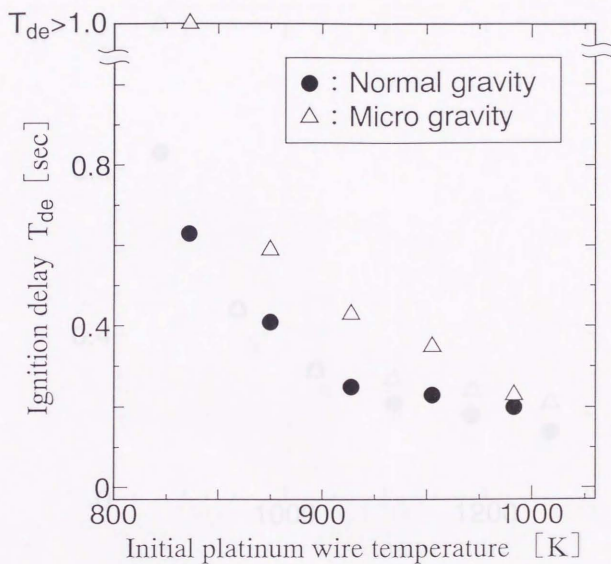


図6-5 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 1.0

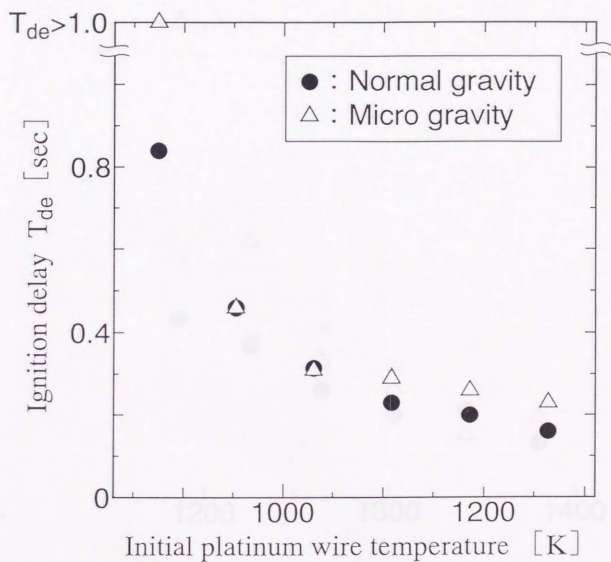


図6-6 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 1.2

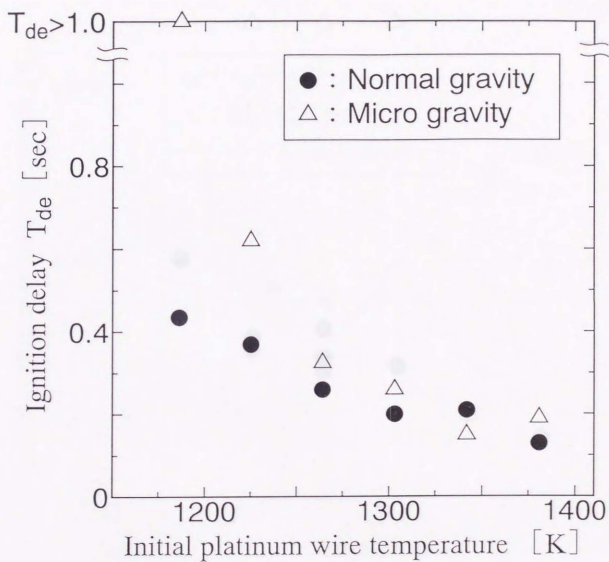


図6-7 通常重力場および微小重力場における点火遅れ

当量比 : 1.4

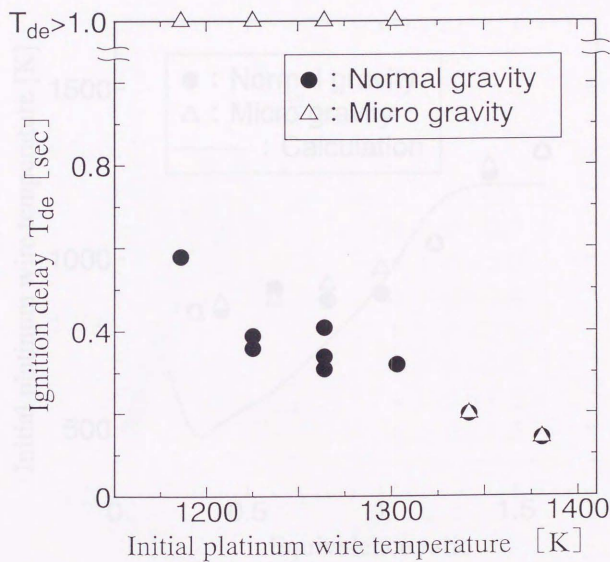


図6-8 通常重力場および微小重力場における点火遅れ
当量比 : 1.6

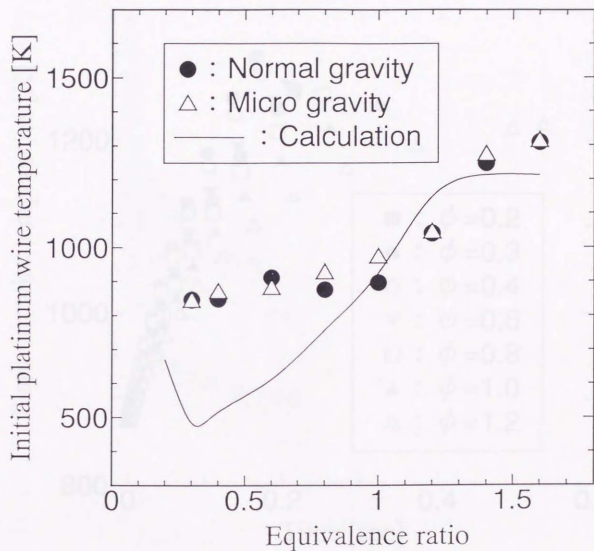


図6-9 点火遅れが0.3秒となるとき白金線の初期加熱温度

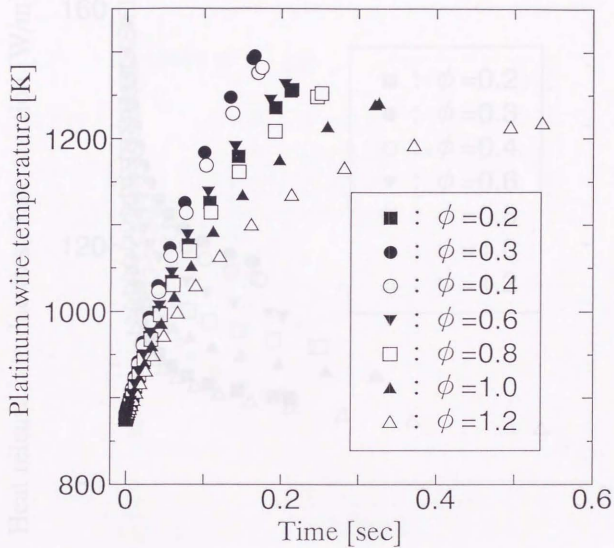


図6-10 白金線の温度の履歴

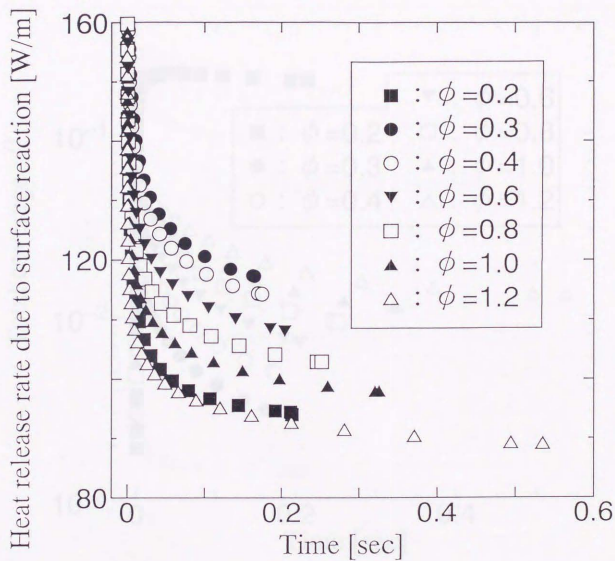


図6-11 表面反応による発熱量の履歴

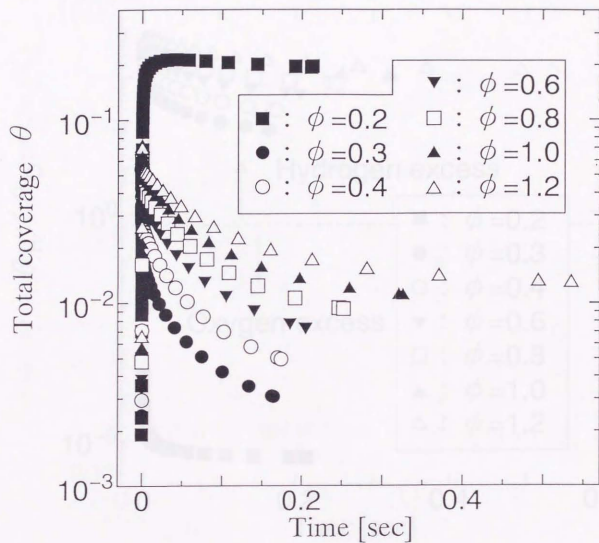


図6-12 白金線表面の総被覆率の履歴

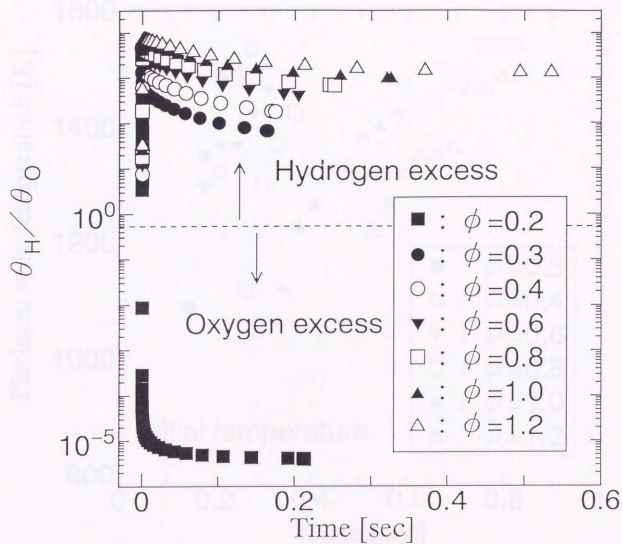


図6-13 白金線表面での水素の被覆率と酸素の被覆率の割合

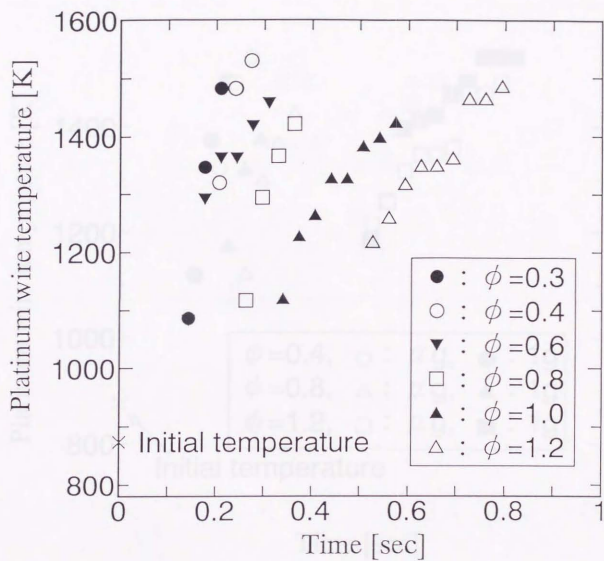


図6-14 微小重力場における白金線温度の履歴

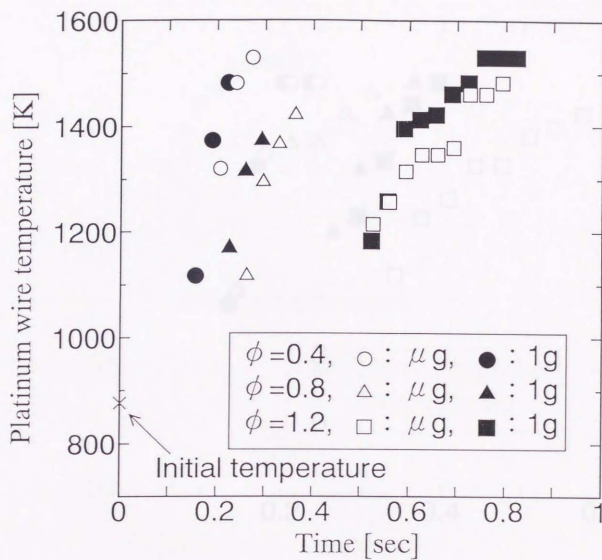


図6-15 通常重力場および微小重力場における白金線温度の履歴

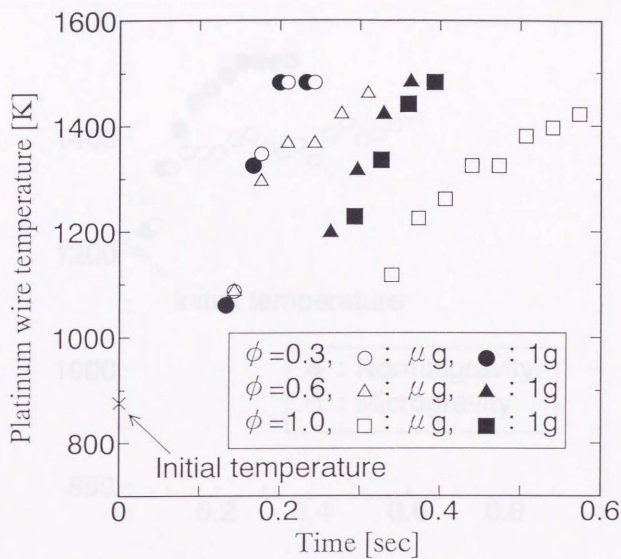


図6-16 通常重力場および微小重力場における白金線温度の履歴

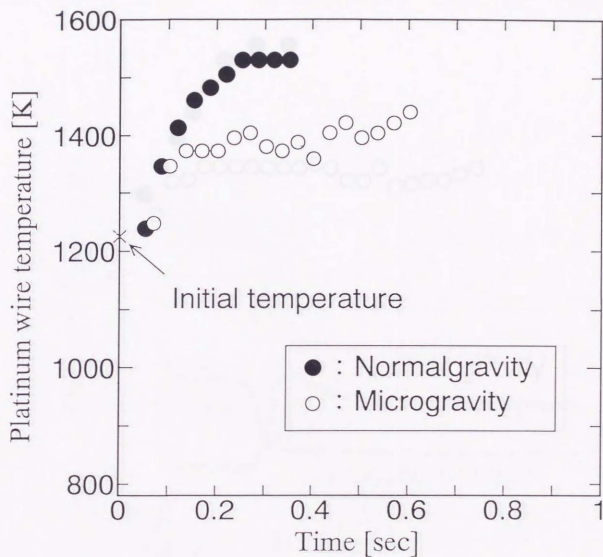


図6-17 通常重力場および微小重力場における白金線温度の履歴
当量比 : 1.4

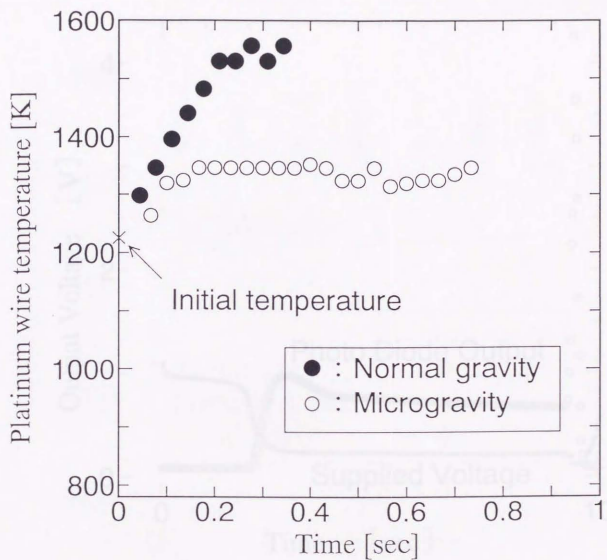


図6-18 通常重力場および微小重力場における白金線温度の履歴

当量比 : 1.6

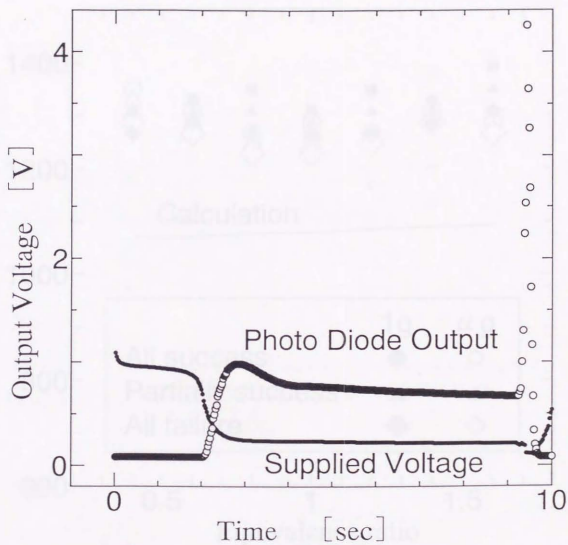


図6-19 微小重力場における白金線への供給電圧およびフォトダイオードの出力電圧

初期加熱温度：842K. 当量比：1.0

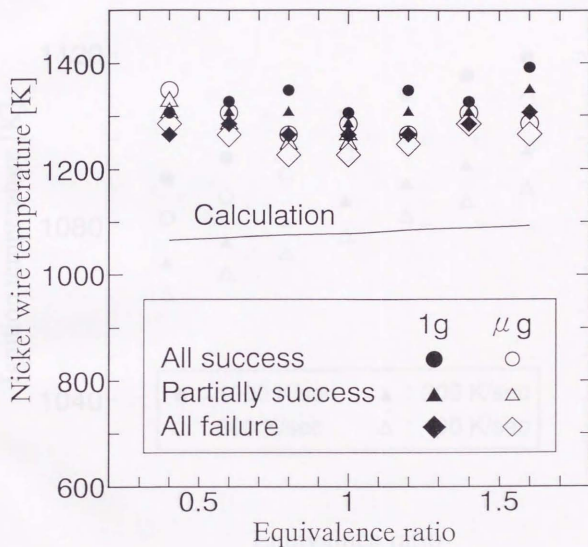


図6-20 ニッケル線を熱線に用いたときの通常重力場および微小重力場における点火実験の結果，および数値計算により得られた点火遅れが0.3秒となるとき熱線温度

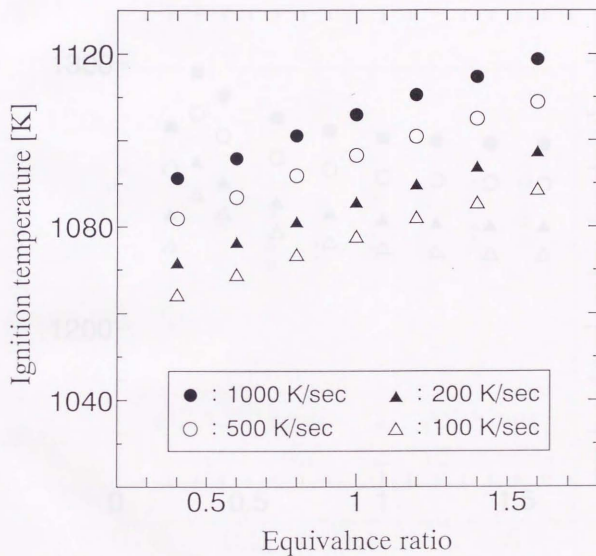


図6-21 表面反応が無いときの水素-空気混合気の点火温度

熱源の直径 : 0.1mm

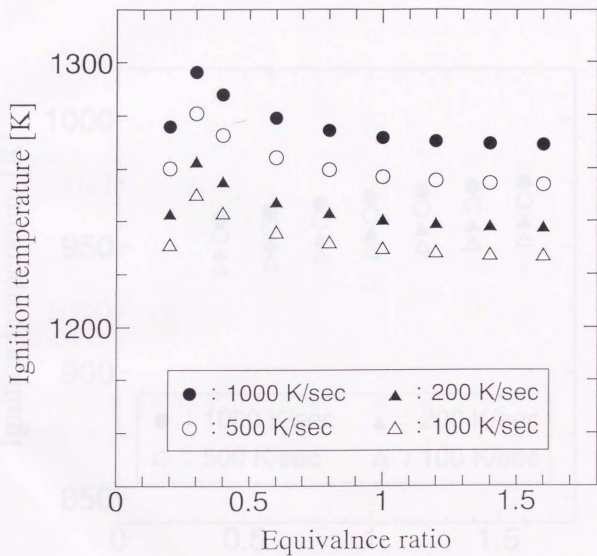


図6-22 表面反応が有るときの水素-空気混合気の点火温度

熱源の直径 : 0.1mm

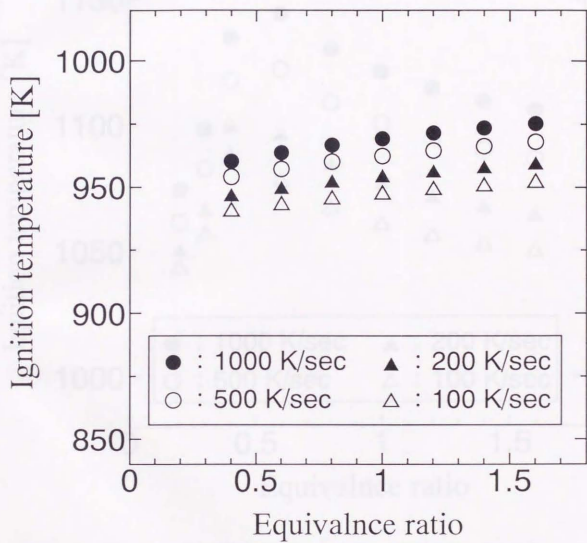


図6-23 表面反応が無いときの水素-空気混合気の点火温度
熱源の直径：10mm

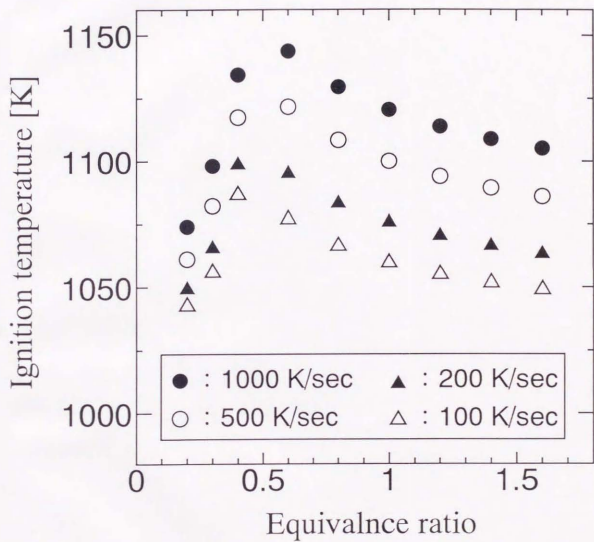
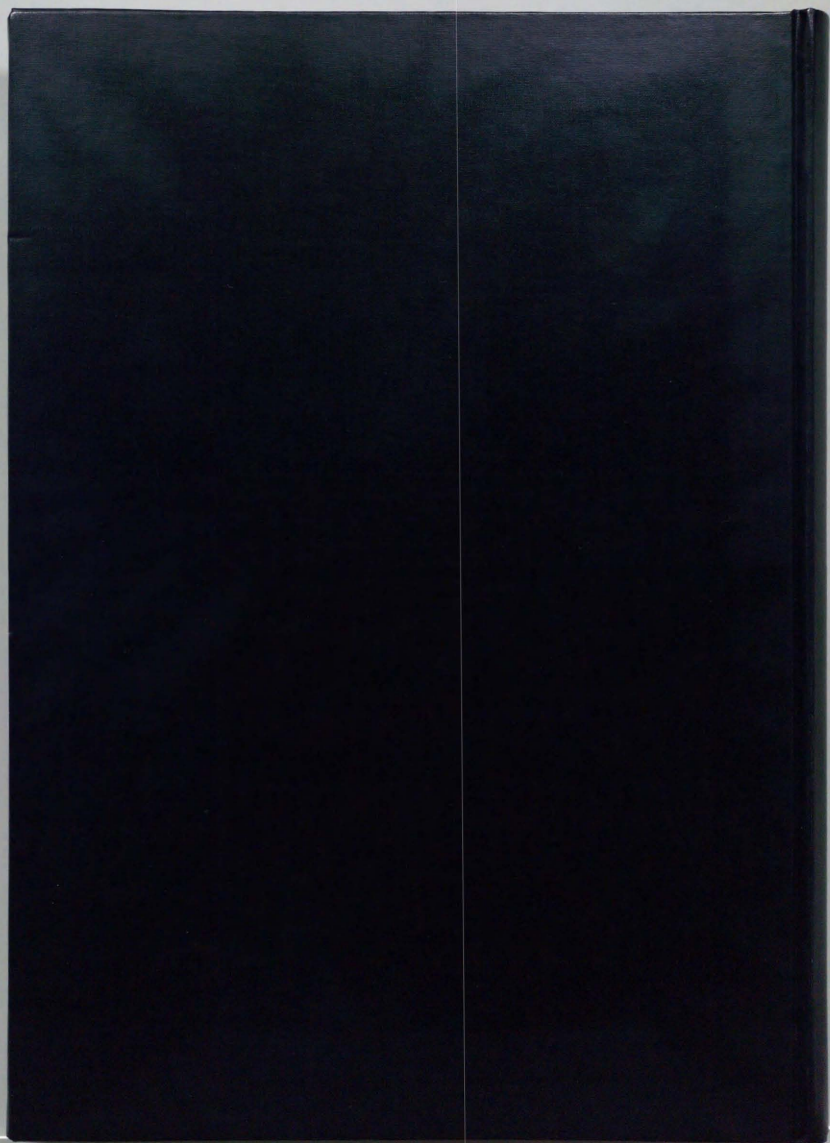
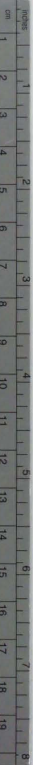


図6-24 表面反応が有るときの水素-空気混合気の点火温度
熱源の直径: 10mm





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

