よどみ流れ中における高密度炭素ならびに 炭素/炭素複合材の燃焼*

牧野 敦^{*1}, 波切 稔和^{*2}, 木村 克也^{*3}

Combustion of Solid Carbon with High Density and Carbon/Carbon-Composite in the Stagnation Flow Field

Atsushi MAKINO^{*4}, Toshikazu NAMIKIRI and Katsuya KIMURA

^{*4} Japan Aerospace Exploration Agency,
7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu-shi, Tokyo, 182-8522 Japan

Carbon combustion has been studied in the stagnation flow field, which can be specified uniquely by the velocity gradient. Use has been made of a rod of high-density graphite and/or carbon/carbon-composite as a test specimen. It has succeeded in conducting combustion experiments under conditions with high velocity gradients, up to $6\,000\text{ s}^{-1}$. It is observed even for the high-density graphite that the combustion rate increases monotonically and reaches the diffusion-limited value with increasing surface temperature at high velocity gradients, while there appears a discontinuous change in the combustion rate, related to the establishment of CO flame, at relatively low velocity gradients. It is also observed that the combustion rate is nearly independent of graphite density, which can even hold for the carbon/carbon-composite. In addition, a discontinuous change in the combustion rate can even be observed for the carbon/carbon-composite when the velocity gradient is relatively low. As for the effect of airflow temperature, it is found that the combustion rate in high-temperature airflow is suppressed, compared to that in room-temperature airflow, because of a reduced mass transfer rate through the thickened boundary layer, when the velocity gradient is the same. Theoretical works have also been conducted and it has been found that the “Frozen” mode without CO flame and the “Flame sheet” mode with infinitely fast gas-phase reaction can fairly represent combustion behavior before and after the establishment of the CO flame, respectively, as far as the trend and the approximate magnitude are concerned. Since the high-density graphite and/or carbon/carbon-composite are expected to be used as heat-shielding structural materials in various aerospace applications, knowledge for their combustion mechanisms is considered to give useful information in preventing their oxidation at high temperatures.

Key Words: Solid Fuel, Combustion, Combustion Phenomena, Heterogeneous Combustion, Combustion Rate, Velocity Gradient

1. 緒 論

エネルギー関連分野の主要研究課題の一つに石炭燃焼があるが、石炭燃焼の基礎特性の把握・解明のため、固体炭素を用いての研究が行われてきている。これらの研究成果は、総説論文^{(1)~(3)}により知ることが可能で、燃焼率に及ぼす流れ場、酸化剤濃度、表面温度などの影響が明確にされてきた。

しかしながら、固体炭素の燃焼は、何もエネルギー関連分野に限定された研究課題ではなく、宇宙航空関連の分野でも、重要な位置を占めている。かつては、高熱流束下でのアブレーション冷却に炭素材料が使用

されたこともあったし、最近では、素材研究の進展により生み出された軽量かつ高強度の炭素/炭素複合材(C/C-composite)が、遮熱構造材料として、ノズルや翼前縁など高温にさらされる部位に用いられることも多くなっている。そして、これらの健全性の検証・確認には、固体炭素の燃焼に関する広範な知見がしばしば要求される。

高温にさらされる部位に炭素材料を使用する場合、通常は、耐酸化性向上の目的で表面にSiC被膜を形成させるのであるが、この耐酸化性被膜が破損した状況下であっても、部材としての健全性が保たれる限界を把握しておくことは、安全上できわめて重要なことである。

固体炭素の燃焼においては、石炭燃焼の基礎研究という面が比較的強く押し出されてきたため、試料として用いられてきた固体炭素は多孔質で、その(見掛けの)密度は $1.2 \times 10^3\text{ kg/m}^3$ 前後と比較的小さい場合

* 原稿受付 2005年10月13日。

^{*1} 正員, 宇宙航空研究開発機構(〒182-8522 調布市深大寺東町7-44-1)。

^{*2} 静岡大学大学院工学研究科(〒432-8561 浜松市城北3-5-1)。

^{*3} 静岡大学工学部。

E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

が多く、大きい場合でも $1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 程度であった^{(4)~(10)}。また、流れ場としては流体力学的に明確な定義が可能なよどみ流れが用いられているものの、速度こう配が 1000 s^{-1} を超える速い流れ場での研究は少なく、実用条件との隔たりが大きいことが指摘されてきた。

ここでは、遮熱構造材料としての固体炭素に着目し、真密度 $2.15 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に近い固体炭素、さらには炭素/炭素複合材を試料とし、耐酸化性評価の一環として、燃焼特性を調べている。また、流れ場としてはよどみ流れを用い、その速度こう配については、可能な限り大きくする方策を施している。

2. 実験装置および試料

実験に用いた空気流は、整流後、直径 12.7 mm のノズルより一様流(最大流速 50 m/s)として大気に噴出される。この一様流中、つまり噴流のポテンシャルコア内に固体炭素の丸棒ないしは炭素/炭素複合材の角棒を設置することにより、よどみ流れを形成させ、燃焼実験を行った。よどみ流れ場は、速度こう配 a により一義的に定義される流れ場で、丸棒を設置した場合の二次元よどみ流れでは、速度こう配 $a = 4V_\infty/d$ と表示される。ここで、 V_∞ は一様流の速度、 d は試料直径で、流速の増大ならびに試料径の減少により速度こう配の増大を図ることが可能である。燃焼場のようすを図 1 に示す。なお、本実験においては、空気源の制約のため、速度こう配の上限が 6000 s^{-1} となっている。

人造黒鉛の丸棒試料は、直径 5 mm、長さ 40 mm、

Fig.1 Combustion field in the forward stagnation region of a graphite rod

見掛けの密度 $2.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、気孔率 7% である。

また、炭素/炭素複合材の角棒試料は、幅 5 mm、厚さ 8 mm、長さ 40 mm、見掛けの密度 $1.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、気孔率 35% である。空気流中に設置された試料は、電気加熱 (12 V; 最大 1 625 A) により加熱され燃焼するのであるが、燃焼実験中は、二色温度計にて試料表面温度を計測し、つねに表面温度が一定となるよう電力調節を行っている。なお、燃焼の進行に伴う試料径や試料寸法の変化は、実験条件である速度こう配をも変化させてしまうので、これが生じないように、燃焼時間では 3 min 以内、後退距離では 0.2 mm 以内としている。

また、実験においては、ビデオカメラにより燃焼時の試料のようすを録画しており、画像の解析から試料表面の後退率、さらには燃焼率を算出している。

3. 実験結果

3.1 高密度炭素の燃焼 図 2 に燃焼率に及ぼす表面温度の影響を示す。パラメータは速度こう配で、空気流温度は 320 K、空気流中の水蒸気濃度は質量分率で 0.003 である。いずれの速度こう配においても、表面温度の上昇に伴い、燃焼率が増加し、一定値に近づくようすが示されている。しかし、詳細に観察すると、速度こう配が 600 s^{-1} の場合には表面温度が 1 750 K あたりで、 1300 s^{-1} の場合には 2 000 K あたりで燃焼率がほぼ一定値に到達しており、さらなる表面温度の上昇が燃焼率の再度の増加を引き起こしているように見受けられる。一方、速度こう配が大きい 3300 s^{-1} と 6000 s^{-1} の場合には、実験温度範囲内では、そのような増加傾向の変化は見受けられない。

固体炭素の燃焼においては、表面反応により生成された CO が気相中にて CO 火炎を形成することが知られているが、温度がさほど高くない場合や空気流速が速い場合には、気相中に火炎が形成されることはなく、表面反応のみで燃焼が進行すると考えられる。このため、速度こう配が比較的小さい 600 s^{-1} および 1300 s^{-1} において観察された燃焼率の増加傾向の違いは、火炎構造の変化に伴って生じたと推察される。CO 火炎が形成される条件については、実験ならびに解析により調べられているので⁽¹¹⁾、これを用いて算定すると、速度こう配が 600 s^{-1} の場合には表面温度が 1 740 K において、 1300 s^{-1} の場合には 1 980 K において CO 火炎が形成されるという結果が得られた。

図 2 中の実線は解析結果であるが、CO 火炎が形成されるまでは、気相反応がまったく存在しないことを仮定した「気相反応凍結」モデルを、CO 火炎が形成

Fig. 2 Combustion rate as a function of the surface temperature, with the velocity gradient of airflow taken as a parameter. The H_2O mass-fraction in the airflow is 0.003

Fig. 3 Combustion rate as a function of the surface temperature, with the carbon density taken as a parameter. The velocity gradient of airflow is 3300 s^{-1}

された後には、反応速度無限大の気相反応が進行すると仮定した「火炎面」モデルを使用している(付録参照)。なお、表面反応の反応速度定数は、以前報告した見掛けの密度 $1.82 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ のもの⁽⁸⁾とほぼ一致していたので、これを用いている。ちなみに、表面 $\text{C}-\text{O}_2$ 反応の頻度因子 $b_{s,o} = 2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$ 、活性化エネルギー $E_{s,o} = 180 \text{ kJ/mol}$ 、一方、表面 $\text{C}-\text{CO}_2$ 反応の頻度因子 $b_{s,p} = 6.0 \times 10^7 \text{ m/s}$ 、活性化エネルギー $E_{s,p} = 269 \text{ kJ/mol}$ である。

解析によれば速度こう配が 600 s^{-1} の場合には、表面温度 1740 K にて燃焼率の不連続的低下が示されているが、実験結果にはこのような急激な変化は認められない。ただし、実験において、設定した表面温度の許容変動範囲を $\pm 5 \text{ K}$ 程度と非常に厳密に制御した場合には、燃焼率に不連続的变化が観察されるとの報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾があるため、本実験においてもこれを実施していたならば、明確な不連続的变化が観察されたものと考えられる。

3.2 炭素密度の影響 使用する固体炭素の密度の違いにより、燃焼率にいかなる影響が及ぶかを把握しておくことは重要なことである。図3には、密度が

異なる2種類の固体炭素について、表面温度と燃焼率との関係が示されている。用いた空気流の速度こう配は 3300 s^{-1} である。低密度炭素(黒塗り記号)のほうが、高密度炭素(白抜き記号)に比べて、わずかながら燃焼率が大きいものの、両者の間に差異はほとんど存在していないことがわかる。

固体炭素の燃焼においては、比較的低温の領域では化学反応支配の燃焼が、また、高温領域では拡散支配の燃焼が進行するのであるが、図3に示されているような温度領域では、拡散支配の燃焼が現象を強く支配しているため、表面反応は試料の幾何学的表面でのみ進行していることとなる。このため、試料内部の密度が異なっていたとしても、試料は表面から順次燃焼するため、燃焼率に差異が生じないこととなる。

3.3 炭素/炭素複合材の燃焼 次に、炭素/炭素複合材の燃焼特性を調べるために、角棒試料を用いて燃焼実験を行った。図4に表面温度と燃焼率の関係を示す。パラメータは速度こう配である。速度こう配が大きい 1300 s^{-1} の場合には、表面温度の上昇に伴い、燃焼率が増加し、一定値に近づいているものの、速度こう配が小さい 600 s^{-1} の場合には、表面温度が 1750

Fig. 4 Combustion rate as a function of the surface temperature, with the velocity gradient of airflow taken as a parameter

Fig. 5 Combustion rate as a function of the surface temperature, with the airflow temperature taken as a parameter. The velocity gradient of airflow is 1300 s^{-1}

Kあたりで、燃焼率に不連続的な減少が見受けられる。これについては、3・2節で議論したように、CO 火炎が存在するか否かにより火炎構造が変化しているため、これにより、表面反応は C-O_2 反応から C-CO_2 反応へと移行している。なお、角棒の前方よどみ領域の速度こう配については、一様流速 V_∞ ならびに試料幅 l を用いて $a = 2V_\infty/l$ と表示できることを確認し、これを用いている。

図4中の実線は解析結果で、表面反応の頻度因子ならびに活性化エネルギーは、高密度炭素の値を用いている。また、CO 火炎が形成される表面温度についても、1740 K と算出されている。実験結果と解析結果については、傾向ならびに概略値が一致しており、定量的な議論が可能となっている。

ちなみに、炭素/炭素複合材と称される材料は、反応性がきわめて低い材料とみなされるのであるが、これは耐酸化性を上げるために表面被膜が形成されているためで、これがなければ、燃焼率に関しては一般の炭素材料となら変わらないことがわかる。

3・4 空気流温度の影響 高速飛しょう体では、空力加熱により空気流温度が高くなる場合もあり、この状況下での炭素/炭素複合材の燃焼挙動も、ぜひと

も調べておく必要がある。この実験では、再生式熱交換器を利用した空気加熱器⁽¹⁰⁾を使用しており、空気流を最高1280 Kまで上昇させることが可能である。図5に表面温度と燃焼率の関係を示す。パラメータは空気流温度で、速度こう配は 1300 s^{-1} としている。表面温度の上昇に伴い、燃焼率が増加し、一定値に近づくという一般的な傾向に変わりはないが、空気流温度が高いほど燃焼率が抑制されていることがわかる。

二次元よどみ流れ中での固体炭素の燃焼率 m [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] は、速度こう配 a 、粘性係数 μ 、密度 ρ 、物質伝達数 (mass transfer number) β を用いて

$$m \approx \frac{\sqrt{a\mu\rho}}{K} \ln(1+\beta) \quad (1)$$

と表示される⁽⁹⁾。ここで、 K は物質伝達に関する補正係数で、具体的な形は付録にも示されている。境界層厚さ δ [m] については、一般に

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\mu\rho}{a}} \quad (2)$$

と表示されるため⁽¹²⁾、結局、燃焼率は

$$m \sim \frac{\mu}{K\delta} \ln(1+\beta) \quad (3)$$

と表示される。通常、シュミット数 $[=\mu/(\rho D)]$ は、温度が変わったとしても大きく変化することがなく、しかも空気の場合はその値が概略1となっているため、粘性係数 μ を物質の質量拡散 ρD と同程度とみなすことが可能で、このため、式(3)が指し示すところは、酸化剤が境界層を通して固体炭素表面へどれだけ輸送されるかにより燃焼率が決定されるということである。空気流温度の上昇により、粘性係数 μ の増加、そしてこれに伴う ρD の増加が引き起こされた場合、酸化剤の輸送量が助長され、燃焼率が増加するよう思われるが、物質移動が行われる境界層厚さの実質的な値 $K\delta$ は、空気流温度の上昇ゆえに、粘性係数 μ の増加以上に増大することとなり、結局、高温の空気流中では、燃焼率が抑制されることとなる。

図5中の実線は解析結果で、実験結果と解析結果との間には、傾向および概略値に妥当な一致が見受けられる。なお、 $\rho\mu$ 一定の仮定のもとで解析が行われているため、この値には室温空気の値 $2.15 \times 10^{-5} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ を用いて計算が行われている。

4. 結 言

よどみ流れ中において高密度炭素ならびに炭素/炭素複合材の燃焼特性を調べる研究が行われた。調査対象は、燃焼率に及ぼす空気流の速度こう配、ないしは空気流温度の影響である。速度こう配の影響としては、燃焼表面上方に形成されるCO火炎と密接に関連しており、高流速の場合には、CO火炎が形成されえず表面反応のみが進行するため、燃焼率は表面温度に対して単調増加すること、低流速の場合には、CO火炎の形成前後で火炎構造が変化し、燃焼率が不連続的に変化する場合もありうることが見いだされた。なお、速度こう配が同一であれば、高密度炭素も低密度炭素も、さらには炭素/炭素複合材料も、燃焼率に関しては、ほぼ同じ値を示すことが明らかになった。また、空気流温度の上昇は、炭素表面への酸化剤の輸送量を増加させるものの、その上昇効果以上に境界層厚さを増加させ、燃焼率を抑制することが判明した。

なお、高密度炭素ならびに炭素/炭素複合材については、遮熱構造材料としての用途が期待されているため、これらの燃焼特性が明確になったことは、耐酸化性評価のうえでも意義あることと考えられる。

本研究は、牧野が静岡大学工学部に在任中に開始された研究である。関係各位に感謝の意を表する。

【付 録】

燃焼率の解析的表示

よどみ流れ中にて境界層方程式を解くことにより、燃焼率は次式のように求められる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

$$m = (\rho v)_s = \rho_\infty \sqrt{2^j a (\mu/\rho)_\infty} (-f_s). \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ρ は密度、 v は速度、 a は速度こう配、 μ は粘性係数、指数 j は二次元流れであれば $j=0$ 、軸対称流れであれば $j=1$ である。固体炭素表面での流れ関数は

$$-f_s \approx \frac{\ln(1+\beta)}{K}. \quad \dots\dots\dots (5)$$

により近似表示される。式中の K は補正係数、 β は物質伝達数である。気相反応が有限の場合には数値計算が必要であるが、気相反応がない場合、または反応速度が無限大の場合には、 β は解析的に表示される。

(I) 「気相反応凍結」モデル

$$\beta \approx \left(\frac{KA_{s,o}}{1+KA_{s,o}} \right) \left(\frac{2W_c}{W_o} Y_{o,\infty} \right) + \left(\frac{KA_{s,p}}{1+KA_{s,p}} \right) \left(\frac{W_c}{W_p} Y_{p,\infty} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

(II) 「火炎面」モデル

$$\beta \approx \left(\frac{KA_{s,p}}{1+KA_{s,p}} \right) \left(\frac{2W_c}{W_o} Y_{o,\infty} + \frac{W_c}{W_p} Y_{p,\infty} \right), \quad \dots\dots\dots (7)$$

(III) 「火炎付着」モデル

$$\beta \approx \left(\frac{KA_{s,o}}{1+2KA_{s,o}-KA_{s,p}} \right) \left(\frac{2W_c}{W_o} Y_{o,\infty} \right) + \left(\frac{KA_{s,p}}{1+2KA_{s,o}-KA_{s,p}} \right) \left(\frac{W_c}{W_p} Y_{p,\infty} \right) \quad \dots\dots (8)$$

なお、 Y は質量分率、 W は分子量、 T は温度で、添字 C 、 O 、 P はそれぞれ炭素、酸素、二酸化炭素を示す。また、表面ダムケラー数は

$$A_{s,i} = \frac{B_{s,i}}{\sqrt{2^j a (\mu/\rho)_\infty}} \left(\frac{T_\infty}{T_s} \right) \exp \left(-\frac{Ta_{s,i}}{T_s} \right), \quad (i=O, P) \quad \dots\dots\dots (9)$$

で、 $B_{s,i}$ は頻度因子、 $Ta_{s,i}$ は活性化温度、添字 O と P はそれぞれ $C-O_2$ 反応と $C-CO_2$ 反応を示す。

また、補正係数 K については気相中に火炎が存在しない(I)および(III)の場合は

$$K \approx \left(\frac{T_\infty}{T_s} \right) \left(1 - \frac{T_\infty}{2T_s} \right) + \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad \dots\dots\dots (10)$$

気相中に火炎が存在する(II)の場合は

$$K = \left(\frac{T_\infty}{T_s} \right) \left(1 - \frac{T_\infty}{2T_s} \right) - 0.05 \left(1 + \frac{4W_p}{W_o} Y_{o,\infty} \right) + \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \quad \dots\dots\dots (11)$$

と報告されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

文 献

- (1) Essenhigh, R. H. in: Elliott, M. A. ed., *Chemistry of Coal Utilization*, (1981), pp. 1153-1312, Wiley-Interscience, New York.
- (2) Annamalai, K. and Ryan, W., *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 19, No. 5 (1993), pp. 383-446.
- (3) Annamalai, K. et al., *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 20, No. 6 (1994), pp. 487-618.
- (4) Matsui, K. et al., *Combustion and Flame*, Vol. 25, No. 1-3 (1975), pp. 57-66.
- (5) Matsui, K. et al., *Combustion and Flame*, Vol. 50, No. 1-3 (1983), pp. 107-118.
- (6) Matsui, K. et al., *Combustion and Flame*, Vol. 63, No. 3 (1986), pp. 415-427.
- (7) Visser, W. and Adomeit, G., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 20 (1984), pp. 1845-1851.
- (8) Makino, A. et al., *Combustion and Flame*, Vol. 96, No. 3 (1994), pp. 261-274.
- (9) Makino, A. et al., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 27 (1998), pp. 2949-2956.
- (10) Makino, A. et al., *Combustion and Flame*, Vol. 132, No. 4 (2003), pp. 743-753.
- (11) Makino, A. and Law, C. K., *Combustion Science and Technology*, Vol. 73, Vol. 4-6 (1990), pp. 589-615.
- (12) Schlichting, H., *Boundary-Layer Theory*, 7th ed., (1979), pp. 95-101, McGraw-Hill, New York.