

矩形平板試料を用いた Ti-Al 系燃焼合成の自己着火温度と 着火直後の燃焼波伝播速度*

牧野 敦^{*1}, 石田祐樹^{*2}, 北林伸一^{*2}
織田優才^{*2}, 郷野秀都^{*2}, 齋藤雅之^{*2}

Spontaneous Ignition Temperature and Burning Velocity just after the Ignition in the SHS Process for Ti-Al System with Rectangular Shape

Atsushi MAKINO^{*1}, Yuuki ISHIDA, Shin'ichi KITABAYASHI
Yuusai ODA, Shuuto GONO, and Masayuki SAITO

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

Relevant to materials synthesis by combustion, not only spontaneous ignition of compacted mixture but also flame propagation just after the ignition has been examined for Ti-Al system with rectangular shape. Not only experimental but also theoretical study has been conducted, after confirming that the size ratio, defined as the ratio of compact thickness and particle diameter, can be useful parameters in correlating experimental results. It is found that with increasing size ratio, the spontaneous ignition temperature occurs below the melting point of Al (934 K), due to an increase in the particle surface per unit spatial volume of compacted mixture. Effects of mixture ratio and/or degree of dilution on the spontaneous ignition temperature have also been examined. In addition, effects of various system parameters on the burning velocity just after the ignition have been examined. Experimental comparisons with theoretical results have also been conducted and a fair degree of agreement is demonstrated, indicating that the formulations referred to have captured the essential features of the spontaneous ignition of compacted mixture and the SHS flame propagation that passes through it. Since this kind of particle size effect, especially, relevant to the spontaneous ignition and the flame propagation after the ignition, has not been captured in the previous studies, its elucidation can be considered not only notable but also useful, especially, in manipulating combustion process in materials synthesis.

Key Words : Combustion Synthesis, Spontaneous Ignition, Ignition Temperature, Limit of Flammability, Burning Velocity.

1. 緒 言

元素間の強い発熱反応を利用しつつ、しかも化学反応を燃焼波として混合元素粉末圧粉体中に自己伝播させ、高融点無機化合物や金属間化合物を燃焼生成物として合成する手法は、自己伝播燃焼合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis; SHS) と呼ばれており、迅速かつ経済的な材料合成法として注目されている。この方法は数百種類の化合物の合成に適用可能な上、最終製品形状に近い製品が作成できるため、材料科学の分野では活発な研究が行われており、総説論文^{(1)~(5)}も存在している。また、傾斜機能材料の創成にこれを用いる検討もなされている⁽⁶⁾。

Merzhanov⁽⁷⁾により見出されたこの種の燃焼合成では、固-固、固-液、固-気の組合せが可能で、種々の燃焼形態が知られている^{(1)~(5), (8), (9)}。しかも、燃焼波の自己伝播に特徴があるため、燃焼工学的観点からは伝播速度や可燃範

* 原稿受付 年 月 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} 拓殖大学 工学部

E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

囲に及ぼす種々の要因（混合比，希釈度，初期温度，粒径など）の影響が調べられてきた。

特に，予熱の効果に関しては，革新的な材料合成過程の確立とか，鑄造技術との融和とかの観点で研究が行われてきており，過度に予熱すると加熱途中で着火が生じることも報告されている^{(1), (2), (4), (5), (10)}。なお，自己着火が生じると圧粉体試料全域において反応が進行するとの観察がなされており，予混合気の自己着火と類似の現象と考えられるものの，材料科学の分野では，燃焼学での用語と異なる体積燃焼 (volume combustion)⁽⁵⁾なる用語が用いられている。

着火については，反応による熱発生が，試料表面からの熱損失よりも優れた場合に生じることが知られている⁽¹¹⁾。しかも，加熱開始から着火までの誘導時間が一時間程度となるような場合には，試料内に準定常的な温度分布が形成され⁽¹²⁾。しかも，表面温度が低くても，より温度が高い試料中心部にて着火の条件が整いさえすれば，着火が進行すると考えることができる。ところが，燃焼合成の研究においては，主として，燃焼波の伝播特性に関して研究が行われてきたため，自己着火に関してはほとんど調べられていないのが現状で^{(1)~(5)}，試料全体の温度が低融点物質の融点に達するまでは着火が生じないとの報告⁽¹³⁾が長らく信じられてきた。とはいえ，弱い発熱反応の系では，燃焼波の自己伝播を維持すること自体が困難な場合も多く，自己着火による燃焼合成の方が現実的であるとの指摘もなされており^{(13)~(15)}，研究の進展が期待されている。予混合気においては，その系の表面温度を用いての自己着火の解析手法が1930年代にすでに確立されているのに対して，この手法を燃焼合成に適用した例は，ほとんどないのが現状である。しかも，燃焼波伝播においては粉末粒径の影響が数 μm 程度の微粒ともなると特に顕著との研究成果⁽⁹⁾を踏まえると，燃焼合成の自己着火挙動は，予混合気の挙動とは異なることも大いに考えられる。

ここでは，軽量でしかも高温強度が優れているため，航空・宇宙の分野において構造物材料としての応用⁽¹⁶⁾が期待されるチタンアルミ TiAl を取り上げ，これを自己着火により燃焼合成させることを試みている。なお，Ti-Al 系については，量論混合比の燃焼温度が1654 K⁽¹⁷⁾となることは知られていたものの，燃焼速度や可燃範囲に及ぼす予熱，混合比，希釈度，粒径などの影響^{(18)~(20)}が調べられたのは比較的最近で，自己着火に至っては，燃焼学的観点からの研究は緒に就いたばかりである^{(21)~(23)}。本研究では，自己着火ならびに着火直後の燃焼波伝播に及ぼす種々の要因の影響を明確にすべく，矩形平板試料を用いて実験的・解析的研究を実施している。また，実験結果と解析結果との比較も行っており，これにより理論適用の妥当性の検証も行っている。

2. 記号・単位

A	: 表面ダムケラ数
B	: 表面反応の頻度因子 [m/s]
c	: 比熱 [J/(kg·K)]
D	: 拡散係数 [m/s]
Da	: ダムケラ数
f	: 量論質量比
h	: 試料高さ [m]
Le	: ルイス数
q^o	: 発熱量 [J/(kg·K)]
R	: 粒子半径 [m]
T	: 温度 [K]
T_a	: 表面反応の活性化温度 [K]
T_d	: 物質拡散の活性化温度 [K]
t	: 試料厚さ [m]
W	: 分子量
Y	: 質量分率
Z	: 試料中の質量分率
δ	: Frank-Kamenetskii パラメタ
κ	: 希釈度

	Λ	: 質量燃焼速度の固有値
	λ	: 熱伝導率 [W/(m·K)]
	μ	: 混合比
	ν	: 量論係数
	ρ	: 密度 [kg/m ³]
	χ	: 表面後退率 [m ² /s]
下添字	M	: 低融点物質
	m	: 融点
	N	: 高融点物質
	P	: 希釈物質
	s	: 固体または表面または自己着火
	t	: 全体
	0	: 初期状態
上添字	~	: 無次元または量論重み付

3. 実 験

3・1 実験装置および試料

図1に実験装置の概略を示す。実験では、大気圧アルゴン雰囲気中に設置された試料を放射加熱するとともに、試料側面中央に差し込まれた熱電対 (W-5%Re/W-26%Re; 線径 0.1 mm) にて試料表面近傍の温度測定が行われた。なお、局所加熱防止のため、数十分以上の時間をかけて試料の加熱を行っている。

試料作成には、粒径 30 μm 以下の Al 粉末、ふるい分けされた平均粒径 13, 21, 32, および 42 μm の Ti 粒子 (不定形)、ならびにふるい分けされた平均粒径 21 μm の TiAl 粒子が用いられており、これらを所定の混合比や希釈度となるように混合した後に、ハンドプレスを用いて加圧成型している。標準的な試料寸法は縦 30 mm, 横 40 mm で、厚さは 5, 10, 15 mm と変化させている。パラメタは混合比や希釈度で、混合比 μ の定義は、Ti と Al のモル比を TiAl が生成される際の量論モル比で割った値としているし、希釈度 κ の定義は、試料に対する希釈剤の質量比としている。また、相対密度については、自己着火温度への影響がほとんどないことを予備実験により確認した上で、0.6~0.7 の試料を用いている。

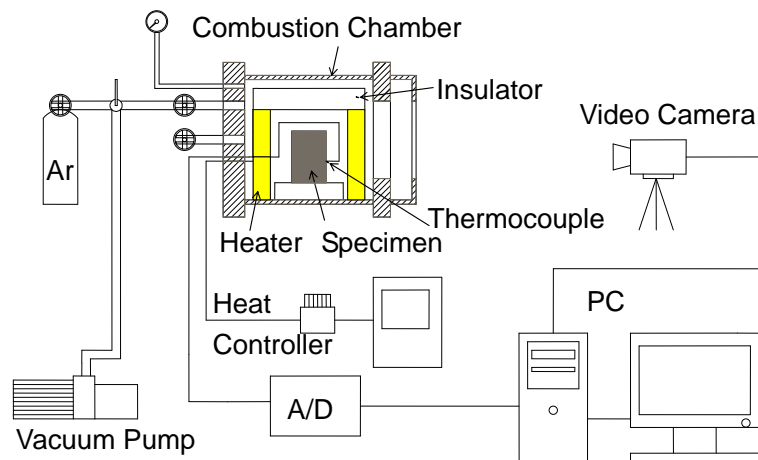


Fig. 1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

3・2 自己着火温度

予混合気の自己着火と同様に、その系の表面温度を用いて評価を行う。加熱熱流束が異なる場合の試料表面温度 T_s の履歴の一例を図 2 に示す。加熱熱流束が小さい 14.7 kW/m^2 場合には、試料温度が上昇するものの一定値へと漸近するのみで、着火は生じていない。加熱熱流束が大きい 17.2 kW/m^2 の場合には、試料温度の上昇途中で着火が生じているものの、自己着火とは言い難い。加熱熱流束が適切な 15.4 kW/m^2 程度の場合には、試料表面温度は上昇後、温度上昇率が 0.2 K/s 程度の準定常状態となり、その後、自己着火により温度上昇が生じている。本論文で報告する自己着火温度は図中の加熱熱流束 15.4 kW/m^2 に相当するような温度履歴を持つ実験結果で、しかも、試料表面温度の上昇率が最小となる時点の表面温度 T_s を自己着火温度と定義している。

一般に、着火が生じるのは、燃烧学の教科書^{(11), (12)}に記載されているように、反応に伴う熱発生率が熱損失率を上回る場合である。しかも、着火までの誘導時間が十分に長い場合には、反応の緩やかな進行により引き起こされる緩慢な自己加熱が、現象を支配することとなる。⁽¹¹⁾ このため、試料内には、着火に先立ち、準定常的な温度分布が形成され、表面温度に比べて中心部の温度は高くなり、試料全体を低融点物質 Al の融点にまで加熱しなくても、中心部において着火を生じさせることは可能となっている。

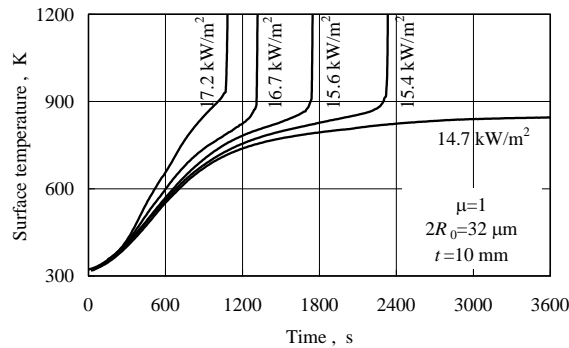


Fig. 2 Temporal variations of the surface temperature T_s at the side-wall of the test specimen for the stoichiometric mixture, with the compact thickness 10 mm and particle diameter 32 μm , with the radiative heat flux taken as a parameter.

(1) 寸法比の影響

円柱状試料を用いた自己着火温度の研究では、代表寸法である試料径 ($2r_s$) と、試料作成に用いた粉末粒径 ($2R_0$) とで定義される寸法比 (r_s/R_0) が重要なパラメタとなっており、これが数百以上となる場合には、寸法比の増大にともない自己着火温度が低下することが確認されている^{(21) - (23)}。矩形平板試料においても同様の傾向を示すことが期待される。そこで、寸法比を試料厚さと粉末粒径を用いて $t/(2R_0)$ と定義した上で、この変化にともなう自己着火温度 T_s の測定を行うと、図 3(a) が得られる。試料の条件は、量論混合比 ($\mu=1$)、無希釈 ($\kappa=0$) である。

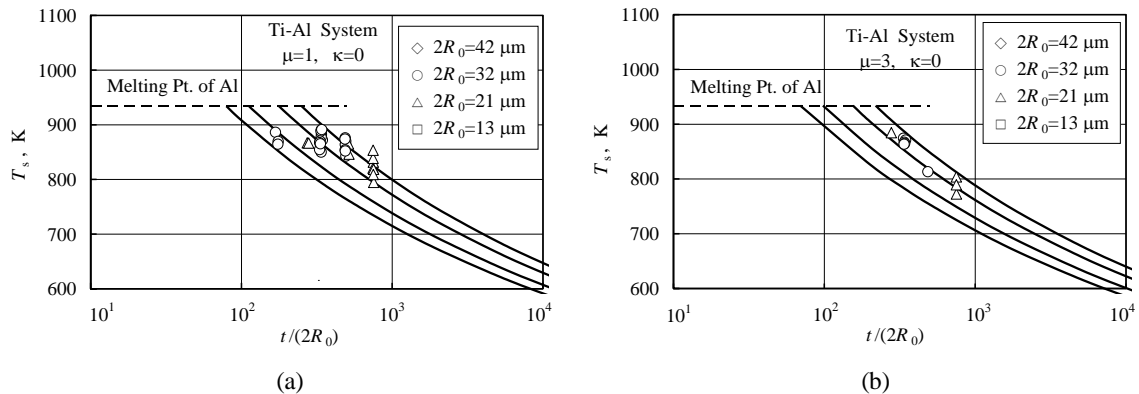


Fig. 3 Spontaneous ignition temperature T_s , as a function of the size ratio $t/(2R_0)$; (a) for the stoichiometric mixture ($\mu=1$); (b) for the mixture ratio $\mu=3$. Data points are experimental. Solid curves are theoretical, with the Lewis number taken as a parameter; $Le_0=0.025, 0.5Le_0, 0.2Le_0$, and $0.1Le_0$ from the top.

寸法比が 300 程度までは, 自己着火温度 T_s は Al の融点 (934 K) に近いものの, これ以上においては, 寸法比 $t/(2R_0)$ の増大にともなう T_s の低下傾向が, わずかながらとはいえ, 観察される。

円柱状試料の場合と同様, 寸法比 $t/(2R_0)$ の増加は, 試料中の反応に参与する粒子の全表面積の増大を意味しており, $t/(2R_0)$ が大きければ T_s がより低くても, 着火に関する限界条件を上回ることとなり, その結果, 自己着火が生じると考えられる。なお, 実験においては, 入手可能な Ti 粉末の粒径に制約があること, 試料厚さ 15 mm の試料作成が現有設備では限界であることなどの理由で, 寸法比は 750 程度までしか増大させられなかった。なお, 図中の曲線は, 後述する自己着火に関する解析の結果である。

図 3(b) は混合比 $\mu=3$ の結果である。この場合にも, 図 3(a) と同様の傾向が示されている。

(2) 混合比および希釈度の影響

無希釈 ($\kappa=0$) の場合の混合比 μ と自己着火温度 T_s との関係を図 4 に示す。パラメタは寸法比 $t/(2R_0)$ で, 横軸には修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ が用いられており, これにより有限領域での議論が可能となっている。混合比 μ の増加にともない自己着火温度 T_s が Al の融点近傍から次第に低下している様子が観察される。混合比の増加は高融点物質 Ti の増加を意味しており, 反応に参与する粒子の全表面積 (試料単位体積あたり) が増大することが, 自己着火温度 T_s の低下の原因と考えられる。

量論混合比の場合の希釈度 κ と自己着火温度 T_s との関係を図 5 に示す。パラメタは寸法比 $t/(2R_0)$ である。希釈度 κ の増加にともない, 寸法比 $t/(2R_0) \approx 330$ では自己着火温度 T_s がほとんど変化しない, $t/(2R_0) \approx 750$ ではわずかに上昇するとの結果が得られている。熱伝導性が良好とはいえない希釈剤を添加することは, 試料内での熱移動を抑制することに相当しており, 結果として, 試料表面で測定した自己着火温度に大きな違いが生じなかったものと考えられる。なお, 白抜き記号は着火後の燃焼波伝播が定常一次的なことを, 黒塗り記号は非定常的なことを示している。この影響については, 解析結果を提示した後に, 再度, 論ずることとする。

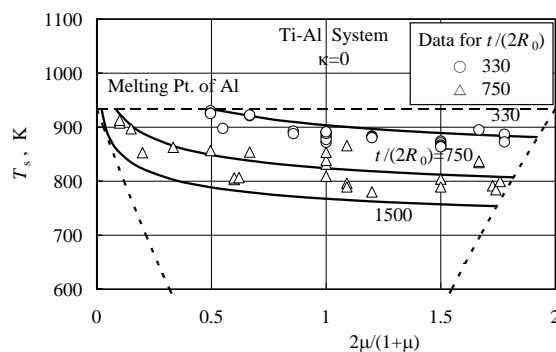


Fig. 4 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$, with the size ratio $t/(2R_0)$ taken as a parameter. Data points are experimental. Solid curves are theoretical, with the Lewis number $Le_0=0.025$.

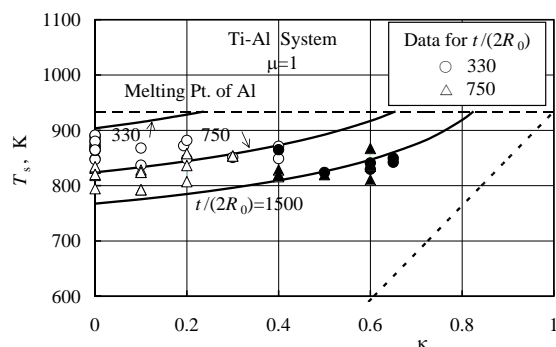


Fig. 5 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the degree of dilution κ , with $t/(2R_0)$ taken as a parameter. Notation is the same as that in Fig. 4. Data points are experimental; open and solid symbols designate, respectively, the steady and unsteady flame propagations.

3・3 着火直後の燃焼伝播速度

理想的な自己着火の場合には、試料全域にて着火現象が同時に観察されるのであるが、実際には、試料の上下端からの熱損失のために一次元性が達成されず、着火が観察されるのは試料中央部で、着火後には SHS 火炎が形成され、その火炎伝播が見受けられる。この火炎伝播は定常一次的である限り、試料の内部であっても表面であっても、燃焼速度の測定に大差が生じないことが確認されているので⁽¹⁸⁾、ここでは、試料の映像を用いつつ、予混合気の場合と同様、試料未燃部に浸入する SHS 火炎の垂直速度成分を燃焼波伝播速度として測定している。ちなみに、『火炎』という用語については、反応により高温となっている場所との広範な定義を用いている。

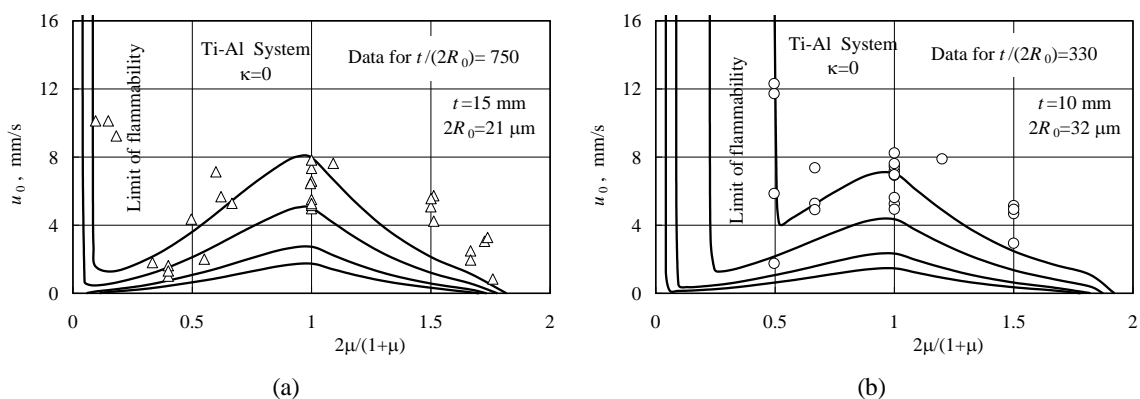


Fig. 6 Burning velocity u_0 as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$; (a) for the size ratio $t/(2R_0) \approx 750$; (b) for $t/(2R_0) \approx 330$. Data points are experimental. Solid curves are theoretical, with the Lewis number taken as a parameter; $Le_0=0.025, 0.5Le_0, 0.2Le_0$, and $0.1Le_0$ from the top.

(1) 混合比の影響

自己着火直後に形成された下方伝播する燃焼波について、混合比 μ と燃焼速度 u_0 の関係を図6(a)に示す。寸法比 $t/(2R_0) \approx 750$ (試料厚さ $t=15$ mm, Ti 粒径 $2R_0=21$ μm), 無希釈 ($\kappa=0$) の場合である。混合比の増加にともない、燃焼速度 u_0 の増加、その後の減少が観察されている。燃焼速度 u_0 の増加(減少)は、混合比の増加にともなう試料単位体積あたりの発熱量の増加(減少)に起因している。また、図中の曲線は後述する解析結果である。

図6(b)は寸法比 $t/(2R_0) \approx 330$ ($t=10$ mm, $2R_0=32$ μm) の場合である。図6(a)とは異なり、粒径 $2R_0$ が大きく、試料厚さ t が小さいため、可燃範囲の狭隘化が引き起こされ、その上、バラツキゆえに混合比 μ に対して単調減少的に変化しているようにも見受けられる。とはいえ、後述する解析結果と比較すると、傾向ならびに概略値に関して、比較的良い一致が見受けられる。

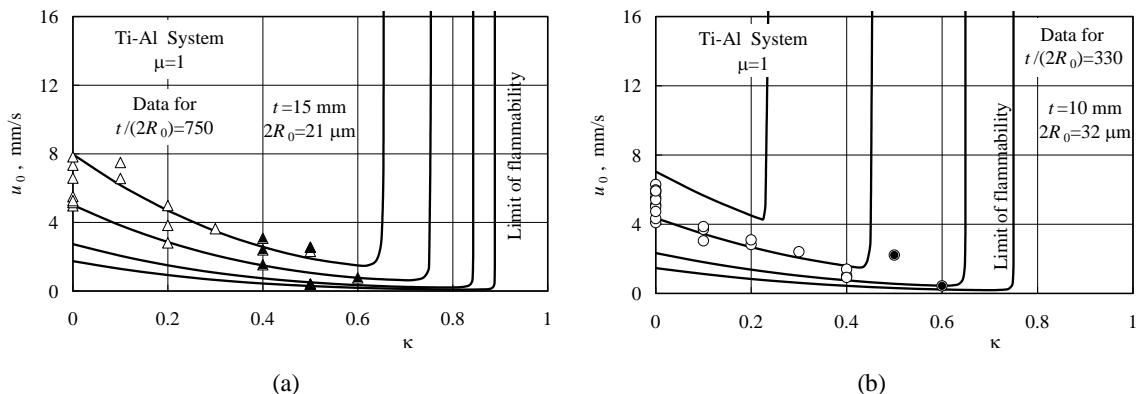


Fig. 7 Burning velocity u_0 as a function of the degree of dilution κ ; (a) for the size ratio $t/(2R_0) \approx 750$; (b) for $t/(2R_0) \approx 330$. Data points are experimental; open and solid symbols designate, respectively, the steady and unsteady flame propagations. Solid curves are theoretical, with the Lewis number taken as a parameter; $Le_0=0.025, 0.5Le_0, 0.2Le_0$, and $0.1Le_0$ from the top.

(2) 希釈度の影響

量論混合比の場合の希釈度 κ と燃焼速度 u_0 の関係を図 7(a) に示す. 寸法比 $t/(2R_0) \approx 750$ である. 希釈度 κ の増加にともなう試料単位体積あたりの発熱量の減少ゆえに, 燃焼速度 u_0 の減少が観察されている. なお, 白抜き記号は着火後の燃焼波伝播が定常一次的なことを, 黒塗り記号は非定常的なことを示している. 希釈度 κ が大きくなり可燃限界に近づくと, 燃焼波伝播が非定常となっている.

図 7(b) は寸法比 $r_s/R_0 \approx 330$ の結果である. この場合にも図 7(a) と同様の傾向が示されている.

(3) 寸法比の影響

量論混合比の場合の寸法比 $t/(2R_0)$ と燃焼速度 u_0 の関係を図 8 に示す. 図中の点は試料厚さ t が 5~15 mm の実験結果である. 寸法比 $t/(2R_0)$ の増加にともない, 試料厚さ t が一定であれば粒径 $2R_0$ が減少するため, 燃焼速度 u_0 が増大している. ただし, 寸法比 $t/(2R_0)$ の増加にともない自己着火温度が低下するため, 燃焼速度 u_0 の増大が粒径 $2R_0$ の減少のみに起因するわけではない⁽²²⁾. 図中の曲線は後述する解析結果である.

なお, 寸法比 $t/(2R_0)$ の増大にともない, 自己着火温度 T_s の低下 (図 3 参照) が引き起こされるということは, より低い温度中を SHS 火炎が自己伝播するということが, 燃焼速度が低下してもおかしくないのであるが, 燃焼速度 u_0 が増大しているという実験事実を考え合わせると, SHS 火炎の燃焼波伝播において, 粒径の影響が顕著であることが再認識される.

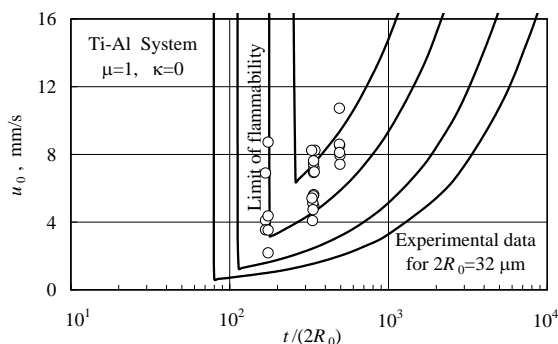


Fig. 8 Burning velocity u_0 for the stoichiometric mixture as a function of the size ratio $t/(2R_0)$. Data points are experimental.

Solid curves are theoretical, with the Lewis number taken as a parameter; $Le_0=0.025, 0.5Le_0, 0.2Le_0,$ and $0.1Le_0$ from the top.

4. 解 析

4・1 解析モデルと仮定

自己着火の直前には準定常状態となり (図 2 参照), 定常温度分布が試料内に形成されることが推察される. このため, 定常温度分布が存在しなくなる限界条件を求めれば, これが着火条件に対応することとなる.^{(11),(12),(24)} 前報^{(21)~(23)} では, 低融点物質 M , 高融点物質 N , そして希釈物質 P から構成される混合粉末圧粉体 (矩形平板状試料; 厚さ t) を検討対象とし, 表面温度を T_s として自己着火の解析を行っている. 反応としては, 高融点物質 N の粒子表面で $v_M M + v_N N \rightarrow v_P P$ が進行するものとし, 物質拡散は Arrhenius 型 [$D=D_0 \exp(-T_d/T)$] を用いている. さらに, 希釈物質 P は溶融した元素 M に溶解すると仮定している.

一方, 自己着火後に形成された SHS 火炎の燃焼速度の算出に際しては, 総説論文⁽⁹⁾ に詳述されている SHS 燃焼波伝播理論を用いている. 概略を記述すると, これは初期温度 T_0 の混合粉末圧粉体中を自己伝播する平面 SHS 火炎を定式化したもので, 燃焼波の接近にともない, 低融点物質 M が融点 T_m にまで加熱され, これが融解することにより燃焼波伝播が進行するという状況を記述している. ここでは, 試料の初期温度を自己着火温度と設定した上で, 燃焼速度を算出している.

4・2 自己着火温度

SHS 燃焼波伝播理論⁽⁹⁾を用いて直角座標系にてエネルギー保存式を表示するとともに、着火の際の温度上昇が微小ということで漸近解析を行うと、定常温度分布が存在しなくなるのは、平板状試料の場合、次式で定義される Frank-Kamenetskii パラメタ

$$\delta = 3(1-Z_0) \frac{(\rho_M / \rho_N)}{Le_0 (\rho_{t0} / \rho_t)} \ln(1 + \tilde{Y}_{M,0}) \frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s^2} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{t}{2R_0}\right)^2 \quad (1)$$

が 0.878 を超える場合で、しかもこれが自己着火に対応していることが知られている^{(11),(12),(24)}。ここで、

$$\tilde{T} = \frac{cT}{q^o}, \quad \tilde{Y}_{M,0} = \frac{Y_{M,0}}{f} = \frac{1-Z_0}{\mu Z_0}, \quad f = \frac{\nu_M W_M}{\nu_N W_N}, \quad Le_0 = \frac{\lambda/c}{\rho_{t0} D_0}.$$

しかも、 T は温度、 c は比熱、 q^o は物質 N 単位質量あたりの発熱量、 Z は試料中の物質 M の質量割合、 ρ は密度、 λ は熱伝導率、 Y_M は M の質量分率、 f は量論質量比、 W_i は分子量、 Le はレイヌス数である。さらに、添字 0 は未燃状態を、 t は全体を、 s は表面を表している。なお、燃焼合成の自己着火では、予混合気の場合と異なり、粒子径 $2R_0$ も影響を及ぼしていることが式(1) よりわかる。

4・3 燃焼速度

燃焼波伝播を記述するには、質量、エネルギー、化学種の各保存式を用いる必要があるが、熱損失がない場合には格段に簡略化され、結局、境界条件を満足する固有値を求める問題に帰着する^{(9),(22)}。このため、数値計算により燃焼波伝播速度に関する固有値 Λ_0 が得られれば、燃焼速度 u_0 は、既に総説論文⁽⁹⁾ で解説されているように、

$$u_0 R_0 = \frac{1-Z_0}{Z_\infty - Z_0} D_0 \sqrt{3\Lambda_0 Le_0 \frac{\rho_M / \rho_N}{1-Z_0}} \quad (2)$$

により求められるし、燃焼速度 u_0 が粒径 $2R_0$ に反比例していることもわかる。なお、反応前後の Z については、それぞれ次のように表示される。

$$1-Z_0 = \frac{\mu(1-\kappa)}{\mu+f} \quad (3)$$

$$Z_\infty = \begin{cases} 1 & (\mu \leq 1) \\ Z_0 + \frac{1-Z_0}{\mu} & (\mu \geq 1) \end{cases} \quad (4)$$

4・4 パラメタ

Ti-Al 系の物理化学定数については、前報^{(21)~(23)} と同じ値を用いている： $q^o=1.57$ MJ/kg, $c=1.18$ kJ/(kg·K), $\rho_M=2.69 \times 10^3$ kg/m³, $\rho_N=4.50 \times 10^3$ kg/m³, $W_M=27.0 \times 10^{-3}$ kg/mol, $W_N=47.9 \times 10^{-3}$ kg/mol, $T_m=934$ K. 反応の活性化温度は、 u/T_{\max} のアレニウス・プロット⁽²⁵⁾ から求めた $T_a=8186$ K を用いている。物質拡散係数については、Ti-Al 系の Al に着目し、Al の自己拡散係数⁽²⁶⁾ として $D=1.71 \times 10^{-4} \exp(-17080/T)$ m²/s を用いており、それゆえレイヌス数は $Le_0=0.025$ としている。なお、燃焼前後での密度変化はないものとしている。

4・5 自己着火温度に及ぼす種々の要因の影響

(1) 寸法比の影響

図3(a)には量論混合比 $\mu=1$ に対して、図3(b)には混合比 $\mu=3$ に対して算出された寸法比 $t/(2R_0)$ と自己着火温度 T_s との関係が示されている。図中ではルイス数をパラメタ（上方より Le_0 , $0.5Le_0$, $0.2Le_0$, $0.1Le_0$ ）としているが、これは数値計算に用いられた熱物性値に気孔率（相対密度）等の影響が含まれており、明確な値を求めることが困難なこと、しかもその値が1ケタ程度変化しうることなどのためである。解析結果と実験結果との間には、傾向および概略値に妥当な一致が見受けられる。

(2) 混合比および希釈度の影響

図4には、寸法比 $t/(2R_0)$ をパラメタとした解析結果も示されており、実験結果と解析結果との間には、傾向および概略値に関して妥当な一致が見受けられる。

図5には、寸法比 $t/(2R_0)$ をパラメタとした解析結果も示されている。実験においては、希釈度 κ の増加に対して自己着火温度 T_s がほとんど変化していない結果も観察されているが、解析では、希釈度の増大にともなう発熱量（試料単位体積あたり）の減少、ないしは反応に関与する粒子の全表面積（試料単位体積あたり）の減少のため、 T_s が上昇するという結果が得られている。なお、希釈剤を添加することは、試料内での熱移動を抑制することに相当し、結果として、試料表面で測定した自己着火温度を低下させたものと考えられる。また、希釈剤の添加にともなう試料内での熱移動の抑制は、着火後の燃焼波伝播についても影響を及ぼしていると考えられ、低希釈度では定常一次元的な燃焼波伝播であったものが、高希釈度では熱移動の抑制のため、定常一次元的な燃焼波伝播が不可能となり、非定常的な燃焼波伝播となると推察される。

4・6 着火直後の燃焼伝播速度に及ぼす種々の要因の影響

(1) 混合比の影響

図6(a)には寸法比 $t/(2R_0)=750$ の場合の混合比 μ と燃焼速度 u_0 に関する計算結果も示されている。パラメタはルイス数である。Ti 過濃可燃限界から混合比 μ が低下するにつれて、燃焼速度 u_0 は最初増加し、最大となった後、減少に転じている。しかも、Ti 希薄可燃限界に近づくと、自己着火温度が Al の融点に到達するため^{(21)~(23)}、燃焼速度 u_0 が再度増大し、無限大に到達するとの計算結果が得られている。また、ルイス数 Le_0 が低下すると、試料中での熱伝導が抑制され、燃焼速度 u_0 の低下が生じるとともに、可燃範囲が広がることも示されている。なお、実験結果と解析結果とを比較すると、傾向および概略値に関しては概ね妥当な一致が示されている。

図6(b)には寸法比 $t/(2R_0)=330$ の場合の計算結果も示されている。この場合には、粒径 $2R_0$ が大きかったり、試料厚さ t が小さかったりするため、ルイス数 Le_0 の低下にともなう可燃範囲の拡大が顕著となっているものの、実験結果と解析結果との間に、傾向および概略値に関して妥当な一致が示されている。

(2) 希釈度の影響

図7(a)には寸法比 $t/(2R_0)=750$ の場合の希釈度 κ と燃焼速度 u_0 に関する計算結果も示されている。希釈度 κ の増加にともない燃焼速度 u_0 は最初減少するものの、消炎限界近傍において急増するとの結果が得られている。しかも、消炎限界近傍における燃焼速度 u_0 の急増は、自己着火温度の Al 融点への到達と呼応している。なお、可燃限界に近づくと、実験では、試料表層のみでしか燃焼が進行しないスピン燃焼と呼ばれる燃焼波伝播が観察されているものの、本研究にて算出した値は定常一次元的な燃焼速度であり、非定常性を考慮していない分だけ、算出された可燃範囲は実際よりも狭く見積もられている可能性がある^{(21)~(23)}。とはいえ、実験結果と解析結果とを比較すると、傾向および概略値に関しては概ね妥当な一致が示されている。

図7(b)には寸法比 $t/(2R_0)=330$ の計算結果も示されている。この場合には、粒径 $2R_0$ が大きく、試料厚さ t が薄いため、ルイス数 $Le_0=0.025$ では着火可燃範囲がかなり狭くなっており、このため、 Le_0 の低下にともなう可燃範囲の拡大が顕著となっている。しかし、基本的には図7(a)と同様の図となっている。なお、希釈度 κ が0.5程度まで定常的な燃焼波伝播が観察されるとの実験結果から考えると、粒径 $2R_0=32\ \mu\text{m}$ 以下の粒子がふるい分けされずに試料中に残存していたことが推察される。

(3) 寸法比の影響

図 8 には量論混合比の場合の寸法比 $t/(2R_0)$ と燃焼速度 u_0 に関する計算結果も示されている。パラメタはレイヌ数 (上方より $Le_0, 0.5Le_0, 0.2Le_0, 0.1Le_0$) である。自己着火が生じる領域では、寸法比 $t/(2R_0)$ の増加にともない燃焼速度 u_0 が増大しており、解析結果と実験結果との間には、傾向および概略値に妥当な一致が見受けられる。なお、自己着火温度が Al の融点となる条件では、燃焼速度 u_0 が無限大となるとともに、これがこの場合の可燃限界となっている。

5. 結 言

Ti-Al 系燃焼合成に関連して、矩形平板状試料を用いて自己着火や着火後の燃焼波伝播に関する実験的・解析的研究が実施された。その結果、試料表面温度が Al の融点 (934 K) 以下であっても自己着火が生じること、混合比や希釈度以外に、試料厚さと粒子径との比で定義される寸法比が、円柱状試料の場合と同様、自己着火温度ならびに SHS 火炎の燃焼速度に影響を及ぼしていることが明確となった。特に、寸法比の影響に関しては、試料単位体積あたりの粒子表面積の増加を介して、自己着火温度の低下をもたらしていることを明らかにしており、これが燃焼合成過程の制御に有用かつ不可欠な要因であることを示している。さらに、実験結果と解析結果との比較も行っており、自己着火温度ならびに SHS 火炎の燃焼速度に関して、傾向および概略値について、比較的良好な一致が見出しうることも示している。以前の研究において見出しえなかった自己着火に及ぼす粒径の影響が明確になったことで、今後、より効率的な合成がなされることが期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、拓殖大学工学部 堀 守雄 名誉教授、松永直樹 教授、ならびに森きよみ 准教授には、一方ならぬご支援、ご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

補 遺

本文中では自己着火を一次元的に取り扱ってきたが、ここでは、一次元的に取り扱いうる条件を見出さんとするものである。SHS 燃焼波伝播理論⁹⁾を用いて直角座標系にてエネルギー保存式を表示すると次式となる。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{y}^2} + \left(\frac{t}{b}\right)^2 \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} + 3(1-Z_0) \frac{(\rho_M/\rho_N)}{Le_0(\rho_{t0}/\rho_t)} \tilde{\chi} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}}\right) \left(\frac{t}{2R_0}\right)^2 = 0. \quad (A1)$$

検査領域は $0 \leq \tilde{x} \leq 1$, $0 \leq \tilde{y} \leq 1$, $0 \leq \tilde{z} \leq 1$ である。しかも、式 (A1) の境界条件は、次の通りである。

$$\tilde{x} = \tilde{y} = \tilde{z} = 0: \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{x}}\right) = \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{y}}\right) = \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}}\right) = 0; \quad \tilde{x} = 1: \tilde{T} = \tilde{T}_s, \quad \tilde{y} = 1: \tilde{T} = \tilde{T}_s, \quad \tilde{z} = 1: \tilde{T} = \tilde{T}_s. \quad (A2)$$

さらに、式中の変数およびパラメタは以下の通りである。

$$\tilde{\chi} = \ln\left[1 + \left(\frac{A}{1+A}\right) \tilde{Y}_M\right], \quad A = Da \exp\left(-\frac{\tilde{T}_a}{\tilde{T}}\right), \quad Da = \frac{BR}{D}, \quad \tilde{x} = \frac{x}{t/2}, \quad \tilde{y} = \frac{y}{a/2}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{b/2}, \quad \tilde{T} = \frac{cT}{q^0}.$$

ここで、 x, y, z は直角座標、 a と b と t はそれぞれ矩形平板試料の長辺と短辺と厚さ、 $\tilde{\chi}$ は表面後退率、 A は修正ダムケラ数、 Da は表面ダムケラ数、 B と Ta は表面反応の頻度因子と活性化温度である。

簡単のため、 $a \gg b, t$ と仮定した上で、着火の際の温度上昇が微小

$$\tilde{T} = \tilde{T}_s \left\{1 + \varepsilon \vartheta + O(\varepsilon^2)\right\}; \quad \varepsilon = \frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_d} \ll 1 \quad (A3)$$

ということで漸近解析を行うと、式 (A1) は次式となる。

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \tilde{x}^2} + \left(\frac{t}{b}\right)^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \tilde{z}^2} = -\delta e^{\vartheta}. \quad (\text{A4})$$

境界条件は次の通りである。

$$\tilde{x} = \tilde{z} = 0: \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{x}}\right) = \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{z}}\right) = 0; \quad \tilde{x} = 1: \vartheta = 0, \quad \tilde{z} = 1: \vartheta = 0. \quad (\text{A5})$$

また, Frank-Kamenetskii パラメタは次式で表示される。

$$\delta = 3(1 - Z_0) \frac{(\rho_M / \rho_N)}{Le_0 (\rho_{t0} / \rho_t)} \ln(1 + \tilde{Y}_M) \frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s^2} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{t}{2R_0}\right)^2. \quad (\text{A6})$$

支配方程式 (A4) ならびに境界条件式 (A5) は予混合気の自己着火の場合と同一で, アスペクト比 $b/t \gg 1$ の矩形平板試料の場合には $\delta > 0.878$ で定常温度分布が存在しなくなり, 自己着火が生じることが知られている^{(11),(12),(24)}. 式 (A4) を数値的に解くと, 図 A1 のようなアスペクト比 b/t と Frank-Kamenetskii パラメタ δ との関係が算出され, アスペクト比 b/t の増加とともに δ が低下すること, $b/t \geq 2$ となると, 矩形短辺の長さ b は自己着火温度にほとんど影響を及ぼさなくなることなどがわかる。

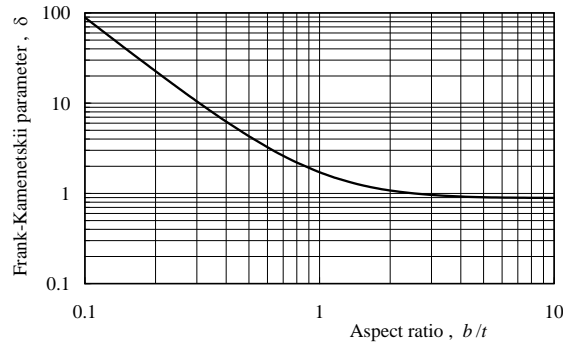


Fig. A1 Frank-Kamenetskii parameter δ for the spontaneous ignition, as a function of the aspect ratio b/t .

文 献

- (1) Frankhouser, W. L., Brendley, K. W., Kieszek, M. C., and Sullivan, S. T., *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*, Noyes, Park Ridge, NJ, (1985), pp. 1-152.
- (2) Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., "Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion", *Materials Science Reports*, Vol. 3, No. 7-8 (1989), pp. 277-365.
- (3) Merzhanov, A. G. (Munir, Z. A. and Holt, J. B. eds.), "Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings", *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, VCH Publishers, New York, (1990), pp. 1-53.
- (4) Varma, A. and Lebrat, J.-P., "Combustion Synthesis of Advanced Materials", *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, No. 9-11 (1992), pp. 2179-2194.
- (5) Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., and Hwang, S., "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications", *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 24, Academic, San Diego, (1998), pp. 79-226.
- (6) Bunk, W. G. J., "Gradient Materials for Structural and Functional Applications", *Advanced Materials '93*, III/B, Elsevier, Amsterdam, (1994), pp. 1304-1309.
- (7) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P., "A New Class of Combustion Processes", *Combustion Science and Technology*, Vol. 10, No. 5-6 (1975), pp.195-201.

- (8) Margolis, S. B., "The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 17, No. 2 (1991), pp. 135-162.
- (9) Makino, A., "Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) Process", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27, No. 1 (2001) 1-74.
- (10) Merzhanov, A. G., "Nonisothermal Methods in Chemical Kinetics", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 9, No. 1 (1973), pp. 3-28.
- (11) Glassman, I., "Frank-Kamenetskii Theory of Thermal Ignition", *Combustion, 3rd Ed.*, Academic, San Diego, (1996), pp. 335-338.
- (12) Frank-Kamenetskii, D. A., "The Stationary Theory of Thermal Explosion", *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, 2nd Ed.*, Plenum, New York, (1969), pp. 342-347.
- (13) Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., and Varma, A., "Volume Combustion Modes in Heterogeneous Reaction System", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 10, No. 1 (2002), pp. 31-36.
- (14) Lebrat, J.-P., Varma, A., and Miller, A. E., "Combustion Synthesis of Ni₃Al and Ni₃Al-Matrix Composites", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23, No. 1 (1992) 69-76.
- (15) Thiers, L., Mukasyan, A. S., and Varma, A., "Thermal Explosion in Ni-Al System: Influence of Reaction Medium Microstructure", *Combustion and Flame*, Vol. 131, No. 2 (2002), pp. 198-209.
- (16) Kool, G. A., "Current and Future Materials in Advanced Gas Turbine Engines", ASME paper 94-GT-475 (1994).
- (17) Naiborodenko, Yu. S., Lavrenchuk, G. V., and Filatov, V. M., "Self-propagating High-temperature Synthesis of Aluminides. I. Thermodynamic Analysis", *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 21, No. 12 (1982), pp. 909-912.
- (18) 牧野 敦, 柴田尚弘, 荒木信幸, "Ti-Al 系自己発熱反応過程の燃焼速度に及ぼす種々のパラメタの影響", *燃焼の科学と技術*, Vol. 2, No. 3 (1994), pp. 163-174.
- (19) 柴田尚弘, 牧野 敦, 荒木信幸, "Ti-Al 系自己発熱反応過程の燃焼速度に及ぼす種々のパラメタの影響 (粒径分布の狭い Ti 粒子を使用した場合)", *燃焼の科学と技術*, Vol. 4, No. 4 (1997), pp. 285-296.
- (20) 柴田尚弘, 牧野 敦, 荒木信幸, "Ti-Al-C 系燃焼合成における燃焼速度ならびに可燃範囲に及ぼす種々のパラメタの影響", *燃焼の科学と技術*, Vol. 6, No. 3 (1998), pp. 171-182.
- (21) 牧野 敦, "燃焼合成における燃焼波伝播および自己着火に関する機構解明ツールの検証 —Ti-Al 系への適用—", JAXA-RR-07-042, (2008).
- (22) 牧野 敦, 樋口 諒, 久本昌正, 小泉航路, 高田 宏, "Ti-Al 系燃焼合成における自己着火温度に及ぼす主要パラメタの影響", *日本機械学会論文集 B 編*, Vol. 76, No. 770 (2010), pp. 1564-1570.
- (23) Makino, A., Higuchi, R., Hisamoto, A., Koizumi, K., and Takada, H., "Spontaneous Ignition Temperature for the Compacted Mixture of Ti-Al System: Theory and Experimental Comparisons", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, No. 2 (2011), pp. 1967-1974.
- (24) Zeldovich, Ya. B., Barenblatt, G. I., Librovich, V. B., and Makhviladze, G. M., "The Effect of Surface Curvature on the Ignition Conditions", *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, Consultant Bureau, New York, (1985), pp. 201-207.
- (25) Merzhanov, A. G., "SHS Process: Combustion Theory and Practice", *Archivum Combustionis*, Vol. 1, No. 1/2 (1981), pp. 23-48.
- (26) 日本金属学会編, "金属および合金中の拡散係数", *金属データハンドブック*, 第二版, 丸善, 東京, (1984), pp. 24-29.