

# 宇宙航空研究開発機構研究開発報告

## JAXA Research and Development Report

---

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 —

牧野 敦

2008年2月

宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency



# 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 —\*

牧野 敦<sup>\*1</sup>

## Evaluation of Analytical Tools for Exploring Mechanisms of Flame Propagation and/or Ignition in Materials Synthesis by Combustion — Application to Ti-Al System —\*

Atsushi MAKINO<sup>\*1</sup>

### Abstract

In order to elucidate combustion mechanisms, such as those for flame propagation and/or ignition of compacted mixture of particles, so as to obtain optimum conditions relevant to materials synthesis by combustion, an attempt has been made to construct analytical, computer codes, based on the latest heterogeneous theory for the SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) flame propagation. Since the SHS process has been well recognized to be a rapid and economical way for synthesizing novel materials, establishment of the computer codes, as analytical tools for exploring combustion mechanisms, and further evaluation of validity of theories have strongly been anticipated, in order for extensive uses of the SHS process in practical applications. In the present study, to meet these requirements, a series of examinations has been conducted with the Ti-Al system taken as the research object. The subjects examined are (1) SHS flame propagation in a compacted mixture, (2) that in a multi-layer foil, and (3) spontaneous ignition of a compacted mixture. Evaluation of thermophysical and/or physicochemical properties has first been conducted, because their selections are indispensable in obtaining appropriate, numerical results. By using a single set of thermophysical and/or physicochemical properties selected, numerical results have been obtained for three different modes of the combustion synthesis. Experimental comparisons have also been conducted and a fair degree of agreement has been demonstrated between theoretical and experimental results, as far as the trend and the approximate magnitude are concerned. Since fair agreement has been obtained, it is considered that theories are valid and that their application to the Ti-Al system is reasonable.

### 概 要

燃焼合成に関連して、圧粉体中の燃焼波伝播やその着火といった燃焼機構を解明するとともに、合成に最適な条件を求める目的で計算コードの構築を行ってきた。しかも、構築中の計算コードは、自己伝播高温合成 (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis) と呼ばれる燃焼合成に適用可能な最新の燃焼波伝播理論に基づいている。この燃焼合成については、新材料の迅速かつ経済的な合成方法と認知されているが故に、広範な用途への SHS の適用という点からも、燃焼機構解明ツールとしての計算コードの確立、ならびに理論の有効性のさらなる検証が焦眉的となっている。本研究では、これらの要請を満たすべく、研究対象として Ti-Al 系の燃焼合成を取り上げ、検証を行っている。取り上げた現象は、(1) 圧粉型燃焼合成の燃焼波伝播、(2) 薄膜積層型燃焼合成の燃焼波伝播、そして (3) 圧粉体の自己着火である。まず、適切な数値解を得るのに不可欠な熱物性値ないしは物理化学定数の選定を行った上で、形態の異なる上記三種類の燃焼挙動を数値解析的に調べている。さらに、実験との比較も行っており、傾向および概略値に関して、実験結果と解析結果との間に良好な一致が見出せることを確認している。そして、これらのことから、理論の妥当性および Ti-Al 系燃焼合成への適用可能性を最終的に確認している。

\* 平成 19 年 12 月 3 日受付 (Received 3 December, 2007)

\*1 総合技術研究本部 航空エンジン技術開発センター (Aeroengine Technology Center, Institute of Aerospace Technology)

## 記号

$A$	表面ダムケラ数
$a$	混合層厚さの半分
$B$	表面反応の頻度因子
$b$	低融点物質 M の薄膜厚さの半分
$c$	比熱
$D$	拡散係数
$Da$	ダムケラ数
$f_{st}$	量論質量比
$L$	熱損失
$m$	質量燃焼速度
$n$	粒子の数密度
$q^o$	発熱量
$R$	高融点物質 N の粒子半径または N 薄膜厚さの半分
$T$	温度
$Ta$	表面反応の活性化温度
$Td$	物質拡散の活性化温度
$u$	燃焼速度
$W$	分子量
$x$	位置
$Y$	質量分率
$Z$	溶融物質の質量分率
$\beta$	移動数
$\kappa$	希釈度
$\Lambda$	質量燃焼速度の固有値
$\mu$	混合比
$\nu$	量論係数
$\lambda$	熱伝導率
$\rho$	密度
$\chi$	表面後退率
$\Psi$	熱損失パラメタ
下添字	
$a$	断熱状態
$M$	低融点物質
$m$	融点
$max$	最高
$N$	高融点物質
$P$	希釈物質
$s$	表面
$t$	全体
$0$	初期状態
$\infty$	最終状態
上添字	
$\sim$	無次元
$-$	平均

## 1. 緒論

複数の固体元素を直接反応させることにより、有意の材料を創成したり、その際の発生熱を加熱等に利用したりすることが行われている。前者については、燃焼合成の範ちゅうに属しており、中でもロシアの Merzhanov のグループ<sup>1</sup>により見出された SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) の手法が有名で、反応が燃焼波として複数元素の圧粉体中を自己伝播することにより、セラミックスや金属間化合物が燃焼生成物として合成されることが知られている。また、後者については、元素間の反応が通常、強い発熱反応であることを利用したもので、電力の利用が極度に制約された宇宙船内において材料等を加熱する化学オープンとか、ロケット打ち上げの際などに不可欠な高出力「熱電池」の電解質融解用の熱源とかに用いられている。なお、燃焼波の伝播速度は、材料の創成にしる、熱源としての利用にしる、材料の創成速度なり熱発生速度なりを決定する重要な要因となっている。

元素間の強い発熱反応を利用して高融点無機化合物や金属間化合物を迅速かつ経済的に合成する SHS の手法は、1960 年代から研究が開始されており、ホウ化物、炭化物、ケイ化物を始めとして数百種類以上の材料が合成可能と報告されており、この中には通常の方法では合成が困難であったり不可能であったりする材料も多い。しかも、合成された材料は電子材料、耐熱材料、耐磨耗材料などに使用することが検討されているほか、材料内の組成比を連続的に変化させた傾斜機能材料の創成も検討されている。しかも、SHS の手法においては固一固、固一液、固一気の組合せが可能なこと、定常燃焼のほか、間欠脈動燃焼やスピンドル燃焼、反復燃焼などの燃焼形態も報告されており、総説論文<sup>2-8</sup>も存在している。SHS の基礎的研究においては、耐熱性や耐磨耗性に優れた TiC の合成を取り扱ったものが多く、反応に気体が関与しないこと、溶融金属の流動が重要な役割を果たすことなどのほかに、燃焼速度に及ぼす予熱、混合比、希釈、粒径などの影響が調べられてきた。さらには、可燃範囲や希釈限界なども明確にされてきている。

一方、熱電池の熱源のように良好な応答性が要求される場合には、圧粉形態では対応不可能なため、応答性の向上すなわち燃焼速度の増大を目指す必要が生じてきている。最近では、PVD により元素薄膜をナノオーダー単位で交互にしかも数百回積層させた形態の試料も作成されており、Ni-Al 系では、試料を構成する薄膜厚さの減少により燃焼波の燃焼速度が数 m/s 以上<sup>9</sup>となることが報告されている。なお、この種の試料は圧粉体に比べて展延性に富むことから、接合時の熱源、着火剤、複雑形状部品の製造などにも用いることが検討されており、薄膜

積層型 SHS として燃焼合成の範ちゅうに含めることも可能である。

ここで取り上げるチタンアルミ TiAl は、最近注目を集めている材料のひとつで、軽量な上に、高温での強度や耐酸化性が優れているため、宇宙・航空用構造材料への使用が検討されており、航空用ガスタービンにおいても、圧縮機の動・静翼への使用<sup>10</sup>が試みられている。これら実用面での重要性ゆえに、材料科学的観点からは Ti-Al 系 SHS の研究が精力的に行われてきたものの、燃焼学的観点からの研究はさほど多くないのが現状である。とはいえ、燃焼波の伝播機構解明を目指し、燃焼速度や可燃範囲に及ぼす予熱、混合比、希釈、粒子径などの影響が実験的に調べられてきており<sup>11-13</sup>、量論混合の場合の断熱火炎温度も 1654 K と報告されている<sup>14</sup>。また、Ti-Al 系の薄膜積層型 SHS についても、燃焼波伝播に関する実験的研究が行われている<sup>15,16</sup>。

SHS 燃焼波の伝播機構解明に関する解析的研究に関しては、圧粉型 SHS では、粒径の影響をも評価しうる SHS 燃焼波伝播理論<sup>8</sup>が提示されており、Ti-C 系を始めとしていくつかの系について、さらには Ti-Al 系<sup>17</sup>についても、この理論の適用が可能なが確認されている。なお、Ti-Al 系については、計算に使用した物性値中に、評価・検討が不十分と考えられるものが存在しており、燃焼速度や消炎限界の算出は可能であっても、自己着火に関する計算では、これらの物性値をそのまま使用したのでは、適切な結果が得られないことが、先端的・萌芽的研究開発 (JAXA 総合技術研究本部; FY2007) にて得られた実験結果との比較により始めて明らかとなっており、これが本報告を作成する発端となっている。

また、圧粉型 SHS とは形態が異なる薄膜積層型 SHS についても、SHS 燃焼波伝播理論<sup>8</sup>を拡張しての解析<sup>18-20</sup>が実施されており、Ni-Al 系を始めとしていくつかの系については、この理論の適用が可能なが確認されている。ところが、Ti-Al 系に関しては、解析と実験との比較は未だなされておらず、この理論をそのまま適用できるかどうかは未確認のままである。なお、理論の適用が可能ということであれば、可燃条件が容易に求められるため、迅速性の向上に大きく寄与すると考えられる。

一方、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いる<sup>7</sup>。

とはいえ、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ある。しかも、予混合気においては、自己着火の解析手法<sup>21-23</sup>は 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の自己着火に適用した例は、筆者が知る限

り皆無で、これに関しても系統的な取り組みが切に望まれている。

本研究は、Ti-Al 系 SHS の燃焼波伝播ならびに自己着火に関して、これらに及ぼす種々の要因の影響を明確にすることを最終目的とし、SHS 燃焼波伝播理論ならびに自己着火理論に使用しうる適切な物性値を探索するとともに、得られた解析結果を、燃焼波伝播であれば文献中の実験結果と、自己着火であれば JAXA にて実施された実験結果と比較検討し、理論の適用ならびに物性値の選定の妥当性を検証しようとするものである。なお、具体的な研究対象としては、圧粉型 SHS の燃焼波伝播、薄膜積層型 SHS の燃焼波伝播、圧粉体試料の自己着火の三つを本報告では取り上げている。

## 2. 解析手法

### 2.1 圧粉型 SHS の燃焼波伝播

#### 2.1.1 解析モデル

解析に用いた SHS 燃焼波伝播理論は総説論文<sup>8</sup>に詳述されているので、ここでは概略のみを記述する。これは、低融点物質 M、高融点物質 N、ならびに希釈物質 P から構成される無限媒体中を伝播する一次元平面燃焼波を定式化したもので、燃焼波の到達により温度が物質 M の融点  $T_m$  以上となると、M が溶融し反応 ( $v_M M + v_N N \rightarrow v_P P$ ) が開始するというものである。なお、 $v_i$  は量論係数である。そして、M および N のいずれかの物質が消費され尽くすまで、物質 N 粒子の表面で反応が進行している。さらに、簡単化のため、N 粒子は単分散 (数密度  $n_0$ , 初期粒径  $2R_0$ )、希釈物質 P は溶融した物質 M に溶解すると仮定している。

#### 2.1.2 支配方程式と境界条件

文献<sup>8</sup>よりこれらは以下の通りである。

連続の式 :

$$\rho_t u = \rho_{t0} u_0 = m, \quad (1)$$

エネルギー保存式 :

$$\frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{\lambda}{m} \right) \frac{dT}{dx} - c(T - T_0) + (Z - Z_0) q^o \right] = \frac{L}{m}, \quad (2)$$

化学種 M 保存式 :

$$\left( \frac{\rho_f D}{m} \right) \frac{dY_M}{dx} = (Y_M + f_{st}) Z - (Y_{M,0} + f_{st}) Z_0, \quad (3)$$

化学種 N 保存式：

$$\frac{d(1-Z)}{dx} = -3 \frac{\rho_{t,0}(1-Z_0)}{mR_0^2} \left( \frac{u_0}{u} \chi \right) \left( \frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

そして、境界条件は次の通りである。

$$x=0: \# \quad T=T_m, Y_M=Y_{M,0}, Z=Z_0; \quad (5)$$

$$x \rightarrow \infty: \# \quad c \frac{dT}{dx} = -\frac{L}{m}, \quad \frac{dY_M}{dx} = 0, \quad \frac{dZ}{dx} = 0. \quad (6)$$

ここで、表面後退率  $\chi = (\rho_M D / \rho_N) \ln[1 + (Y_M / f_{st}) A / (1 + A)]$ ，量論質量比  $f_{st} = (v_M W_M) / (v_N W_N)$ ，表面ダムケラ数  $A = Da \exp(-Ta/T)$ ， $Da = (B \cdot R) / D$ ，拡散係数  $D = D_0 \exp(-T_d/T)$ ， $Z$  は熔融物質の質量分率 ( $=\rho_f / \rho_l$ )， $\rho_l$  は単位体積あたりの質量として定義される全体の密度， $\rho_f$  は流体の密度である。さらに、 $W$  は分子量， $T$  は温度， $Y$  は質量分率， $\lambda$  は熱伝導率， $c$  は比熱， $q^0$  は発熱量 (物質  $N$  単位質量あたり)， $L$  は熱損失である。また、添字 0 は未燃状態を示す。

### 2.1.3 断熱条件下での燃焼速度と可燃限界<sup>8</sup>

熱損失がない場合 ( $L=0$ ) には式 (2) は 1 階積分が可能となり、しかも方程式中の空間座標  $x$  は微分の項にしか出現していない。そこで、これを式 (4) で割ることにより、独立変数  $Z$  の微分方程式が得られ、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。数値計算により固有値  $\Lambda_0$  が得られれば、燃焼速度は

$$u_0 R_0 = \frac{1-Z_0}{Z_\infty - Z_0} D_0 \sqrt{3 \Lambda_0 L e_0 \frac{\rho_M / \rho_N}{1-Z_0}} \quad (7)$$

により求められ、燃焼速度  $u_0$  は粒径  $2R_0$  に反比例している。ここで、ルイス数  $Le_0 = (\lambda/c) / (\rho_0 D_0)$ ，反応前後の  $Z$  はそれぞれ次の通りである。

$$1-Z_0 = \frac{\mu(1-\kappa)}{\mu + f_{st}}; \quad (8)$$

$$Z_\infty = \begin{cases} 1 & (\mu \leq 1) \\ Z_0 + \frac{1-Z_0}{\mu} & (\mu \geq 1) \end{cases} \quad (9)$$

なお、混合比  $\mu$  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、希釈度  $\kappa$  は試料に対

する希釈物質の質量比である。

可燃範囲については、断熱火炎温度  $T_\infty$  が低融点元素 M の融点  $T_m$  よりも高いという条件<sup>8</sup>から

$$\frac{f_{st}}{\frac{1-\kappa}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_0} - 1} \leq \mu \leq \frac{1-\kappa}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_0} - f_{st}; \quad (10)$$

$$0 \leq \kappa \leq \begin{cases} 1 - \left(1 + \frac{f_{st}}{\mu}\right) (\tilde{T}_m - \tilde{T}_0) & (\mu \leq 1) \\ 1 - (\mu + f_{st}) (\tilde{T}_m - \tilde{T}_0) & (\mu \geq 1) \end{cases} \quad (11)$$

と求められる。ここで、無次元温度  $\tilde{T} = cT/q^0$  である。

### 2.1.4 熱損失下での燃焼速度と消炎限界<sup>8</sup>

熱損失が存在する場合には、燃焼速度の低下が引き起こされ、条件によっては、自己伝播が行いえなくなり消炎する。解析には、熱損失パラメータ

$$\Psi = \frac{\lambda}{\rho_0 c} \frac{4 \varepsilon \sigma_{SB} (T^2 + T_0)(T + T_0) R_0^2}{(\rho_0 c)(u_0 R_0)^2} \frac{1}{2r} \quad (12)$$

が付け加わり、これに依存して燃焼速度比  $m/m_a$  が変化する。ここで、 $\varepsilon$  は放射率， $\sigma_{SB}$  はステファン-ボルツマン定数， $2r$  は試料径である。なお、SHS では燃焼温度が高いため、放射熱損失のみを考えている。また、 $\Psi$  の評価には最高温度を用いている。注意すべきは、 $\Psi$  が物性定数だけではなく、粒径  $2R_0$  や試料径  $2r$  にも依存しているということである。しかも、 $R_0^{-2}$  は熱発生率に、 $(2r)^{-1}$  は熱損失率に関わっている。

## 2.2 薄膜積層型 SHS の燃焼波伝播

### 2.2.1 解析モデル

解析には薄膜積層型 SHS に拡張された SHS 燃焼波伝播理論<sup>18</sup> が用いられた。この論文中に理論の詳述がなされているので、ここでは概略のみを記述する。これは、図 1 に示されているように、低融点物質 M の薄膜 (厚さ  $2b$ ) と高融点物質 N の薄膜 (厚さ  $2R_0$ ) とが交互に積層された無限媒体中を伝播する一次元平面燃焼波を定式化したもので、薄膜厚さが燃焼波厚さに比べて十分薄い場合に適用可能である。しかも、燃焼波の到達により温度が物質 M の融点  $T_m$  以上となると、M が熔融して反応が開始し、いずれかの物質が消費され尽くすまで、物質 N の薄膜表面で反応が進行するとしている。しかも、積層された薄膜間には、反応  $v_M M + v_N N \rightarrow v_P P$  の生成物で構成される混合層 (厚さ  $2a$ ) が存在するとしている。また、

簡単化のため、燃焼生成物 P は溶融した物質 M に溶解すると仮定している。

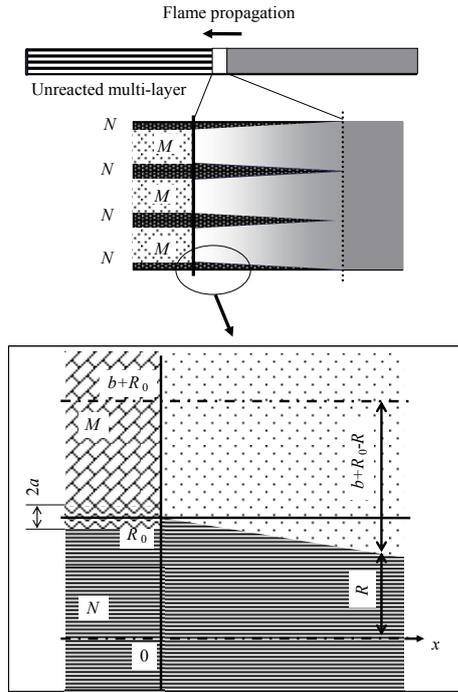


Fig. 1 Schematic drawing of the SHS flame propagation process in a multi-layer foil.

## 2.2.2 支配方程式と境界条件

文献<sup>18</sup>より、連続の式、エネルギー保存式、化学種 M 保存式、ならびに境界条件は、圧粉型 SHS の対応する式と全く同形となっている。唯一異なるのは化学種 N 保存式で、これは式 (4) とは異なり、次式で表示される。

$$\frac{d(1-Z)}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{\rho_{t,0}(1-Z_0)}{m R_0^2} \left( \frac{u_0}{u} \chi \right) \frac{\left( \frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}}{1 + \frac{b+2a}{R_0} - \left( \frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}} \quad (13)$$

また、表面後退率  $\chi$  および表面ダムケラ数  $A$  の表示は同じであるが、表面ダムケラ数  $A$  中に含まれる  $Da$  については、 $Da = v_M B (R_0 + b - R) / D$  と定義されている。

## 2.2.3 断熱条件下での燃焼速度と可燃範囲<sup>18</sup>

この場合には 2.1.3 の議論が全て当てはまるものの、燃焼速度の表示は式 (7) と比べて係数が異なっている。

$$u_0 R_0 = \frac{1-Z_0}{Z_\infty - Z_0} D_0 \sqrt{\Lambda_0 L e_0 \frac{\rho_M / \rho_N}{1-Z_0}} \quad (14)$$

とはいえ、燃焼速度  $u_0$  が物質 N の薄膜厚さ  $2R_0$  に反比例していることも同様である。また、混合比  $\mu$  については、薄膜厚さ  $b$  や  $R_0$  との間に次の関係が成立している。

$$\mu = \frac{1}{\rho_M / \rho_N} \frac{f_{st}}{b / R_0} \quad (15)$$

可燃範囲についても式 (10) および (11) と全く同じである。

## 2.2.4 薄膜間の混合層厚さの影響<sup>18</sup>

試料を構成する薄膜を PVD にて積層させる際には、薄膜間に混合層が不可避免的に形成され<sup>9</sup>、これが燃焼波伝播に大きな影響を及ぼしている。これを構成する物質については、すでに燃焼生成物となっており、反応には直接関与しない希釈物質と考えられるので、混合層厚さ  $2a$  と高融点物質 N の薄膜厚さ  $2R_0$  との間には次の関係が存在する。

$$\frac{2a}{R_0} = \frac{\kappa}{1-\kappa} \frac{1}{\rho_P / \rho_N} \left( 1 + \frac{f_{st}}{\mu} \right) \quad (16)$$

なお、希釈の効果を加えた上で燃焼速度を求めるには、式 (14) 中の  $\rho_M$  には次式を用いる必要がある。

$$\bar{\rho}_M = \left[ \left( \frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P} \right) \frac{f_{st}(1-\kappa)}{\mu\kappa + f_{st}} + \frac{1}{\rho_P} \right]^{-1} \quad (17)$$

## 2.3 圧粉体試料の自己着火

予混合気の自己着火に関する解析手法<sup>21-23</sup>はすでに確立されているものの、燃焼合成においては、予混合気とは異なり、圧粉体試料中の粒子寸法をも考慮しなければ適切な取り扱いとは言い難く、このため、SHS 燃焼波伝播理論<sup>8</sup>の支配方程式を用いることが不可欠である。この 2.3 節では、JAXA にて実施された自己着火機構解明のための解析の概要が記述されている。

### 2.3.1 解析モデルと仮定

この解析では、低融点物質 M と高融点物質 N とから構成される混合粉末圧粉体 (円柱状試料; 半径  $r_s$ ) の自己着火を検討対象としている。反応としては、 $v_M M + v_N N \rightarrow v_P P$  が高融点物質 N の粒子表面で進行するものとし、物質拡散は Arrhenius 型 [ $D = D_0 \exp(-T_d/T)$ ] を用いている。さらに、2.1.1 と同様、N 粒子については単分散 (数密度  $n_0$ , 初期粒径  $2R_0$ ) を考えている。なお、予混合気の自己着火と同様、圧粉体試料内部の温度は一様と仮定している。

### 2.3.2 支配方程式と境界条件

SHS 燃焼波伝播理論<sup>8</sup> を用いて円柱座標系にてエネルギー保存式を表示すると次式となる。

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d}{d\sigma} \left( \sigma \frac{d\theta}{d\sigma} \right) + \frac{\tilde{\chi}}{(Z_\infty - Z_0) \Lambda_0 (\rho_{t0} / \rho_t) \exp(\tilde{T}_d / \tilde{T})} = 0. \quad (18)$$

境界条件は、次の通りである。

$$\text{中心 } (\sigma=0): \frac{d\theta}{d\sigma} = 0; \text{ 表面 } (\sigma=\sigma_s): \theta = \theta_s. \quad (19)$$

ここで、以下の変数およびパラメタを用いている。

$$\theta = \frac{\tilde{T} - \tilde{T}_0}{\tilde{T}_\infty - \tilde{T}_0}, \quad \sigma = \frac{(Z_\infty - Z_0) m_a r}{\lambda / c},$$

$$\Lambda_0 = \frac{(Z_\infty - Z_0)^2 m_a^2}{4\pi(\rho_M D_0)(\lambda / c)n_0 R_0}$$

$$\tilde{T} = \frac{cT}{q^0}, \quad \tilde{Y}_M = \frac{Y_M}{f_{st}}, \quad \tilde{T}_\infty = Z_\infty - Z_0 + \tilde{T}_0,$$

$$\tilde{Y}_{M,\infty} = (\tilde{Y}_{M,0} + 1) \frac{Z_0}{Z_\infty} - 1$$

他の変数およびパラメタについては 2.1.1 で既に提示されている。

### 2.3.3 漸近解析

着火の際の温度上昇が微小

$$\tilde{T} = \tilde{T}_s \left\{ 1 + \varepsilon \vartheta + O(\varepsilon^2) \right\}; \quad \varepsilon = \frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_d} \ll 1 \quad (20)$$

ということで漸近解析を行うと、式 (18) は次式となる。

$$\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \left( z \frac{d\vartheta}{dz} \right) = -\delta e^\vartheta. \quad (21)$$

ここで、半径方向座標  $z = \sigma / \sigma_s$  で、発熱パラメタ

$$\delta = \frac{\tilde{\chi} \beta \sigma_s^2}{(Z_\infty - Z_0) \Lambda_0 (\rho_{t0} / \rho_t) \exp(\tilde{T}_d / \tilde{T}_s)}, \quad (22)$$

そして、式中のゼルドビッチ数  $\beta$  は次式で表示される。

$$\beta = \frac{\tilde{T}_d (\tilde{T}_\infty - \tilde{T}_0)}{\tilde{T}_s^2} \quad (23)$$

また、境界条件は次の通りである。

$$\left( \frac{d\vartheta}{dz} \right)_{z=0} = 0, \quad (\vartheta)_{z=1} = 0 \quad (24)$$

支配方程式 (21) ならびに境界条件式 (24) は予混合気の自己着火の場合と同一で、円柱状試料の場合には  $\delta > 2$  において自己着火が生じることが知られている<sup>21-23</sup>。なお、発熱パラメタ  $\delta$  を有次元変数で表示すると、

$$\delta = 3(1 - Z_0) \frac{(\rho_M / \rho_N)}{Le_0 (\rho_{t0} / \rho_t)} \ln(1 + \tilde{Y}_M) \frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s^2} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{r_s}{R_0}\right)^2 \quad (25)$$

となり、燃焼合成の自己着火の場合には、粒子半径  $R_0$  も影響を及ぼしていること、しかも、寸法比  $r_s/R_0$  が現象を整理する上で重要な包括パラメタとなっていることがわかる。なお、物質 N の質量分率  $(1 - Z_0)$  と混合比  $\mu$  や希釈度  $\kappa$  との間には式 (8) の関係が存在している。

## 3. 結果と考察

### 3.1 パラメタ

Ti-Al 系燃焼合成における燃焼速度や消炎限界、さらには自己着火温度などを算出する際には、この系の物理化学定数が不可欠である。しかも、燃焼速度、消炎限界、そして自己着火温度の算出に共通して使用可能な物理化学定数を見出す必要がある。このため、Ti-Al 系の物理化学定数の再検討を実施した。その結果、先行論文<sup>17</sup>と同じ値を用いた定数は次の通りである。発熱量  $q^0 = 1.57$  MJ/kg, 比熱  $c = 1.18$  kJ/(kg·K), 密度  $\rho_M = 2.69 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\rho_N = 4.50 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, 分子量  $W_M = 27.0 \times 10^{-3}$  kg/mol,  $W_N = 47.9 \times 10^{-3}$  kg/mol, 融点  $T_m = 934$  K。なお、これらは便覧等において多少値が異なるものの、ほぼ定まった定数となっている。また、反応の活性化温度については、 $u/T_{\max}$  のアレニウス・プロット<sup>24</sup> から求めた  $T_a = 8186$  K を、先行論文<sup>17</sup>と同様そのまま用いることとした。

一方、物質拡散係数については、入手可能な文献中には Ti-Al 系の拡散係数の記載が多くないのが現状で、このため先行論文<sup>17</sup>では、活性化温度としては  $T_a = 15000$  K の値<sup>25</sup> を、前指数因子としては、文献による差異が著しいため、Ti の自己拡散係数である  $D_0 = 2 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s の値<sup>26</sup> を用いており、ルイス数は  $Le_0 = 3.7 \times 10^5$  としていた。しか

しながら、緒論でも述べたように、これらの値を用いたのでは、燃焼速度や消炎限界の算出は可能であっても、自己着火温度に関しては、到底妥当とは考えられない結果しか得られないことが判明した。なお、これについては、自己着火に関する実験結果が取得できたために判明した内容である。

物質拡散というのであれば、固体である Ti の表面へ到達する溶融 Al の物質拡散を考える方が適切と考えられることから、ここでは Ti-Al 系の Al に着目し、Ti の自己拡散係数ではなく、Al の自己拡散係数として、活性化温度  $T_d=17080$  K、前指数因子  $D_0=1.71 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s の値<sup>26</sup>を採用することとし、その結果、ルイス数は  $Le_0=0.025$  としている。なお、これにより、自己着火温度に関しても妥当と考えられる結果が得られるようになった。

ちなみに、燃焼前後で密度変化はないものとしているし、物性値については気孔率等の影響を含んだ値となっている。

### 3.2 圧粉型 SHS の解析結果

燃焼速度ならびに消炎限界については、先行論文<sup>17</sup>が用いた物性値を用いても妥当な値が算出され、実験結果とも比較的良い一致が見出せることが判明している。この3.2節では、前節で選定した物理化学定数を用いることで、燃焼速度ならびに消炎限界に及ぼす種々の要因の影響が適切に算出できること、しかも、実験結果との間に妥当な一致が見出せることを再確認することが主眼である。

#### 3.2.1 断熱下の場合

燃焼速度  $u_0$  に及ぼす種々の要因としては、Ti 粒径  $2R_0$ 、混合比  $\mu$ 、希釈度  $\kappa$ 、初期温度  $T_0$  がある。燃焼速度  $u_0$  に及ぼす Ti 粒径  $2R_0$  の影響は図2に示されており、 $u_0$  は  $2R_0$  に反比例しており、SHS 速度定数とも呼ばれる  $u_0R_0$  が有用なパラメタであることを示している。SHS 速度定数  $u_0R_0$  に及ぼす修正混合比  $2\mu/(1+\mu)$  の影響は図3に、SHS 速度定数  $u_0R_0$  に及ぼす希釈度  $\kappa$  の影響は図4に、SHS 速度定数  $u_0R_0$  に及ぼす初期温度  $T_0$  の影響は図5に示されている。図中の点は  $T_0=660$  K の実験結果<sup>11</sup>ならびに  $680$  K の実験結果<sup>12</sup>である。図2に関しては、粒径  $2R_0$  の低下にともなう反応表面積（試料単位体積あたり）の増加が、図3に関しては、混合比の増加にともなう発熱量（試料単位体積あたり）の増加（または減少）が、図4に関しては、希釈度  $\kappa$  の増加にともなう発熱量（試料単位体積あたり）の減少が、図5に関しては、初期温度の上昇にともなう予熱の効果が、燃焼速度  $u_0$  の増加（または減少）を引き起こしている。

先行論文<sup>17</sup>の結果と同程度の結果が得られた理由としては、式(14)中に存在する  $D_0\sqrt{\Lambda_0 Le_0}$  に関して、値に

大きな違いが生じなかったことが挙げられる。

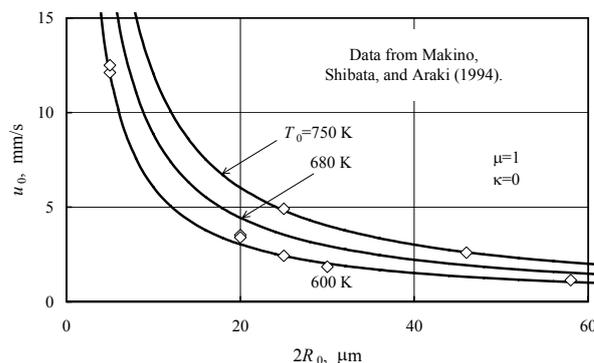


Fig.2 Burning velocity  $u_0$  as a function of the particle diameter  $2R_0$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter, for the stoichiometric mixture without dilution. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

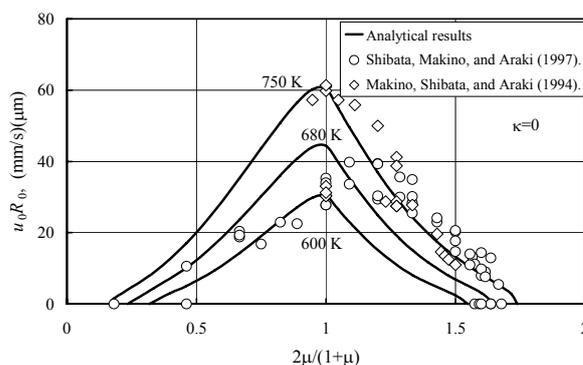


Fig.3 SHS rate-constant  $u_0R_0$  as a function of the normalized mixture ratio  $2\mu/(1+\mu)$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

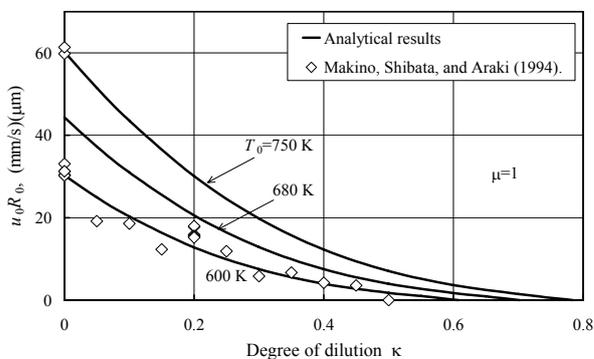


Fig.4 SHS rate-constant  $u_0R_0$  as a function of the degree of dilution  $\kappa$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

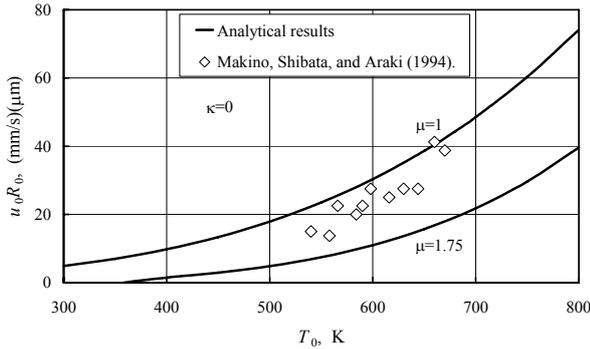


Fig.5 SHS rate-constant  $u_0 R_0$  as a function of the initial temperature  $T_0$ , with the mixture ratio  $\mu$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature for  $\mu=1.75$ .

### 3.2.2 熱損失下の場合

熱損失が存在すると、発熱量の一部が燃焼波の駆動に用いられなくなり、燃焼速度が抑制される。計算に際して追加的に必要な物理化学定数は、TiAlの温度伝導率<sup>27</sup>  $\lambda/(\rho_l c) = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、放射率<sup>28</sup>  $\varepsilon = 0.8$ 、ステファン・ボルツマン定数  $\sigma_{SB} = 5.67 \times 10^{-11} \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}^4)$  であり、これらは先行論文<sup>17</sup>と同じ値を用いている。なお、式(11)より熱損失パラメータ  $\Psi$  が  $R_0^2/(2r)$  に依存していること、式(7)より  $u_0 R_0$  が有用なパラメータであることが示されているので、これらを実験結果整理の際の総括的なパラメータとして用いている。計算結果としては、先行論文<sup>17</sup>の結果と同程度の値が得られている。

図6にはSHS速度定数  $u_0 R_0$  に及ぼすパラメータ  $2r/R_0^2$  の影響が示されており、 $2r/R_0^2$  の減少にともない熱損失が増加し  $u_0 R_0$  が減少し、ついには破線で表示される消炎限界に到達する様子が示されている。図7には修正混合比  $2\mu/(1+\mu)$  と発熱代表寸法の限界値  $[R_0^2/(2r)]_{ex}$  に関する可燃範囲が、図8には修正混合比  $2\mu/(1+\mu)$  と初期温度  $T_0$  に関する可燃範囲が、図9には希釈度  $\kappa$  と初期温度  $T_0$  に関する可燃範囲が示されており、図7では曲線より下方において、図8および図9では曲線より上方において定常燃焼が維持されている。図7および図8からは、混合比の増加にともなう発熱量(試料単位体積あたり)の増減に起因して可燃範囲が拡大・縮小すること、初期温度  $T_0$  の上昇にともなう予熱の効果、そして発熱代表寸法  $R_0^2/2r$  の増加にともなう熱損失の減少のために可燃範囲が拡大することがわかる。また、図9からは、希釈度の増加にともなう発熱量(試料単位体積あたり)の減少に起因して可燃範囲が縮小すること、初期温度  $T_0$  の上昇および  $R_0^2/2r$  の増加にともない可燃範囲が拡大することがわかる。

図7～9中の点は文献中の実験結果<sup>11</sup> ( $T_0=660 \text{ K}$  な

いはそれ以下)、680 Kの実験結果<sup>12</sup>、ならびにFY2007におけるJAXAの自己着火関連の実験にて得られた実験結果(750 K以上)で、○記号は定常燃焼、●記号は非定常燃焼、△記号は伝播途中での消炎、×記号は未着火を示している。なお、非定常燃焼については、いわゆるマルチポイント燃焼で、解析で取り扱った定常一次元的燃焼波伝播とは異なっている。この燃焼では、燃焼帯に多数の高温の点が出現し無作為に移動するものの、燃焼波としては一方向に移動するという様相を示すため、燃焼するか否かという点では、定常一次元的燃焼波伝播の可燃範囲よりも広がっていると考えられる。

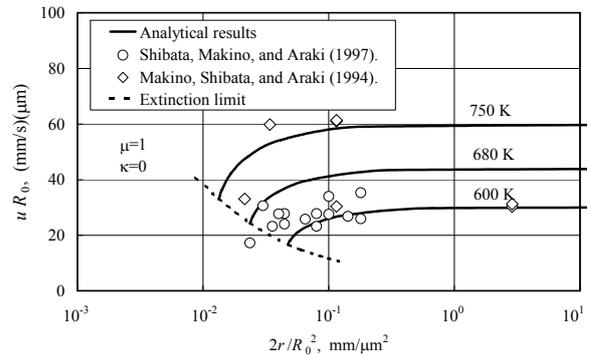


Fig.6 SHS rate-constant  $u_0 R_0$  as a function of  $2r/R_0^2$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

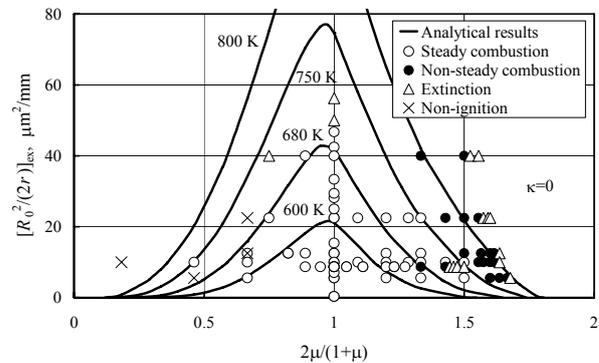


Fig.7 Critical value of  $[R_0^2/(2r)]_{ex}$  as a function of the normalized mixture ratio  $2\mu/(1+\mu)$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

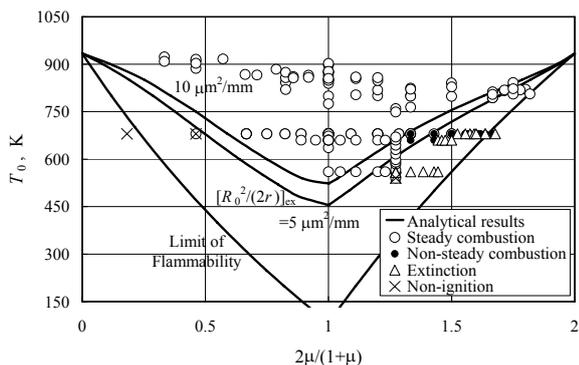


Fig.8 Range of flammability with respect to the normalized mixture ratio  $2\mu/(1+\mu)$  and the initial temperature  $T_0$ , with the heat-loss index  $[R_0^2/(2r)]_{ex}$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental with  $R_0^2/(2r) \geq 5 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ . Experimental data at  $T_0=680 \text{ K}$  or less are in the literature; those higher than  $T_0=750 \text{ K}$  are obtained in an experiment for the spontaneous ignition in JAXA research in FY2007.

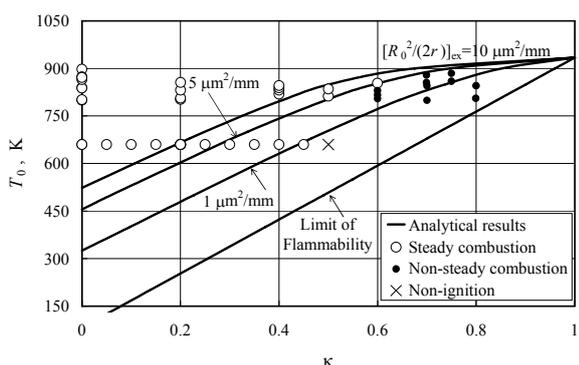


Fig.9 Range of flammability with respect to the degree of dilution  $\kappa$  and  $T_0$ , with  $[R_0^2/(2r)]_{ex}$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental. Experimental data at  $T_0=660 \text{ K}$  or less are in the literature with  $R_0^2/(2r) \sim 1 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ ; those higher than  $T_0=750 \text{ K}$  are with  $R_0^2/(2r) \sim 5 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ , obtained in an experiment for the spontaneous ignition in JAXA research in FY2007.

### 3.3 薄膜積層型 SHS の解析結果

まず、燃焼速度  $u_0$  に及ぼす Ti 薄膜厚さ  $2R_0$  の影響を調べることにする (図 10)。パラメタは混合層厚さ  $2a$  で、実験条件<sup>15, 16</sup> に対応させて初期温度  $T_0=473 \text{ K}$ 、混合比  $\mu=1$  としている。混合層厚さが存在しない場合 ( $2a=0 \text{ nm}$ ) には、燃焼速度  $u_0$  は Ti 薄膜厚さ  $2R_0$  に反比例しているが、混合層が存在する場合には、Ti 薄膜厚さ  $2R_0$  の減少にともない燃焼速度  $u_0$  が最初増加し、最大値をとった後、減

少している。燃焼速度の増大については、試料単位体積あたりの反応に参与する Ti 薄膜の表面積が増大するためである。一方、燃焼速度の減少は、Ti 薄膜厚さの減少にともない、反応に直接参与しない混合層構成物質により、希釈の度合いが相対的に大きくなるためである。そして、混合層厚さが増すと、燃焼速度は低下している。図中の点は文献中の実験結果<sup>15, 16</sup> で、Ti 薄膜厚さの減少にともなう燃焼速度の増加、そして減少が報告されている。混合層厚さ  $2a$  については報告されていないものの、Ni-Al 系<sup>9</sup> では  $2a$  が通常  $1 \sim 3 \text{ nm}$  と報告されている。このことを考え合わせると、解析結果と実験結果との間に、傾向および概略値に比較的良好な一致が見受けられると判断される。

図 11 は同様な図で、パラメタは初期温度  $T_0$  である。混合層厚さについては  $2a=2 \text{ nm}$  としている。初期温度の上昇にともない、予熱の効果により燃焼速度は増大している。図中の点は文献中の実験結果<sup>15, 16</sup> である。初期温度  $T_0=400 \text{ K}$  については、解析結果と実験結果との間に比較的良好な一致が見られるものの、 $T_0=600 \text{ K}$  の実験結果については、解析が予測する値よりも小さく、 $T_0=500 \text{ K}$  の解析結果と同程度となっている。

図 12 は燃焼速度  $u_0$  に及ぼす初期温度  $T_0$  の影響である。実験条件<sup>15, 16</sup> に対応させて、混合比  $\mu=1$ 、Ti 薄膜厚さ  $2R_0=9.27 \text{ nm}$  とし、混合層厚さは  $2a=2 \text{ nm}$  と仮定している。初期温度  $T_0$  の上昇にともない燃焼速度  $u_0$  が増大している。しかしながら、解析結果と実験結果との間に比較的良好な一致が見られるのは  $T_0=500 \text{ K}$  程度までで、 $T_0=600 \text{ K}$  では両者の差異が大きくなっている。なお、初期温度  $T_0 \geq 600 \text{ K}$  の燃焼挙動については、実験結果自体が少なく、しかも混合層厚さが不明であるため、解析適用の可否をこれにより論ずることは不可能である。新たな実験結果の報告を待つて、検証を実施していかざるをえないと考えられる。

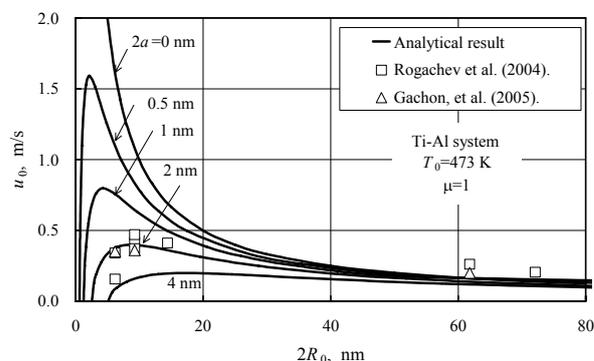


Fig.10 Burning velocity  $u_0$  for the stoichiometric Ti-Al system as a function of the Ti layer thickness  $2R_0$ , with the intermixed region thickness  $2a$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

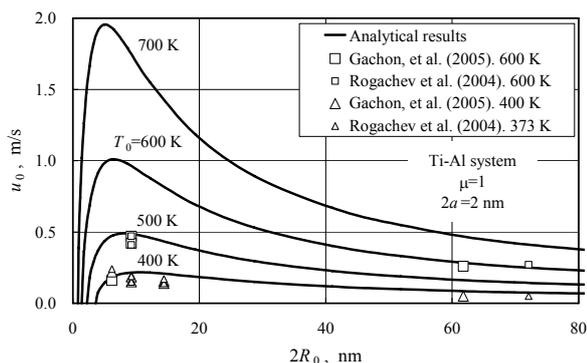


Fig.11 Burning velocity  $u_0$  as a function of the Ti layer thickness  $2R_0$ , with the initial temperature  $T_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical and data points are experimental in the literature.

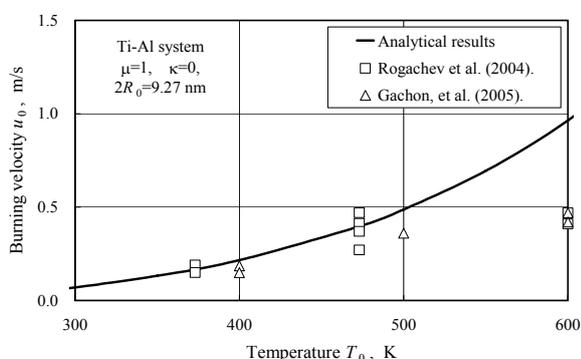


Fig.12 Burning velocity  $u_0$  as a function of the initial temperature  $T_0$ . The Ti layer thickness  $2R_0=9.27$  nm. Solid curve is theoretical and data points are experimental in the literature.

### 3.4 圧粉体試料の自己着火

ここでは、圧粉体試料を一定温度に保持することができなくなる限界としての自己着火温度、ならびに着火後の燃焼波の燃焼速度に関して調べている。なお、この節にて用いている実験結果は、総合技術研究本部の先端的・萌芽的研究開発として FY2007 に実施された研究の成果で、不活性雰囲気下にて試料を熱放射（熱流束  $20 \text{ kW/m}^2$  以下）で 30 分以上加熱するとともに、試料温度がほぼ一定になった後に生じた着火現象、ならびにその後の燃焼波伝播を観察した結果である。

#### 3.4.1 自己着火温度

混合比  $\mu=1$ 、無希釈 ( $\kappa=0$ ) の場合の寸法比  $r_s/R_0$  と自己着火温度  $T_s$  との関係を図 13 に示す。寸法比の増加にともない自己着火温度が低下している。寸法比  $r_s/R_0$  が増加すると、式 (25) が示すように、試料中の反応に関与する粒子の全表面積が増大し、より低い  $T_s$  であっても  $\delta > 2$

となり、自己着火が生じることがわかる。なお、Ti-Al 系と類似の Ni-Al 系や Cu-Al 系においては、自己着火が Al の融点近傍で生じるとの報告<sup>29</sup>もあるが、その報告内容とは全く異なる傾向が図 13 に示されている。図中の点は実験結果で、入手可能な Ti 粉末の粒径に制約があるため、寸法比としては 2000 程度までしか実験結果が得られていない。とはいえ、実験範囲内においては、解析結果と実験結果との間に、傾向および概略値の一致が見受けられる。なお、Al の融点以下で自己着火が生じうるといことは、より経済的な TiAl 合成の可能性を示唆している。また、混合比  $\mu=3$  の場合についても調べているが、図 13 と同様な結果を得ている。

図 14 は混合比  $\mu=10$  の場合で、寸法比の増加にともない自己着火温度が低下するものの、寸法比  $r_s/R_0=1120$  で可燃限界に到達している。そして、この寸法比に対応する自己着火温度  $T_s$  は 808 K である。この混合比においては、寸法比が大きくなって、温度が 808 K を越えないと自己着火は不可能ということで、寸法比  $r_s/R_0 \geq 1120$  では、自己着火温度  $T_s$  は一定となっている。混合比が量論値から隔たった場合には、可燃限界という新たな制約により自己着火温度が規定されるという図 14 の結果は、自己着火機構解明に関する本解析により新たに見出された結果であり、特筆すべき点の一つと考えている。なお、図中の実験点も、寸法比  $r_s/R_0=700$  あたりから自己着火温度  $T_s$  が一定となっており、解析結果を裏付ける結果となっている。

無希釈 ( $\kappa=0$ ) の場合の混合比  $\mu$  と自己着火温度  $T_s$  との関係を図 15 に示す。パラメタは寸法比  $r_s/R_0$  で、横軸には修正混合比  $2\mu/(1+\mu)$  が用いられている。混合比  $\mu$  の増加にともない自己着火温度  $T_s$  が Al の融点から低下しており、ついには破線で示された可燃限界に到達している。混合比の増加は高融点物質 Ti の増加を意味しており、試料単位体積あたりの反応に関与する粒子の全表面積が増大することが原因と考えられる。また、寸法比  $r_s/R_0$  の増加にともない  $T_s$  が低下しているが、この理由は図 13 と同様である。図中の点は実験結果であり、寸法比  $r_s/R_0=980$  前後である。この場合にも、解析および実験結果に傾向および概略値の一致が見受けられる。

量論混合比の場合の希釈度  $\kappa$  と自己着火温度  $T_s$  との関係を図 16 に示す。パラメタは寸法比  $r_s/R_0$  である。希釈度  $\kappa$  の増加にともない  $T_s$  が上昇しており、Al の融点に到達している。これについては、希釈にともない反応に関与する粒子の全表面積（試料単位体積あたり）が減少するためと考えられる。また、図 13 ですでに説明したように、寸法比  $r_s/R_0$  の増加にともない  $T_s$  は低下している。図中の点は実験結果で、寸法比  $r_s/R_0=980$  である。希釈度  $\kappa > 0.5$  では、解析結果と実験結果との隔たりが大きくなっ

ているものの、傾向および概略値について、ほぼ一致していることがわかる。なお、希釈度  $\kappa > 0.5$  ということは、熱伝導性の不良な TiAl が質量比で試料の半分以上を占めていることを意味しており、反応の開始にともなう局所的発熱の周囲への移動が妨げられ、ひいてはその場所にて着火が引き起こされるため、試料の代表温度として測定している「自己着火温度」が低く記録され、これが解析結果と実験結果の隔たりを生む原因となっていると推察される。

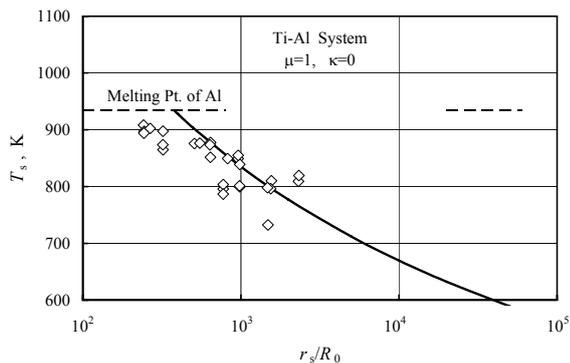


Fig. 13 Spontaneous ignition temperature for the stoichiometric mixture as a function of the size ratio  $r_s/R_0$ . Solid curve is theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007.

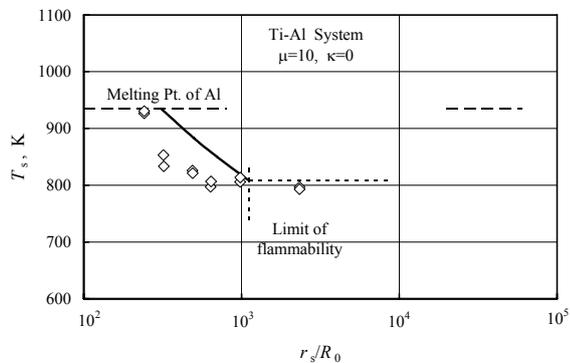


Fig. 14 Spontaneous ignition temperature for mixture ratio  $\mu=10$  as a function of the size ratio  $r_s/R_0$ . Solid curve is theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007.

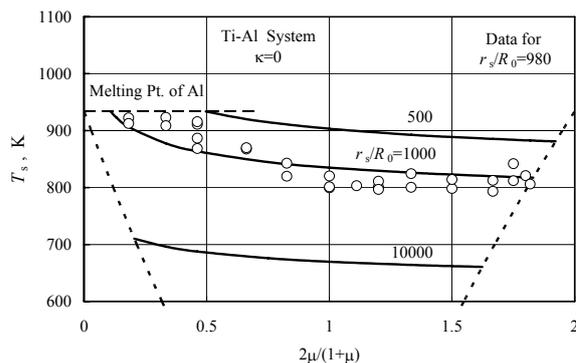


Fig. 15 Spontaneous ignition temperature  $T_s$  as a function of the normalized mixture ratio  $2\mu/(1+\mu)$  with  $r_s/R_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007.

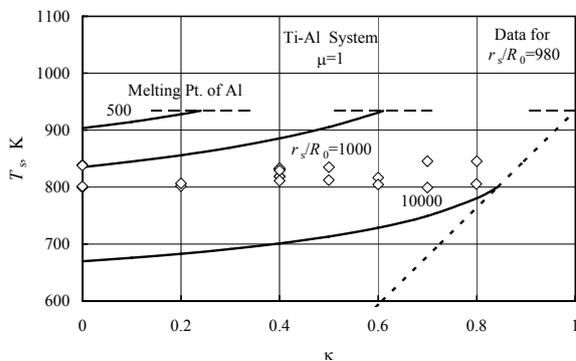


Fig. 16 Spontaneous ignition temperature  $T_s$  as a function of the degree of dilution  $\kappa$  with  $r_s/R_0$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007.

### 3.4.2 自己着火後の燃焼速度

理想的には試料全体で自己着火の進行が生ずるはずであるが、実際には、試料設置面への熱移動などの理由で、自己着火が試料全体で進行することはない。このような場合には、自己着火温度近傍の温度にて燃焼波が自己伝播する現象が観察されることとなる。自己着火後に観察されるであろう燃焼波の燃焼速度  $u_0$  を自己着火温度にて算出し、これを寸法比  $r_s/R_0$  に対してプロットすると図 17 が得られる。パラメタは試料直径  $2r_s$  である。寸法比  $r_s/R_0=380$  以上においては、寸法比の増加にともなう粒子直径の減少のために、燃焼速度  $u_0$  は増大している。一方、寸法比  $r_s/R_0=380$  以下においては、寸法比の減少にともなう燃焼速度  $u_0$  の急増が算出されているが、これは消炎限界に対応している。図中の点は試料直径  $2r_s$  が 17~30 mm の実験結果である。寸法比  $r_s/R_0 \approx 380$  の消炎限界近傍の領域を除けば、解析結果と実験結果との間には、比較的良好な

一致が見受けられる。

図 18 には、燃焼速度  $u_0$  に及ぼす修正混合比  $2\mu/(1+\mu)$  の影響が示されている。計算に用いた寸法比は、実験条件に対応させて  $r_s/R_0=1000$  としている。過濃限界から混合比  $\mu$  を下げていくと、燃焼速度  $u_0$  は増加し、最大値を取った後減少し、その後、破線で示された希薄消炎限界へと到達している。過濃限界からの増加は、混合比の減少にともなう発熱量（試料単位体積あたり）の増加に、最大値を取った後の減少は、混合比の減少にともなう発熱量の減少に起因していると考えられるものの、自己着火温度  $T_s$  の上昇（図 15 参照）も影響を及ぼしている。図中の点は実験結果で、 $r_s/R_0=980$  である。希薄消炎限界近傍を除けば、解析結果と実験結果との間には、比較的良好な一致が観察される。

図 19 には、燃焼速度  $u_0$  に及ぼす希釈の影響が示されている。希釈度  $\kappa$  の増加にともない燃焼速度  $u_0$  が低下しており、ついには、破線で示された希釈消炎限界へと到達している。燃焼速度  $u_0$  の減少については、希釈度の増加にともなう発熱量（試料単位体積あたり）の減少に起因していると考えられる。図中の点は実験結果で、 $r_s/R_0=980$  である。希釈消炎限界近傍を除けば、解析結果と実験結果との間には、比較的良好な一致が観察される。

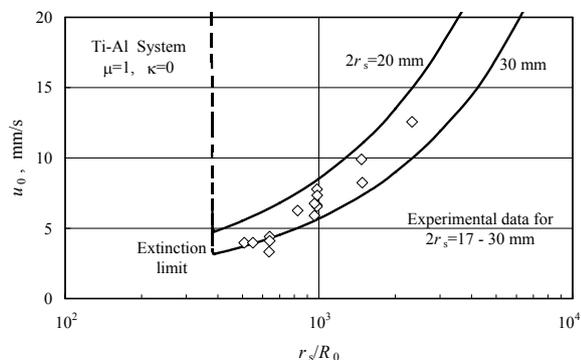


Fig.17 Burning velocity  $u_0$  observed after the spontaneous ignition as a function of the size ratio  $r_s/R_0$ , with the compact diameter  $2r_s$  taken as a parameter. Solid curves are theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007. Dashed curve is the extinction limit.

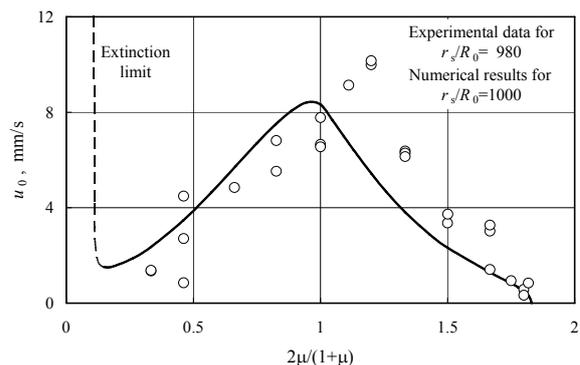


Fig.18 Burning velocity  $u_0$  as a function of the normalized mixture ratio  $2\mu/(1+\mu)$  when  $r_s/R_0=1000$ . Solid curve is theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007. Dashed curve is the extinction limit.

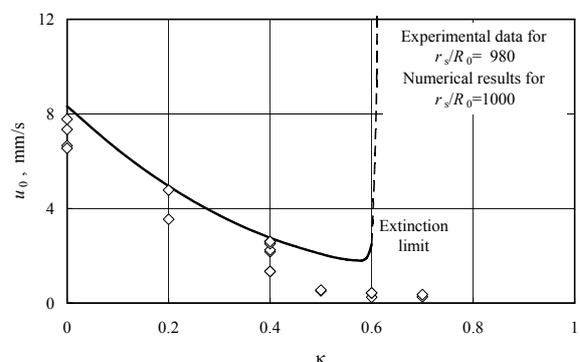


Fig.19 Burning velocity  $u_0$  as a function of the degree of dilution  $\kappa$  when  $r_s/R_0=1000$ . Solid curve is theoretical; data points are experimental, obtained in the JAXA research in FY2007. Dashed curve is the extinction limit.

#### 4. 結論

Ti-Al 系燃焼合成について、燃焼波伝播および自己着火のいずれにおいても使用可能な物理化学定数を見出すことに努力が注がれた。そして、これらの定数を用いて、燃焼波伝播であれば SHS 燃焼波伝播理論を、自己着火であれば自己着火理論を用いて、燃焼速度や消炎限界、さらには自己着火温度を解析的に求めることが行われた。これにより、種々の物理化学定数の中で見出しにくい物質拡散係数については、この Ti-Al 系では、Al の自己拡散係数が燃焼速度や消炎限界の算出にも、自己着火温度の算出にも利用可能なことが明確になった。しかも、得られた解析結果については、圧粉型 SHS ならびに積層薄膜型 SHS であれば文献中の実験結果と、自己着火温度ならびに自己着火直後の燃焼波伝播であれば JAXA 総合技術研究本部にて新たに得られた実験結果と比較することにより、傾向ならびに概略値が比較的良好に一致すること

が確認された。Ti-Al 系燃焼合成について、理論の適用が可能との確認がなされたことで、合成可能な条件の算出が容易となったわけで、TiAl のより効率的な合成に寄与するであろうことが期待される。

#### 謝辞

Ti-Al 燃焼合成の自己着火に関する実験的研究は、拓殖大学からの技術研修生である樋口 諒および久本晶正の両君の助力を得て実施された。関係各位に感謝の意を表する。

#### 参考文献

- Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P. (1975). A New Class of Combustion Processes. *Combust. Sci. Technol.*, 10, 195-201.
- Frankhouser, W. L., Brendley, K. W., Kieszek, M. C., and Sullivan, S. T., (1985). *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*, Noyes, Park Ridge, pp. 1-152.
- Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U. (1989). Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion. *Mater. Sci. Rep.*, 3, 277-365.
- Merzhanov, A. G. (1990). Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings. in Munir, Z. A. and Holt, J. B. (Eds.), *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, VCH Publishers, New York, pp. 1-53.
- Margolis, S. B. (1991). The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 17, 135-162.
- Varma A. and Lebrat, J. -P. (1992). Combustion Synthesis of Advanced Materials, *Chemical Engineering, Science*, 47, 2179-2194.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., and Hwang, S. (1998). *Advances in Chemical Engineering, Vol. 24*, Academic, San Diego, pp. 79-226.
- Makino, A. (2001). Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-propagating High-temperature Synthesis. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 27, 1-74.
- Weihls, T. P., Gavens, A. J., Reiss, M. E., Van Heerden, D., Draffin, A. E., and Stansfield, D. (1997). Self-propagating Exothermic Reactions in Nanoscale Multilayer Materials. In *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials*, E. Ma, B. Fultz, R. Shull, J. Morral, and P. Nash, Eds., The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Warrendale, PA, pp. 75-86.
- Kool, G. A., (1994). Current and Future Materials in Advanced Gas Turbine Engines, ASME paper 94-GT-475.
- 牧野, 柴田, 荒木. (1994). 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, 2, 163-174
- 柴田, 牧野, 荒木. (1997). 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, 4, 285-296.
- 柴田, 牧野, 荒木. (1998). 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, 6, 171-182.
- Naiborodenko, Yu. S., Lavrenchuk, G. V., and Filatov, V. M. (1982). Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Aluminides, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 21, 909-912.
- Rogachev, A. S., Grigoryan, A. É., Illarionova, E. V., Kanel', I. G., Merzhanov, A. G., Nosyrev, A. N., Sachkova, N. V., Khvesyuk, V. I., and Tsygankov, P. A. (2004). Gasless Combustion of Ti-Al Bimetallic Multilayer Nanofolds. *Combust. Explos. Shock Waves*, 40, 166-171.
- Gachon, J.-C., Rogachev, A. S., Grigoryan, A. É., Illarionova, E. V., Kuntz, J.-J., Kovalev, D. Yu., Nosyrev, A. N., Sachkova, N. V., and Tsygankov, P. A. (2005). On the Mechanism of Heterogeneous Reaction and Phase Formation in TiAl Multilayer Nanofilms. *Acta Materialia*, 53, 1225-1231.
- 牧野, 柴田. (2005). Ti-Al 系燃焼合成の燃焼速度ならびに可燃範囲に及ぼすパラメタの影響. 日本機械学会論文集 (B 編), 71, 3053-3059.
- Makino, A. (2003). Heterogeneous Flame Propagation in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process in Multi-Layer Foils: Theory and Experimental Comparisons. *Combust. Flame*, 134, 273-288.
- 牧野. (2006). 薄膜積層型燃焼合成の燃焼速度ならびに可燃範囲に及ぼす薄膜厚さの影響. 日本機械学会論文集 (B 編), 72, 2307-2314.
- Makino, A. (2007). Heterogeneous Flame Propagation in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process in Multi-Layer Foils for Three Components System: Theory and Experimental Comparisons. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 1813-1820.

- 21) Frank-Kamentsukii, D. A. (1969). *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, 2nd Ed.*, Plemun, New York, pp. 342-347.
- 22) Zeldovich, Ya. B., Barenblatt, G. I., Librovich, V. B., and Makhviladze, G. M. (1985). *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, Consultant Bureau, New York, pp. 201-207.
- 23) Glassman, I. (1996). *Combustion, 3rd Ed.*, Academic, San Diego, pp. 335-338.
- 24) Merzhanov, A. G. (1981). SHS Process: Combustion Theory and Practice. *Arch. Combust.*, 1, 23-48.
- 25) Samsonov, G. W. and Vinitskii, I. M. (1980). *Handbook of Refractory Compound*, Plenum, NY.
- 26) 日本金属学会. (1984). 金属データハンドブック, pp. 24-29, 丸善, 東京.
- 27) Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., and Nicolaou, M. C. (1973). *Thermal Diffusivity, Thermophysical Properties of Matter*, TPRC Data Series, Vol. 10, pp. 260-261, IFI/Plenum, New York.
- 28) Touloukian, Y. S. and DeWitt, D. P. (1972). *Thermal Radiative Properties - Nonmetallic Solids, Thermophysical Properties of Matter*, TPRC Data Series, Vol. 8, pp. 1147-1150, IFI/Plenum, New York.
- 29) Rogachev, A. S., Mukasyanm A. S., and Varma, A. (2002). Volume Combustion Modes in Heterogeneous Reaction Syatem, *J. Mat. Synth. Proc.*, 10, 31-36.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-07-042

---

発行 平成 20 年 2 月 29 日

編集・発行 宇宙航空研究開発機構

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1

URL : <http://www.jaxa.jp/>

印刷・製本 (有) ノースアイランド

---

本書及び内容についてのお問い合わせは、下記にお願いいたします。

宇宙航空研究開発機構 情報システム部 研究開発情報センター

〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1

TEL : 029-868-2079 FAX : 029-868-2956

---

© 2008 宇宙航空研究開発機構

※ 本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等加工することを禁じます。

