

微小重力場での燃焼合成技術

Combustion Synthesis Technology Applied under a Microgravity Environment

| | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 中村 富久 ⁽¹⁾ | 依田 真一 ⁽¹⁾ | 鮫島 浩人 ⁽¹⁾ | |
| Tomihisa Nakamura | Shin-ichi Yoda | Hiroto Samejima | |
| 小田原 修 ⁽²⁾ | 森 喜代志 ⁽²⁾ | 丹治 彰 ⁽³⁾ | 堀田 任晃 ⁽³⁾ |
| Osamu Odawara | Kiyoshi Mori | Akira Tanji | Hideaki Hotta |

(1)宇宙開発事業団

National Space Development Agency of Japan

(2)東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology

(3)石川島播磨重工業（株）宇宙開発事業部

Space Development Division, IHI Co., Ltd.

ABSTRACT

In order to assess the potential of combustion synthesis technology applied under a microgravity environment and confirm the experimental parameters for the coming TR-IA flight (#3), two type combustion synthesis experiments have been carried out under a parabolic flight micro-gravity environment; (1) combustion synthesis of Ti-B-Al composite materials and (2) application of combustion synthesis of Ti-B-Al and Ti-C systems as 1300 K and 1800 K class chemical ovens. With the aids of the above chemical ovens, the process of thermite reaction of Zr-Al-Fe₂O₃ powder mixture system and the fusion processing of ZrO₂-Al₂O₃-Fe one have mainly been investigated. As a result of the present work, it was confirmed that the composites of TiB₂-Al obtained by combustion synthesis under the microgravity environment show more than 20% higher material properties than those obtained on ground and the ZrO₂ phases obtained consist of higher ratio of high-temperature phase (tetragonal phase), which is quite different from those obtained on ground.

1. 緒言

燃焼合成法の最も大きな特徴は、金属粉末の自己伝播発熱反応を利用することによる方向性のある合成反応の進行と連続した反応誘導に伴う生成熱により高温炉などによる外部加熱を必要とせず短時間で所望の化合物を効率良く合成できることであり、高融点無機化合物の迅速で経済的な方法として内外で活発に研究開発されている。⁽¹⁾ 燃焼合成過程は、燃焼波の伝播を支配する燃焼波面から前方の領域（予熱帯と反応帯）と化合物の構造化を支配する燃焼波面後方の高温領域で構成されている。予熱帯や反応帯の変化は高温領域の状態に影響を及ぼすが、高温領域での変化は基本的には予熱帯や反応帯に影響しない。こ

のような燃焼波面の進行に伴う波面後方の高温領域での構造化過程の特徴を積極的に利用して、粉末合成ばかりでなく燃焼波面後方で合成物の焼結あるいは熔融凝固による成形を同時に達成する技術も提案され研究されている。我が国においても、高圧技術や遠心力の作用などと組み合わせて化合物の合成と同時に緻密化の向上や接合あるいはライニングを指向した研究開発が行われている。⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

燃焼合成法では、局所的に反応を誘導できる発熱反応系であるならば、所定の条件の下で自発的な反応伝播及びそれに伴う高温領域の形成を制御することができる。一般に燃焼合成法では、たとえ燃焼過程で反応系粒子の融解あるいは昇華や分解により気相が反応に関与したとしても、対象とする反応物も生成物も気相を含まない凝縮体の燃焼と考えられる。燃焼過程に及ぼす微小重力の影響は、気相の関与しない粒子間の拡散が伝播を支配するような金属粉末とホウ素あるいは炭素の反応系の場合には、熱移動と燃焼波面前方への溶融物の移動に起因する。一方、燃焼過程で生成した高温の気相成分が伝播を支配するようなテルミット反応系（例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ ）の場合には、気相の移動も影響因子となる。しかし、燃焼合成過程での反応帯は一般的に狭くなるように制御するため、たとえ微小重力の作用でそれぞれの移動が阻止されたとしても、基本的な燃焼形態に大きな変化はないと考えられる。一方、燃焼波面後方で構造化過程での微小重力の影響としては、単一化合物の構造化では自然対流の欠如による高温領域での温度均一性による均一結晶成長となるが、その効果はあまり大きくないと考えられる。複合化合物の構造化過程では、比重差に伴う分離が起きないため、生成物が均一に分散することが期待される。燃焼合成法では、毎秒数 cm の速さで反応が伝播し急速に 2300 K 以上の高温領域を形成できるので、急速加熱の可能な化学炉として短時間微小重力場に適用することもできる。微小重力場での燃焼合成に関する研究は緒についたばかりであり、現状世界的にもロシアでの 30 秒間のパラボリックフライトを利用した TiC 多孔体合成実験⁽⁶⁾ と我々の約 1 秒間の落下塔によるテルミット反応伝播及び金属ホウ化物複合化合物合成実験⁽⁷⁾ のみが報告されている。

本研究では、TR-I A における微小重力場での燃焼合成を利用した高温材料開発実験（平成 5 年 I T F (# 3) 実験）の遂行に先立ち、航空機実験によって燃焼合成反応の誘導、伝播速度の測定、化学炉としての燃焼合成の可能性を調べることを目的とし、主に (1) Ti-B-Al 系燃焼合成反応の航空機での誘導確認及び反応伝播速度測定、(2) Ti-B-Al 系燃焼合成を化学炉とした Zr-Al- Fe_2O_3 系燃焼合成の誘導確認及び温度変化測定、(3) Ti-C 系燃焼合成を化学炉とした ZrO_2 - Al_2O_3 -Fe 系複合粉末の溶融・凝固実証試験及び温度変化測定を中心に実験を実施した。

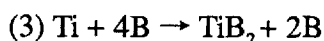
2. 実験方法

2.1 実験試料

(1) Ti-B-Al 系複合化合物燃焼合成

チタン ($\sim 50 \mu\text{m}$) とホウ素 ($< 1 \mu\text{m}$) 及びアルミニウム ($\sim 80 \mu\text{m}$) 粉末をモル比で Ti:B:Al = ① 1:4:1, ② 1:2:2, ③ 1:4:0 となるように配合した 3 種類の混合粉末を、 $25 \text{ mm} \phi \times 50 \text{ mm}$ の一定形状で充填率が 45 ~ 70 % の範囲でそれぞれ圧粉体形状を保つよう

に3種類の充填率 (①: 50, 60, 65 %, ②: 60, 65, 70 %, ③: 45, 50, 55 %) で加圧成形し試料とした。それぞれの混合粉体の燃焼合成における反応式は以下のごとくである。



(2) 化学炉として燃焼合成を用いた高温材料実験

本実験で用いる反応体試料は、TiとBとAlの3種類よりなる混合粉末圧粉体 (充填率60%で、 $25 \text{ mm}^\phi \times 30 \text{ mm}^h$ 、22.35 g) 及びTiとCの混合圧粉体 (充填率60%として、 $25 \text{ mm}^\phi \times 30 \text{ mm}^h$ 、28.04 g) で、その配合比はTi:Al:B=1:1:4及びTi:C=1:1とした。試料形状は中空状 (10 mm^ϕ) とし、内部にZr:Al:Fe₂O₃=1:3.24:2.29としたテルミット反応性粉体及びZrO₂:Al₂O₃:Fe=1:1.62:4.58としたテルミット反応生成物と同じ組成の混合粉末を入れたTa管 ($8 \text{ mm}^\phi \times 0.8 \text{ mm}^t \times 25 \text{ mm}^h$) をそれぞれTi-B-Al系反応体とTi-C系反応体中に配置した。内部に配置した試料の組成比は、ZrO₂とAl₂O₃の比が共晶組成 (ZrO₂: 42.6 mass %⁽⁸⁾) となるように決定した。

2. 2 実験装置および方法

図1に本実験で用いた装置の概観を示す。反応容器内中央に試料を配置し、試料体(1)に関しては側面に一定間隔でK-熱電対を3本挿入し、試料体(2)では側面にK-熱電対を2本、中央部試料容器Ta底面にPt-Pt/Rh (S-type) 熱電対を挿入した。実験は試料反応体一端に接触したW-線を通電加熱することにより開始した。W-線の配置は試料体(1)では上端と下端の二方向、試料体(2)では上端として行った。実験はすべて反応容器内をAr雰囲気として行い、反応過程に生成するガスが万一漏れることに対する対策として反応容器の上端に

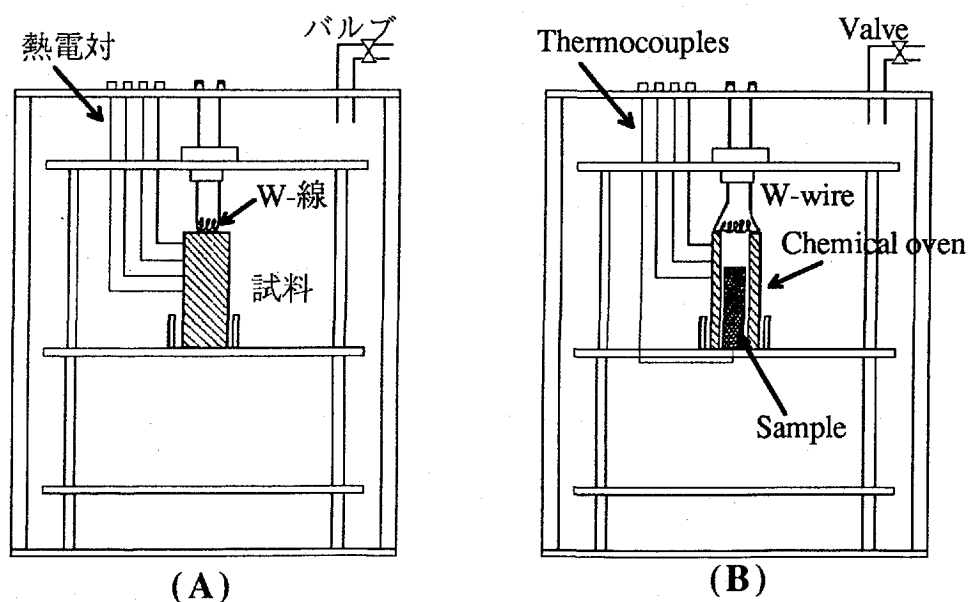


図1 実験装置概観図 ((A): 燃焼合成実験用、(B): 化学炉実験用)

Fig. 1 Schematic illustrations of apparatus for the present experiments in (A) combustion synthesis and (B) chemical oven.

放出ガス緩衝用のバルーンを付けた。燃焼合成実験ではW-線の通電を微小重力到達と同時に、化学炉としての実験では内部の温度上昇を考慮し微小重力到達の10秒前に通電した。

実験終了後、得られた生成物のSEM観察、粉末X線回折及びTi-B-Al系試料のホットプレス焼結実験等を行い得られる材料特性を評価検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Ti-B-Al系複合化合物燃焼合成

Ti+4B+Al, Ti+2B+2Al, Ti+4B の3種類の圧粉体（充填率45～70%の範囲で3種類）を反応体とした燃焼合成をパラボリックフライトでの微小重力場で誘導し、その上方向あるいは下方向への反応伝播過程を所定位置に配置した熱電対の立ち上がりの時間遅れより調べた。図2は加速度変化とともに示した代表的な実験結果であるが、微小重力場で充分反応伝播を達成させさらに生成物の構造化過程も進行させることができた。反応伝播速度は、絶対値の比較としてはTi+4B > Ti+4B+Al > Ti+2B+2Alであった。表1に得られた結果を示す。系統的な考察にはデータ数が少ないが、Alの添加により反応伝播の傾向は安定化することがわかる。

Ti+4B+Al及びTi+2B+2Alでは、反応伝播方向に対する生成物の伸びが確認された。一方、Ti+4Bでは伝播方向と直角な方向での伸びが大きく、伝播方向に対しては他の系に比

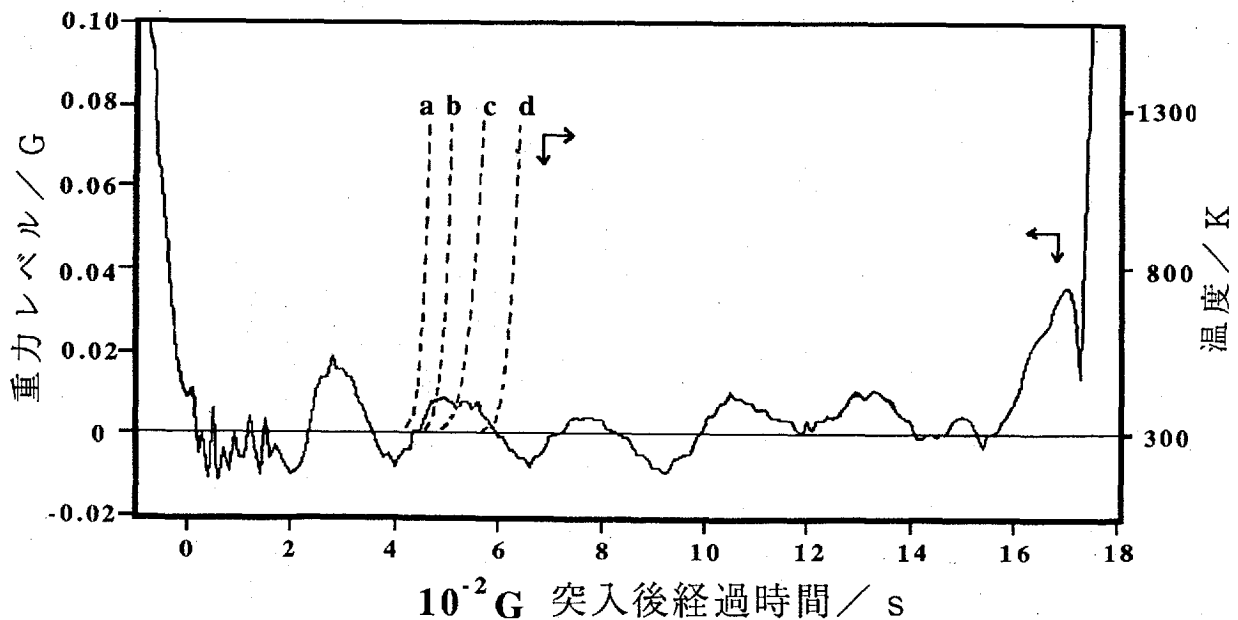


図2 微小重力環境と反応伝播に伴う試料側面に配置した熱電対(a~d)での温度変化例

Fig. 2 Typical experimental data on the changes of gravity-level(solid line) and temperature(dashed line) at the fixed positions of the sample wall(a - d).

表1 Ti-B-Al系微小重力場燃焼合成反応伝播速度測定結果

Table 1 Reaction propagation rates of Ti-B-Al system measured under the present PF-MGE

| 試料組成(モル比) Ti : B : Al | 充填率(%) | 反応伝播速度(mm/s) | |
|--------------------------|--------|--------------|-------------|
| | | 下方向伝播 | 上方向伝播 |
| 1 : 4 : 1 | 50 | 16.9 ± 4.6 | 23.9 ± 5.5 |
| | 60 | 17.1 ± 2.5 | 25.1 ± 11.0 |
| | 65 | 17.8 ± 2.3 | 17.8 ± 3.3 |
| 1 : 2 : 2 | 60 | 15.0 ± 2.6 | — |
| | 65 | 12.9 ± 2.8 | 17.3 ± 2.1 |
| | 70 | 12.5 ± 1.3 | — |
| 1 : 4 : 0 | 45 | 36.3 ± 24.0 | 48.1 ± 29.0 |
| | 50 | 34.1 ± 13.0 | 32.5 ± 12.0 |
| | 55 | 50.3 ± 37.0 | — |

べあまり伸びていなかった。充填率の増加とともに、 $Ti+4B+Al$ 及び $Ti+2B+2Al$ の伸びは大きくなっていった。表面観察の結果、 $Ti+2B+2Al$ では層状に $Ti+4B$ ではうろこ状になっていたが、 $Ti+4B+Al$ (50% 充填) では緻密で亀裂が上下に確認された。図3に、 $Ti+4B+Al$ の燃焼合成で得られた生成物の破面のSEM観察結果を示す。0.5 μm 以下の微細な粒子が均一に分散していて、試料の位置による変化もほとんどなく、微小重力場で充分反応伝播過程及び結晶構造化過程が進行したと考えられる。また、図4はそれぞれの組成で得られた生成物の破面を地上で得られたものと比較した写真であるが、地上で得られた生成物の破面に比べ微細で均一な分布となっている。図5のX線回折結果によると、組成的には多少Alの強度が高いが、地上の結果とほとんど同等であった。

これらの生成物を図6に示すような温度及び圧力条件でホットプレス焼結を行い、得られた焼結体の諸特性を調べた。その結果、破面は $Ti+4B$ 以外ではサブミクロンの粒がサーメット状に焼結されていた。硬さと曲げ強度の測定結果を表2に示すが、 $Ti+4B+Al$ では地上で得られた生成物の焼結体に比べ20~30%良好な結果であった。このような結果は、複合生成物の均一性によるものであり、合成及び構造化過程が本微小重力場で効果的に進行したことの実証と考えられる。 TiB_2 は融点が高く高硬度であるため、その焼結は難しく、一般にはTiなどを助剤として焼結しているのが現状である。本焼結条件は、そのような観点での焼結条件としても厳しくなく、本結果のように微小重力環境の利用により材料特性に有利な点が見いだされるならば、それを原料として利用することにも展望があると考えられる。その場合には本実験で維持した20秒という短時間の微小重力時間であっても充分材料特性改善に寄与し得る結果を抽出することが可能であり、生産性を考慮しても技術的にその可能性は大きい。現在TEM観察により複合微細粒子形成の可能性評価に関する研究を進めているが、その確認ができることによりよりの確に微小重力の構造化過程での効果について議論することが可能である。

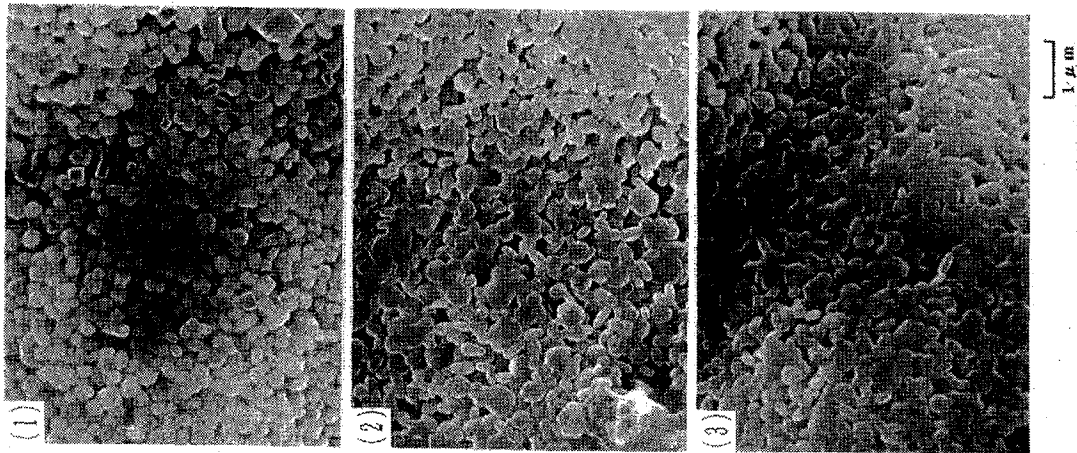


图3 Ti+4B+Al 燃烧生成物SEM写真
(1): 上方, (2): 中央, (3): 下方

Fig. 3 SEM micrographs of Ti+4B+Al combustion synthesis product: (1); top, (2); middle, (3); bottom

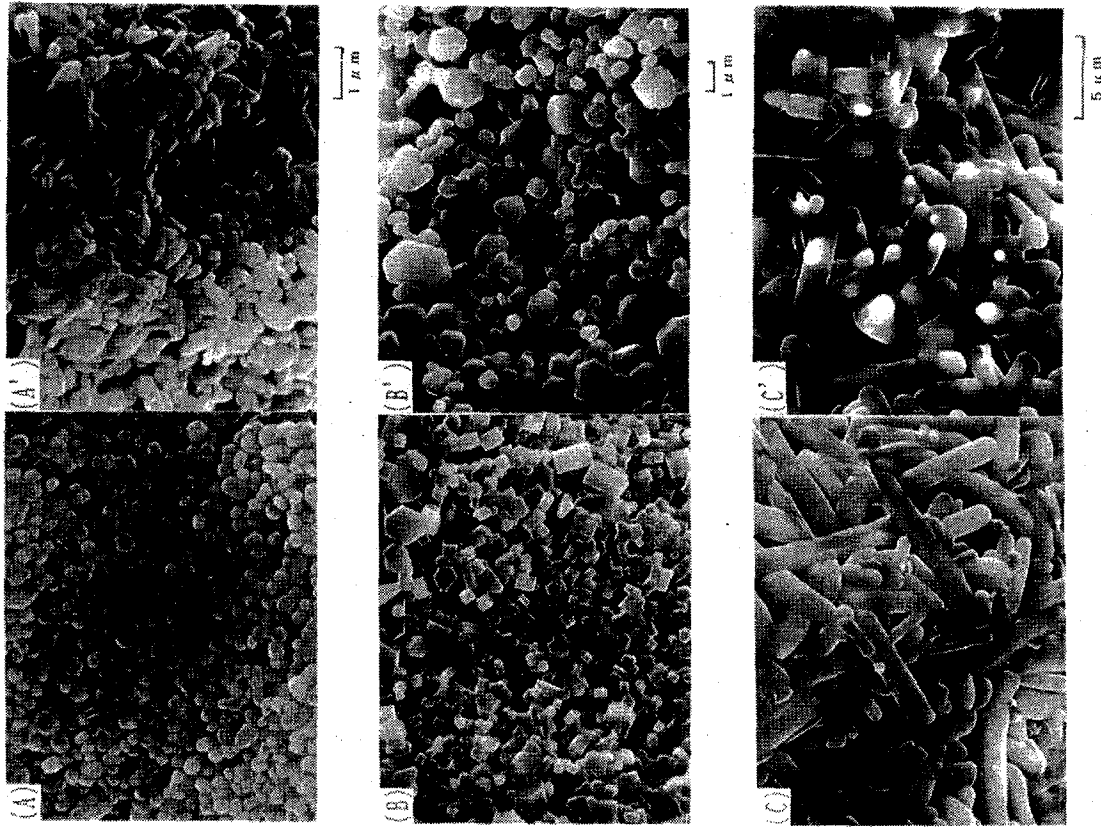


图4 Ti-B-Al 系燃烧生成物断面SEM写真(左:微小重力下、右:地上)

(A), (A'): Ti+2B+2Al, (B), (B'): Ti+4B+Al, (C), (C'): Ti+4B

Fig. 4 SEM micrographs of Ti-B-Al system composites synthesized by combustion synthesis under PF-MGE(left) and on the ground(right)

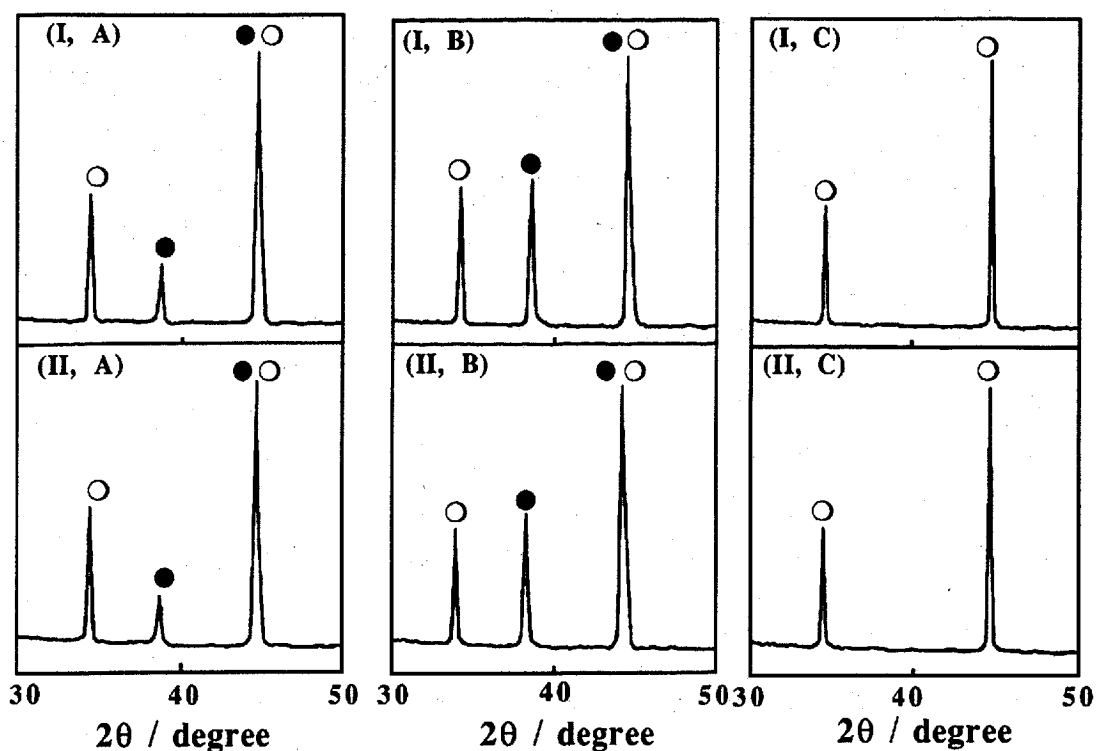


図5 Ti - B - Al系燃焼合成生成物のX線回折結果 (I: 微小重力場、II: 地上)
 A: Ti + 4B + Al, B: Ti + 2B + 2Al, C: Ti + 4B (○: TiB₂, ●: Al)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the present Ti - B - Al system combustion synthesis products

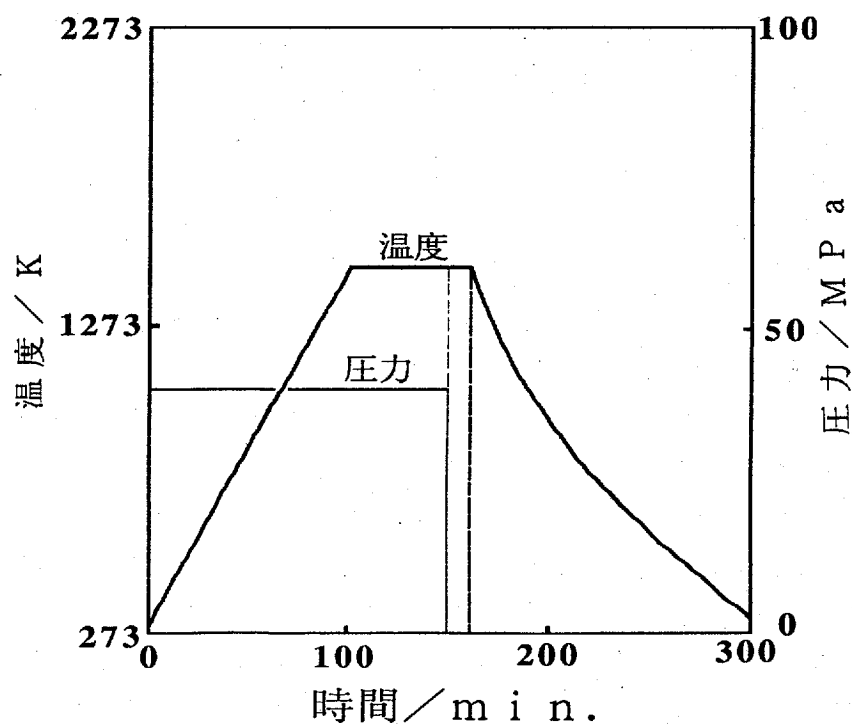


図6 焼結実験における温度条件と圧力条件の時間変化
 (焼結条件: 1473 K, 40 MPa, 60 min.)

Fig. 6 Sintering process conditions of temperature and pressure in the present hot-pressing tests.

表2 得られた焼結体の材料特性測定結果 (焼結条件: 1473 K, 40 MPa, 60 min.)

Table 2 Experimental data on the mechanical properties of the present hot-pressed products

| 試料組成 (モル比) | ビッカース硬さHv (GPa) | 曲げ強度 σ_b (MPa) |
|---------------|-----------------|-----------------------|
| Ti + 4B + Al | 9.5 ± 0.4 (*1) | 493 ± 22(*2) |
| Ti + 2B + 2Al | 13.1 ± 0.3 | 598 ± 74 |
| Ti + 4B | 1.5 ± 0.7 | 25 ± 2.1 |

[比較としての地上実験結果]

(*1): Hv = 8.1 GPa (1473 K, 40 MPa, 60 min. での試料)

(*2): $\sigma_b < 400$ MPa, Hv = 26.2 GPa(1773 K, 40 MPa, 45 min. での試料)

3. 2 化学炉として燃焼合成を用いた高温材料実験

図7は、Ti+4B+Al系化学炉を用いたZr-Al-Fe₂O₃系テルミット反応での温度変化及び重力レベル変化に関する代表的な実験結果である。ここで、時間0は微小重力到達時としており、化学炉の反応伝播はそれより前に終了していることがわかる。また、Ta管を通して測定した内部温度は時間0秒で約600 Kであり約1300 Kまで上昇した後150 K程度冷却して微小重力が終了している。

図8は本実験で用いた化学炉の内部温度変化を調べた地上実験結果であるが、Ti+C系では20秒間に最高到達温度に対し300 K程度の温度変化を形成することができ、本実験で用いた内部のZrO₂-Al₂O₃-Fe系の融点が約1750 Kであることより充分本実験の微小重力時間内に熔融・凝固を達成できた。

図9には化学炉内部で得られた生成物のX線回折結果を示す。また、図10にそれらの破面のSEM観察結果を示すが、地上で得られた生成物と顕著な違いが微小重力場で得られた生成物に見られた。粒子の分散状態においてその違いは顕著であり、地上に比べ微細なZrO₂ (高輝度な部分)が均一にAl₂O₃中に分散している。特に、熔融・凝固による結果では顕著に微細化されていた。図9からわかるように、微小重力場で得られたZrO₂では高温 (> 1300 K)で安定な正方晶が多く、熔融・凝固の結果では低温相である斜方晶より存在比がかなり高くなっていると考えられる。このような顕著な差異に関する考察は現在行っているTEM測定の結果等で詳細に議論する必要があるが、微小重力場での物質移動の抑制及び凝集の抑制が結果付けていると考えられる。

本結果で得られる生成物は、未だせいぜい1g程度であるため材料特性を評価することはできないが、地上と異なる構造となったことは今後材料開発を指向するような研究にとって非常に有効な知見に成り得ると期待できる。

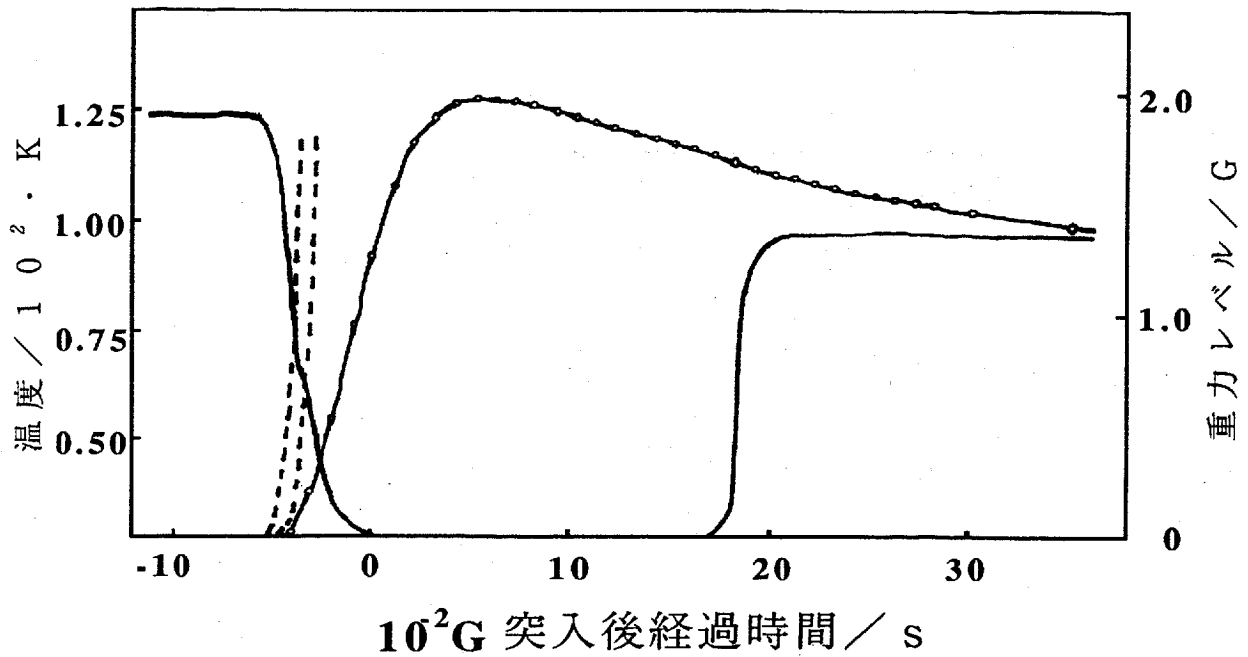


図7 化学炉用 Ti + 4B + Al 混合粉体燃焼合成によるテルミット反応誘導実験での重力レベル (—)、反応伝播情報 (---)、及び内部試料温度 (-o-o-o-) 変化測定例
 Fig. 7 Typical experimental data on the present thermite reaction performed with the Ti + 4B + Al chemical oven under PF-MGE.

— : Gravity change, -o-o-o-: Temperature change of a Ta tube containing the thermite mixture, ---- : Temperature information at the side wall of the cylindrical reactant

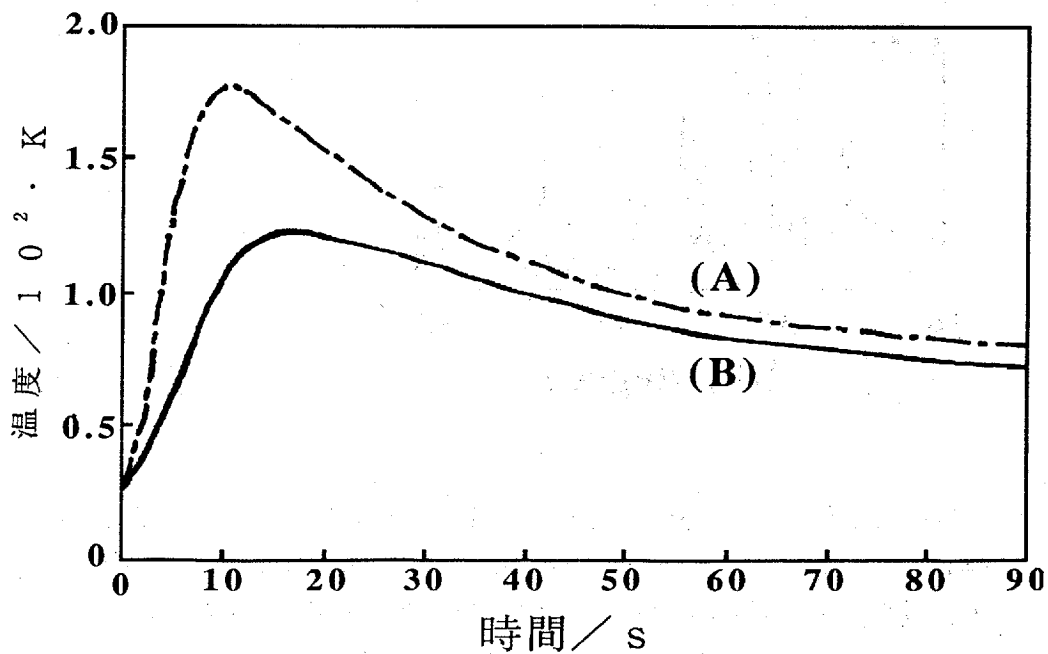


図8 化学炉中空部中心温度の時間変化 ((A): Ti - C系、(B): Ti - B - Al系)
 Fig. 8 Temperature changes at the center of the hollow part during combustion synthesis of Ti-C (A) and Ti-B-Al (B) system cylindrical compacts.

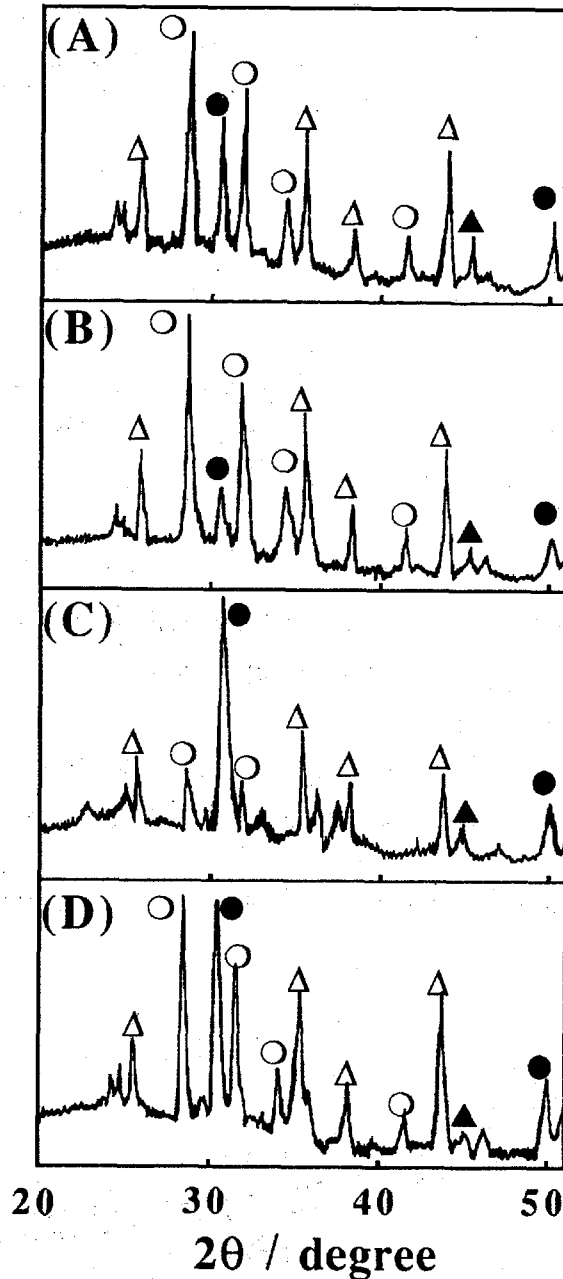


図9 化学炉利用で得られた $ZrO_2 - Al_2O_3 - Fe$ 系生成物の X 線回折結果
 (A): 微小重力下テルミット反応生成物、(B): 地上テルミット反応生成物、
 (C): 微小重力下溶融・凝固生成物、(D): 地上溶融・凝固生成物
 (Δ : α - Al_2O_3 , \circ : m- ZrO_2 , \bullet : t- ZrO_2 , \blacktriangle : Fe)

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of ZrO_2 - Al_2O_3 -Fe system products obtained with the application of the present chemical ovens: thermite products under PF-MGE(A) and on the ground(B), and melting/solidification products under PF-MGE(C) and on the ground(D).

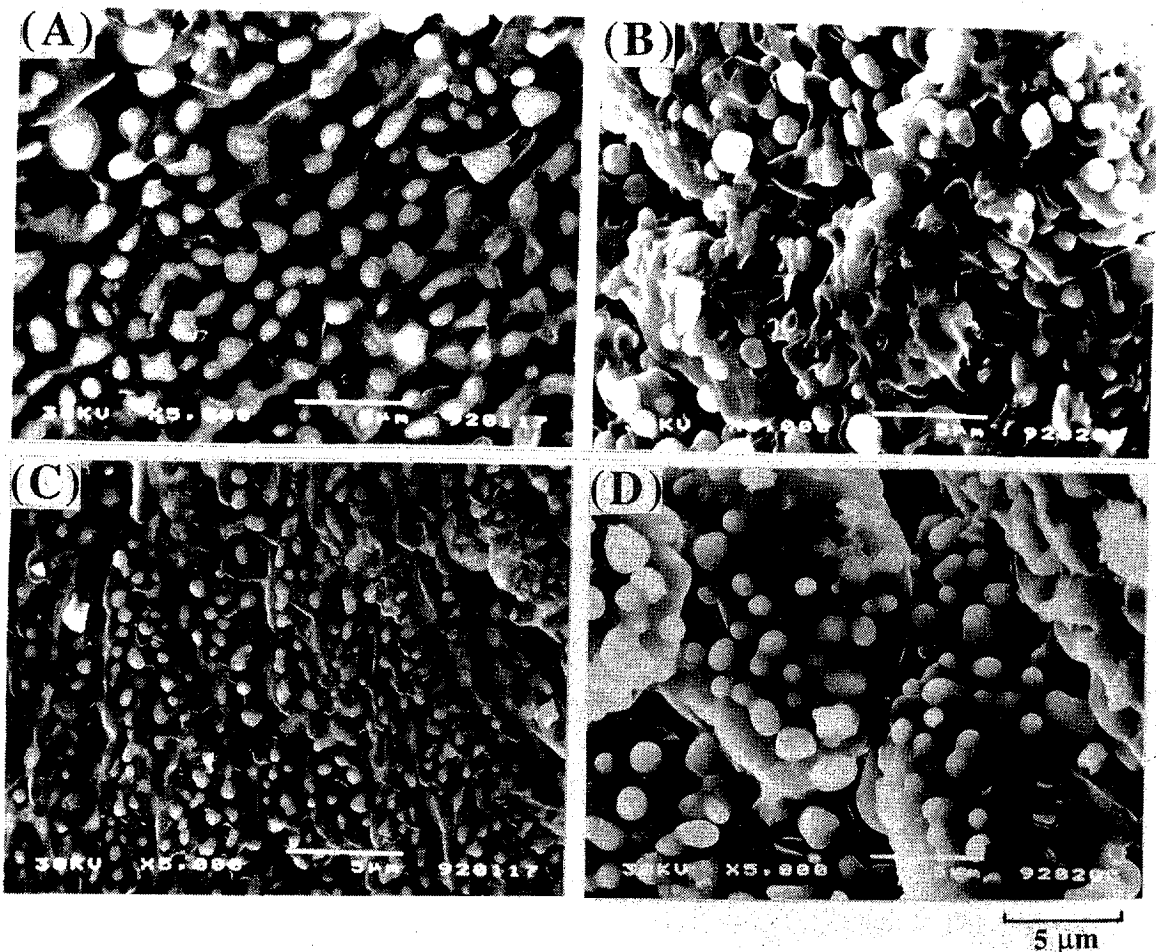


図 10 化学炉利用で得られた $ZrO_2 - Al_2O_3 - Fe$ 系生成物断面の SEM 写真
 (A): 微小重力下テルミット反応生成物、(B): 地上テルミット反応生成物、
 (C): 微小重力下溶融・凝固生成物、(D): 地上溶融・凝固生成物

Fig. 10 SEM micrographs of $ZrO_2-Al_2O_3-Fe$ system products obtained with the application of the present chemical ovens: thermite products under PF-MGE(A) and on the ground(B), and melting/solidification products under PF-MGE(C) and on the ground(D).

4. 結言

航空機のパラボリックフライトにより形成される微小重力場で Ti-B-Al 系複合化合物の燃焼合成及び燃焼合成を化学炉として用いた Zr-Al- Fe_2O_3 系テルミット反応及びその生成物と同じ組成の $ZrO_2-Al_2O_3-Fe$ 系溶融・凝固実験を行った結果、以下の結果を得た。

(1) 反応伝播過程及び構造化過程のいずれも充分微小重力場で達成することができた。Ti+4B+Al と Ti+2B+2Al を用いた燃焼合成では、地上に比べ微細で均一に分布した複合化合物が得られ、その焼結体の材料特性（硬さと曲げ強度）は地上で得られた焼結体に比べて 20%以上向上していた。微小重力場での物質移動の抑制による均一分散が寄与していると考えられる。

(2) 燃焼合成を化学炉として用いて行った実験結果では、得られた生成物中の ZrO_2 の分散状態及びその構造に顕著な特徴が見られた。地上で得られた生成物に比べ微小重力場によ

る生成物では、高温で安定な正方晶の存在比が多くなっていた。この結果も、物質移動の抑制に起因すると考えられる。このような結果は今後の材料開発研究にとって非常に有効な指針を提供すると考えられるので、より詳細な考察によりその展望を評価する必要がある。

今後は、本研究によって培われた燃焼合成反応の誘導技術、伝播速度の測定、化学炉としての燃焼合成の応用技術などについての知見及び技術に基づき、制御可能な急速加熱及び高温状態を創り出す装置系を確立するとともに、化学炉としての燃焼合成利用のための急速冷却技術の確立に向けて研究を実施する。

謝辞

本研究の実施にあたり、従来経験のない航空機内での固体燃焼研究に協力していただいた(財)宇宙環境利用推進センター及びダイヤモンドエアサービス(株)の方々に対し心より謝意を表します。

参考文献

- (1) Z. A. Munir: *Ceram. Bull.*, **67**, 342(1988)
- (2) 宮本欽生, 小泉光恵: *日経ニューマテリアル*, 79(1986. 3. 17)
- (3) 佐多延博, 池内準: *窯業協会誌*, **95**, 243(1987)
- (4) A. B. Sawaoka and T. Akashi: *Shock Waves in Condensed Matter '87*, Elsevier, 423(1988)
- (5) 小田原修: 日本国特許第1144098号(1983), US Patent No. 4363832(1982)
- (6) A. S. Shteinberg, et al.: 1st Soviet-American Symp. Microgravitation Cond., 1(1991)
- (7) O. Odawara, et al.: *Proc. 1st Int'l. Symp. Sci. Eng. Ceram.*, 1(1991)
- (8) G. Cevalles: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **45**, 217(1968)