

微小重力場での燃焼合成技術の開発

R&D on Combustion Synthesis Technology 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⁾	花塚 真也 ⁽²⁾	武本 宜子 ⁽²⁾
Osamu Odawara	Kiyoshi Mori	Shinya Hanazuka	Noriko Takemoto
丹治 彰 ⁽³⁾	大西 秀貴 ⁽³⁾	鷹見 雅和 ⁽³⁾	
Akira Tanji	Hideki Ohnishi	Masakazu Takami	

(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 confirm the characteristics of combustion propagation and synthesis process in combustion synthesis under a microgravity environment which should be important for the performance of the coming TR-IA flight (#3), combustion synthesis experiments have been carried out under a parabolic flight microgravity 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 proposed chemical ovens which provide rapid cooling after rapid heating, the process of thermite reaction of Zr-Al-Fe₂O₃ powder mixture system and the TiAl and TiAl-TiB₂ combustion synthesis have mainly been investigated. As a result of the present work, it is confirmed that the combustion propagation velocity under the microgravity environment is smaller than that on ground and close to its downward propagation. The maximum temperature attained under microgravity environment by the present chemical ovens is rather small than that on ground, and the present rapid cooling technique is less effective compared to the ground tests. By X-ray diffraction, the products of Ti-Al and Ti-Al-B systems synthesized under microgravity environment are in much proper constituent ratios.

1. 緒言

微小重力場での高温材料実験を従来の電気炉を利用して行う場合には、その設備や性能に対して空間や時間に制約があるため、実験遂行上で利用に関わる技術的困

難を伴うことが多い。そこで、毎秒数 cm の速さでの反応伝播により急速に 2300 K 以上の高温領域を形成し高融点材料合成を可能にする燃焼合成法を微小重力場に適用することを提案し、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）を計画した。表 1 に示すように、従来の電気炉に比べ燃焼合成は特に急速加熱が特長的であるが、燃焼合成法を微小重力場に適用する際の反応誘導及び反応伝播さらに得られる生成物の性状などについては未知の要素が多いため、平成 3 年 1 2 月に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-Fe₂O₃ 系テルミット反応及びその生成物と同じ組成の ZrO₂-Al₂O₃-Fe 系溶融・凝固実験を行った。⁽¹⁾ その結果、(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、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、さらに (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 ZrO₂ 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ることなどがわかった。

本研究では、TR-I A における微小重力場での燃焼合成実験に向けてより適確な指針を与えるために、航空機実験によって燃焼合成反応の誘導、伝播速度に関する詳細な検討、さらに前回の実験では Ta 管に封入した試料に対して採用した化学炉を試料に直接接触するような配置として化学炉の移動による急冷効果を付与した場合の温度変化及び生成物性状等を調べることを目的に実験を実施した。

表 1 燃焼合成法と従来法の比較⁽²⁾

Table 1 Comparison between combustion synthesis and conventional electric furnaces

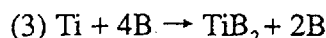
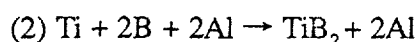
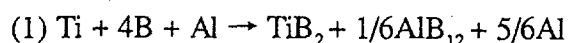
	燃焼合成法	従来法
最高到達温度(K)	2000~4000	<~2500
反応伝播速度(cm/s)	0.5~15	低速 (時間オーダー)
一定条件での合成域幅	狭い	広い
加熱温度(K/s)	103~106	<~8
着火力(W/cm ²)	<~500	_____
着火時間(s)	0.05~4	_____

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 $\text{Ti}:\text{B}:\text{Al} = \textcircled{1} 1:4:1, \textcircled{2} 1:2:2, \textcircled{3} 1:4:0$ となるように配合した3種類の混合粉末を、 $25 \text{mm}^\circ \times 50 \text{mm}$ の一定形状で充填率が $45 \sim 70\%$ 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 ($\textcircled{1}: 50, 60, 65\%, \textcircled{2}: 60, 65, 70\%, \textcircled{3}: 45, 50, 55\%$) で加圧成形し試料とした。それぞれの混合粉末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、 $25 \text{mm}^\circ \times 30 \text{mm}^\text{h}$) 及び Ti と C の混合圧粉体 (充填率 60% として、 $25 \text{mm}^\circ \times 30 \text{mm}^\text{h}$) で、その配合比は $\text{Ti}:\text{Al}:\text{B} = 1:1:4$ 及び $\text{Ti}:\text{C} = 1:1$ とした。圧粉体内部に円錐中空部 (開口径; 12mm°) を設け、その内部に挿入する試料は (1) $\text{Zr}:\text{Al}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:3.24:2.29$ としたテルミット反応性粉末に $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1.62$ とした共晶組成酸化物 ($\text{ZrO}_2: 42.6 \text{mass}\%$ ⁽³⁾) を $40, 50, 60, 75 \text{mol}\%$ 混合した粉体と (2) $\text{Ti}+\text{Al}, 2\text{Ti}+2\text{B}+\text{Al}, \text{Ti}+\text{Al}+\text{TiB}_2, 2\text{Ti}+2\text{Al}+\text{TiB}_2, 3\text{Ti}+3\text{Al}+\text{TiB}_2$ の混合粉末の充填率 60% とした圧粉体 ($10 \text{mm}^\circ \times 30 \text{mm}^\text{h}$) であり、それぞれ二個の Ti-B-Al 系反応体と Ti-C 系反応体ではさみその中央に位置するように配置した。

2. 2 実験装置および方法

Ti-B-Al 系複合化合物燃焼合成実験は、前回と同様に⁽²⁾ 反応容器中央に試料を配置し、試料体側面に一定間隔で K-熱電対を挿入し、試料体の上端あるいは下端に接触させた W-線を微小重力突入と同時に通電加熱することにより実験を開始した。

図1に本実験で用いた化学炉実験装置の概観を示す。反応容器内中央に試料を配置し、上下に位置した化学炉側面に K-熱電対を挿入し、中央部試料側面に W-W/Rh 熱電対を挿入した。実験は試料反応体一端に接触させた W-線を通電加熱することにより開始した。W-線の配置は上部化学炉端と下部化学炉端を直列につなぎ行った。図1の左側の装置は化学炉間に Sm/Co 磁石を配置し化学炉の温度上昇による磁石性能の低下でそれぞれの端に配置したスプリングの作用で化学炉が移動し、試料が急冷されるように考案した装置である。装置は、化学炉の配置が機体に対して上下及び左右になるように置き実験した。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放出ガス緩衝用のバルーンを付けさらに装置系全体を Al とアクリル板で覆った。燃焼合成実験では W-線の通電を微小重力到達と同時にを行い、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、反応伝播速度及び反応伝播過程での温度履歴を調べるとともに、得られた生成物の SEM 観察、粉末 X 線回折得られる材料の性状を評価検討した。

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。

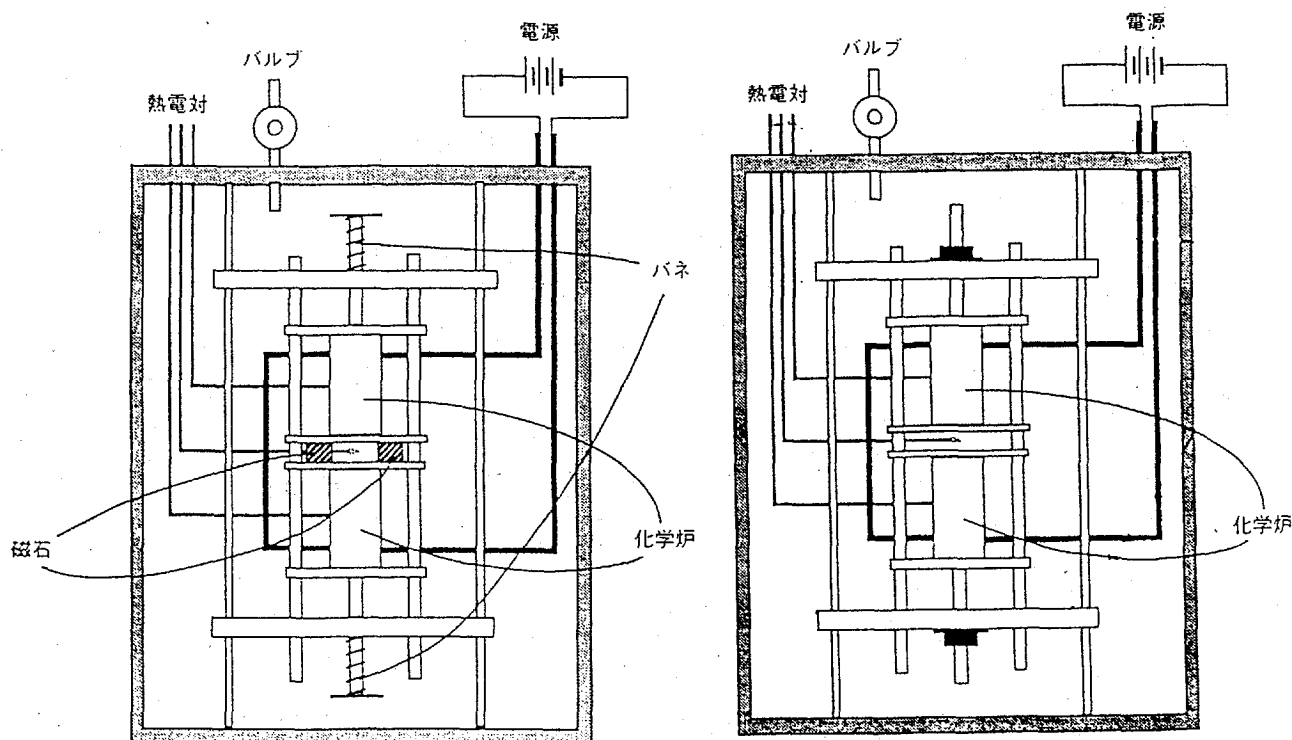


図1 化学炉として考案した実験装置概観図（左：可動式、右：不動式）

Fig. 1 Schematic illustration of chemical ovens proposed in the present work.
(left: movable-type, right: immovable-type)

表2に航空機実験と地上実験での反応伝播速度の測定結果を示す。地上実験の場合、反応伝播速度は、過剰のBを添加したTi+4Bでは測定結果にばらつきがあるが、全体的にTi+4B>Ti+4B+Al>Ti+2B+2Alの順に速くなり、さらに反応伝播方向の違いにより、上方向伝播では下方向伝播に比べ、反応伝播速度が速くなる傾向があった。また、航空機実験での反応伝播速度は、地上と同様に全体的にはTi+4B>Ti+4B+Al>Ti+2B+2Alの順に速くなったが、航空機実験での反応伝播速度は、表2からも分かるように地上の場合に比べて、遅くなる傾向があった。さらに反応伝播方向の違いによる反応伝播速度は、地上に比べ両者の差は幾分小さくなっているが、上方向伝播は下方向伝播に比べ多少速くなる傾向があった。このような試料による反応伝播速

度の差異は、Alを添加することで熔融したAlの熱伝導率が低下することから、Alの添加量の増加にともない熱移動が抑制されたためと考えられ、さらに熱移動の因子としては、粒子間の熱伝達、ガス及び熔融物による移動が考えられるが、地上では対流が生じるために上方向伝播が下伝播方向に比べ速くなり、一方、微小重力場では、このような対流が生じないため熱移動は主に粒子間の熱伝達に依存し、その結果地上に比べて反応伝播速度が遅くなったと考えられる。また、地上実験の場合において試料の粉末充填率を変化させた反応伝播速度は、下方向伝播では、Ti+4B+Al及びTi+2B+2Alにおいて、充填率の増加にともない反応伝播速度が速くなり、さらに上方向伝播では、反応伝播速度が遅くなる傾向があった。一方、航空機実験での下方向伝播では、Ti+4B+Al及びTi+2B+2Alにおいて、充填率の増加による変化はほとんどなく、さらに上方向伝播では、Ti+4B+Alでは減少傾向があり、またTi+2B+2Alではほとんど変化がなかった。これは、地上実験の場合、上述のように幾つかの熱移動因子があるが、微小重力場では、熱移動の抑制から充填率の増加にはほとんど関係なく粒子間の熱伝達が支配的になったためと考えられる。

表2 Ti-B-Al系燃焼合成反応伝播速度測定結果

Table 1. Combustion velocity of Ti-B-Al powder mixture compacts

試料組成(モル比) Ti : B : Al	充填率 (%)	反応伝播速度 (mm/s)			
		微小重力場		地上	
		下方伝播	上方伝播	下方伝播	上方伝播
1 : 4 : 1	50	16.9± 4.6	23.9± 5.5	17.9± 5.2	26.1± 3.7
	60	17.1± 2.5	25.1±11.0	20.5± 3.5	28.9± 9.0
	65	17.8± 2.3	17.8± 3.3	20.1± 3.0	20.6± 2.1
1 : 2 : 2	60	15.0± 2.6	19.2± 1.1	12.8± 2.7	23.9± 5.1
	65	12.9± 2.8	17.3± 2.1	16.0± 1.8	21.9± 3.5
	70	12.5± 1.3	20.6± 1.3	17.7± 2.1	22.7± 3.7
1 : 4 : 0	45	36.3±24.0	48.1±29.0	34.8± 9.9	60.4±26.7
	50	34.1±13.0	32.5±12.0	51.4±17.1	75.7±17.2
	55	50.3±37.0	58.4± 1.1	43.9± 7.7	69.7± 9.9

3. 2 化学炉として燃焼合成を用いた高温材料実験

本実験では化学炉として粉末充填度が60%のTi+4B+Al反応体及びTi+C反応体を用いたが、図2に化学炉としてTi+C反応体を用いて測定した地上実験で得られた可動式と不動式化学炉での試料を配置しない場合の中空部の温度変化の代表的な結果を示す。最高到達温度及び加熱勾配に多少差異があるが、冷却過程において最高温度到達後約10秒で可動式の場合約300Kの急激な冷却が現われ不動式に比べ急冷されている様子がわかる。化学炉の温度特性として中空部の最高温度及びその到達時

間を算出した結果、Ti+4B+Al 反応体では最高温度が約 1300 K で W - 線通電後のその到達時間が約15秒であり、Ti+C 反応体では最高温度が約 2000 K でその到達時間が約 10 秒であった。また、反応体中空部の昇温速度 ((最高温度:K)/(到達時間:sec)) を算出した結果、Ti+4B+Al 反応体では約66.7 K/s であり、Ti+C 反応体では約178 K/s であった。このような差異はそれぞれの断熱温度により相対的に推測でき、Ti+4B+Al 反応体及び Ti+C 反応体の場合、断熱温度がそれぞれ 2159 K 及び 3343 K であり、Ti+C 反応体の断熱温度が、Ti+4B+Al 反応体より高いために、急速に化学炉内が加熱されることによって最高温度が高く、その到達時間も短くなったと考えられる。

以上のことから、燃焼合成反応を利用した化学炉は、電気炉では達成できない高温領域を短時間で形成され、さらに可動式により急冷されることもわかった。横置きの場合も縦置きとほぼ同様の結果を得た。

図 3 に航空機実験での可動式化学炉での温度変化を示す。地上の場合に比べ最高到達温度がかなり低くなっている。可動の効果は、微小重力終了 2 秒程度前に現われているが、その勾配も地上の場合より小さくなっている。しかし、30 秒経過での温度変化は地上と同等であり、可動式により不動式より全体としての冷却は作用していると考えられる。微小重力場での燃焼合成における最高到達温度の低下はこれまでの実験でも確認されているが、その理由についての詳細は未だ不明である。

図 4 は、Ti+Al 圧粉体を試料としての燃焼合成を Ti+4B+Al 可動式化学炉を用いて誘導した場合の地上 (一点鎖線) と航空機 (実線) での試料部の温度変化である。この場合は、最高到達温度は多少航空機の方が低くなっているが、冷却過程の傾向はほぼ同等である。

図 5 には、Ti+Al を試料として Ti+4B+Al 化学炉を用いて地上で燃焼合成させた場合における化学炉の可動式と不動式によって得られる生成物の破面の SEM 観察結果を示す。不動式の方の粒子がかなり成長している様子がわかる。Ti+Al 混合粉体の場合、約 1100 K で反応が誘導されるので、燃焼過程の後の構造化過程での冷却勾配の差でこのような結果になったと考えられる。

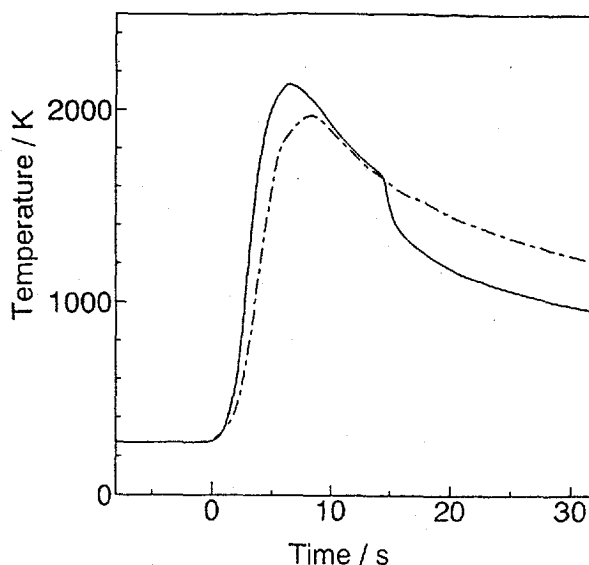


図 2 地上実験での Ti+C 化学炉中空部温度変化(—: 可動式, - - -: 不動式)

Fig. 2 Temperature change at the hollow center of Ti+C chemical ovens on ground (—: movable-type, - - -: immovable-type)

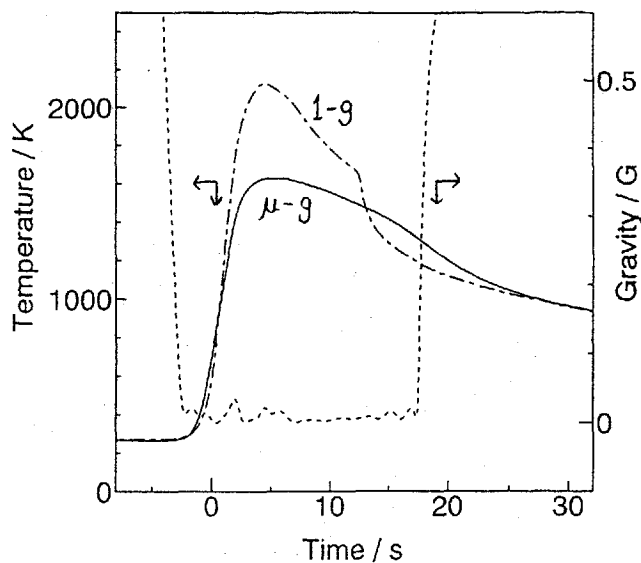


図3 航空機実験でのTi+C可動式化学炉中空部温度変化(—)

Fig. 3 Temperature change at the hollow center of Ti+C movable chemical ovens under μ -g(—)

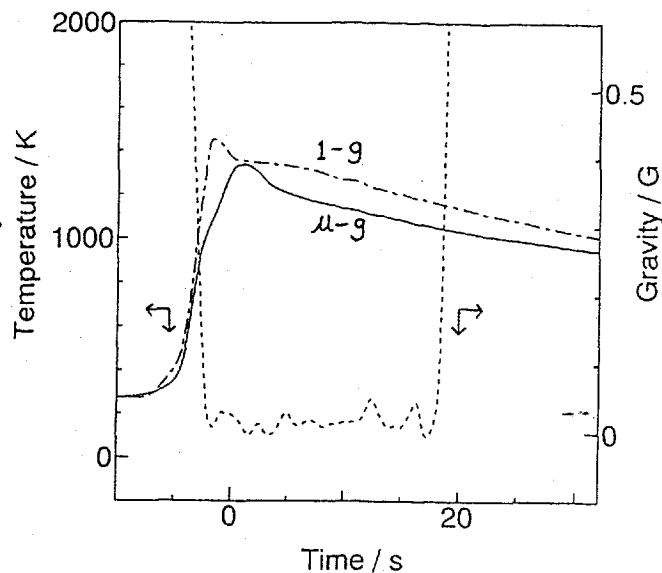


図4 Ti+4B+Al可動式化学炉を用いたTi-Al燃焼合成での温度変化

Fig. 4 Temperature change of TiAl combustion synthesis with Ti+4B+Al chemical oven



図5 Ti+4B+Al化学炉を用いてのTi+Al地上燃焼で得られた生成物のSEM観察結果(A:可動式、B:不動式)

Fig. 5 SEM photographs of the products obtained by Ti+Al combustion synthesis on ground with the aid of the Ti+4B+Al chemical ovens.(A: movable-type, B: immovable-type)

図6は、微小重力場で可動式のTi+4B+Al化学炉を用いてのTi+Al燃焼合成で得られた生成物のSEM写真であるが、地上で得られた生成物に比べ多少粒子が微細で溶解痕が少なく均一に分布していることがわかる。図7には、Ti+4B+Al化学炉を用いて2Ti+Al+2B燃焼合成した場合の微小重力場と地上で得られた生成物のSEM写真を示す。

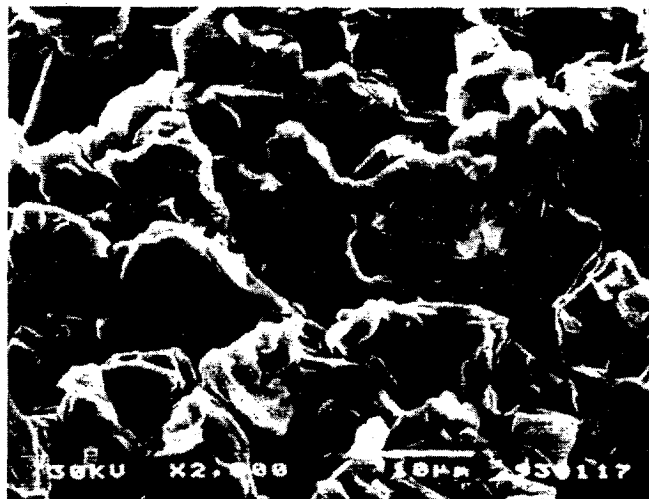


図6 Ti+4B+Al可動式化学炉を用いた航空機実験で得られたTi+Al燃焼合成生成物のSEM写真

Fig. 6 SEM photograph of the product obtained by Ti+Al combustion synthesis under μ -g with the aid of the Ti+4B+Al chemical ovens.

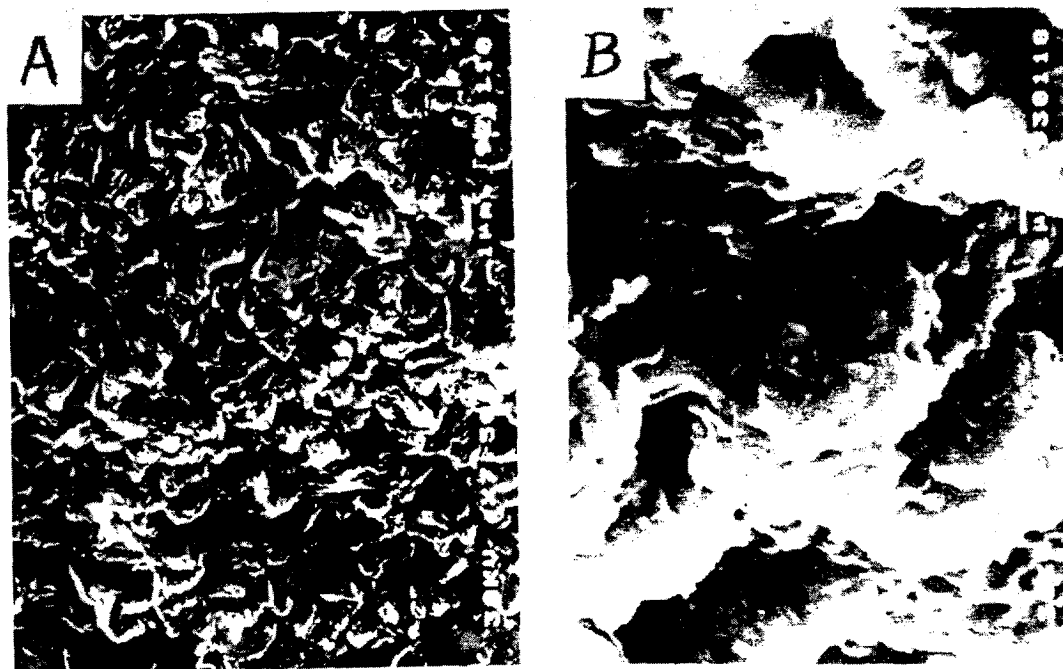


図7 2Ti+Al+2B燃焼合成生成物のSEM写真(A:微小重力場、B:地上)

Fig. 7 SEM photographs of the products obtained from 2Ti+Al+2B combustion synthesis (A: under μ -g, B; on ground)

この試料の反応式は、 $2\text{Ti} + \text{Al} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiAl} + \text{TiB}_2$ となるが、反応過程としては Ti-Al 反応の誘導による発熱で Ti+2B 反応が一気に進み、Ti-Al に比べかなり大きい発熱となると考えられ、最終生成物は TiAl-TiB₂ の複合化合物である。微小重力場での結果では、かなり微細な粒子が均一に分散している。また、地上で得られた生成物のように粒子は凝集していない。これは、反応熱により融点が高い TiAl は短時間で熔融状態となるが、地上の場合、重力に起因する比重差や熱対流などの影響による分離が生じるため、生成物の分散状態が不均一になるが、微小重力場ではこのような現象が生じないため、生成物の組織形態が均一になったと考えられる。

図 8 に航空機実験で得られた生成物と地上実験で得られた生成物を比較した X 線回折結果を示す。Ti+Al の燃焼合成実験で得られた生成物は、地上実験で得られた生成物と組成的には同様に TiAl 及び Ti₃Al であったが、強度比から存在率を評価すると、微小重力場で得られた生成物では TiAl の存在率が高くなっている。また、 $2\text{Ti} + \text{Al} + 2\text{B}$ 試料での実験結果では、TiAl、Ti₃Al、TiB₂ が同定されたが、それらの存在比には微小重力と地上でかなり違いがあり、微小重力場では TiB₂ が多く存在していると考えられる。

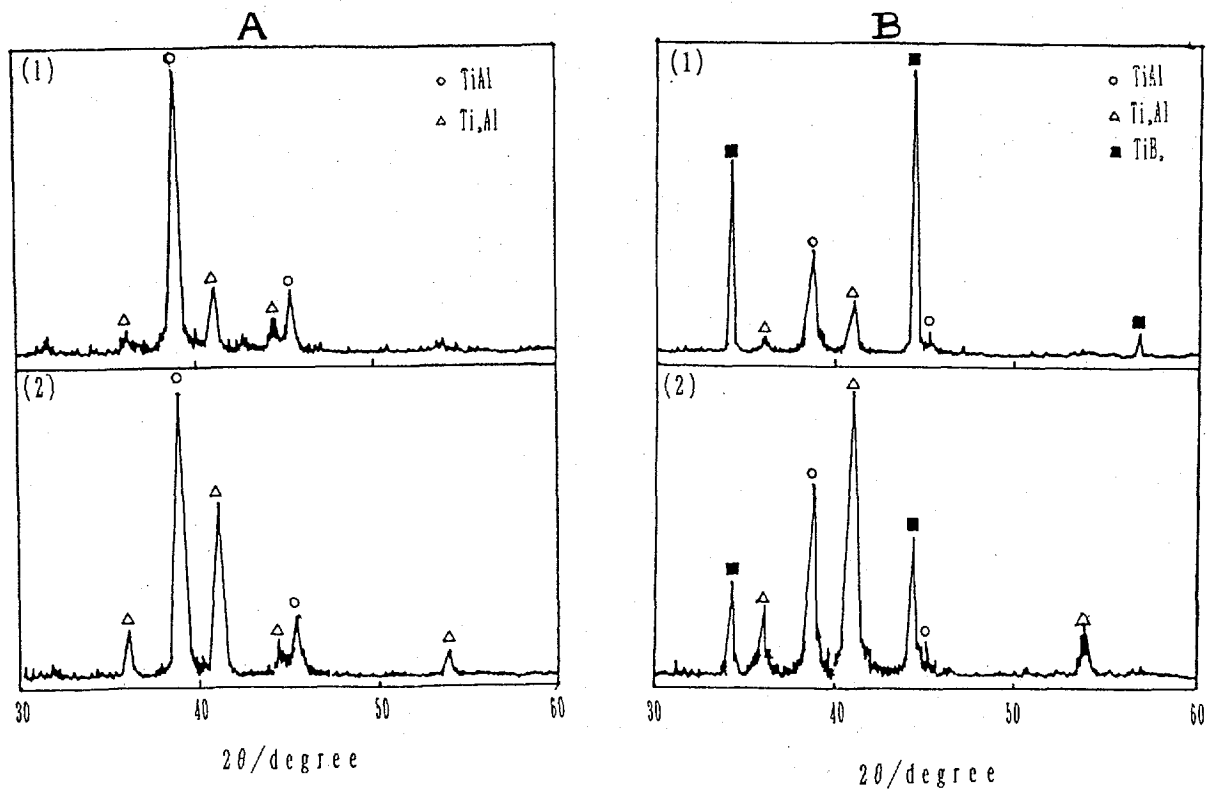


図 8 Ti-Al 及び Ti-Al-B 系燃焼合成生成物の X 線回折結果
 A: Ti+Al 試料による燃焼合成、B: $2\text{Ti} + \text{Al} + 2\text{B}$ 試料による燃焼合成
 (1): 微小重力場、(2): 地上

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the products obtained with Ti+Al(A) and $2\text{Ti} + \text{Al} + 2\text{B}$ (B) combustion synthesis. (1): under μ -g, (2): on ground

微小重力場では熱対流がなく物質移動が地上に比べ抑制されるため、結果的に所定の反応式に沿った状態で燃焼合成が進行するという観点で本実験結果を解釈することもできるが、燃焼合成過程での温度分布などに関するより詳細な検討により全ての過程が微小重力場で完結していることを確かめた後に議論する必要がある。しかし、 $\text{PbCl}_2\text{-LiCl}$ 状態図の共晶組成点が微小重力場では地上で得られる結果と異なるという報告⁽⁴⁾もあり、本結果は興味深い事実を包含しているかも知れない。

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急冷効果を与えるような燃焼合成を化学炉として考案した装置を用いて Ti-Al や Ti-Al-B 系などの燃焼合成実験を行った結果、以下の結果を得た。

(1) Ti-B-Al 系複合化合物の燃焼合成での反応伝播速度を調べた結果、地上での結果に比べ微小重力場での伝播速度は小さく、地上での下方向への伝播速度が評価対象としては妥当であると考えられた。本研究で着目している Ti+4B+Al による燃焼の伝播速度は、微小重力場では充填度によりあまり変化なく 17 mm/s 以下であると考えられる。

(2) 急冷効果を付与した本研究で提案した化学炉では、地上の場合約 300 K 程度の急冷が化学炉を移動させることにより達成されたが、微小重力場では発熱に伴う温度上昇が地上に比べ少なく、その効果の程度は地上ほど顕著ではなかった。しかし、短時間で急加熱急冷機能を与える化学炉として有用であることが確認できた。

(3) 考案した化学炉を用い、TiAl や TiAl-TiB₂ 燃焼合成を微小重力場で実験した結果、地上で得られる生成物に比べ所定組成に近い生成物を得ることができた。

以上の結果、TR-IA で採用する反応系の微小重力場での反応誘導及び反応に伴う温度上昇や反応伝播過程について、さらに得られる生成物に対する評価指針について有益な知見を得ることができた。

また、本実験で培った技術や知見は、今後の特に短時間微小重力場での高温材料実験に広く貢献できるものと期待する。

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) 中村富久、他：パラボリックフライト, vol. 2, No. 3, 1(1992).
- (2) 小田原修：セラミックス, 24(6), 509(1989).
- (3) G. Cevas: Ber. Deut. Keram. Ges., 45, 217(1968).
- (4) Z. Chvoj: Physica B, 183, 156(1993).