ガス発生を伴う TiC の燃焼合成における燃焼波面伝ばの観察

田邊靖博・岡田信子・向藤原 朗*・赤津 隆・安田榮一

東京工業大学応用セラミックス研究所, 226-8503 横浜市緑区長津田 4259

*東海大学工学部, 259-1292 平塚市北金目 1117

Observation of Combustion Wave Propagation during Self-Propagation High-Temperature Synthesis of TiC with Gas Formation

Yasuhiro TANABE, Nobuko OKADA, Akira MUKOHFUJIWARA,* Takashi AKATSU and Eiichi YASUDA

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 226-8503

*Faculty of Engineering, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi 259-1292

Propagation of a combustion wave during self-propagating high-temperature synthesis of TiC with gas formation was observed in-situ with a high-speed CCD camera. According to this experiment, combustion wave behavior and its relationship with the developed microstructures of products was evaluated. Combustion wave did not propagate uniformly in any of the cases at a microscopic level. Lack of uniformity increased with increasing the size of raw Ti powders and the amount of TiC as a diluent additive, but decreased with the amount of SiC. Heat-treated carbon black results in further degradation of uniformity in wave propagation for the Ti-C, Ti-C-TiC, and Ti-C-SiC systems. Layered structures of the products were strongly affected by such a lack of uniformity. However, the particle diameter of Ti did not strongly affect combustion wave propagation in the Ti-C-Si system, thus, no significant formation of layered structure occurred in the products as compared with the Ti-C, Ti-C-TiC or Ti-C-SiC systems. TiC additive decreased the thickness of the reaction zone, while SiC addition increased it. Heterogeneity formation of melt(s) during the synthesis resulted in a more layered structure and brittle products.

[Received August 11, 1999; Accepted December 13, 1999]

Key-words : Self-propagating high temperature synthesis, Combustion wave propagation, Ti-C system, TiC/SiC additives

1. はじめに

燃焼合成法は、固体元素間の直接反応で発生する熱により、反応が自発的に進行することを特徴としている。したがって反応励起後のエネルギー供給を必要とせず、エネルギー効率に優れたプロセスである。しかし、燃焼波伝ば機構には不明な点が多く、合成プロセスを確立する観点からも伝ば機構の解明が求められる。通常、粉体混合物中の燃焼波伝ばの研究では、反応媒体は準均一であると仮定される。つまり、反応媒体の不均一性に比べて熱放出帯（反応帯）の幅が非常に大きいことが前提とされている。反応粒子を燃焼帯において点状の熱源として見なしてよい場合には、均一系として古典的な熱損失・熱輸送の関係が成立すると考えられる。Mukasyan ら¹⁾は、外形変化のない Ti-Si 系において、その燃焼波面の微視的形態を観察し、小粒子径で低気孔率の場合に準均一近似が成立することを示した。Makino と Law²⁾は、外形変化のない反応系において燃焼過程の解析として、反応形態が類似する噴霧燃焼の理論を適用し、Ti-C 系での実験値と計算値との比較を行い、燃焼合成反応の不均一伝ばを定式化することを試みている。

著者らは、炭素原料にカーボンブラック（CB と略記）を用いると、CB からのガス発生により合成中に発泡現象が生じ、非常に低密度な TiC 発泡体が合成できることを示した³⁾。また、Ti と CB の反応において発生ガス量と雰囲気圧が合成に与える影響を調べ、発生ガスが重力にかかわらず、燃焼波伝ば方向に噴出し、生成物が燃焼波伝ば方向にのみ顕著な伸びを見せることを明らかにした⁴⁾。更に、in-situ 観察することにより、発生ガス量の減少あるいは雰囲気圧の低下に伴う燃焼波伝ば速度の非定常を示し、原料粉末や合成条件と燃焼波の伝ば形態との関連性を示した⁴⁾。しかし、その燃焼合成反応機構の詳

細は、いまだに明らかではない。反応系に添加物を加えることで、燃焼波の伝ば形態が変化すると考えられる。事実、反応生成物を添加剤として用いることで、反応速度や反応温度が低下することが報告されている^{5),6)}。

そこで、本研究ではガス発生と形状変化を伴い多孔化する TiC 系セラミックスの燃焼合成における燃焼波面の伝ば挙動を高速 CCD カメラを用いて微視的に in-situ 観察し、合成物の組織と対応づけることを目的に、添加物ならびに原料 Ti の粒径効果について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料調整

2.1.1 Ti+C 系

用いた Ti 粉末は、粒径 149 μm （純度 99.9%：高純度化学研究所製）、粒径 44 μm （純度 99.9%：ナカライテックス製）、粒径 10 μm （純度 99.9%：高純度化学研究所製）の 3 種類である。また、CB には、ダイヤブラック II（三菱化成製：粒径 0.025 μm 、密度 1.78 g/cm³）を用いた。合成中の CB からのガス量の影響を検討するため、CB は as-received とアルゴン中 1000°C（昇温速度 5°C/min）で 2 h 熱処理したもの（heat-treated）の 2 種類を用いた。滴定法による CB 表面の酸性官能基量は、as-received CB で 0.350 mmol/g、heat-treated CB で 0.023 mmol/g であり、熱処理により酸性官能基の脱離が生じている。熱処理を施すことで発生ガス量が減少し、試料の発泡が著しく抑制される⁴⁾。

CB と Ti 粉末とを規定のモル比（CB 40 at% [4:6], CB 50 at% [5:5], CB 60 at% [6:4]）になるように秤量し、V-blender で 1.5 h 乾式混合したものを原料混合粉末とした。ただし、

CBは造粒してあるため、めのう乳鉢であらかじめ十分に粉砕した後に用いた。CBには不純物として酸素や窒素が含まれているが、微量であるとして重量計算では無視した。原料混合粉末を約7g秤量後、プレス用金型で一軸加圧成形し、直径約15mm、高さ約20mmの円柱状圧粉体を準備した。相対密度・気孔率が同程度になるようにプレス圧を調整した。試料の相対密度は、0.46~0.50であった。

2.1.2 Ti+C+TiCあるいはSiC系

用いたTi粉末は、粒径44 μ mのナカライテスク製であり、CBは、as-received CBである。これらをモル比1:1になるように秤量し、更にSiC（昭和電工製、グリーンデンシック、粒径約5 μ m、密度3.12 g/cm³）、あるいはTiC（ニラコ製、粒径5 μ m、密度4.89 g/cm³、純度98%）を添加剤として、内掛けで0~20 mass%添加した。これ以降の操作は、Ti+Cの場合と同一である。

TiC添加試料は、5 mass%、14 mass%、20 mass%の3種類、SiC添加試料は3.25 mass%、5 mass%、7.8 mass%、10 mass%の4種類とした。以降試料名として、0 mass%をno addition, TiC 5 mass%添加試料をTiC 5 mass%のように省略する。試料の相対密度は0.49~0.52であった。

2.1.3 Ti+Si+C系

SiCを10 mass%添加する代わりに、SiをCBとTi粉末に混合して合成を行った。Si（ニラコ製、粒径200 mesh(74 μ m)、純度99.9%）とCBが反応しすべてSiCになると仮定して、10 mass%SiC量となるようにSi量とCB量を調整した。

Tiの粒径を149 μ m（高純度化学研究所製）、44 μ m（ナカライテスク製）、10 μ m（高純度化学研究所製）と3種類変化させ、粒径の効果についても観察した。

調整方法等は、Ti+Cの場合と同様である。試料の相対密度は、いずれも0.49であった。以下、Ti 10 μ mを用いた試料を10 μ m試料と省略する。その他についても同様である。

2.2 試料合成

タングステンフィラメント（ニラコ製、 ϕ 0.3 mm）に通電加熱し、一軸成形した円柱状圧粉体試料の下面中央部から反応を励起し、10⁵ Pa アルゴン雰囲気中で着火・合成した。試料転倒防止のために、内径約31.5 mm、厚さ2 mm、長さ150 mmの透明石英ガラス管中で合成を行った⁴⁾。石英ガラス管には、CCDカメラ観察用に約15 mm $\times$ 100 mmのスリットが2か所に入れている。

2.3 合成時の観察・測定

燃焼挙動の微視的観察を行うため、試料表面の下端から10 mm、約4 mm $\times$ 4 mmの範囲を高速CCDカメラ（Motion Scope: Red Lake Imaging Corporation製）を用いて、撮影速度500 frame/sec（フレームインターバル: 0.002 sec）でin-situ観察した。そのときの解像度は、320 $\times$ 280（ピクセル）であった。

ファイバー式放射温度計（チノー製、IR-FBQSH）により試料下端から、10 mmの位置で固定して試料表面温度を測定した。分解能は約2 $^{\circ}$ C、応答時間は約0.5 msである。

2.4 生成物の観察・測定

生成物は、エポキシ樹脂に埋めて燃焼波進行方向に切り出して研磨後、光学顕微鏡により層断層を観察し、層厚さを測定した。

生成物を固定するためにXRD測定（理学電気製、RINT 2000）を行った。

2.5 放出エネルギーの影響

Ti+C系の燃焼合成温度は、2000 $^{\circ}$ Cを超える。合成時に光

として放出されるエネルギーが試料合成に影響することが考えられる。石英ガラス管の外側に金箔（0.01 mm厚）を巻いて、放出エネルギーを抑える実験を行い、生成物への影響を検討した。その場観察は行えないため、粒径44 μ mのTiとas-received CBをモル比で1:1混合したものを用いて、生成物の観察のみを行った。

3. 実験結果

Ti粉末粒子径及びCBの熱処理の有無にかかわらず、実験を行ったすべての試料において、燃焼波は自己伝ばし、圧粉体の下端で生じた燃焼波は上端まで伝ばした。

3.1 Ti+C粉末からの合成

3.1.1 生成物の伸び

次の式に従って生成物の燃焼波伝ば方向への伸び率を計算した。

伸び率(%) = $\Delta l/l_1 \times 100 = (l_2 - l_1)/l_1 \times 100$, l_1, l_2 はそれぞれ圧粉体、生成物の長さである。

heat-treated CB試料では、ほとんど伸びが認められなかったのに対して、as-received CB試料では、試料の伸びが観察された⁴⁾。

3.1.2 燃焼波伝ば観察

燃焼波が比較的均一に進行する試料と段階的に進行する試料とが認められた。そこで、燃焼波の伝ばを評価するために、高速CCDカメラの画像を用いて1 frameごと（0.002 s間隔）に燃焼波の進行距離を測定して、燃焼波の伝ば速度の変動係数 C_v を求めた。撮影した高速CCDカメラの画像（実像で約4 mm $\times$ 4 mm）において、試料径方向に任意の点10か所を測定点として選定した。各測定点において任意のフレーム間で燃焼波面が移動した距離 $d(x_n, m)$ を計測し、これを用いて変動係数 C_v を算出した。 C_v の算出手順を図1に示す。変動係数が大きいほど相対的に燃焼波の進行が不均一であることになる。逆に変動係数が小さいほど、燃焼波の伝わり方が均一であると考えられる。結果を図2に示す。

$$C_v (\text{coefficient of variance}) = s/\bar{d}$$

$\bar{d}$: average of $d(x_n, m)$

s : standard deviation of $d(x_n, m)$

$f(x_n, m)$: location of the front at the place of x_n in the m -th frame

$$d(x_n, m) = f(x_n, m+1) - f(x_n, m)$$

n : position number, $n=1\sim10$

m : frame number, $m=1\sim96$

Fig. 1. Scheme of the analysis for coefficient of variance.

Fig. 2. Coefficient of variance as a function of Ti particle size with as-received and heat-treated CBs.

Fig. 3. Surface temperature profiles of various specimens.

3.1.3 表面温度測定

as-received CB 試料では、最高到達温度は 2300°C 以上であり、Ti 粒径による大きな違いは認められなかった。Heat-treated CB 試料の最高到達温度は、as-received CB 試料のそれよりも低く 2200°C 以下で、Ti 粒径による大きな違いは認められなかった。また、heat-treated CB 試料では、温度が上昇し始めて最高温度に到達するまでの時間が長いことが特徴的であった (図 3)。

3.1.4 生成物観察

反応生成物の外観写真を図 4 に示す。as-received CB を用いたものは、Ti の粒径の大きさにかかわらず、伸び方向に垂直なひびが多数見られるものの、一様で大きな割れのない生成物が得られた。heat-treated CB を用いた場合では、 $149\mu\text{m}$ 試料、 $44\mu\text{m}$ 試料で皿状に分割した生成物が得られた。

生成物の層の厚さは、as-received CB を用いた場合には、約 0.1mm となった。Ti の粒径が大きくなるにつれてわずかに厚くなる傾向があった。heat-treated CB を用いた場合、 1mm 程度の厚い皿状組織となった。特に、 $149\mu\text{m}$ 試料と $44\mu\text{m}$ 試料で顕著であった。皿厚さは、粒径とともにわずかに小さくなる傾向が認められた。as-received CB を用いた場合に見られた層構造の発達は認められなかった。しかし、 $10\mu\text{m}$ 試料では、生成物が皿状に割れることはなく、as-received CB の場合と同様の層構造の発達が認められた。

生成物の XRD 測定からは、CB の熱処理の有無、Ti の粒径にかかわらず、未反応 Ti 成分は確認されず、TiC の回折線のみが観測された。

Fig. 4. Outlook of products with as-received and heat-treated CBs.

Fig. 5. Outlook of products as a function of CB contents.

3.1.5 Ti : CB 比の影響

CB の混合率が高くなるにつれて試料の伸びが大きくなった。生成物の外観を図 5 に示す。伸びの大きな CB 量の多い試料ほど大きな割れが入っていない。CB 量が増えるほど、層厚さが、 0.20mm (Ti : CB = 6 : 4), 0.13mm (Ti : CB = 5 : 5), 0.08mm (Ti : CB = 4 : 6) と薄くなった。

最高到達試料表面温度には、この範囲では混合比の影響は現れず、 2400°C 前後であった。

変動係数は、おのおの 1.0 (Ti : CB = 6 : 4), 1.2 (Ti : CB = 5 : 5), 0.8 (Ti : CB = 4 : 6) であった。

3.1.6 放出エネルギーの影響

金箔で覆った石英ガラスを用いて合成した生成物は伸び率が 75.5% であり、通常 (145.2%) の方法で実験を行ったときに比べて半分程度しか伸びなかった。層の厚さには大きな違いが認められなかったが、皿状に分割された生成物となった。

XRD 測定結果からは他の試料と同様に TiC の回折線のみが観測され、未反応 Ti 成分は確認されなかった。

3.2 Ti+C+TiC あるいは Ti+C+SiC 粉末からの合成

3.2.1 燃焼波伝ば観察

Motion Scope を用いて、燃焼波伝ば速度を求めた。TiC を添加した試料は、添加量が増すほど伝ば速度が遅くなる傾向が認められた。しかし SiC 添加試料については、TiC 添加試料ほどは添加量による違いが認められなかった。

変動係数を TiC, SiC それぞれの添加量に対してプロットしたものが図 6 である。TiC 添加試料については添加量を増すに従い、変動係数が増加する、つまり燃焼波伝ばの不均一性が増す傾向がある。逆に SiC 添加の場合は添加量を増加させると変動係数はやや下がる傾向がある。

3.2.2 表面温度測定

図 7 は、それぞれの試料の最高表面温度を添加量に対してプロットしたものである。TiC 添加試料ならびに SiC 添加試料ともに、添加量の増加に伴い温度が低下した。

3.2.3 生成物観察

図 8 に生成物の外観を示す。また、生成物の縦断面の光学顕

微鏡観察結果を図 9 に示す。生成物が 40~100 μm 程度の多数の層からなり、添加量により層の厚さが異なる。いずれの試料においても生成物下端（反応初期）では上に凸の層が重なり、次第に試料の中段くらいから下に凸の層に変化する傾向が観察された。

TiC の場合は添加量を増すと層厚が増加し、SiC の場合は添加量を増すと層厚は減少する傾向が認められた。この層厚さを TiC, SiC それぞれの添加量に対してプロットしたものが図 10 である。図 8 から分かるように、TiC 添加試料では、生成物の径は反応初期と後期では大きな差が見られず、比較的一様である。14 mass% 試料、20 mass% 試料はそれぞれの層が厚く、はがれやすい。

TiC とは対称的に SiC 添加試料は反応初期と後期の生成物形状が異なることが多くの場合に認められた。7.8 mass% 試料、10 mass% 試料などは試料中段付近から、曲がったり割れてガスの吹き出したような跡が観察されることがあった。また、生成物の上部が半径方向に膨らむ傾向も見られ、層の間隔

Fig. 6. Coefficient of variance as a function of additives ratio with TiC or SiC addition.

Fig. 7. Maximum surface temperature of specimens with TiC or SiC addition.

Fig. 8. Outlook of products with TiC addition.

Fig. 9. Optical micrographs of products with TiC or SiC addition.

Fig. 10. Layer thickness of products with TiC or SiC addition.

Fig. 11. Displacement of combustion wave front with various Ti powders having different particle sizes. The Si content corresponds to 10 mass% SiC.

も一様ではない傾向が認められた。しかし、SiC 添加試料は TiC 添加試料ほどは脆くない。図 9 から SiC 添加試料は一層が薄く、上下の層と接合している部分が、TiC 添加試料よりも多いことが分かる。生成物の脆さを決定するのは、層と層の結合部の量であると推察される。

生成物の XRD 測定から、すべての試料で未反応 Ti の回折は認められず、Ti はすべて反応したものと考えられる。SiC を添加した試料においては、その添加量にかかわらず、TiC、SiC 以外のピークとして Ti_3SiC_2 、Si のピークが観察された。これらの相対強度は SiC 添加量が増えるに従い小さくなった。TiC 添加試料は TiC 以外のピークは認められなかった。

3.3 Ti+Si+C 粉末からの合成

3.3.1 燃焼波面伝ば観察

燃焼波面位置の時間的変移を、図 11 に示す。比較のため、SiC 10 mass% 試料の結果も記載してある。これから、Ti 粒径が小さくなるほど燃焼波伝ば速度が速くなることが分かる。しかし、燃焼波の不安定性を表す変動係数はいずれの試料ともほ

Fig. 12. Outlook of products with various Ti powders having different particle sizes.

Fig. 13. Optical micrographs of products with various Ti powders having different particle sizes.

ぼ同程度の 0.6 前後であった。

10 μm 試料は反応が速く、反応中期からガスが激しく吹き出す様子が観察された。

3.3.2 試料表面温度

3 種の中で 149 μm 試料だけがわずかに表面最高温度が低い傾向が認められるものの、どの試料においても 2200°C 前後の最高温度を示した。

3.3.3 生成物観察・測定

生成物の外観を図 12 に示す。生成物の縦断面観察の様子を図 13 に示す。Ti+Si+C 系では、添加剤を加えた試料ほど皿状構造は発達していない。特に Ti 粒径が大きな試料では顕著であった。

149 μm 試料は 3 種の中で最も伸び率が大きく、反応初期と後期での生成物はほぼ同じ形態であった。3 種の中で、SiC あるいは TiC 添加試料の層状構造に最も似ていたが、添加試料ほど層が発達していなかった。層の厚さは約 80 μm と、SiC 10 mass% 添加試料よりもやや厚かった。44 μm はあまり伸びず、試料下端から約 1 cm 位置で半径方向に大きくひびが入ったり、折れ曲がったりする様子が数多く観察された。10 μm 試

料は、試料下端から約1 cm (反応初期)までの部分と、それよりも上側 (反応後期)では形態が全く異なった。反応初期では、他の試料と同様に半径方向への膨張はそれほど見られないが、後期になると、同心円状に生成物の層が広がり、大変脆く、一気にガスが吹き出たような跡が認められた。その脆さのために、縦断面観察は行えなかった。

生成物のXRD測定から149 μm 試料、44 μm 試料は Ti_3SiC_2 、SiC、Siのピークが認められ、SiC 10 mass%添加試料より Ti_3SiC_2 のピーク強度がやや強かった。10 μm 試料は Ti_3SiC_2 のピーク強度が下がり、SiCのピーク強度も低下した。

4. 考 察

4.1 Ti+C 粉末からの合成

As-received CB 試料では、大きな皿状の分割が認められないのに対して、heat-treated CB 試料では、大きく皿状に分割した試料となった。この皿状分割は、燃焼波が非定常伝ばした場合に特有な現象と理解される⁵⁾。発生ガスによる熱の試料系外への放出と、ガス発生による熔融Tiの反応帯への流入量の減少⁴⁾が燃焼波伝ば形態に大きな影響を与えていることが分かる。更に、heat-treated CB 試料においても、10 μm 粒径のTi粉末を用いた場合では、大きな割れのない生成物が得られている。このことと併せて考えると、熔融Tiの分布・量が定常燃焼波伝ば、更には試料形状に重要な働きをしていることが示唆される。

金箔を利用して放射エネルギーを低減させることで、皿状に分断された試料となった。この形態は、非定常燃焼波伝ばに特有なものであり、放出エネルギーを抑えることで余剰のエネルギーが試料に蓄積されたため、非定常的な燃焼波伝ばへと変化したことが推察される。金箔を設置することで試料の伸びが大きく低下した。燃焼帯や火炎帯の寸法・温度勾配が変化していることを示唆しており、今後の検討が必要である。

本実験の範囲では、CBの混合比を変化させても変動係数に大きな違いは認められなかった。

本実験では粒径の非常に小さいCBを利用しているため、ガスの発生しない条件では、単位時間・単位体積当たりに蓄積される熱量が大きく、非定常燃焼になる傾向が強い。しかし、ガスを発生させることで系外への熱放出が促進され、熔融Tiの反応帯への流入が制限され、定常燃焼へと燃焼形態が変化したと考えられる。過剰な熱量が系外に上手く放出されていることが推察される。

4.2 Ti+C+TiC あるいは SiC 粉末からの合成

TiC添加試料においては添加量の増加に伴い、試料表面最高温度あるいは燃焼波伝ば速度の低下が認められた。一般に反応帯で発生した熱量の移動速度と、それを予熱帯に伝える速度との間のバランスが崩れたときに振動燃焼が生じる⁵⁾。MakinoとLaw²⁾は、炭素粒径が小さい1 μm 、5 μm では、炭素表面積の増大により単位時間当たりの熱発生率が増大し、非定常燃焼が起こるが、希釈により定常燃焼を実現できると報告している。つまり、希釈剤が燃焼帯での熱発生率を抑制し、結果的に定常燃焼を達成するとしている。しかし本実験では、定常燃焼していた試料にTiCを添加して希釈したところ、燃焼波面伝ばの不均一性が増大し非定常燃焼と考えられる燃焼形態が観察され、皿状の生成物が生成した。

ガスを発生する系では、ガスのない系よりも燃焼体前面から系外に放出される熱量が多いと考えられる。したがって、ガスのない系では振動燃焼を起こすはずの0.025 μm という炭素微粒子で、定常燃焼を達成できたのであろう。そこへ添加剤を加

えると、反応帯で生成した熱量の予熱帯への流入が減少し、予熱帯で反応開始に必要な温度に達する前に燃焼波が到達し、熱発生と熱移動のバランスが崩れるために、添加剤を混合すると振動燃焼に近い形態へと変化したと考えられる。

一方、SiCを添加した際、添加量の増加に伴う、振動燃焼は観察されなかった。それどころか、燃焼波伝ばの均一性が向上する傾向が認められた。300 K、1000 K、1700 K、2400 Kでの熱容量は、おのおの次のようになっている⁶⁾。SiCは6.7 J g⁻¹ K⁻¹、12.0 J g⁻¹ K⁻¹、14.0 J g⁻¹ K⁻¹、14.5 J g⁻¹ K⁻¹、14.5 J g⁻¹ K⁻¹であり、TiCは5.7 J g⁻¹ K⁻¹、8.6 J g⁻¹ K⁻¹、9.5 J g⁻¹ K⁻¹、10.6 J g⁻¹ K⁻¹である。試料全体の熱容量は、SiCを添加した試料の方が数割大きい。粒径も相対密度もTiC添加と同程度であることを考えると、TiC 14 mass%とSiC 10 mass%では添加剤の試料全体の熱容量への効果は、ほぼ等しいと考えることができる。ところがTiC 14 mass%とSiC 10 mass%では、TiC添加試料の方が燃焼波伝ばの不均一性が大きく非定常燃焼に近い。また、生成物形状が全く異なる。XRD測定よりSiC添加試料ではTiC、SiC以外の Ti_3SiC_2 、Siが合成されている。TiCは単に希釈剤として働くが、SiCはそれ自身が反応に関与するために、これらの差が生じたと推察される。このために、SiCの場合、添加量を増大させても大きな表面最高温度の低下が見られず、比較的均一に近い反応伝ば形態の進行が観察されたと推察される。

4.3 Ti+Si+C 粉末からの合成

Tiの粒径を変えても、試料表面最高温度は2200°C程度で大きな変化はなかった。しかしXRDの測定から、10 μm 試料ではSiC、 Ti_3SiC_2 の生成が少ないことが分かった。発生熱量はほぼ同じであるにもかかわらず、微量生成物の量が異なっていた。 Ti_3SiC_2 とTiCの反応速度に大きな差があることが予想される。 Ti_3SiC_2 は時間的に遅れて合成されていると推察される。生成物が下端から10 mmを境に折れ曲がったり、形状が異なることから推察して、ガスによる予熱効果が定常に達するのに約10 mm程度の距離に相当する時間が必要であると考えられる。生成物下端から10 mmまでは、燃焼帯による予熱効果がそれほど顕著ではなく、比較的燃焼波は安定して伝ばするが、下端から約10 mmより上の部分では燃焼帯による予熱効果が顕著となる。このため、反応に直接関与する熔融物の量が増加し反応が不安定になり、結果として不均一反応が誘発されガスの異常噴出や試料の屈曲が生じたと推察される。特に10 μm 試料で下端から約10 mm程度では定常的な燃焼波が伝ばした形跡が認められるが、それ以上の領域で反応が飛躍的に進行した形態に変化したことは、この現象を示唆している。

Ti粒子径が小さい試料において、生成物の形状が反応初期と後半で大きく異なったため、Ti+Si+C系試料についてのみ、反応後半に相当する試料下端から30 mmの位置で試料表面温度の測定ならびに高速CCDカメラによる燃焼波のin-situ観察を行った。その結果、温度に大きな振動が観察された。また、温度プロファイルの再現性が悪いことが特徴であった。この傾向は、Ti粒子径が小さい場合に顕著であった。温度の振動に併せて、燃焼波面の伝ばが脈動している様子が観察された。非常に不均一な反応が進行していると推察される。反応の前半と後半で認められるこの相違の詳細は今後の検討課題である。

牧野ら^{7,8)}は、Tiは高温領域では溶解しているために、Ti粒子径は反応速度には顕著な影響を及ぼさず、炭素粒径が反応速度を決定すると報告しているが、本実験においては図11より、Ti粒径の増大による燃焼波伝ば速度の低下が認められた。

本実験のように反応が速く単位時間当たりの発熱量が多い系では、Ti 粒子の溶解が反応に大きな影響を与え、Ti 粒径が反応速度を決定する重要な因子となっていることが分かった。

SiC 10 mass% (Ti 粒径44 μm) 試料と Ti-Si-C 系 Ti 粒径 44 μm 試料を比較すると、Ti-Si-C 系の反応速度のほうが、SiC 10 mass% のそれよりも速いことが分かる。SiC 添加試料では SiC の分解反応を伴う結果、燃焼波伝ば速度が遅くなっていると推察される。

4.4 燃焼波面の不均一性

Ti+C 粉末からの合成から、ガスの発生が少なく熱過剰にある heat-treated CB 試料では Ti が不均一に溶解する Ti 粒径の大きな試料において燃焼波の伝ばが不均一になりやすいことが示唆された。SiC あるいは TiC 添加系、更には Ti+Si+C 系についても同様の議論が可能と考えられる。SiC 添加と TiC 添加では、相対密度も粒径も同じであり、両者で試料表面最高温度には大きな差が認められなかったにもかかわらず、燃焼波伝ばの不均一性が全く異なる。SiC が反応に関与した効果が示唆される。事実、SiC 添加試料あるいは Ti+Si+C 試料は、no addition 試料よりも表面の温度低下が緩やかであった (図14)。

添加剤の量は、燃焼波面の不均一性及び層厚に影響を与える。TiC は単に反応熱を奪う冷却剤として作用すると考えるのが妥当である。熱が奪われると、燃焼波伝ば速度が遅くなる。Pampuch と Stobierski は Si+C 系で、C/SiC 表面における Si の流量密度 (密度と燃焼速度との積) が増加するほど反応温度は低くなり、反応帯幅が薄くなる、と報告している⁹⁾。これは Ti+C+TiC 系についても適用できると考えられる。添加量を増加させると反応温度が下がるので、燃焼速度は低下する。結果として TiC 添加量が増加すると反応帯 (高温帯) 幅は減少する。

SiC は単なる希釈剤ではなく、SiC 自身が反応に関与しているため、熱収支が変わってくる。XRD 測定で生成物ピークとして Ti_3SiC_2 、Si に起因するピークが認められるため、次の (1) ~ (3) の反応が起こっていると推察される。Pampuch ら¹⁰⁾によれば、(3)式に示される Ti_3SiC_2 合成反応は TiC、SiC の合成と同様に発熱反応で、自己伝ば反応である。

Si の関与する反応が反応帯内で起こり、結果として全体の

Fig. 14. Surface temperature profiles of specimens with additives.

反応が時間的あるいは空間的に逐次的・段階的に進行する。これに伴い、高温帯 (反応帯) 幅が増加し、反応帯中の温度プロファイルがなだらかになっていることが、表面温度の履歴から推察できる (図14)。このことが、燃焼波伝ばの均一性を増加させたと推察される。

4.5 生成物と燃焼波面の不均一性

実験結果から、生成物の層構造は燃焼波面の不均一性を強く反映していると推察される。ガスの発生を伴わない系では、余剰の熱が試料内に蓄積するために非定常伝ばが進行し、結果として厚い層が分割される試料形状となる。ガスの発生を伴う系では、ガスによる放熱効果が現れて表面最高温度が低下し比較的定常燃焼に近い形で反応が進行する。このため、大きく皿状に分断されることが少ない。ガスの発生する系では、試料はガスを噴出しながら伸びていく。つまり試料を上押し上げる力として、発生ガスが重要な役割を演じている⁴⁾。Ti:CB 混合比を変化させた実験から、この噴出ガス量は本実験範囲内では、非定常伝ばに大きな影響を与えてはいない。更に、ガスの発生する系では Ti の粒径も非定常伝ばには大きな影響を与えていない。ガス噴出の勢いを決める要因は反応に伴う熱発生挙動である。no addition あるいは TiC 添加試料は、層がそれぞれ比較的独立しており、上下の層との接点が少ないのが特徴である。これに対して、SiC 添加試料は上下の層との接点が多く、3 次元的な網目構造をしており、層が薄くて小さい。特に、SiC 添加量が多い試料で顕著である。Si が含まれる試料で網目構造が形成されるのは、Ti が溶解して炭素と反応する前に Si-C あるいは Ti-Si 間の反応が起こり、過度な溶解物の不均一偏在が形成され難いためと推察される。このため、層の過度な発達抑制されたと考えられる。逆に、Ti-C 系もしくは Ti-C-TiC 系では多量の溶融 Ti が生成してカーボンブラックが凝集し、層構造が発達しやすい。このことは、溶融 Ti の偏在が多くなると考えられる大粒径の Ti を利用した試料ほど層構造が発達していることから推察できる。Ti-Si-C 系、特に Ti 粒径の小さな試料で認められた反応後半での試料形状変化を考えると、反応速度が速い場合には燃焼波伝ばの不均一性が試料形状に顕著に現れると推察される。

5. 結 論

本論文では、TiC 系多孔体の燃焼合成における、燃焼波面の in-situ 観察からその不均一性を評価し、試料合成ならびに生成物に与える影響を考察した。その結果、次の知見が得られた。

(1) 燃焼波伝ばは微視的に見ると不均一であった。この不均一性は、heat-treated CB を用いた場合あるいは粒径の大きな Ti を用いた場合、更に TiC 添加量を増加させた場合に増加した。しかし、SiC を添加することで逆に不均一性が低下した。

(2) 生成物は多数の層からなる構造を示す。燃焼波面伝ばの不均一性が大きいほど、層が発達する傾向が認められた。

(3) Ti+Si+C 粉末からの合成では、Ti 粒径が大きくなるほど燃焼波伝ば速度は遅くなる。しかし、SiC あるいは TiC 添加試料とは異なり、燃焼波伝ばの不均一性への Ti 粒径の影響は小さい。したがって、層状構造の発達は SiC あるいは TiC 添加試料ほどは顕著ではない。

(4) TiC 添加量を増加させると反応帯幅は減少する。反対に、SiC を添加すると増加する。

(5) 溶解物の分布が多量で不均一となりやすい系は、層が発達した生成物、更には皿状で割れやすい生成物を形成する。

文 献

- 1) A. S. Mukasyan, S. Hwang, A. E. Sytchev, A. S. Rogachev, A. G. Merzhanov and A. Varma, *Combust. Sci. and Tech.*, **115**, 335-53 (1996).
- 2) A. Makino and C. K. Law, 24th Symposium on Combustion, The Combustion Institute (1992) pp. 1883-91.
- 3) Y. Tanabe, Y. Miketa, O. Odawara and A. B. Sawaoka, *J. Jpn. Soc. of Microgravity Application*, **13** 234-38 (1996).
- 4) Y. Tanabe, T. Sakamoto, N. Okada, T. Akatsu, E. Yasuda, S. Takasu and T. Sabato, *J. Mater. Res.*, **14**, 1516-23 (1999).
- 5) Chemistry of Combustion Synthesis, ed. by Jpn. Soc. for Combustion Synthesis, T.I.C., Osaka (1992).
- 6) 燃焼合成研究会編, 「燃焼合成の化学」, T.I.C. (1992).
- 7) Y. S. Touloukian and E. H. Buyco, Ed., "Thermophysical Properties of Matter, Vol. 5" (1970) pp. 448-50 [SiC], pp. 457-59 [TiC].
- 8) A. Makino, N. Araki and T. Kuwahara, *J. Jpn. Soc. Mech. Engng.*, **B58**, 271-76 (1992) [in Japanese].
- 9) A. Makino, K. Kita and N. Araki, *Science and Technology on Combustion*, **1**, 165-74 (1993) [in Japanese].
- 10) R. Pampuch and L. Stobierski, *Ceramics International*, **17**, 69-77 (1991).
- 11) R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski and M. Tymkiewicz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 283-87 (1989).