Ti-Al 系燃焼合成における自己着火直後の燃焼波伝播速度*牧野 敦^{*1}, 樋口 諒^{*2}, 久本昌正^{*2}**Burning Velocity for the Compacted Mixture of Ti-Al System
Just after the Spontaneous Ignition**Atsushi MAKINO^{*1}, Ryou HIGUCHI and Akimasa HISAMOTO^{*1} Japan Aerospace Exploration Agency
7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu, Tokyo 182-8522, Japan

Burning velocity just after the spontaneous ignition has been examined not only experimentally but also theoretically, relevant to the Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) process, for Ti-Al system. By varying mixture ratio, degree of dilution, and compact and particle sizes, not only the spontaneous ignition temperature, determined from the inflection-point of the temporal variations of the surface temperature, but also the burning velocity, defined as the normal component to the flame surface, has been measured. It is found that the burning velocity just after the spontaneous ignition first increases and then decreases with increasing mixture ratio, due to an increase and a decrease, respectively, in the heat of combustion, that it decreases with increasing degree of dilution, due to a decrease in the heat of combustion, and that it increases with increasing size ratio, defined as a ratio of compact and particle sizes, due to an increase in the reaction surface per unit spatial volume in the compacted mixture. Experimental comparisons with theoretical results have also been conducted and a fair degree of agreement is demonstrated, indicating that the formulation used has captured the essential features of the SHS flame propagation that passes through the compacted mixture. Since this kind of particle size effect, especially, relevant to the flame propagation after the spontaneous 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 : Materials Synthesis by Combustion, Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process, Burning Velocity, Particle Effect, Ti-Al System.

1. 緒 言

元素混合粉末の圧粉体中において、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自己伝播させることにより、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方法は、自己伝播燃焼合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis; SHS) 法と呼ばれており、迅速かつ経済的な材料合成法として注目されている。しかも、この方法においては、燃焼波の伝播速度が、材料の合成速度を規定する重要な要因との認識がなされている。数百種類の化合物の合成に適用可能な上、しかも、最終製品形状に近い製品が作成できるこの方法は、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。なお、合成可能な化合物の中には、従来法では合成が困難であったり、合成に長時間を要したりするものもある。また、傾斜機能材料の創成にこの手法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、しかも、種々の燃焼形態が知られている^{(1)~(5), (8), (9)}。そして、燃焼工学的観点での燃焼波の自己伝播性解明に関する研究においては、

* 原稿受付 2010 年 8 月 11 日

^{*1} 正員, (独)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)^{*2} 拓殖大学 工学部

E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

Ti-C 系燃焼合成が例として取り上げられることが多く、伝播速度や可燃範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、初期温度の影響に関連しての予熱の効果に関しては、鑄造技術との融和とか、革新的な材料合成過程の確立とかの観点で研究が実施されており、過度の予熱により加熱途中で着火が誘発されることが報告されている^{(1), (2), (4), (5), (10)}。なお、自己着火が生じると圧粉体試料全域にて反応が進行するという点では、教科書等に記載されている予混合気の自己着火^{(11), (12)}となんら変わるところがないものの、材料科学の分野では体積燃焼 (volume combustion)⁽⁵⁾なる呼称が特に付与されている。

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)}、自己着火直後の燃焼波伝播については、なおさらのことである。とはいえ、弱い発熱反応の系では、少々予熱では燃焼波の自己伝播を維持することが困難な場合が多く、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)}、今後の研究の進展が期待されている。

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用材料としての応用⁽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ほとんど皆無といっても過言ではない。本研究では、自己着火直後の燃焼波伝播速度に及ぼす種々の要因の影響を明確にすることを目指し、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

c	: 比熱 [J/(kg·K)]
D	: 拡散係数 [m/s]
f	: 量論質量比
Le	: ルイス数
q^o	: 発熱量 [J/(kg·K)]
R	: 粒子半径 [m]
r	: 試料半径 [m]
T	: 温度 [K]
T_d	: 物質拡散の活性化温度 [K]
u	: 燃焼速度 [m/s]
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
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	
$\sim$	: 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) で表面近傍の温度測定が行われている. なお, 試料加熱時には, 局所加熱防止のため, 熱流束 20 kW/m^2 以下にて数十分の時間をかけて加熱している. 燃焼速度の測定においては, 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速度として測定している.

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

試料作成には, 粒径 $30 \mu\text{m}$ 以下の Al 粉末, ふるい分けされた平均粒径 13, 21, 32, および $42 \mu\text{m}$ の Ti 粒子 (不定形), ならびにふるい分けされた平均粒径 $21 \mu\text{m}$ 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, 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, 特に明記していなければ, 直径 20 mm , 長さ約 $40 \sim 50 \text{ mm}$ で, この条件であれば, 着火に至るまでの試料内の温度分布が, 半径方向に一次元的な様相を呈することが確かめられている⁽²¹⁾.

変化したパラメータは混合比や希釈度, さらには試料径や粒子径である. なお, 混合比 μ 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 κ は試料に対する希釈剤 (TiAl) の質量比と定義している. 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, $0.6 \sim 0.7$ の試料を用いている.

3・2 自己着火温度

放射熱流束が異なる場合の試料表面温度の履歴を図 2 に示す. 熱流束が小さい 15 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. 熱流束が大きい 20 kW/m^2 場合には, 試料温度の上昇途中で着火が生じるものの, 自己着火とは言い難い状況となっている. 熱流束が適切な場合には, 試料表面温度は上昇後ほぼ一定値となり, その後, 自己着火により温度上昇が生じている. 本論文で取り上げている自己着火は, このような温度履歴の実験結果で, しかも, 試料表面温度の上昇率が最小となった時点での表面温度と定義している.

一般に, 着火が生じるのは, 燃焼学の教科書^(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引き起こさせることは可能となっている。

Fig. 2 Temporal variations of the surface temperature at the side-wall of the test specimen for the stoichiometric mixture, with the compact diameter 20 mm and particle diameter 21 μm , with the radiative heat flux taken as a parameter. The circle designates the inflection point, presenting the spontaneous ignition.

3・3 混合比

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 火炎の燃焼波伝播が見受けられる。自己着火直後に形成された下方に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 3 に示す。これは試料直径 $2r_s=20\text{ mm}$ 、Ti 粒径 $2R_0=21\text{ }\mu\text{m}$ 、無希釈 ($\kappa=0$) の結果で、横軸には有限領域での議論を可能とする修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ が用いられている。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。

なお、試料直径 $2r_s$ と Ti 粒径 $2R_0$ の影響に関しては、これらの比である寸法比 r_s/R_0 を用いれば包括的な議論が可能なが見出されているので⁽²²⁾、今後、このパラメタを用いることとする。ちなみに、この場合には、寸法比 $r_s/R_0=980$ 前後の値となっている。

参考のために、図 3 の実験条件にて観察された混合比 μ と自己着火温度 T_s との関係を図 4 に示す⁽²²⁾。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。混合比の増加は高融点物質 Ti の増加を意味しており、反応に関与する粒子の全表面積（試料単位体積あたり）の増大が原因として挙げられる。なお、図中の曲線は解析結果である^{(21), (22)}。

Fig. 3 Burning velocity u_0 for the size ratio $r_s/R_0 \approx 980$ as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$. 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.

Fig. 4 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$, reported previously.⁽²²⁾ Notation is the same as that in Fig. 3.

Fig. 5 Burning velocity u_0 for the size ratio $r_s/R_0 \approx 320$ as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$. Notation is the same as that in Fig. 3.

図5は寸法比 $r_s/R_0=320$ 前後 ($2r_s=10$ mm, $2R_0=32$ μ m) の場合の結果である。図3とは異なり、粒径 $2R_0$ が大きく、試料径 $2r_s$ が小さいため、燃焼速度 u_0 の低下ならびに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 に対して単調に変化しているように見受けられる。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、比較的良好一致が見受けられる。

3・4 希釈度

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6に示す。寸法比 $r_s/R_0=980$ 前後である。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、燃焼波伝播が非定常となっている。

参考のために、図6の実験条件にて観察された希釈度 κ と自己着火温度 T_s との関係を図7に示す⁽²²⁾。希釈度 κ が増加しても T_s がほとんど変化しないとの結果となっている。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。

図8は寸法比 $r_s/R_0=320$ 前後の場合の結果である。この場合においても、図6と同様の傾向が示されている。

Fig. 6 Burning velocity u_0 for the size ratio $r_s/R_0 \approx 980$ as a function of the degree of dilution κ . 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.

Fig. 7 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the degree of dilution κ , reported previously.⁽²²⁾ Notation is the same as that in Fig. 6.

Fig. 8 Burning velocity u_0 for the size ratio $r_s/R_0 \approx 320$ as a function of the degree of dilution κ . 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; $0.5Le_0$, $0.2Le_0$, and $0.1Le_0$ from the top with $Le_0=0.025$.

3・5 寸法比

量論混合比の場合の寸法比 r_s/R_0 と燃焼速度 u_0 の関係を図 9 に示す。図中の点は試料径 $2r_s$ が 17 から 30 mm までの実験結果である。寸法比 r_s/R_0 の増加にともない、試料径 $2r_s$ が一定であれば粒径 $2R_0$ が減少するため、燃焼速度 u_0 が增大している。ただし、寸法比 r_s/R_0 の増加にともない自己着火温度が低下するため⁽²²⁾、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。図中の曲線は後述する解析結果である。

参考のために、寸法比 r_s/R_0 と自己着火温度 T_s との関係を図 10 に示す⁽²²⁾。寸法比が 500 程度までであれば、自己着火温度 T_s は Al の融点に近いものの、寸法比 r_s/R_0 がこれ以上となると、その増大にともない T_s が低下している。寸法比 r_s/R_0 の増加は、試料中の反応に関与する粒子の全表面積の増大を意味しており、 r_s/R_0 が大きければ

T_s がより低くても、着火の限界条件を越すこととなり、その結果、自己着火が生じると報告されている。なお、寸法比 r_s/R_0 の増大にともない、自己着火温度 T_s の低下が引き起こされるのにもかかわらず、燃焼速度 u_0 が増大していることを考えると、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。

図 11 は混合比 $\mu=3$ の場合の実験結果で、図 9 と比べると、寸法比 r_s/R_0 の増大にともなう燃焼速度 u_0 の増大が緩慢であるものの、同様な傾向が示されている。

Fig. 9 Burning velocity u_0 for the stoichiometric mixture as a function of the size ratio r_s/R_0 , with the compact diameter $2r_s$ taken as a parameter. Data points are experimental. Solid curves are theoretical.

Fig. 10 Spontaneous ignition temperature T_s for the stoichiometric mixture, as a function of the size ratio r_s/R_0 , reported previously.
(22) Data points are experimental for various particle diameters $2R_0$ and sample diameters $2r_s$. 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.

Fig. 11 Burning velocity u_0 for the mixture ratio $\mu=3$, as a function of the size ratio r_s/R_0 , with the compact diameter $2r_s$ taken as a parameter. Data points are experimental. Solid curves are theoretical.

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), 定常的な温度分布が試料内に形成されると推察される. 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), (23)}. 前報⁽²²⁾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 (円柱状試料; 直径 $2r_s$) 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. なお, 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. また, 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.

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, SHS 燃焼波伝播理論を用いており, これは総説論文⁽⁹⁾に詳述されている. 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⁾を用いて円柱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, 円柱状試料の場合, 次式で定義される Frank-Kamenetskii パラメタ

$$\delta = 3(1 - Z_0) \frac{(\rho_M / \rho_N)}{Le_0 (\rho_{i0} / \rho_t)} \ln(1 + \tilde{Y}_M) \frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s^2} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{r_s}{R_0}\right)^2 \quad (1)$$

が 2 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), (23)}. ここで,

$$\tilde{T} = \frac{cT}{q^o}, \quad \tilde{Y}_M = \frac{Y_M}{f}, \quad f = \frac{v_M W_M}{v_N W_N}, \quad Le_0 = \frac{\lambda / c}{\rho_{i0} D_0}.$$

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 はレイシ数である. 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の場合には, 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

質量, エネルギー, 化学種の各保存式を用いて, 燃焼波の伝播を記述するのであるが, 熱損失がない場合には簡略化され, 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, 数値計算により固有値 Λ_0 が得られれば, 燃焼速度 u_0 は

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

により求められ、粒径 $2R_0$ に反比例していることがわかる。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),(22)}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⁽²⁴⁾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⁽²⁵⁾として $D=1.71 \times 10^{-4} \exp(-17080/T)$ m²/s を用いており、それゆえルイス数は $Le_0=0.025$ 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 混合比の影響

図3には寸法比 $r_s/R_0=1000$ 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。図中で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等の影響が含まれているためである。Ti 過濃可燃限界から混合比 μ が低下していくにつれて、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⁽²²⁾、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ものの、燃焼速度が最大となる混合比の位置については隔たりが見受けられる。これに関しては、解析中に取り入れられてはいない混合比の変化にともなう諸熱物性値の変化が影響を及ぼしているものと考えられる。

図5には、寸法比 $r_s/R_0=330$ 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、試料径 $2r_s$ 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、ならびに燃焼速度 u_0 の低下が顕著に生じている。ちなみに、ルイス数 Le_0 が大きい場合には、Al の融点以下にて生じる自己着火は、高い混合比の領域のみに限定されていることがわかる。実験結果との比較を行うと、解析結果が少々高めの値を示しているが、これは実験に使用した粒子径が比較的大きいため、粒子間の接触が妨げられ、これが熱移動の障害となり、自己着火温度の低下、そしてこれに付随する燃焼速度の低下が引き起こされたと考えられる。

4・6 希釈度の影響

図6には寸法比 $r_s/R_0=1000$ 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 の増加にともなう燃焼速度 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、スピン燃焼と呼ばれる非定常的な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。

図8には寸法比 $r_s/R_0=330$ の場合の計算結果も示されているが、基本的には、図6と同様の図となっている。ただし、ルイス数 $Le_0=0.025$ の条件では、自己着火温度が Al の融点になってしまうため、燃焼速度の計算結果は存在しえなくなっている。

4・7 寸法比の影響

図9には量論混合比の場合の寸法比 r_s/R_0 と燃焼速度 u_0 に関する計算結果も示されている。パラメタは試料径 $2r_s$ である。自己着火が生じる領域では、寸法比 r_s/R_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。また、試料径 $2r_s$ の減少にともない燃焼速度 u_0 が増大しているが、これは寸法比 r_s/R_0 の減少にともなう自己着火温度 T_s の上昇により引き起こされている(図10参照)。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。

図11の混合比 $\mu=3$ の場合についても計算結果が示されているが、基本的は、図9と同様の図となっている。しかも、解析結果と実験結果との間には、妥当な一致が見受けられる。

5. 結 言

Ti-Al 系燃焼合成に関連して、自己着火により形成された SHS 火炎の燃焼速度に関する実験的・解析的研究が実施された。試料未燃部に浸入する SHS 火炎の垂直速度成分を燃焼速度として測定することにより、混合比や希釈度以外に、試料径と粒子径との比で定義される寸法比が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引き起こしているため、燃焼合成過程の制御に有用かつ不可欠な要因となっている。さらに、実験結果と解析結果との比較も行っており、傾向および概略値について比較的良好な一致が見出していることを確認している。自己着火後の SHS 燃焼波伝播に及ぼす粒径の影響については、以前の研究では見出しえなかった特徴が本研究により明確になったわけで、今後、より効率的な合成に寄与するものと期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、拓殖大学工学部 堀 守雄 名誉教授ならびに松永直樹 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る。

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", *Mater. Sci. Rep.*, 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", *Chem. Eng. Sci.*, 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", *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 10, No. 5-6 (1975), pp.195-201.
- (8) Margolis, S. B., "The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 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", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 27, No. 1 (2001) 1-74.

- (10) Merzhanov, A. G., “Nonisothermal Methods in Chemical Kinetics”, *Combust. Explos. 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”, *J. Mat. Synth. Proc.*, Vol. 10, No. 1 (2002), pp. 31-36.
- (14) Lebrat, J.-P., Varma, A., and Miller, A. E., “Combustion Synthesis of Ni_3Al and Ni_3Al -Matrix Composites”, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 23A, 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”, *Combust. 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”, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 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, 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.
- (22) 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).
- (23) 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.
- (24) Merzhanov, A. G., “SHS Process: Combustion Theory and Practice”, *Archivum Combustionis*, Vol. 1, No. 1/2 (1981), pp. 23-48.
- (25) 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.