Ti-Al 系燃焼合成の燃焼速度ならびに可燃範囲 に及ぼす主要パラメータの影響*

牧 野 敦^{*1}, 柴 田 尚 弘^{*2}

Effects of Dominant Parameters on the Burning Velocity and the Range of Flammability in the SHS Process for Ti-Al System

Atsushi MAKINO^{*3} and Naohiro SHIBATA

^{*3} Japan Aerospace Exploration Agency,
7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu-shi, Tokyo, 182-8522 Japan

Relevant to Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) process for Ti-Al system, burning velocity and range of flammability are examined theoretically. Use has been made of the heterogeneous theory for the SHS flame propagation, presented in the literature. It is found that effects of particle size, mixture ratio, degree of dilution, and initial temperature on the burning velocity and/or the range of flammability are the same as those for other representative systems. It has been confirmed that even for the Ti-Al system, a parameter defined as a product of the burning velocity and the particle size can be useful in correlating experimental results for the flame propagation. It has also been confirmed that a parameter defined as the square of particle size divided by the compact diameter can be useful in correlating experimental results for the flame extinction. In addition, it has been demonstrated that a fair degree of agreement exists between theoretical results and experimental data in the literature, as far as the trend and approximate magnitude are concerned.

Key Words: Combustion Synthesis, Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), Burning Velocity, and Range of Flammability

1. 緒 論

元素間の強い発熱反応を利用して材料を合成する Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) は、高融点無機化合物や金属間化合物の迅速かつ経済的な合成法として注目されている。この燃焼合成法の特徴は、化学反応が燃焼波として元素混合粉末の圧粉体中を自己伝播することにより材料が合成されるという点にあり、燃焼波の伝播速度は材料の創成速度を決定する重要な要因である。SHS により合成可能な材料は、ホウ化物、炭化物、ケイ化物をはじめとして数百種類以上もあり、この中には通常の合成法では合成が困難であったり不可能であった材料も多い。しかも、合成された材料は電子材料、耐熱材料、耐摩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。

SHS は、Merzhanov のグループ⁽¹⁾ により研究が開

始され、固-固、固-液、固-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^{(2)~(7)} も存在している。基礎的研究では、耐熱性や耐摩耗性に優れた TiC の合成を取扱ったものが多く、反応に気体が関与しないこと、熔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た。

ここで取り上げるチタンアルミニウム TiAl は最近注目を集めている材料の一つで、軽量なうえに、高温での強度や耐酸化性が優れているため、宇宙・航空用の構造材料としての使用が検討されている。さらに、航空用ガスタービンへの使用⁽⁸⁾ も検討されている。これら実用面での重要性ゆえに、Ti-Al 系 SHS の研究は、材料科学的観点から精力的に行われてきた。燃焼学的観点での研究はさほど多くはないものの、燃焼波伝ば機構の解明を目指し、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^{(9)~(11)} が実験的に調べられてきている。また、量論混合の場合の断熱火炎温度も 1654 K と報告⁽¹²⁾ されている。

一方、解析的な取扱いとしては、粒径の影響をも評価しうる SHS 燃焼波伝ば理論⁽⁷⁾ が提示されており、

* 原稿受付 2005 年 4 月 20 日。

^{*1} 正員、宇宙航空研究開発機構(☎ 182-8522 調布市深大寺東町 7-44-1)。

^{*2} 静岡大学大学院電子科学研究科(☎ 432-8561 浜松市城北 3-5-1)。

E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

Ti-C 系をはじめとしていくつかの系については、この理論が適用可能なことが確認されている。ところが、Ti-Al 系に関しては、解析と実験との比較はいまだなされておらず、この理論が適用可能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、合成可能な条件が容易に求められるため、Ti-Al の迅速かつ経済的な合成に大きく寄与すると考えられる。

本研究は、Ti-Al 系 SHS の燃焼波伝ばに及ぼす種々の要因の影響に関して、SHS 燃焼波伝ば理論を用いて解析的に調べるとともに、得られた解析結果を文献中の実験結果と比較検討し、理論適用の妥当性を検証しようとするものである。

2. 記 号

A : 表面ダムケラ数
B : 表面反応の頻度因子
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 : 粒子半径
r : 試料半径
T : 温度
T_a : 表面反応の活性化温度
T_d : 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
ϵ : 放射率
κ : 希釈度
Λ : 質量燃焼速度の固有値
μ : 混合比
ν : 量論係数
λ : 熱伝導率
ρ : 密度
σ_{SB} : ステファン・ボルツマン定数
χ : 表面後退率
Ψ : 熱損失パラメータ

添 字

a : 断熱状態
L : 大粒子
M : 低融点元素
m : 融点
$\max$: 最高
N : 高融点元素
P : 希釈剤
s : 小粒子
t : 全体
0 : 初期状態
∞ : 最終状態

3. 解 析

3.1 解析モデル

解析には SHS 燃焼波伝ば理論⁷⁾が用いられた。これは、低融点元素 M、高融点元素 N、ならびに希釈剤 P から構成される無限媒体中を伝ば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元素 M の融点 T_m 以上となると、元素 M が溶融し反応 ($\nu_M M + \nu_N N \rightarrow \nu_P P$) が開始するというものである。なお、 ν_i は量論係数である。そして、元素のいずれかが消費され尽くすまで、元素 N 粒子の表面で反応が進行するとしている。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 $2R_0$)、希釈剤 P は溶融した元素 M に溶解すると仮定している。

3.2 支配方程式と境界条件

文献(7)よりこれらは以下のとおりである。

連続の式：

$$\rho_i u = \rho_{i0} u_0 = m \cdots \cdots (1)$$

エネルギー保存式：

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

化学種 M 保存式：

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

化学種 N 保存式：

$$\frac{d(1-Z)}{dx} = -\frac{4\pi\rho_N n_0 R_0}{m} \frac{u_0}{u} \chi \left(\frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/3} \cdots \cdots (4)$$

そして、境界条件は次のとおりである。

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

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

ここで、表面後退率 $\chi = (\rho_M D / \eta_N) \ln[1 + (Y_M / f_{st}) A / (1 + A)]$, 量論質量比 $f_{st} = (\nu_M W_M) / (\nu_N W_N)$, 表面ダムケラ数 $A = Da \exp(-T_a / T)$, $Da = (B \cdot R) / D$, 拡散係数 $D = D_0 \exp(-T_a / T)$, Z は溶融物質の質量分率である。さらに, W は分子量, T は温度, λ は熱伝導率, c は比熱, q^o は発熱量(元素 N 単位質量あたり), L は熱損失である。

3.3 断熱条件下での燃焼速度と可燃限界⁽⁷⁾ 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)で割ると, 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 Λ_0 が得られれば, 燃焼速度は

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

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 はそれぞれ次のとおりである。

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

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

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の質量比である。

可燃範囲については, 断熱火炎温度 T_∞ が低融点元素 M の融点 T_m よりも高いという条件⁽⁷⁾ から

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

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

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

3.4 熱損失下での燃焼速度と消炎限界⁽⁷⁾ 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

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

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, ε は放射率, σ_{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, Ψ の評価には最高温度を用いている。注意すべき

Fig. 1 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

は, Ψ が物性定数だけでなく, 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, $(2r)^{-1}$ は熱損失率にかかわっている。

4. 結果と考察

4.1 パラメータ 計算に用いた Ti-Al 系の物理化学定数は以下のとおりである。発熱量 $q^o = 1.53$ MJ/kg, 比熱 $c = 1.18$ kJ/(kg · K), 密度 $\rho_M = 2.69 \times 10^3$ kg/m³, $\rho_N = 4.50 \times 10^3$ kg/m³, 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。反応の活性化温度は, $u / T_{\max}$ のアレニウス・プロット⁽¹³⁾ から $T_a = 8186$ K と求めた。物質拡散係数については, 活性化温度 $T_a = 15000$ K⁽¹⁴⁾ とほぼ定まっているものの, 前指数因子については差異が著しいため, Ti の自己拡散係数 $D_0 = 2 \times 10^8$ m²/s⁽¹⁵⁾ を用いるとともに, ルイス数 $Le_0 = 3.7 \times 10^5$ を用いた。なお, 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。

4.2 断熱下の場合 燃焼速度 u_0 に及ぼす Ti 粒径 $2R_0$ の影響を図 1 に示す。無希釈量論混合の場合で, パラメータは初期温度 T_0 である。式(7)が示すように燃焼速度 u_0 は粒径 $2R_0$ に反比例しており, T_0 が高いほど u_0 が速くなっている。図 1 中の点は $T_0 = 660$ K の実験結果⁽⁹⁾ で, T_0 に ± 50 K 程度の差が, $2R_0$ に $\pm 5 \mu\text{m}$ 程度の差が存在していることを考えに入れば, 解析結果と実験結果とは, 傾向が一致している。

Fig. 2 SHS rate-constant $u_0 R_0$ as a function of the normalized mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$, with the initial temperature T_0 taken as a parameter. Data points are experimental for $T_0=660$ and 680 K

Fig. 3 SHS rate-constant $u_0 R_0$ as a function of the degree of dilution κ , with the initial temperature T_0 taken as a parameter. Data points are experimental for $T_0=660$ K

とみなすことができる。しかも、この結果は、SHS 速度定数とも呼ばれる $u_0 R_0$ が有用なパラメータであることも示唆している。

SHS 速度定数 $u_0 R_0$ に及ぼす修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ の影響を図 2 に示す。パラメータは初期温度 T_0 である。横軸には、零から ∞ まで変化する混合比 μ の代わりに、修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ が用いられている。混合比 μ の増加に伴い SHS 速度定数 $u_0 R_0$ は最初増加し、最大値をとった後、減少している。この増加(または減少)は、混合比の増加に伴う試料単位体積あたりの発熱量の増加(または減少)に起因している。なお、初期温度の上昇に伴い、予熱の効果で $u_0 R_0$ が増大しているし、燃焼波が伝ばしうる混合比の範囲が拡大し

Fig. 4 SHS rate-constant $u_0 R_0$ as a function of the initial temperature T_0 , with the mixture ratio μ taken as a parameter. Data points are experimental for $\mu=1.75$

ている。図 2 中の点は $T_0=660$ K ならびに 680 K の実験結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ である。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。これより、SHS 速度定数 $u_0 R_0$ を用いた実験結果の整理が有用ことがわかる。

SHS 速度定数 $u_0 R_0$ に及ぼす希釈度 κ の影響を図 3 に示す。量論混合の場合で、パラメータは初期温度 T_0 である。希釈度 κ の増加に伴い、発熱量(試料単位体積あたり)の減少のため、 $u_0 R_0$ が減少している。図 3 中の点は $T_0=660$ K の実験結果⁽⁹⁾ である。この場合にも、比較的良好な一致が見られる。

SHS 速度定数 $u_0 R_0$ に及ぼす初期温度 T_0 の影響を図 4 に示す。パラメータは混合比 μ である。初期温度の上昇に伴い、予熱の効果により $u_0 R_0$ が増大している。また、量論混合のほうが $u_0 R_0$ が大きくなっている。図 4 中の点は $T_0=660$ K, $\mu=1.75$ の実験結果⁽⁹⁾ である。この場合にも、比較的良好な一致が見られる。なお、燃焼合成においては、燃焼波の最高到達温度を合成される材料の融点以上とし、溶融させた後に casting により成形するという手法も存在しているが、この手法を用いるのであれば、TiAl の融点が 1733 K⁽¹⁴⁾ であるため、初期温度を 892 K 以上にする必要があるとの結果も得られている。

4・3 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次のとおりである。TiAl の温度伝導率 λ /

Fig. 5 SHS rate-constant uR_0 as a function of $2r/R_0^2$, with the initial temperature T_0 taken as a parameter

Fig. 6 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

($\rho_0 c$) = 4×10^{-6} m²/s⁽¹⁶⁾, 放射率 $\varepsilon = 0.8$ ⁽¹⁷⁾, ステファン・ボルツマン定数 $\sigma_{SB} = 5.67 \times 10^{-11}$ kJ/(m²·s·K⁴).

式(11)より熱損失パラメータ Ψ 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、これらを用いて、燃焼速度に及ぼす熱損失の影響を調べてみる。SHS 速度定数 uR_0 に及ぼすパラメータ $2r/R_0^2$ の影響を図5に示す。無希釈量論混合の場合で、パラメータは初期温度 T_0 である。パラメータ $2r/R_0^2$ の減少に伴い熱損失率が増加するため、 uR_0 が減少し、ついには破線で表示される消炎限界に到達している。図5中の点は、種々の粒径 $2R_0$ 、試料径 $2r$ における $T_0 = 660$ K と 680 K の実験結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ である。消炎限界付近で燃焼速度が低下するという点では、解析結果と実験結果は傾向が一致している。

次に、消炎限界をパラメータ $R_0^2/2r$ の限界値を用いて調べてみる。限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ に及ぼす修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ の影響を図6に示す。パラメータは初期温度 T_0 である。修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ の増加に伴い限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ は最初増加し、最大値をとった後、減少に転じている。なお、この線より下方では

Fig. 7 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. Data points are experimental with $R_0^2/(2r) \geq 5 \mu\text{m}^2/\text{mm}$

Fig. 8 Range of flammability with respect to $2\mu/(1+\mu)$ and T_0 , with $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ taken as a parameter. Data points are experimental with $R_0^2/(2r) \geq 40 \mu\text{m}^2/\text{mm}$

定常燃焼が維持される。この増加(または減少)は、混合比の増加に伴う試料単位体積あたりの発熱量の増加(または減少)に起因している。しかも、初期温度 T_0 の上昇に伴い、粒径に関する可燃範囲が拡大している。なお、限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ の最大値は Al 過濃側に少々ずれており、そこでは燃焼速度も最大となっている。

図6中の点は $T_0 = 660$ K と 680 K の実験結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ である。○記号は定常燃焼、●記号は非定常燃焼、△記号は伝ば途中での消炎、×記号は未着火を示している。定常燃焼の領域に関しては、解析結果と実験結果は比較的良好一致を示している。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(multi-point combustion)で、解析で取扱った定常一次元的燃焼波伝ばではない。ちなみに、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。このため、燃焼するか否かという点では、定常一次元的燃

Fig. 9 Range of flammability with respect to the degree of dilution κ and T_0 , with $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ taken as a parameter. Data points are experimental with $R_0^2/(2r) \sim 1 \mu\text{m}^2/\text{mm}$

焼波伝ばの可燃範囲よりも広がるものと考えられる。

修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ と初期温度 T_0 に関する可燃範囲を図7に示す。パラメータは限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ である。限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ が大きくなると、発生熱量に対する熱損失の割合が大きくなるため、可燃範囲が狭まっている。図7中の点は $T_0=660\text{ K}$ と 680 K の実験結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾で、しかも $R_0^2/(2r) \geq 5 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ の結果である。記号は図6と同様である。傾向ならびに概略値に関して、解析結果は実験結果と比較的よい一致を示している。図8は同様なプロットであるが、図8中の実験結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は $R_0^2/(2r) \geq 40 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ のものである。定常一次元的燃焼波伝ばの可燃範囲がさらに狭まることがわかる。

希釈度 κ と初期温度 T_0 に関する可燃範囲を図9に示す。パラメータは限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ である。限界値 $[R_0^2/(2r)]_{ex}$ が大きくなると、可燃範囲が狭まっている。図9中の点は $T_0=660\text{ K}$ の実験結果⁽⁹⁾で、 $R_0^2/(2r) \sim 1 \mu\text{m}^2/\text{mm}$ 程度である。初期温度 T_0 が限定されているものの、この温度に関しては、解析と実験とで消炎限界の位置が一致している。

4.4 大小の粒子が存在する場合 これまでは、高融点元素 N 粒子が単分散の場合を取扱ってきたのであるが、粒子の充てん率を上げるには大小の粒子を用いる必要がある。また、微細な粒子のみを用いた場合には、燃焼速度が速いがために、燃焼波伝ばに不安定性が生じ、燃焼生成物にき裂が生じることが多々あり、これを抑制するにはより大きな粒子の混入が有効であることも知られている。

大小の粒子が存在する場合の燃焼波伝ば⁽¹⁸⁾はすでに調べられており、 $2R_{L0}/F$ で定義される「等価粒径」を用いれば、単分散の場合の解析がそのまま適用でき

Fig. 10 Burning velocity u_0 as a function of the mass fraction of small particles $\Gamma/(1+\Gamma)$, for the stoichiometric mixture without dilution at the initial temperature 680 K

ることが報告されている。なお、補正係数については、

$$F^2 \approx \left(\frac{1}{1+\Gamma} + \frac{R_{L0}}{R_{S0}} \frac{\Gamma}{1+\Gamma} \right) / \left\{ \frac{1}{1+\Gamma} + \left(\frac{R_{S0}}{R_{L0}} \right)^3 \frac{\Gamma}{1+\Gamma} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (13)$$

で、式中の Γ は小粒子(粒径 $2R_{S0}$)と大粒子(粒径 $2R_{L0}$)の質量比である。

燃焼速度 u_0 に及ぼす小粒子質量割合 $\Gamma/(1+\Gamma)$ の影響を図10に示す。無希釈量論混合の場合で、初期温度 $T_0=680\text{ K}$ とした。また、実験⁽⁹⁾と対応させるため $2R_{S0}=5 \mu\text{m}$ 、 $2R_{L0}=25 \mu\text{m}$ とした。 $\Gamma/(1+\Gamma)$ の増加に伴い等価粒径が減少するため、燃焼速度 u_0 は最初緩やかに、その後急激に増加している。なお、図10中の破線は消炎限界、点は実験結果である。この場合にも、解析と実験との間には比較的よい一致が見いだされており、等価粒径の考え方が有効であることを示唆している。

4.5 理論の適用限界について 以上、Ti-Al 系 SHS に関して、SHS 燃焼波伝ば理論を用いることにより、燃焼波伝ばに及ぼす種々の要因の影響を解析的に調べてきたのであるが、最後に、この理論の適用限界を検討しておくこととする。

まず、断熱下で、式(7)が示すように、燃焼速度 u_0 が粒径 $2R_0$ に反比例するという点であるが、確かに、実験条件の範囲内ではこのことが確認されている(図1)。しかしながら、圧粉体を使用した SHS の場合に

は、試料は粉体を加圧成形しただけであるため、燃焼波内での熱発生率が大きくなると、急しゅんな温度こう配ゆえに熱応力が増大し、燃焼波伝ばに伴い試料に層状のき裂が生じ、それゆえ燃焼速度が周期的に変動することが報告されている^{(1)~(7)}。Ti-Al 系では、Ti 粒径 $2R_0 < 5 \mu\text{m}$ の場合がこれに相当しており、これが生じると、当然のことながら、定常一次元的解析の適用は不可能となる。なお、圧粉体試料ではなく、ナノオーダの薄膜を PVD により多数積層させた試料を用いるのであれば、熱応力が増大しても試料にき裂が生じることがないため、5 nm 程度の薄膜を積層させた試料であっても SHS 燃焼波伝ば理論が適用可能なことが確認されている⁽¹⁹⁾。

また、Ti 粒径が大きい場合(例えば、 $2R_0 > 80 \mu\text{m}$)とか、混合比が大きい場合(例えば、 $\mu > 2$)には、前述のように燃焼波内での熱発生率が低下するため、熱損失の影響が相対的に大きくなり、ついには消炎が引き起こされることとなる。本論文では、SHS 燃焼波伝ば理論を用い、定常一次元的火炎が存在しうるか否かにより消炎限界を調べたのであるが、消炎限界の近傍では、前掲のマルチポイント燃焼とか、燃焼波が試料表面をらせん状に進行するスピニング燃焼(spinning combustion)が観察されるため、この場合にも定常一次元的解析は適用できなくなる。これらは、消炎限界のごく近傍でのみ観察されるため、消炎限界の画定に大きな支障はないものの、現象の理解という点では、安定性に関する分岐(bifurcation)⁽⁶⁾をも包含した理論の構築が必要と考えられる。

5. 結 論

Ti-Al 系燃焼合成について、SHS 燃焼波伝ば理論の解析結果と、文献中の実験結果とを比較することが行われた。調査対象は、燃焼速度や可燃範囲に及ぼす Ti 粒径、混合比、希釈度、初期温度の影響で、この場合にも粒径の影響が顕著であり、燃焼波伝ばについては燃焼速度と粒径の積で表示されるパラメータが、消炎限界については粒径の二乗と試料径の比で表示されるパラメータが有用であることが判明した。しかも、

解析結果と実験結果とは、傾向ならびに概略値に比較的良好な一致を示しており、解析の妥当性が示されている。理論の適用が可能とのことで、合成可能な条件算出が容易にできるようになり、Ti-Al 合成がより効率的となることが期待される。

本研究は、牧野が静岡大学工学部に在任中に開始された研究である。関係各位に感謝の意を表する。

文 献

- (1) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P., *Combust. Sci. Technol.*, **10** (1975), 195-201.
- (2) Frankhouser, W. L., ほか 3 名, *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*, (1985), 1-152, Noyes, Park Ridge.
- (3) Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., *Mater. Sci. Rep.*, **3** (1989), 277-365.
- (4) Merzhanov, A. G., (Munir, Z. A. and Holt, J. B. eds.), *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, (1990), 1-53, VCH Publishers, New York.
- (5) Varma, A. and Lebrat, J.-P., *Chem. Eng. Sci.*, **47** (1992), 2179-2194.
- (6) Margolis, S. B., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **17** (1991), 135-162.
- (7) Makino, A., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **27** (2001), 1-74.
- (8) Kool, G. A., Current and Future Materials in Advanced Gas Turbine Engines, *ASME Paper*, 94-GT-475 (1994).
- (9) 牧野敦・ほか 2 名, 燃焼の科学と技術, **2** (1994), 163-174.
- (10) 柴田尚弘・ほか 2 名, 燃焼の科学と技術, **4** (1997), 285-296.
- (11) 柴田尚弘・ほか 2 名, 燃焼の科学と技術, **6** (1998), 171-182.
- (12) Naiborodenko, Yu. S., ほか 2 名, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, **21** (1982), 909-912.
- (13) Merzhanov, A. G., *Arch. Combust.*, **1** (1981), 23-48.
- (14) Samsonov, G. W. and Vinitiskii, I. M., *Handbook of Refractory Compound*, (1980), 164, Plenum, NY.
- (15) 金属データブック, 日本金属学会, (1984), 24-29, 丸善, 東京.
- (16) Touloukian, Y. S., ほか 3 名, *Thermal Diffusivity, Thermophysical Properties of Matter*, **10** (1973), 260-261, IFI/Plenum, New York.
- (17) Touloukian, Y. S. and DeWitt, D. P., *Thermophysical Properties of Matter*, **8** (1972), 1147-1150, IFI/Plenum, New York.
- (18) Makino, A. and Law, C. K., *Combust. Sci. Technol.*, **106** (1995), 193-201.
- (19) Makino, A., *Combust. Flame*, **134** (2003), 273-288.