薄膜積層型燃焼合成の燃焼速度ならびに可燃範囲に及ぼす 薄膜厚さの影響*

牧 野 敦^{*1}

Effects of Layer Thickness on the Burning Velocity and the Range of Flammability in the SHS Process with Multi-Layer foils

Atsushi MAKINO^{*2}

^{*2} Japan Aerospace Exploration Agency,
7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu-shi, Tokyo, 182-8522 Japan

Relevant to Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) process, burning velocity and range of flammability are examined theoretically. Use has been made of the heterogeneous theory for the SHS flame propagation in multi-layer foils, consisting of alternating layers of constituents, has been extended to multicomponent systems, by describing a premixed mode of bulk flame propagation supported by a non-premixed reaction that proceeds at the layer surface of a constituent with higher melting-point. The formulation allows for finite rate Arrhenius reaction at the layer surface, temperature-sensitive Arrhenius mass diffusion in the liquid phase, and existence of intermixed region between constituent layers. It is confirmed that thickness ratio of the constituent layers is related to mixture ratio and that thickness ratio of the intermixed region and the constituent layer is related to degree of dilution. Results show that the burning velocity first increases, reaches the maximum, and then decreases rapidly, with decreasing alloy layer thickness, and that the decrease in the burning velocity can be attributed to the increase in the substance in the intermixed region between constituent layers, playing a role of diluent. The range of flammability is also obtained by the general restriction that the combustion temperature should be higher than the melting point of a constituent with lower melting-point. In experimental comparisons, it has been demonstrated that the analytical results agree with available experimental data in the literature, indicating that the present formulation has captured the essential features of the adiabatic, heterogeneous SHS process.

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

1. 結 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、ほう化物、炭化物、けい化物を始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りした材料も多い。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 の組合せが可能で、定常燃焼のほか、間欠脈動燃焼やスピンドル燃焼、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。

元素混合粉末圧粉体を使用する通常の SHS のほかに、最近では、PVD により元素薄膜をナノオーダー単位で交互にしかも数百回積層させ、これを試料として用いる薄膜積層型 SHS^{(8)~(18)} も研究されている。この試料は圧粉体に比べ展延性に富むことから、接合時の熱源、着火剤、複雑形状部品の製造などに用いること

* 原稿受付 2006 年 2 月 27 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)。

E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

が考えられている。しかも、試料を構成する薄膜厚さの減少がSHS燃焼波の伝ば速度を増大させ、Ni-Al系⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾では燃焼速度が数m/s以上となることが報告されている。

薄膜積層型SHSにおいても、圧粉型SHSと同様、燃焼波の伝ば特性を把握するため、実験ともども解析^{(19)~(23)}も行われてきており、燃焼現象が主として拡散律速であること、試料を構成する2種薄膜間の混合層厚さも影響因子であることなどが判明している。さらに、SHS燃焼波伝ば理論⁽⁷⁾を拡張しての解析⁽²⁴⁾も実施されており、Ni-Al系に関しては、傾向および概略値が実験結果と合致するとの結果が得られている。

SHS燃焼波伝ば理論⁽⁷⁾に基づいた解析は、Ni-Al系のみならず他の系にも適用可能と考えられるものの、他の系に関してはいまだ確かめられていないのが現状である。本研究は、薄膜積層型SHSに関して、SHS燃焼波伝ば理論を用いつつ、燃焼波伝ばに及ぼす種々の要因の影響を解析的に調べることを主眼としている。しかも、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、可能な限り多くの系について検証しようとするものである。

2. 記 号

- A: 表面ダムケラー数
 a : 混合層の厚さの半分
 B: 表面反応の頻度因子
 b : 低融点物質 M 薄膜の厚さの半分
 c : 比熱
 D: 拡散係数
 Da : ダムケラー数
 f : 量論質量比
 L: 熱損失
 m : 質量燃焼速度
 q^0 : 発熱量
 R : 高融点物質 N 薄膜の厚さの半分
 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: 溶融物質の質量割合
 β : 移動数
 κ : 希釈度
 A : 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
 χ : 表面後退率

下付き添字

- M: 低融点物質
 m : 融点
 N: 高融点物質(合金)
 n : 高融点物質構成成分の数
 P: 希釈剤
 s: 表面
 t: 全体
 0: 初期状態
 ∞ : 最終状態

上付き添字

- $\sim$: 無次元
 $\bar{}$: 平均
 $*$: 重み付き平均

3. 解 析

3.1 解析モデル 解析には薄膜積層型SHSに拡張されたSHS燃焼波伝ば理論⁽²⁴⁾が用いられた。これは、図1に示されているように、低融点物質 M 薄膜(厚さ $2b$)と高融点物質 N 薄膜(厚さ $2R_0$)とが交互に積層された無限媒体中を伝ばする一次元平面燃焼

Fig. 1 Schematic drawing of the SHS flame propagation process in a multi-layer foil

波を定式化したもので、薄膜厚さが燃焼波厚さに比べて十分薄い場合に適用可能である。しかも、燃焼波の到達により温度が物質 M の融点 T_m 以上となると、物質 M が溶融して反応が開始し、いずれかの物質が消費され尽くすまで、物質 N 薄膜の表面で反応が進行するとしている。ここでは、より一般的な取扱いを行うため、高融点物質 N については n 種の元素から構成される合金とし、しかも積層された薄膜間には、反応 $\nu_{Mi}M + \nu_{Ni}N_i \rightarrow \nu_{Pi}P_i$ の生成物で構成される混合層(厚さ $2a$)が存在するとしている。なお、 ν は量論係数である。また、簡単化のため、燃焼生成物 P_i は溶融した物質 M に溶融すると仮定している。

3.2 支配方程式と境界条件 文献(24)の拡張によりこれらは以下のように記述される。

連続の式

$$\rho_i u = \rho_{t,0} u_0 = m, \quad \dots\dots\dots (1)$$

エネルギー保存式:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{\lambda}{m} \right) \frac{dT}{dx} - c(T - T_0) + \sum_{i=1}^n (Z_i - Z_{i,0}) q_i^0 \right] = \frac{L}{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

化学種 M 保存式:

$$\left(\frac{\rho_f D}{m} \right) \frac{dY_M}{dx} = (ZY_M - Z_0 Y_{M,0}) - \sum_{i=1}^n (Z_i - Z_{i,0}) f_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

化学種 N_i 保存式:

$$m \frac{dZ_i}{dx} = -\frac{u_0}{u} \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_M D_{Mi}}{\bar{\rho}_N} \tilde{\chi}_i Y_{Ni} \right) \frac{\rho_{t,0}(1-Z_0)}{R_0^2} \times \frac{\left(\frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}}{1 + \frac{b+2a}{R_0} - \left(\frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

境界条件は次のとおりである。

$$x=0: T=T_m, \quad Y_M=Y_{M,0}, \quad Z=Z_0, \quad Z_i=Z_{i,0}; \quad \dots\dots\dots (5)$$

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

ここで、 u は燃焼速度、 m は質量燃焼速度、 T は温度、 λ は熱伝導率、 c は比熱、 Z は溶融物質の質量割合、 Z_i は固相構成成分 N_i の質量割合、 q_i^0 は発熱量(化学種 i 単位質量当たり)、 L は熱損失、 Y は質量分率、 $f_i = [(\nu_{Mi} W_M)/(\nu_{Ni} W_{Ni})]$ は量論質量比、 W は分子量である。また、 $D_{Mi} = (D_{Mi})_0 \exp(-T_{d,i}/T)$ は拡散係数(化学種 M と i の2成分間)で、特に、固相構成成分中で最も多く存在する成分との拡散係数を D で代表させて用いている。なお、 ρ_t は単位体積当たりの質量として定義される全体の密度、 ρ_f は流体の密

度である。

さらに、表面後退率は、移動数 $\beta [\exp(\tilde{\chi}) - 1]$ を用いることにより、

$$\tilde{\chi} = \frac{Y_M \sum_{i=1}^n \frac{A_i Y_{Ni}}{f_i}}{1 + \beta + \left(\sum_{i=1}^n A_i Y_{Ni} \right) (\beta / \tilde{\chi})} \quad \dots\dots\dots (7)$$

で表示されるし、式中の表面ギムケラー数

$$A_i = \frac{\nu_{Mi} B_i}{D} (R_0 + b + 2a - R) \exp\left(-\frac{T_{d,i}}{T}\right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

である。このほかに、以下の関係が存在している。

$$\bar{\rho}_N = \left(\sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{\rho_i} \right)^{-1}, \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\tilde{\chi} = \ln \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n \frac{A_i Y_{Ni}}{f_i}}{1 + \sum_{i=1}^n A_i Y_{Ni}} Y_M \right) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$Y_M \approx \frac{1}{Z} \left[\left(\sum_{i=1}^n Z_i f_i \right) + Z_0 Y_{M,0} - (1 - Z_0) f^* \right];$$

$$f^* = \sum_{i=1}^n f_i Y_{Ni} \quad \dots\dots\dots (11)$$

3.3 断熱条件下での燃焼速度と可燃範囲⁽²⁴⁾ 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。また、式(4)からは、 $1-Z=\sum Z_i$ の関係を用いれば、次式が得られる。

$$m \frac{dZ}{dx} = \frac{u_0}{u} \frac{1}{2} \frac{\rho_M}{\bar{\rho}_N} \left(\sum_{i=1}^n D_{Mi} \tilde{\chi}_i Y_{Ni} \right) \frac{\rho_{t,0}(1-Z_0)}{R_0^2} \times \frac{\left(\frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}}{1 + \frac{b+2a}{R_0} - \left(\frac{1-Z}{1-Z_0} \right)^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

そこで、これらの比をとると、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 A_0 が得られれば、燃焼速度は

$$u_0 R_0 = \frac{1-Z_0}{Z_\infty - Z_0} D_0 \sqrt{A_0 L e_0 \frac{\rho_M / \bar{\rho}_N}{1-Z_0}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

により求められ、燃焼速度 u_0 は合金薄膜の厚さ $2R_0$ に反比例していることがわかる。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。

$$1-Z_0 = \frac{\mu(1-\kappa)}{\mu+f^*}; \quad \dots\dots\dots (14)$$

Table 1 List of physicochemical and transport properties

System N-M	Heat of Combustion, q^0 , MJ/kg	Specific Heat, c , kJ/(kg·K)	Density, $\times 10^3$ kg/m ³		Molecular Weight, $\times 10^3$ kg/mol		Melting Point of M species, T_m , K	Activation Temperature of Reaction, T_a , K	Diffusivity		Representative Lewis number, Le_0	Reference for Diffusivity
			N species ρ_N	M species ρ_M	N species W_N	M species W_M			Pre- exponential Factor, D_0 , m ² /s	Activation Temperature, T_d , K		
Ni-Al	200	1.18	8.85	2.69	58.7	27.0	934	16800	4.8×10^{-6}	9010	10	26
Ni-Al	200	1.00	8.85	2.69	58.7	27.0	934	16800	4.8×10^{-6}	9010	10	26
Cu-Al	0.36	1.00	8.93	2.69	63.5	27.0	934	21500	1.5×10^{-5}	15200	10	27
Ni-Si	1.27	0.57	8.85	2.33	58.7	28.1	1687	17400*	1.0×10^{-3}	17400	0.015	11
Nb-Si	1.05	0.29	8.56	2.33	92.9	28.1	1687	24200*	5.1×10^{-5}	24200	1.0	28
Zr-Si	1.64	0.46	6.53	2.33	91.2	28.1	1687	28000*	1.1×10^{-9}	28000	10000	28

* Assumed to be equal to the activation temperature for the mass diffusivity.

$$Z_\infty = \begin{cases} 1 & (\mu \leq 1) \\ \vdots \\ Z_0 + \frac{1-Z_0}{f_{Nj}} \left(f_{Nj} \sum_{i=1}^{j-1} Y_{Ni} - \sum_{i=1}^{j-1} f_{Ni} Y_{Ni} + \frac{f^*}{\mu} \right) \\ \left(\frac{f^*}{\sum_{i=1}^j f_{Ni} Y_{Ni}} \leq \mu \leq \frac{f^*}{\sum_{i=1}^{j-1} f_{Ni} Y_{Ni}} \right) \\ \vdots \\ Z_0 + \frac{1-Z_0}{f_{N1}} \frac{f^*}{\mu} \quad \left(\mu \geq \frac{f^*}{f_{N1} Y_{N1}} \right) \end{cases} \quad (15)$$

なお、混合比 μ は、合金 N と元素 M のモル比を量論モル比で割った値で、薄膜厚さ b や R_0 との間には次の関係がある。

$$\mu = \frac{1}{\rho_M / \rho_N} \frac{f^*}{b/R_0} \quad (16)$$

また、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⁽²⁴⁾ から

$$\frac{f^*}{\frac{1-\kappa}{T_m - \bar{T}_0} - 1} \leq \mu \leq \frac{1-\kappa}{\bar{T}_m - \bar{T}_0} \frac{f^*}{f_{N1}} \frac{q_{N1}^0}{q^*} - f^* ; \quad (17)$$

$$0 \leq \kappa \leq \begin{cases} 1 - \left(1 + \frac{f^*}{\mu} \right) (\bar{T}_m - \bar{T}_0) & (\mu \leq 1) \\ 1 - (\mu + f^*) (\bar{T}_m - \bar{T}_0) \frac{f_{N1}}{f^*} \frac{q_{N1}^0}{q^*} & (\mu \geq 1) \end{cases} \quad (18)$$

と求められる。ここで、無次元温度 $\bar{T} = cT/q^*$ 、発熱量

$$q^* = \sum_{i=1}^n q_{Ni}^0 Y_{Ni} \quad (19)$$

3・4 薄膜間の混合層厚さの影響⁽²⁴⁾ 試料を構成する薄膜を PVD にて積層させる際には、薄膜間に混

合層が不可避免的に形成され⁽¹⁸⁾⁽²²⁾⁽²³⁾、これが燃焼波伝播に大きな影響を及ぼしている。これを構成する物質がすでに燃焼生成物となっており、反応には直接関与しない希釈剤と考えられるのであれば、混合層厚さ $2a$ と高融点物質 N 薄膜厚さ $2R_0$ との間には次の関係が存在する。

$$\frac{2a}{R_0} = \frac{\kappa}{1-\kappa} \bar{\rho}_N \left(\sum \frac{Y_{Pi}}{\rho_{Pi}} \right) \left(1 + \frac{f^*}{\mu} \right) \quad (20)$$

なお、希釈の効果を加えたうえで燃焼速度を求めるには、式(7)中の ρ_M には次式を用いる必要がある。

$$\bar{\rho}_M = \left[\left(\frac{1}{\rho_M} - \sum_{i=1}^n \frac{Y_{Pi}}{\rho_{Pi}} \right) \frac{f^*(1-\kappa)}{\mu\kappa + f^*} + \sum_{i=1}^n \frac{Y_{Pi}}{\rho_{Pi}} \right]^{-1} \quad (21)$$

4. 結果と考察

4・1 パラメータ 薄膜積層型 SHS においても、燃焼が拡散律速であることが確かめられているので、これをもとに計算を行った。計算に用いた各系の物理化学定数を表 1 に示す。特に、Ni-Al 系については、圧粉型 SHS の燃焼速度を算出する際に用いた値⁽²⁵⁾ をそのまま使用している。また、表面反応の活性化温度が不明な場合には、便宜的に、物質拡散の活性化温度と等しいとして計算を行った。なお、燃焼前後での密度変化は考慮していない。

4・2 燃焼速度

4・2・1 Ni-Al 系 まず、燃焼速度 u_0 に及ぼす Ni 薄膜厚さ $2R_0$ の影響を調べることにする(図 2)。パラメータは混合層厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹⁸⁾ に対応させて初期温度 $T_0 = 300$ K、混合比 $\mu = 0.6667$ とした。なお、量論混合の場合の燃焼生成物は NiAl としている。混合層厚さが存在しない場合 ($2a = 0$ mm) には、燃焼速度 u_0 は Ni 薄膜厚さ $2R_0$ に反比例しているが、

Fig. 2 Burning velocity u_0 for Ni-Al system as a function of the Ni layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter

混合層が存在する場合には、Ni 薄膜厚さ $2R_0$ の減少に伴い燃焼速度 u_0 が最初増加し、最大値をとった後、減少している。燃焼速度の増大は、試料単位体積当たりの反応に与する Ni 薄膜の表面積が増大するためである。一方、燃焼速度の減少は、Ni 薄膜厚さの減少に伴い、反応に直接関与しない混合層構成物質により、希釈の度合いが相対的に大きくなるためである。また、混合層厚さが増すと、燃焼速度は低下している。

図 2 中の点は文献中の実験結果⁽¹⁸⁾で、混合層厚さ $2a$ が約 1 nm と報告されている⁽²²⁾⁽²³⁾。実験では、Ni 薄膜厚さの減少に伴う燃焼速度の増大しか報告されていないものの、実験結果が存在する範囲では、解析結果と実験結果との間に、傾向および概略値に比較的良好一致が見受けられる。

4・2・2 Ni/Cu-Al 系 次に、高融点物質 N 薄膜として合金 (Ni 70 at% と Cu 30 at%) を用いた研究結果⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ が報告されているので、これと比較する目的で解析結果を算出してみた。燃焼速度 u_0 に及ぼす Ni/Cu 合金薄膜厚さ $2R_0$ の影響を図 3 に示す。パラメータは混合層厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ に対応させて初期温度 $T_0=300$ K、混合比 $\mu=0.8$ とした。なお、量論混合の場合の燃焼生成物は NiAl ならびに Cu_3Al としている。図 2 と同様、混合層厚さが存在しない場合 ($2a=0$ nm) には、燃焼速度 u_0 は Ni/Cu 合金薄膜厚さ $2R_0$ に反比例しているが、混合層が存在する場合

Fig. 3 Burning velocity u_0 for Ni/Cu-Al system as a function of the alloy (Ni/Cu) layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter

には、Ni/Cu 合金薄膜厚さ $2R_0$ の減少に伴い燃焼速度 u_0 が最初増加し、最大値をとった後、減少に転じている。燃焼速度の増大ならびに減少の理由は、4・2・1 項で述べたとおりである。また、混合層厚さの増大が燃焼速度の低下をもたらしている点も同様である。

図 3 中の点は文献中の実験結果⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾で、混合層厚さ $2a$ がそれぞれ 1.2 nm および 3.2 nm であったことが報告されている⁽²²⁾⁽²³⁾。図 3 より、解析結果と実験結果とは傾向ならびに概略値が一致していることがわかる。なお、燃焼到達温度が Ni-Al 系の場合より低いため、その際に用いた比熱の値よりも小さい $c=1.00$ kJ/(kg·K) を計算に使用している。

4・2・3 Ni-Si 系 燃焼速度 u_0 に及ぼす Ni 薄膜厚さ $2R_0$ の影響を図 4 に示す。パラメータは混合層厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹¹⁾ に対応させて初期温度 $T_0=300$ K、混合比 $\mu=1$ としている。また、量論混合の場合の燃焼生成物は Ni_2Si としている。図 2 および図 3 と同様な結果が得られており、図 4 中の点は文献中の実験結果⁽¹¹⁾ を示している。実験点が少なく、傾向を判断すること自体が困難なうえ、混合層厚さの値も文献には報告されていない。しかし、試料作成という点からすれば、混合層厚さは図 2 および図 3 の場合と同程度と考えられる。この点を考え合えると、燃焼速度の概略値に関する限り、解析結果と実験結果との間に

Fig. 4 Burning velocity u_0 for Ni-Si system as a function of the Ni layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter

Fig. 5 Burning velocity u_0 for Nb-Si system as a function of the Nb layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter

は比較的良好一致が見出されていると判断できる。

4・2・4 Nb-Si系 燃焼速度 u_0 に及ぼす Ni 薄膜厚さ $2R_0$ の影響を図 5 に示す。パラメータは混合層

Fig. 6 Range of flammability for Ni-Al system with respect to the normalized mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$ and the Ni layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter. Data points are experimental^[(15)(16)(18)], indicating the flame propagation

厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹²⁾ に対応させて初期温度 $T_0=300$ K、混合比 $\mu=1.71$ としている。また、量論混合の場合の燃焼生成物は Nb_5Si_3 としている。図 2~4 と同様な結果が得られている。図 5 中の点は文献中の実験結果⁽¹²⁾ であるが、混合層厚さについては報告されていない。実験点が少なく、概略の傾向しか判断できないが、混合層厚さが図 2 および図 3 と同程度とみなせば、解析結果と実験結果との間には比較的良好一致が見受けられる。

4・3 可燃範囲

4・3・1 Ni-Al系 混合比 μ と Ni 薄膜厚さ $2R_0$ に関する可燃範囲を図 6 に示す。パラメータは混合層厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹⁸⁾ に対応させて初期温度 $T_0=300$ K としている。横軸には、零から ∞ まで変化する混合比 μ の代わりに、規格化された混合比 $2\mu/(1+\mu)$ が用いられている。混合層厚さ $2a=1$ mm の場合、燃焼波伝播が可能な Ni 薄膜厚さは、量論混合比 $\mu=1$ において、 $2R_0 \geq 1.1$ nm の範囲であるものの、混合比の減少または増加に伴い、試料単位体積当たりの発熱量低下から、可燃範囲が狭くなっており、しかも、混合比 $\mu < 0.275$ または $\mu > 2.213$ では燃焼波伝播自体が不可能となっている。また、混合層厚さ $2a$ の増加により、可燃範囲がさらに狭くなることもわかる。

Fig. 7 Range of flammability for stoichiometric Zr-Si system with respect to the initial temperature T_0 and the Zr layer thickness $2R_0$, with the intermixed region thickness $2a$ taken as a parameter. Data points are experimental⁽¹⁰⁾, indicating the flame propagation

なお、可燃限界の混合比への依存性が $\mu=1$ の前後で変化しているが、これは反応完結後に残存する未反応物質が、高融点物質の Ni なのか、それとも低融点物質の Al なのかにより、可燃限界が影響されるためである。

図 6 中の点は文献中の実験結果⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾で、燃焼波が試料中を伝ばしたことを示している。系統的な実験が行われていないため、可燃限界近傍における実験結果は存在していないものの、実験結果を包含するような解析結果が得られており、可燃範囲の概略が計算により求められたと判断される。

4.3.2 Zr-Si 系 初期温度 T_0 と Zr 薄膜厚さ $2R_0$ に関する可燃範囲を図 7 に示す。パラメータは混合層厚さ $2a$ で、実験条件⁽¹⁰⁾ に対応させて混合比 $\mu=1$ とし、燃焼生成物は Zr-Si₂ としている。初期温度の上昇に伴い、可燃範囲がわずかながら広がっており、より薄い薄膜厚さ $2R_0$ でも燃焼波が伝ばしうること示している。また、混合層厚さ $2a$ の増加により、可燃範囲がさらに狭くなることは、Ni-Al 系と同様である。図 7 中の点は文献中の実験結果⁽¹⁰⁾ で、燃焼波が試料中を伝ばしたことを示しているが、混合層厚さについては報告されていない。しかし、試料作成という点からは、混合層厚さ $2a$ が図 2 および図 3 と同程度で、1~2 nm となっていると考えられるので、この場合についても、解析結果と実験結果との間に比較的良好一致が示されたと判断される。

5. 結 論

薄膜積層型燃焼合成について、SHS 燃焼波伝ば理論の拡張、これを用いての数値計算、さらには、解析

結果と文献中の実験結果との比較が行われた。調査対象としては、燃焼速度や可燃範囲に及ぼす試料構成薄膜の厚さの影響である。圧粉型燃焼合成と同様、燃焼波伝ばについては、燃焼速度と薄膜厚さの積で表示されるパラメータが現象の理解に有用なことが判明しているが、試料を構成する 2 種薄膜間に形成される混合層の厚さが、希釈を介して、燃焼現象に顕著な影響を及ぼしており、薄膜厚さの減少に伴い、燃焼速度が最初増加し、最大値をとった後に、急激に減少することが見いだされた。さらに、解析結果と実験結果とは、傾向ないしは概略値が比較的良好一致しており、適切な物理化学定数や熱物性値を用いれば、少なくともここで検証した系においては SHS 燃焼波伝ば理論の適用が可能ながことが明らかになった。比較的新しい研究対象である薄膜積層型燃焼合成についても、SHS 燃焼波伝ば理論の適用が確認されたことで、燃焼挙動の制御がより容易となったわけで、広範な用途にこの燃焼合成が用いられることが期待される。

文 献

- (1) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P., A New Class of Combustion Processes, *Combustion Science and Technology*, Vol. 10, No. 5-6 (1975), pp. 195-201.
- (2) Frankhouser, W. L. et al., *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*, (1985), pp. 1-152, Noyes.
- (3) Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, *Materials Science Reports*, Vol. 3, No. 7-8 (1989), pp. 277-365.
- (4) Merzhanov, A. G., Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials* (Z. A. Munir and J. B. Holt, Eds.), (1990), pp. 1-53, VCH Publishers.
- (5) Varma, A. and Lebrat, J. -P., Combustion Synthesis of Advanced Materials, *Chemical Engineering, Science*, Vol. 47, No. 9-11 (1992), pp. 2179-2194.
- (6) Margolis, S. B., The Transition to Nonsteady Deflagration in Gasless Combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 17, No. 2 (1991), pp. 135-162.
- (7) Makino, A., Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27, No. 1 (2001), pp. 1-74.
- (8) Floro, J. A., Propagation of Explosive Crystallization in Thin Rh-Si Multilayer Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. A 4, No. 3 (1986), pp. 631-636.
- (9) Clevenger, L. A. et al., Reaction Kinetics of Nickel/Silicon Multilayer Films, *Applied Physics Letters*, Vol. 52, No. 10 (1988), pp. 795-797.
- (10) Wickersham, C. E., Jr., and Poole, J. E., Explosive Crystallization in Zirconium/Silicon Multilayers, *J. Vacuum Science and Technology*, Vol. A 6, No. 3

- (1988), pp. 1699-1702.
- (11) Clevenger, L. A. et al., Explosive Silicidation in Nickel/Amorphous-Silicon Multilayer Thin Films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, No. 6 (1990), pp. 2894-2898.
 - (12) Reiss, M. E. et al., Self-Propagating Formation Reactions in Nb/Si Multilayers, *Materials Science and Engineering*, Vol. A 261, No. 1-2 (1999), pp. 217-222.
 - (13) Anselmi-Tamburini, U. and Munir, Z. A., The Propagation of a Solid-state Combustion Wave in Ni-Al Foils, *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, No. 10 (1989), pp. 5039-5045.
 - (14) Anselmi-Tamburini, U. and Munir, Z. A., Observations on the Combustion Reaction between Thin Foils of Ni and Al, *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials* (Z. A. Munir and J. B. Holt, Eds.), (1990), pp. 100-105, VCH Publishers.
 - (15) Ma, E. et al., Self-Propagating Explosive Reactions in Al/Ni Multilayer Thin Films, *Applied Physical Letters*, Vol. 57, No. 12 (1990), pp. 1262-1264.
 - (16) Dyer, T. S. et al., The Combustion Synthesis of Multilayer NiAl Systems, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 10 (1994), pp. 1281-1286.
 - (17) Barbee, T. W., Jr. and Weihs, T., Method for Fabricating an Ignitable Heterogeneous Stratified Metal Structure, US Patent, 5547715, (1996).
 - (18) Weihs, T. P. et al., Self-Propagating Exothermic Reactions in Nanoscale Multilayer Materials, *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Nonequilibrium Materials* (E. Ma, B. Fultz, R. Shull, J. Morral, and P. Nash, Eds.), (1997), pp. 75-86, The Minerals, Metals and Materials Society.
 - (19) Hardt, A. P. and Phung, P. V., Propagation of Gasless Reactions in Solids-I. Analytical Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates, *Combustion and Flame*, Vol. 21 (1973), pp. 77-89.
 - (20) Aldushin, A. P. et al., Propagation of the Front of an Exothermic Reaction in Condensed Mixtures with the Interaction of the Components through a Layer of High-Melting Product, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 8, No. 2 (1972), pp. 159-167.
 - (21) Armstrong, R., Models for Gasless Combustion in Layered Materials and Random Media, *Combustion Science and Technology*, Vol. 71, No. 4-6 (1990), pp. 155-174.
 - (22) Mann, A. B. et al., Modeling and Characterizing the Propagation Velocity of Exothermic reactions in Multilayer Foils, *Journal of Applied Physics*, Vol. 82, No. 3 (1997), pp. 1178-1188.
 - (23) Jayaraman, S. et al., Numerical Predictions of Oscillatory Combustion in Reactive Multilayers, *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 2 (1999), pp. 800-809.
 - (24) Makino, A., Heterogeneous Flame Propagation in the Self-Propagating, High-Temperature, Synthesis (SHS) Process in Multi-layer Foils: Theory and Experimental Comparisons, *Combustion and Flame*, Vol. 134, No. 3 (2003), pp. 273-288.
 - (25) Makino, A. and Law, C. K., SHS Combustion Characteristics of Several Ceramics and Intermetallic Compounds, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 77, No. 3 (1994), pp. 778-786.
 - (26) Naiborodenko, Yu. S. and Itin, V. I., Gasless Combustion of Metal Powder Mixtures 1. Mechanism and Details, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 11, No. 3 (1975), pp. 293-300.
 - (27) The Japanese Society of Metals ed., *Metal Data Book*, 2nd Ed., (1984), pp. 24-29, Maruzen (in Japanese).
 - (28) Samsonov, G. W. and Vinitskii, I. M., *Handbook of Refractory Compounds*, (1980), pp. 217-221, IFI/Plenum.