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*

牧野 敦^{*1}, 樋口 諒^{*2}, 久本昌正^{*2}
小泉航路^{*2}, 高田 宏^{*2}Effects of Dominant Parameters on the Spontaneous Ignition Temperature
in the SHS Process for Ti-Al SystemAtsushi MAKINO^{*3}, Ryou HIGUCHI, Akimasa HISAMOTO,
Kouji KOIZUMI and Hiroshi TAKADA^{*3} Japan Aerospace Exploration Agency,
7-44-1 Jindaiji-Higashi, Chofu-shi, Tokyo, 182-8522 Japan

Relevant to materials synthesis by combustion, spontaneous ignition of compacted mixture has been examined with Ti-Al system taken as a research object. Not only experimental but also theoretical study has been conducted, after confirming that the size ratio, defined as the ratio of compact diameter and particle diameter, and the aspect ratio, defined as the ratio of compact height and diameter, can be useful parameters in correlating experimental results. It is found that with increasing aspect ratio and/or size ratio, the spontaneous ignition temperature decreases within the present experimental conditions, below the melting point 934 K of Al. The decrease with increasing aspect ratio is attributed to an establishment of the stationary temperature distribution in the compacted mixture, being balanced between heat release and loss. The decrease with increasing size ratio is attributed to an increase in the particle surface per unit spatial volume of compacted mixture. Effects of mixture ratio have also been examined, showing that the spontaneous ignition temperature decreases with increasing mixture ratio. Effects of the degree of dilution on the spontaneous ignition temperature are also examined. Experimental comparisons with theoretical results have also been conducted and a fair degree of agreement is demonstrated, indicating that the present formulation has captured the essential features of the spontaneous ignition of compacted mixture.

Key Words: Combustion Synthesis, Spontaneous Ignition, Ignition Temperature, Limit of Flammability

1. 緒 言

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混合元素粉末圧粉体中に自己伝播させ, 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手法は, 自己伝播燃焼合成(Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS)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。この方法は数百種類の化合物の合成に適用可能な上, 最終製品形状に近い製品が作成できるため, 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。また, 傾斜機能材料の創成にこれ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, 種々の燃焼形態が知られている^{(1)~(5)(8)(9)}。しかも, 燃焼波の自己伝播に特徴があるため, 燃焼工学的観点からは伝

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, 予熱の効果に関しては, 革新的な材料合成過程の確立とか, 鑄造技術との融和とかの観点で研究が行われてきており, 過度に予熱すると加熱途中で着火が生じることも報告されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。なお, 自己着火が生じると圧粉体試料全域において反応が進行するとの観察がなされており, 予混合気の自己着火と類似の現象と考えられるものの, 材料科学の分野では体積燃焼(volume combustion)⁽⁵⁾なる呼称が別個与えられている。

着火については, 反応による熱発生が, 試料表面からの熱損失よりも優った場合に生じることが知られている⁽¹¹⁾。しかも, 加熱開始から着火までの誘導時間が一時間程度となるような場合には, 試料内に準定常的な温度分布が形成され⁽¹²⁾, しかも, 表面温度が低くても, より温度が高い試料中心部にて着火の条件が整いさえすれば, 着火が進行すると思えることができる。

ところが, 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

* 原稿受付 2010年5月17日。

^{*1} 正員, (独)宇宙航空研究開発機構(〒182-8522 調布市深大寺東町7-44-1)。^{*2} 拓殖大学工学部(〒193-0985 八王子市館町815-1)。
E-mail: makino.atsushi@jaxa.jp

状で^{(1)~(5)}、試料温度が低融点物質の融点に達するまでは着火が生じないとの報告⁽¹³⁾が存在するに過ぎない。とはいえ、弱い発熱反応の系では、燃焼波の自己伝播を維持すること自体が困難な場合も多く、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)}、研究の進展が期待されている。予混合気においては、自己着火の解析手法は1930年代にすでに確立されているのに対して、この手法を燃焼合成に適用した例は、ほとんどないのが現状である。しかも、燃焼波伝播においては粉末粒径の影響が顕著との研究成果⁽⁹⁾を踏まえると、燃焼合成の自己着火挙動は、予混合気の挙動とは異なることも大いに考えられる。

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皆無といっても過言ではない。本研究では、自己着火に及ぼす種々の要因の影響を明確にすることを目指しつつ、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

- A: 表面ダムケラ数
- B: 表面反応の頻度因子 m/s
- c: 比熱 J/(kg·K)
- D: 拡散係数 m²/s
- Da: ダムケラ数
- f: 量論質量比
- h: 試料高さ m
- Le: ルイス数
- q°: 発熱量 J/(kg·K)
- R: 粒子半径 m
- r: 試料半径または半径方向座標 m
- T: 温度 K
- T_a: 表面反応の活性化温度 K
- T_d: 物質拡散の活性化温度 K
- W: 分子量
- Y: 質量分率
- Z: 試料中の質量分率
- z: 軸方向座標 m

δ: Frank-Kamenetskii パラメタ

θ: 摂動温度

κ: 希釈度

λ: 熱伝導率 W/(m·K)

μ: 混合比

ν: 量論係数

ρ: 密度

χ: 表面後退率 m²/s

下添字

M: 低融点物質

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

~: 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)にて試料表面近傍の温度測定が行われた。なお、局所加熱防止のため、試料の加熱には数十分の時間をかけて行った。

試料作成には、粒径30 μm以下のAl粉末、ふるい分けされた平均粒径13, 21, 32 μmおよび42 μmのTi粒子(不定形)、ならびにふるい分けされた平均粒径21 μm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に、ハンドプレスを用いて加圧成型している。なお、比較のため、ふるい分けした球形Ti粒子も用いている。標準的な試料寸法は、特に明記していなければ、直径10

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental apparatus

mm, 長さ約 30 mm である。変化させたパラメ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 x は試料に対する希釈剤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, 0.6~0.7 の試料を用いている。

3.2 自己着火温度 加熱熱流束が異なる場合の試料表面温度の履歴の一例を図 2 に示す。加熱熱流束が小さい 15 kW/m^2 の場合には, 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。加熱熱流束が大きい 20 kW/m^2 の場合には, 試料温度の上昇途中で着火が生じているものの, 自己着火とは言い難い。加熱熱流束が適切な 18 kW/m^2 の場合には, 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。本論文で報告する自己着火温度はこのような温度履歴を持つ実験結果で, しかも, 試料表面温度の上昇率が最小となる時点の表面温度と定義している。

3.3 アスペクト比 まず, 自己着火温度に及ぼす試料高さの影響を調べるため, アスペクト比を変化させ, 自己着火温度 T_s が測定された(図 3)。試料直径は $2r_s=10 \text{ mm}$, Ti 粒径は $2R_0=32 \mu\text{m}$ で, アスペクト比は試料の高さと直径の比 $h/(2r_s)$ としている。なお, 混合比は Ti_3Al の合成を目指した $\mu=3$ である。白抜き記号は不定形 Ti 粒子の結果を, 灰色記号は球形 Ti 粒子の結果を示している。試料の高さが直径の 2 割以下では, 自己着火温度 T_s は文献⁽¹³⁾ に報告されているように Al の融点 934 K に近い値となって

いるものの, $h/(2r_s)$ の増加にともない T_s は低下し, ある一定値に漸近している。円板形状の試料では, 温度が一樣となり易く, 試料全体が Al の融点に到達するまで自己着火が生じないのに対して, 試料高さが直径の数倍程度となると, 準定常時の温度分布は半径方向に一次元的様相を呈し, 着火直前には, 試料中心部の温度は Al の融点に近いものの, 表面温度は中心部の温度ほどには上昇していないという状況が, 熱発生と熱損失との釣合により生じてくる。つまり, 試料全体を Al の融点にまで加熱する必要はなく, $h/(2r_s) \geq 2$ であれば, これよりも 100 K 程度低い温度に試料を保持すれば, 自己着火が生じることを指し示している。しかも, 温度制御の点でも, 表面温度の測定は比較的容易なため, 自己着火に及ぼす表面温度の影響を明確にしておくことは, この種の燃焼合成では特に重要なことと考えられる。なお, 不定形ならびに球形 Ti 粒子の結果に差がないことは, 粒径を用いての結果の整理が有効であることを示している。また, 図 3 中の曲線は後述する解析結果である。

図 4 は混合比 $\mu=10$ の場合の同様な結果である。この場合にも, 図 3 と同様な傾向が示されている。

3.4 寸法比 次に, 自己着火温度に及ぼす粒子径の影響を調べるため, 寸法比を変化させて自己着火温度 T_s が測定された(図 5)。試料の条件は, 混合比 $\mu=3$, 無希釈 ($x=0$), そして試料径 $2r_s=7\sim 30 \text{ mm}$ で, 寸法比は解析結果⁽²¹⁾ より試料径と粒子径との比 r_s/R_0 としている。寸法比が 200 程度の場合には自己着火温度 T_s は Al の融点に近いものの, 寸法比 r_s/R_0 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

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 $21 \mu\text{m}$, with the radiative heat flux taken as a parameter. The circle designates the inflection point, presenting the spontaneous ignition

Fig. 3 Spontaneous ignition temperature T_s for the mixture ratio $\mu=3$, as a function of the aspect ratio $h/(2r_s)$. Data points are experimental, with the size ratio $r_s/R_0 \approx 320$. 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 $Le_0=0.025$

Fig. 4 Spontaneous ignition temperature T_s for the mixture ratio $\mu=10$, as a function of the aspect ratio $h/(2r_s)$. Data points are experimental, with the size ratio $r_s/R_0 \approx 320$. 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. 5 Spontaneous ignition temperature T_s for the mixture ratio $\mu=3$, as a function of the size ratio r_s/R_0 . 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

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考えられる。実験においては、入手可能な Ti 粉末の粒径に制約があるため、寸法比としては 2000 程度までしか結果が得られていない。また、可燃範囲の影響が自己着火温度 T_s に及ぶにしても、それは 600 K 以下と推察される (図 7 参照)。なお、Al の融点 (934 K) 以下で自己着火が生じうるということは、Al の融点まで加熱する必要がないという点で、より経済的な TiAl 合成の可能性を示唆している。図 5 中の曲線は後述する解析の結果である。また、記載されていないが、混合比 $\mu=1$ の場合についても、図 5 と同様な結果が得られている。

図 6 は混合比 $\mu=10$ の場合で、寸法比の増加にともない自己着火温度 T_s が低下するものの、寸法比

Fig. 6 Spontaneous ignition temperature T_s for the mixture ratio $\mu=10$, as a function of the size ratio r_s/R_0 . Notation is the same as that in Fig. 5

Fig. 7 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the reduced mixture ratio $2\mu/(1+\mu)$. Data points are experimental, with the size ratio $r_s/R_0 \approx 320$. 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

$r_s/R_0=500$ あたりからは T_s がほぼ一定となっている。この温度については、解析にて算出された混合比 $\mu=10$ が可燃限界となる温度 (図 7 参照) とほぼ一致していることから、可燃限界の影響が及んでいるものと推察される。

3.5 混合比および希釈度 無希釈 ($\kappa=0$) の場合の混合比 μ と自己着火温度 T_s との関係を図 7 に示す。横軸には修正混合比 $2\mu/(1+\mu)$ が用いられており、試料の寸法比は $r_s/R_0=320$ 前後である。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) が増大することが原因と考えられる。

量論混合比の場合の希釈度 κ と自己着火温度 T_s との関係を図 8 に示す。寸法比は $r_s/R_0=320$ 前後で、

Fig. 8 Spontaneous ignition temperature T_s as a function of the degree of dilution κ . Notation is the same as that in Fig. 3

希釈度 κ が増加しても T_s はほとんど変化しないとの結果となっている。なお、○記号は着火後の燃焼波伝播が定常一次的なことを、●記号は非定常的なことを示している。この影響については、解析結果を提示した後に、再度、論ずることとする。

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)、定常温度分布が試料内に形成されることが推察される。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⁾⁽²²⁾。ここでは、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。反応としては、高融点物質 N の粒子表面で $\nu_M M + \nu_N N \rightarrow \nu_P P$ 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。さらに、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。

4.2 支配方程式と境界条件 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次式となる。

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) + \left(\frac{2r_s}{h} \right) \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} + 3(1-Z_0) \frac{(\rho_M/\rho_N)}{Le_0(\rho_{t0}/\rho_t)} \tilde{\chi} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}}\right) \left(\frac{r_s}{R_0}\right)^2 = 0 \quad (1)$$

境界条件は、次の通りである。

$$\begin{aligned} \tilde{r} = \tilde{z} = 0: \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) = \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}} \right) &= 0; \\ \tilde{r} = \tilde{z} = 1: \tilde{T} &= \tilde{T}_s \end{aligned} \quad (2)$$

そして、式中の変数およびパラメタは次の通りである。

$$\tilde{\chi} = \ln \left[1 + \left(\frac{A}{1+A} \right) \tilde{Y}_M \right], \quad A = Da \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}}\right),$$

$$Da = \frac{BR}{D}, \quad \tilde{r} = \frac{r}{r_s}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{h/2}, \quad \tilde{T} = \frac{cT}{q^0},$$

$$\tilde{Y}_M = \frac{Y_M}{f}, \quad f = \frac{\nu_M W_M}{\nu_N W_N}, \quad Le_0 = \frac{\lambda/c}{\rho_{t0} D_0}.$$

ここで、 r と z はそれぞれ半径および軸方向座標、 T は温度、 c は比熱、 q^0 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、 $\tilde{\chi}$ は表面後退率、 A は修正ダムケラ数、 Y_M は M の質量分率、 Da は表面ダムケラ数、 B と T_d は表面反応の頻度因子と活性化温度、 f は量論質量比、 W_i は分子量、 Le はルイス数である。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。

4.3 漸近解析 着火の際の温度上昇が微小

$$\tilde{T} = \tilde{T}_s [1 + \varepsilon \vartheta + O(\varepsilon^2)]; \quad \varepsilon = \frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_d} \ll 1 \quad (3)$$

ということで漸近解析を行うと、式(1)は次式となる。

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{r}} \right) + \left(\frac{2r_s}{h} \right) \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \tilde{z}^2} = -\delta e^{\vartheta} \quad (4)$$

境界条件は次の通りである。

$$\tilde{r} = \tilde{z} = 0: \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{r}} \right) = \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{z}} \right) = 0; \quad \tilde{r} = \tilde{z} = 1: \vartheta = 0 \quad (5)$$

また、Frank-Kamenetskii パラメタは次式で表示される。

$$\begin{aligned} \delta &= 3(1-Z_0) \frac{(\rho_M/\rho_N)}{Le_0(\rho_{t0}/\rho_t)} \ln(1 + \tilde{Y}_M) \\ &\times \frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s^2} \exp\left(-\frac{\tilde{T}_d}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{r_s}{R_0}\right)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

支配方程式(4)ならびに境界条件式(5)は予混合気の自己着火の場合と同一で、アスペクト比 $h/(2r_s) \gg 1$ の円柱状試料の場合には、 $\delta > 2$ では定常温度分布が存在しなくなり、自己着火が生じることが知られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽²²⁾。式(4)を数値的に解くと、図9のようなアスペクト比 $h/(2r_s)$ と Frank-Kamenetskii パラメタ δ との関係が算出され、アスペクト比 $h/(2r_s)$ の増加にともない δ が低下すること、 $h/(2r_s) \geq 2$ となると、試料高さ h は自己着火にほとんど影響を及ぼさなくなることなどがわかる。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(6)よりわかる。また、式(6)中の物質 N の質量分率 $(1-Z_0)$ については、混合比 μ や希釈度 κ を用いて次のように表示できる。

$$1-Z_0 = \frac{\mu(1-\kappa)}{\mu + f_{st}} \quad (7)$$

Fig. 9 Frank-Kamenetskii parameter δ for the spontaneous ignition, as a function of the aspect ratio $h/(2r_s)$

このため、混合比 μ の増加や希釈度 κ の減少にともない自己着火温度が低下することもわかる。

4.4 パラメタ Ti-Al 系の物理化学定数については、前報⁽²¹⁾と同じ値を用いている： $q^0=1.57$ 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⁽²³⁾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⁽²⁴⁾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 アスペクト比の影響 図9の結果を用いつつ、寸法比 $r_s/R_0=330$ としてアスペクト比 $h/(2r_s)$ と自己着火温度 T_s との関係を算出した結果が図3に示されている。ルイス数をパラメタ(上方より $0.5Le_0$, $0.2Le_0$, $0.1Le_0$)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。図9の結果と同様、 $h/(2r_s)$ の減少にともない T_s が減少し、一定値へと漸近している。また、ルイス数の減少にともない、試料中での熱伝導が抑制されるため、表面温度で評価する自己着火温度が低下することも示されている。なお、 $Le_0=0.025$ に対応する結果は Al の融点以上の場所に位置するため、図3には記載していない。

図4には、混合比 $\mu=10$ の場合の計算結果が示されているが、図3にしろ図4にしろ、実験結果と計算結果との間には、妥当な一致が見受けられる。

4.6 寸法比の影響 図5には混合比 $\mu=3$ に対して、アスペクト比 $h/(2r_s) \gg 1$ の条件下にて算出された寸法比 r_s/R_0 と自己着火温度 T_s との関係が示されている。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。

一方、図6には混合比 $\mu=10$ の場合の解析結果が示されている。この場合には、温度が 808 K となれば可燃範囲に入るものの、この温度に達していないと、 r_s/R_0 をいくら変化させても着火自体が達成されないこととなる。なお、混合比が量論混合比から隔たった場合には、可燃限界という新たな制約により自己着火温度が規定されるとの結果は、自己着火機構解明に関する本解析により新たに見出された結果であり、特筆すべき点と考えられる。

4.7 混合比の影響 図7には、ルイス数をパラメタとした解析結果も示されており、実験結果と解析結果との間には、傾向に関しては妥当な一致が見受けられる。なお、実験結果に比べて解析結果が高めの値を示している点に関しては、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、結果として、試料表面温度が低くても実験においては自己着火が観察されたものと推察される。

4.8 希釈度の影響 図8にはルイス数をパラメタとした解析結果も示されているが、 $Le_0=0.025$ に対応する結果は Al の融点以上の場所に位置するため記載していない。実験においては、希釈度 κ の増加に対して自己着火温度 T_s がほとんど変化していないのに、解析では、希釈度の増大にともなう発熱量(試料単位体積あたり)の減少、ないしは反応に関与する粒子の全表面積(試料単位体積あたり)の減少のため、 T_s が上昇するという結果が得られている。なお、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、結果として、試料表面で測定した自己着火温度を低下させたものと考えられる。また、希釈剤の添加にともなう試料内での熱移動の抑制は、着火後の燃焼波伝播についても影響を及ぼしていると考えられ、低希釈度では定常一次元的な燃焼波伝播であったものが、高希釈度では熱移動の抑制のため、定常一次元的な燃焼波伝播が不可能となり、非定常的な燃焼波伝播となると推察される。

5. 結 言

Ti-Al 系燃焼合成に関連して、自己着火に関する実験的・解析的研究が実施された。その結果、試料表面温度が Al の融点(934 K)以下であっても自己着火が生じること、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自己着火温度に影響を及ぼしていることが明確となった。特に、寸法比の影響に関しては、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たらしうることを明らかにしており、これが燃焼合成過程の制御に有用かつ不可欠な要因であることを示している。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は比較的良好な一致が見出しうることも示している。以前の研究において見出しえなかった自己着火に及ぼす粒径の影響が明確になったことで、今後、より効率的な合成がなされることが期待される。

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. et al., *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*, NJ, (1985), pp. 1-152, Noyes, Park Ridge.
- (2) Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., *Mater. Sci. Rep.*, Vol. 3 (1989), pp. 277-365.
- (3) Merzhanov, A. G. (Munir, Z. A. and Holt, J. B. eds.), *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, (1990), pp. 1-53, VCH, New York.
- (4) Varma, A. and Lebrat, J. -P., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 47(1992), pp. 2179-2194.
- (5) Varma, A. et al., *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 24 (1998), pp. 79-226, Academic, San Diego.
- (6) Bunk, W. G. J., *Advanced Materials '93*, III/B (1994), pp. 1304-1309, Elsevier, Amsterdam.
- (7) Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P., *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 10 (1975), pp. 195-201.
- (8) Margolis, S. B., *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 17 (1991), pp. 135-162.
- (9) Makino, A., *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 27 (2001), pp. 1-74.
- (10) Merzhanov, A. G., *Combust. Expols. Shock Waves*, Vol. 9 (1973), pp. 3-28.
- (11) Glassman, I., *Combustion*, 3rd Ed. (1996), pp. 330-338, Academic, San Diego.
- (12) Frank-Kamentsukii, D. A., *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, 2nd Ed. (1969), pp. 374-421, Plenum, New York.
- (13) Rogachev, A. S. et al., *J. Mat. Synth. Proc.*, Vol. 10 (2002), pp. 31-36.
- (14) Lebrat, J. -P. et al., *Metal. Trans.*, Vol. 23 A (1992), pp. 69-76.
- (15) Thiers, L., et al., *Combust. Flame*, Vol. 131 (2002), pp. 198-209.
- (16) Kool, G. A., ASME paper 94-GT-475 (1994).
- (17) Naiborodenko, Yu. S. et al., *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, Vol. 21 (1982), pp. 909-912.
- (18) Makino, A. et al., *Combust. Sci. Technol. Jpn.*, Vol. 2 (1994), pp. 163-174.
- (19) Makino, A. et al., *Combust. Sci. Technol. Jpn.*, Vol. 4 (1997), pp. 285-296.
- (20) Shibata, N. et al., *Combust. Sci. Technol. Jpn.*, Vol. 6 (1998), pp. 171-182.
- (21) Makino, A., JAXA-RR-07-042 (2008).
- (22) Zeldovich, Ya. B. et al., *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, (1985), pp. 201-207, Consultant Bureau, New York.
- (23) Merzhanov, A. G., *Archivum Combustionis*, Vol. 1 (1981), pp. 23-48.
- (24) The Japan Institute of Metals (Ed.), *Metal Data Book*, 2nd ed., (1984), pp. 24-29, Maruzen, Tokyo.