

日本金属学会誌 第 49 卷 第 9 号 (1985) 806-810

遠心テルミット法におけるテルミット反応の特性

小田原 修* 白石正夫** 池内 準*
石井康允*** 山崎 洋*** 佐藤美喜雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 9 (1985), pp. 806-810

Characteristics of Thermit Reaction in a Centrifugal-Thermit Process

Osamu Odawara*, Masao Shiraishi**, Jun Ikeuchi*, Yasumasa Ishii***,
Hiroshi Yamasaki*** and Mikio Sato***

Researches on a "Centrifugal-Thermit Process" are extended to the development of 5.5 m long metal-ceramic composite pipes. In the process of the development, it is confirmed that the thermit reaction proceeds rapidly to produce the composite pipes of homogeneous quality in the direction of pipe length by igniting only a part of reactant under the conditions of proper amount of thermit powders and proper centrifugal force. This fact is a great advantage in the production of long composite pipes. For producing the composite pipe of much higher quality, the propagation mechanism of thermit reaction should be investigated in more detail from the fundamental point of view.

In the present work, the characteristics of thermit reaction are investigated by measuring propagation patterns of reaction in the pipes with various powder densities and shapes. The propagation patterns of reaction in a Centrifugal-Thermit Process are also measured by means of a radio (FM)-telemeter technique.

The propagation rate of the thermit reaction is inversely proportional to the thermit powder density. If the reaction is applied to a hollow body, it propagates along the inner surface first and into the layer of the reactant subsequently. It is concluded that the Centrifugal-Thermit Process proceeds along the inner surface of the hollow body first and then into the layer in the radial direction resulting in producing the composite pipes of homogeneous quality.

(Received February 29, 1985)

Keywords: centrifugal-thermit process, thermit reaction, propagation of reaction, hollow body, gaseous reaction, radio-telemeter

I. 緒 言

遠心テルミット法は、遠心力場において誘導されるテルミット反応を用いて、金属-セラミック複合構造管を製造する方法である⁽¹⁾⁽²⁾。これまで、遠心テルミット法によって得られる複合構造管の材料特性の評価⁽³⁾、遠心力の効果⁽⁴⁾等の検討を行い、さらに大口径長尺複合構造管の開発に向けて研究を進めて来た。現在、管長 5.5 m の複合構造管の試作ができるまでに至っており、適当なテルミット剤の量と遠心力場であるならば、反応は一個所の着火により自発的に進行し、管軸方向に対しほとんど均一な材質の複合構造管を得ることができている。このような事実は、生産技術上では特に長尺管を考えた場合、多点着火技術等を考慮する必要がなく、大きな利点を有していると考えられる。しかし、より健全な複合構造管を得るためには、遠心テルミット法における反応特性に関して基礎的観点から

さらに解明すべき重要な問題があると言える。

一般に着火という現象は、酸化反応に過剰な発熱が付与した現象と考えることができる。そのような着火現象により燃焼と表現される自己発熱反応が誘導されるのであるが、燃焼反応では炭素の燃焼を例外として、最終的には気相発熱反応であると考えられている⁽⁵⁾。すなわち、たとえ固相-固相反応系や固相-液相反応系であっても、固体や液体の蒸発が起これ、その後燃焼が酸化剤を介して気相の発熱反応として進行する。遠心テルミット法における遠心力の効果は、テルミット反応後の冷却過程にあらわれ、反応過程にはほとんど影響を与えないと考えられている⁽⁴⁾が、テルミット反応においても気相発熱反応が優先的に進行すると考えるならば、遠心力の作用でつくられる回転中空体内での反応形態は、その形状に大きく依存すると予想される。

そこで本研究では、遠心力場でのテルミット反応の特性

* 東北工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute, Tohoku, Sendai)

** 東北工業技術試験所, 現在: 機械技術研究所 (Government Industrial Research Institute, Tohoku, Sendai. Present address: Mechanical Engineering Laboratory, Sakura-mura, Ibaraki)

*** 久保田鉄工株式会社複合管研究部 (Composite Pipe R&D Dept., Kubota, Ltd., Ichikawa)

を検討するために、テルミット剤の分布状態すなわちテルミット剤の充填度および中空な形状を変化させ、分布状態の変化と反応伝播特性の変化の関係を調べた。また、遠心テルミット法で得られる長尺複合構造管の管軸方向での材料特性および反応過程での管軸方向での温度特性の変化を調べた。

II. 実験方法

1. テルミット反応特性試験法

実験に際しては、内径 70 mm、管長 100 mm、管厚 3 mm の炭素鋼鋼管中に所定のテルミット剤を充填し、反応特性を調べた。テルミット剤は、代表的なテルミット反応系である Fe_3O_4 粉末 ($\sim 5 \mu\text{m}$) と Al 粉末 ($\sim 100 \mu\text{m}$) を化学量論的に配合して使用した。実験は、テルミット剤の分布状態を、(i) 内部自由空間の影響を調べるために、鋼管内全体に均一に充填しその充填密度を変えた場合と、(ii) 中空部の存在による反応伝播特性の変化を調べるために、鋼管中に一定径の中空部を有する形状にした場合の 2 条件について行った。(i) では、テルミット剤の充填密度比 (ρ/ρ_T) を 0.15 から 0.32 の範囲まで変化させた。ここで、 ρ_T は理論充填密度であり、本実験の反応系では $4.26 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。(ii) で用いたテルミット剤の質量はすべて 0.33 kg とした。また、反応は各種形状に充填したテルミット剤の局所を Mo 線 (0.5 mm 径) で電気的に加熱着火することにより行い、所定の位置に配置したアルメル-クロメル熱電対 (0.03 mm 径: 応答性 $\sim 20 \mu\text{s/K}$) の急激な立ち上がりの情報を多ペンレコーダで記録し、反応伝播速度と形状に依存する相対的变化を推定し反応特性を検討した。

2. 長尺複合構造管の製造実験法

長尺複合構造管の製造実験装置は、4 個のローラで金型をささえ、回転を伝達するローラ式遠心機であり、最大 25 s^{-1} の回転能力を有している。本実験で用いた外層金属管は、圧力配管用炭素鋼鋼管であり、外径 165.2 mm、管長 3000 mm、管厚 7.1 mm の寸法であった。テルミット剤は Fe_2O_3 粉末 ($\sim 5 \mu\text{m}$) と Al 粉末 ($\sim 100 \mu\text{m}$) の化学量論的配合を用い、添加物として SiO_2 粉末を 7 mass% 混合し、全質量 44.46 kg の試料粉末とした。実験は、金型に装着した外層金属管を遠心機のローラ上に配置し、低速で回転させながら、試料粉末を回転管中に装入した。遠心力の大きさが 130 G に達した時、管端より過酸化バリウム-マグネシウム着火剤を投入し、反応を誘導した。得られた複合構造管を、管端より 500 mm 間隔で管幅 40 mm で切り出し、材料特性の評価用試料とした。材料評価としては、圧壊強度、圧縮剪断応力、弾性率、ポアソン比およびセラミック部の気孔率を測定した。弾性率とポアソン比は、圧壊試験における試料の直角水平線上の内表面にひずみゲージを貼付し、その結果より推定した。

3. 遠心力場でのテルミット反応の特性評価試験法

用いた外層金属管は、外径 318.5 mm、管長 5500 mm、管厚 8.4 mm の圧力配管用炭素鋼鋼管であり、これを外径 451 mm、管長 5890 mm の金型に装着し、ローラ式遠心機に取り付けた。用いたテルミット剤は Fe_2O_3 -Al 系であり、添加物として SiO_2 粉末を 6.54 mass% 混合し、全質量 166.44 kg であった。69 G の遠心力場で、管端より約 1000 mm の位置に着火剤を投入し、反応を誘導した。金型の所定の位置に直径 3 mm の穴をあけ、そこよりアルメル-クロメル熱電対を挿入し、外層金属管の外表面に接触するように固定し、そこからの情報を FM 波による無線-テレメータを用い測定し、遠心力場でのテルミット反応過程における管軸方向での温度特性の変化を調べた。本実験で用いた無線 (FM)-テレメータによる温度測定の概略を、Fig.1 に示す。熱電対は、Fig.1 の (A) 部の詳細図に示したごとく、管軸方向に対しほぼ等間隔に 3 本 (TC1~3) 金型より配置した。また、熱電対の他端は金型に固定した送信器に接続し、熱電対からの情報を送信器から無線アンテナを通して受信器へ伝達した。その情報を記録計に記録することにより、回転体の温度特性を求めた。

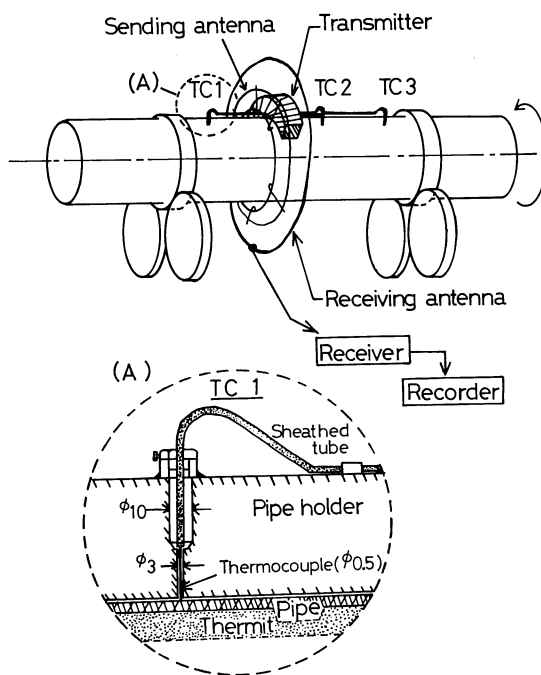


Fig.1 Schematic illustration of an FM-telemeter technique utilized in the present work.

III. 実験結果および考察

本研究で着目している Fe_3O_4 (あるいは Fe_2O_3) 粉末と Al 粉末で構成するテルミット反応系においては、生成する Al_2O_3 1 mol あたり 800 kJ 以上の発熱があり、理論上の最高到達温度は 3500 K 程度である。したがって、Al および Fe_3O_4 の沸点が 3000 K 以下である⁽⁶⁾ ことより、本テルミ

ット反応は気相反応が主体となって進行すると考えられる。一方、生成物の沸点は 3200 K 以上であり、もし局所的な反応系の温度がその沸点以上であるならば、系全体は気相反応と考えられ、沸点以下であるならば、反応粒の散乱あるいは反応粒内部での拡散支配の反応形態と考えられる⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。

Fig.2 に、充填密度と形状の差異によるテルミット反応伝播の変化を調べた場合の実験状況と温度特性の変化を示す。レンガの上に垂直に置いた試料に、左側上端より着火し、右側上端と下端に置いた熱電対 TC1 と TC2 により温度を測定した。温度特性の変化は、熱電対が発熱により融解するため、温度上昇過程のみ着目し、時間-温度曲線としてあらわした。金属管内に均一に充填した場合の反応 (Fig.2 (A) および (B)) では、充填密度が増加するにしたがい、温度上昇点の間隔が広がり、反応伝播速度が減少していることがわかる。充填密度が増加すると内部自由空間は減少し、系内の熱伝導特性は向上すると考えられる。しかし、本実験結果では反応伝播が遅くなっており、反応の進展には生成熱が粒内を伝導することより高温状態の気相が粒間を浸透拡散することの方が支配的に作用していると考えられる。すなわち、内部自由空間が小さくなると、気相の拡散が阻止され、反応伝播は遅くなる。一方、管中央に中空部を設けた場合 (Fig.2 (C)) には、上下端とも同時に温度が上昇しており、固相や液相の関与より気相の関与が大きく、中空部内表面の反応を優先的に進めていると理解できる。

本実験結果より求めた反応伝播速度と充填密度の関係を

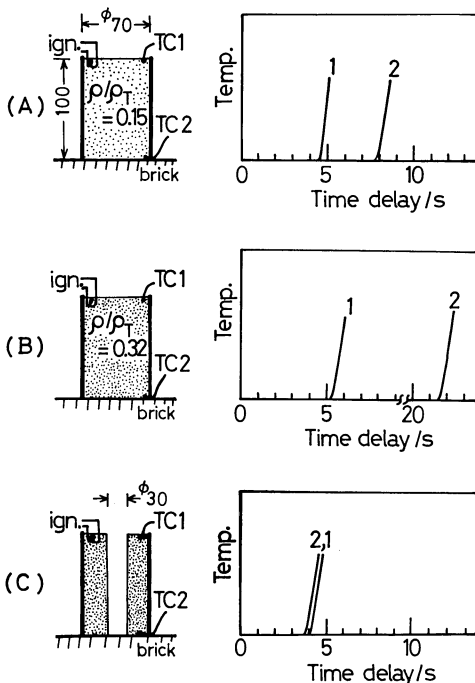


Fig.2 Typical propagation patterns of Thermit reaction (1).

Fig.3 に示す。充填密度の増加とともに、急激な反応伝播速度の減少があらわれている。従来、凝縮系の燃焼に関する研究は、数多く行われている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾が、問題がかなり複雑であるために未だ系統的な研究は行われていない。しかし、出発物質の反応過程における気化や熱分解を考慮した簡単な場合の反応伝播速度の評価は行われている⁽¹⁰⁾。ここでは、反応伝播速度は、気相の関与しない反応では系の密度の平方根の逆数に比例し、急激な気化や熱分解による気相が関与する場合には、密度の逆数に比例すると議論されている。実際に絶対値としての検討は、かなり複雑な多くの因子を含むため困難であるが、本結果の密度に対する依存性が密度の逆数にはほぼ比例していることより、本テルミット反応系では急激な気化により誘導される気相反応が支配的であると考えられる。

Fig.4 に、中空部を有する試料体を横置きとし、中空部での温度を熱電対 TC3 で測定するように配置し、テルミット反応における温度上昇特性の変化を調べた結果を示す。熱電対 TC1 と TC2 は約 10 mm の深さで管内に挿入してあり、中空部表面からの距離は 30 mm 程度であった。

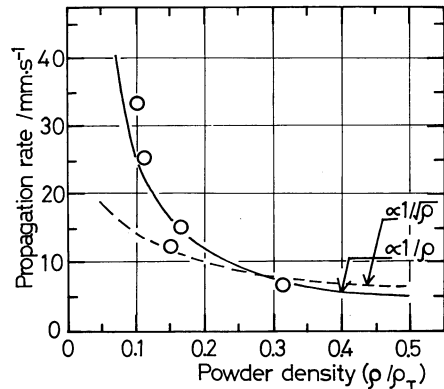


Fig.3 Relationships between propagation rate of reaction and Thermit powder density.

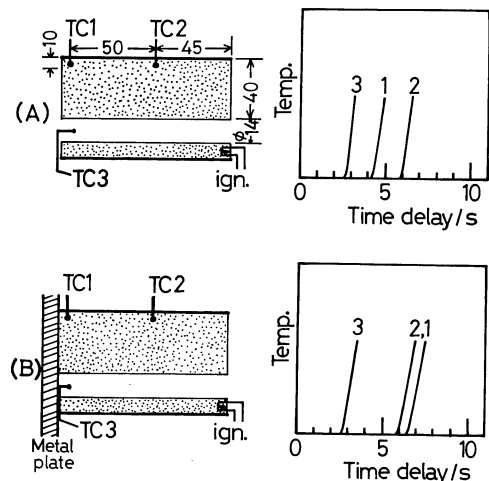


Fig.4 Typical propagation patterns of Thermit reaction (2).

Fig.4(A)では、中空部の温度が第一に上昇し、つぎに管端に近い部分(TC1:管端から5mm)が上昇し、その後管中央部分(TC2)が上昇した。TC2での温度上昇に着目すると、中空部の温度上昇からの遅れ時間が約3.4sである。本試料体の充填密度比が0.21と計算されることより、Fig.3での反応伝播速度を用い粉体中(~30mm)を伝わるのに要する時間は2.7sと推定できた。したがって、TC2の位置までの反応伝播は中空部内表面から行われたと考え得るのであるが、TC1では伝播が速くなっており、管端界面の影響があらわれていると考えられる。そこで、そのような界面の影響を阻止するために、金属板を管端に置き実験した結果、Fig.4(B)からわかるように、管端近傍の温度上昇の特性に顕著な変化があらわれ、管中央部と同程度の時間遅れとなった。中空部の形状や界面の状態による反応伝播速度や伝播の異方性等の変化については、詳細な検討が必要であるが、本結果より推定すると、反応は中空部内表面を優先的に進み、その後粉体系内部へ伝播すると考えられる。

遠心力場でのテルミット反応における温度上昇特性の測定結果を、Fig.5に示す。ここで測定開始は、着火剤投入後誘起される爆風発生の時点より行い、本実験では着火剤投入後約27.5sを経過した後であった。また、本測定は外層金属管の外表面での温度上昇を無線-テレメータで測定しているため、結果はかなり感度が鈍く、熱電対の接触状態の反応過程での変動も予想される。したがって、温度指示の絶対値およびその特性の変化についての詳細な議論は困難である。そこで、温度の上昇開始点にのみ着目すると、Fig.5からわかるように、温度上昇はTC1→TC3→

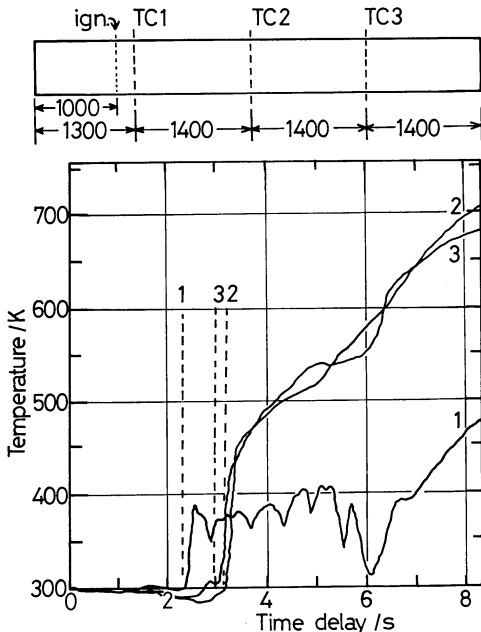


Fig.5 Temperature curves of a Centrifugal-Thermit process obtained by the FM-telemeter technique.

TC2の順に約1sの範囲内であらわれている。TC1での温度特性が、温度上昇後かなり変動しており、熱電対の接触不良とも考えられるのであるが、温度上昇に関しては3点ともほとんど同時に起ったと評価できる。特にTC2とTC3の上昇特性においては、管軸方向より反応が伝播したという解釈では説明がつかず、管内部より同時に伝播したと考える方が妥当である。すなわち、遠心力場でのテルミット反応においては、遠心力の作用により形成された中空部の内表面を反応が急速に伝播し、その後管径方向へ全域にわたり反応が進行すると考えられる。

Fig.6に、管長3mの複合構造管の管軸方向での材料特性の変化を調べた結果を示す。ここで、 ν はポアソン比、 E はヤング率、 σ_p は圧壊強度、 σ_s は圧縮剪断応力、 P はセラミック部の気孔率である。Fig.6からわかるように、管端部で多少の特性変化があらわれているが、その他の個所での特性にはあまり差異はなく、均一な材質であると評価できる。管端部での変化は、金型治具との接触による熱的不安定性に起因するものと考えられる。もし、反応が管軸方向より進行すると考えたならば、生成物の溶解→凝固過程が管軸方向に沿って進むため、特に回転長尺管では均一な材質を期待できない。したがって、本結果のような均一な材質を得るためには、中空管内表面で同時に反応が進行するように配慮することが必要である。

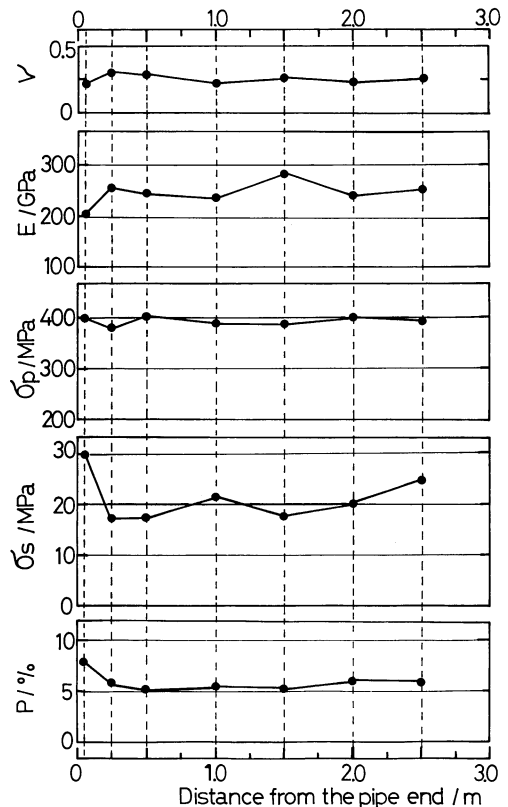


Fig.6 Mechanical properties of a 3 m-long Centrifugal-Thermit pipe.

以上、遠心力場でのテルミット反応の特性を調べ、反応は充填されたテルミット剤の内表面を最初に進行し、その後管径方向に進行することを確認した。本知見は、遠心テルミット法により得られる複合構造管の管軸方向での材質の均一性を裏付けており、今後添加物等を系内に導入する場合において、適切な指針になると考えられる。材質の向上は、主に管径方向での反応特性に依存していると考えられ、今後はテルミット粉末の粉体状態の変化による反応挙動に関する研究が望まれる。

IV. 結 言

本研究では、遠心テルミット法におけるテルミット反応の特性を調べるために、テルミット反応の反応形態に着目し、テルミット剤の充填密度と形状を変化させて、反応伝播の特性を調べた。さらに、遠心テルミット法による長尺複合構造管の製造におけるテルミット反応の特性評価試験および得られる複合構造管の材料特性の評価試験を行った。以上の実験よりつぎの結果を得た。

(1) テルミット剤の充填密度を変化させ、反応を誘導した結果、充填密度の増加とともに反応伝播速度は減少した。その反応伝播速度は、充填密度の逆数に比例していた。

(2) 試料管に中空部を設け、反応を誘導した結果、反応は試料内面を優先的に進行し、その後充填粉末内部に進行することを確認し、本テルミット反応は気相反応が支配的であると評価した。

(3) 遠心力場でのテルミット反応の特性を無線 - テレメ

ータで調べた結果、反応は管内表面を優先的に進行し、その後管径方向へ全体的に同時に進行することが判明した。

(4) 遠心テルミット法により得られた3m長尺複合構造管の材料特性を調べた結果、管端部を除き管軸方向での特性変化がなく、本研究で得られた遠心テルミット法におけるテルミット反応の進行形態に対する考察の妥当性を確認した。

文 献

- (1) 小田原 修：東北工業技術試験所報告，**11**(1980)，53.
- (2) 小田原 修：特許公報，昭57-40219(1982).
- (3) 小田原 修，池内 準：日本金属学会誌，**45**(1981)，316.
- (4) 小田原 修，池内 準：日本金属学会誌，**49**(1985)，801.
- (5) E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov and V. M. Shkuro: *Fizika Goreniya i Vzryva*, **1**(4) (1965), 24.
- (6) サムソノフ：酸化物便覧，日ソ通信社，(1969)，85.
- (7) A. M. Mellor and I. Glassman: *Pyrodynamics*, **3**(1965)，43.
- (8) R. Friedman and A. Maček: *9th Symposium (International) on Combustion*, Academic Press, (1963)，703.
- (9) G. H. Markstein: *AIAA Journal*, **1**(3) (1963)，550.
- (10) A. G. Merzhanov: *Combustion and Flame*, **13**(1969)，143.
- (11) B. I. Khaikin and A. G. Merzhanov: *Fizika Goreniya i Vzryva*, **2**(3) (1966)，36.
- (12) A. G. Merzhanov: *Combustion and Flame*, **11**(1967)，201.
- (13) D. K. Kuehl: *AIAA Paper*, No. 65-103(1965).
- (14) E. I. Maksimov and A. G. Merzhanov: *Fizika Goreniya i Vzryva*, **2**(1) (1966)，47.