

反応拡散系に現れる螺旋進行波について

長山 雅晴^{*}, 池田 勉[†], 石渡 哲哉[‡], 田村 則和[†]

1 はじめに

燃焼合成 (SHS) は, 元素粉末混合体の一端を熱することによって誘導される自己発熱伝播反応を用いて, 高温セラミックス, 金属間化合物, 複合材料等の材料を生成する方法である ([13]). SHS の特徴は, 圧粉体の端点を熱することで反応が起こり温度が 3000K 以上になること, 4cm の圧粉体の合成が数秒で完了すること, 反応開始以降熱を加える必要がないこと等が挙げられる. これまでに SHS には 100 種類以上の反応が知られているが, その代表例としてチタン (Ti) と炭素 (C) から炭化チタン (TiC) への合成が挙げられる (図 1.1).

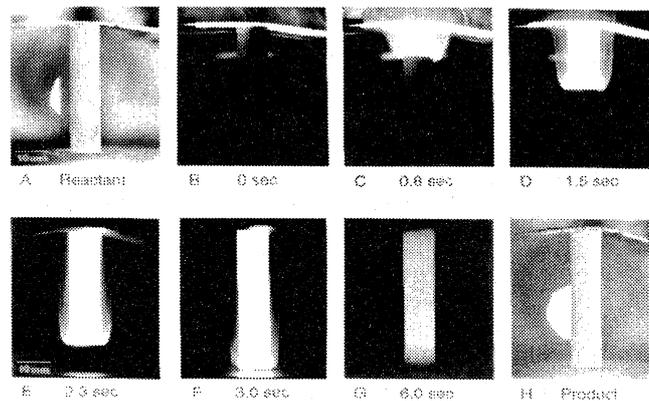


図 1.1: TiC の合成実験: 上端から下端に向かって定常燃焼波が伝播 (龍谷大学 HRC)

SHS では燃焼波の定常伝播性を利用して均一な材料を生成する, 言い換えれば定常燃焼波は高品質な生成物をつくるということである. しかしながら, 定常燃焼性を追求すると急激な温度上昇による爆発の危険性を伴い, 温度上昇を抑えると燃焼波の定常伝播性が失われ, 不均一材料を生成することが知られている ([11], [12]). このとき, 燃焼波が振動しながら進行 (脈動燃焼波) する現象や, 圧粉体の表面を燃焼波が螺旋状に進行 (螺旋燃焼波) する現象が報告されており, この場合合成終了後に圧粉体表面に螺旋燃焼の跡が残る (図 1.2).

このような燃焼合成に現れる現象の数理解析は温度 T と 反応率 η の 2 変数モデル方程式 [9]

$$\begin{cases} C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = C_p \rho \alpha \Delta T + Q_M \rho K_0 (1 - \eta)^N \phi(T), \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = K_0 (1 - \eta)^N \phi(T), \end{cases} \quad \text{in } \Omega, t > 0, \quad (1.1)$$

^{*} 京都大学 数理解析研究所, [†] 龍谷大学 理工学部 数理情報学科, [‡] 龍谷大学 ハイテクリサーチセンター

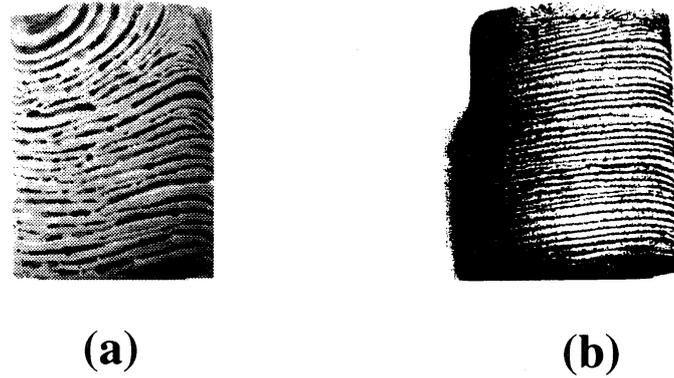


図 1.2: 螺旋燃焼の痕跡, 上端から下端に向かって燃焼波が伝播:(a)Ti + Ni の合成実験, 不規則螺旋燃焼の痕跡 (龍谷大学 HRC); (b) Ti + Si の合成実験, 規則的螺旋燃焼の痕跡 ([11])

を通して行われている。ただし,

$$\phi(T) = \begin{cases} \exp(-E/RT) & T \geq T_{ig}, \\ 0 & T < T_{ig} \end{cases} \quad (1.2)$$

である。ここで, C_p , ρ , Q_M , α , E , R , K_0 , T_{ig} は正定数であり, それぞれ定圧比熱, 圧粉体密度, 反応熱, 拡散係数, 見かけの活性化エネルギー, 気体定数, 前指数項, 燃焼開始温度である。(1.1) に対して, 1次元進行波解(定常燃焼波)の存在 [7] や E が十分大きければ 1次元進行波解は不安定であること [2] が知られている。また, E をパラメータとしたとき, 数値計算によって脈動進行波(非定常燃焼波)は進行波からの Hopf 分岐現象によって出現すること [9] や E を大きくするとカオスの脈動進行波が出現することも知られている ([1], [5])。更に E を大きくすると間欠的伝播過程を経て反応停止に至ることが知られている [6]。このように 1次元進行波の伝播過程については解析と数値シミュレーションによって詳しく調べられている。一方, 円柱領域での螺旋進行波については, (1.1)-(1.2) に対して $E \uparrow \infty$ とした縮約方程式 (1変数) に対する進行波の Hopf 分岐による不安定化 [8] や螺旋進行波の存在 [14] が知られているが, (1.1)-(1.2) に対する螺旋進行波の存在やその発生機構の本質が何であるかは明確となっていない。また, 螺旋進行波が伝播するときの円柱内部の伝播形態もわかっていない。我々は, 螺旋進行波の発生機構および伝播形態を理解するために, SHS モデル方程式を用いて, 円柱領域での進行波の様相が物理パラメータによってどのように変化するかを数値実験によって調べた。その結果, 1次元進行波が安定性を失い脈動進行波が出現したとき, 進行波面は不安定化し, 螺旋進行波が出現することがわかった。また, 螺旋進行波の伝播形態は円柱側面付近では螺旋運動をしているが, 中心付近は 1次元脈動進行波的に伝播していることがわかった。

2 SHS モデル方程式

次の 2 成分反応系の燃焼合成 (SHS) の数理モデルを考える。



ここで R_1 と R_2 は反応物質, P は生成物, m と n は反応次数を表す. 例えば, (2.1) は Ti-C 反応系に対する $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ や Ti-B 反応系に対する $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ を表している. 反応率 $k(T)$ は Arrhenius 則によって記述される温度 T の関数であり,

$$k(T) = k_0 \phi(T), \quad \phi(T) = \begin{cases} \exp(-E/RT) & T \geq T_{ig}, \\ 0 & T < T_{ig} \end{cases} \quad (2.2)$$

となる. ここで k_0 , E , R , T_{ig} はそれぞれ前指数項, 見かけの活性化エネルギー, 気体定数, 燃焼開始温度である. (2.2) は温度 T が $T < T_{ig}$ ならば反応は起こらず, T_{ig} より高くなると合成を開始することを意味している. いま, $c_1(t)$, $c_2(t)$ を時刻 t での R_1 , R_2 の密度とすると, (2.1) に対するモデル方程式は

$$\begin{cases} C_p \rho \dot{T} = Q k_0 c_1^m c_2^n \phi(T), \\ \dot{c}_1 = -m k_0 c_1^m c_2^n \phi(T), \quad t > 0, \\ \dot{c}_2 = -n k_0 c_1^m c_2^n \phi(T) \end{cases} \quad (2.3)$$

となる. ここで, $\dot{}$ は時間微分, C_p , ρ , Q はそれぞれ定圧比熱, 圧粉体の密度, 反応熱を表す. (2.3) の第2項, 3項から

$$\frac{\dot{c}_1(t)}{m} - \frac{\dot{c}_2(t)}{n} = 0, \quad t > 0 \quad (2.4)$$

となり

$$\frac{c_1(t)}{m} - \frac{c_2(t)}{n} = \frac{c_1(0)}{m} - \frac{c_2(0)}{n}, \quad t > 0 \quad (2.5)$$

を得る. R_1 と R_2 の混合粉末体が合成によって完全に生成物質 P に変化したとすると

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_1(t) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} c_2(t) = 0, \quad \frac{c_1(0)}{m} - \frac{c_2(0)}{n} = 0 \quad (2.6)$$

と仮定できる. ここで, $c(t) = c_1(t)/m (\equiv c_2(t)/n)$ とおくと (2.3) は次のように書き換えられる:

$$\begin{cases} C_p \rho \dot{T} = Q k_0 m^m n^n c^{m+n} \phi(T), \\ \dot{c} = -k_0 m^m n^n c^{m+n} \phi(T), \end{cases} \quad t > 0. \quad (2.7)$$

一般に, C_p と Q は温度依存性を持つが, ここでは適当な平均をとることで定数と仮定する. 従って, 燃焼温度 T_b が

$$T_b = T_0 + \frac{Q}{C_p \rho} c_0 \quad (2.8)$$

と定義できる. ここで, $T_0 = T(0)$, $c_0 = c(0)$. いま, $T_0 > T_{ig}$ ならば (2.8) の解 $T(t)$, $c(t)$ は

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (T(t), c(t)) = (T_b, 0) \quad (2.9)$$

となる。

空間分布を考慮した温度 $T(t, \mathbf{x})$ と密度 $c(t, \mathbf{x})$ の数理モデルは次のようになる:

$$\begin{cases} C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = C_p \rho \alpha \Delta T + Q k_0 m^m n^n c^{m+n} \phi(T), \\ \frac{\partial c}{\partial t} = -k_0 m^m n^n c^{m+n} \phi(T), \end{cases} \quad \text{in } \Omega, t > 0. \quad (2.10)$$

ここで, α は拡散係数, Ω は円柱領域 (圧粉体) とする. 我々は次の無次元化を導入する:

$$\begin{cases} K_0 = k_0 m^m n^n c_0^{m+n-1}, \quad \tau = K_0 t, \quad \mathbf{y} = \sqrt{\frac{K_0}{\alpha}} \mathbf{x}, \\ u(\tau, \mathbf{y}) = \frac{T(\frac{\tau}{K_0}, \sqrt{\frac{\alpha}{K_0}} \mathbf{y}) - T_0}{T_b - T_0}, \quad \eta(\tau, \mathbf{y}) = 1 - \frac{1}{c_0} c(\frac{\tau}{K_0}, \sqrt{\frac{\alpha}{K_0}} \mathbf{y}). \end{cases} \quad (2.11)$$

ここで, u と η はそれぞれ無次元化温度, 合成率とよばれる. $\tau, \mathbf{y}, \bar{\Omega} = \{\sqrt{K_0/\alpha} \mathbf{x}; \mathbf{x} \in \Omega\}$ をそれぞれ t, \mathbf{x}, Ω と置き換えると, (2.10) から次の無次元化 SHS モデル方程式を得る:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + (1 - \eta)^N \Phi(u), \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = (1 - \eta)^N \Phi(u), \end{cases} \quad \text{in } \Omega, t > 0. \quad (2.12)$$

ここで $N = m + n$, $\Phi(u)$ は

$$\Phi(u) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{e}{u + u_0}\right) & u \geq u_{ig}, \\ 0 & u < u_{ig} \end{cases} \quad (2.13)$$

である. ただし,

$$e = \frac{E}{R(T_b - T_0)}, \quad u_0 = \frac{T_0}{T_b - T_0}, \quad u_{ig} = \frac{T_{ig} - T_0}{T_b - T_0} \quad (2.14)$$

である.

本研究では反応次数 N は m, n に依存しない定数として取り扱う. 本来ならば, 反応式 (2.1) から $M = m + n$ である. しかしながら, 実際の Ti-C 反応系の実験においては炭素のチタン層への溶解過程や炭化チタン層を通り抜ける炭素の拡散過程があり, 化学反応式 (2.1) はそれらを考慮していない. 我々の数理モデルは, それらの無視した効果を N を通して取り入れる.

ここで, 我々の数理モデルにおける Q が初期密度に依存しない反応物質固有の反応熱となっているのに対し, Merzhanov モデル (1.1) の Q_M は初期密度に依存して変化する反応熱として表されており, その関係は

$$Q_M = \frac{Q c_0}{\rho} \quad (2.15)$$

となっていることに注意する.

3 パラメータ設定

モデル方程式 (2.12)-(2.13) の数値計算では, TiC 燃焼合成の実験で用いられた次の値を使う ([3], [15]).

$$\begin{cases} C_p = 53.78 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, & Q = 184.5 \times 10^3 \text{ J/mol}, \\ T_{ig} = 1924 \text{ K}, & T_0 = 298 \text{ K}, \quad m = 1, \quad n = 1, \quad N = 3.0. \end{cases} \quad (3.1)$$

ただし, 理想気体定数 R は $8.3135 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ とする. 一般に, C_p は温度に依存しているが, ここでは 298 K から 3200 K での平均を採用した. 見かけの活性化エネルギー E は $O(10^5)$ (J/mol) を取る. 燃焼合成でコントロールできるパラメータとして T_0 と E が知られている. その中で, E は反応物質の粒径によってコントロール可能なので, 我々は E を自由パラメータとして数値計算をしていく.

4 数値計算

モデル方程式 (2.12) の数値計算は, 前節のパラメータを (2.14) に代入して得られた数値をもとにして行う. このとき Q の値は密度に対する依存性を考慮した値を取っていることから, 我々のモデル方程式中では

$$\frac{Qc_0}{\rho} = 184.5 \times 10^3 \quad (4.1)$$

となることに注意する. 以後では, 方程式 (2.12) に含まれる自由パラメータ e の代わりに E の値を表示する.

4.1 1次元問題

差分化に伴う振動現象を抑えるために, 池田-鍛冶屋-島田の方法を用いて次のように差分化を行う [4].

$$\begin{cases} u_i^{k+1} - u_i^k = \alpha r (u_{i+1}^{k+1} - 2u_i^{k+1} + u_{i-1}^{k+1}) + dt (1 - \eta_i^k)^{N-1} (1 - \eta_i^{k+1}) \Phi(u_i^k), \\ \eta_i^{k+1} - \eta_i^k = dt (1 - \eta_i^k)^{N-1} (1 - \eta_i^{k+1}) \Phi(u_i^k) \end{cases} \quad (4.2)$$

ただし, $r = dt/dx^2$, $u_i^k = u(k \times dt, i \times dx)$, $\eta_i^k = \eta(k \times dt, i \times dx)$ である. この差分化によって $\eta < 1$ が保証される. 最初に, このスキームを用いてこれまでに知られている進行波の安定性を調べる.

(1-1) $E = 230 \times 10^3$ のとき, 進行波解が漸近安定となる (図 4.1). この結果は, Logak らが示した結果 [7] の E が小さい場合に対応している.

(1-2) E を徐々に大きくしていくと進行波解は Hopf 分岐によって不安定化し, 脈動進行波解が出現する (図 4.2). この結果は, Logak らが示した結果 [2] の E が大きい場合に対応している.

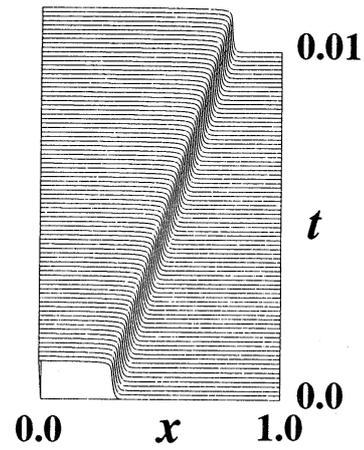


図 4.1: 安定進行波: $E = 230 \times 10^3$, 温度 u のプロファイル

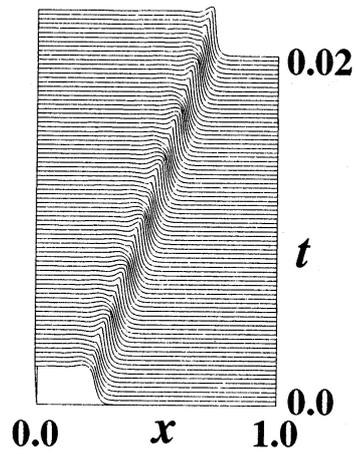


図 4.2: 脈動進行波: $E = 267 \times 10^3$, 温度 u のプロファイル

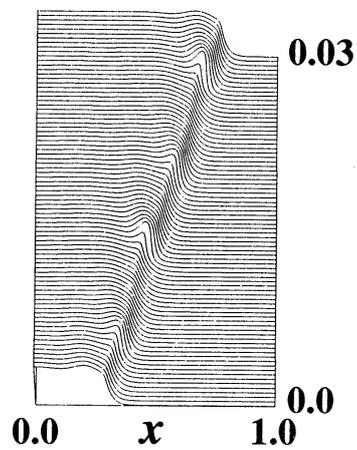


図 4.3: 2 周期脈動進行波: $E = 285 \times 10^3$, 温度 u のプロファイル

(1-3) 更に E を大きくしていくと、周期倍化現象により、2周期脈動進行波解が出現する (図 4.3).

E をパラメータとしたとき進行波の分岐現象は $N = 1$ の結果 ([1],[5]) と同様であることから、 E を変化させたときの解の定性的性質は $N \geq 1$ に依存しないと考えられる. 更に、図 4.1 - 4.3 から E を大きくすると進行波の平均伝播速度は遅くなっていることがわかる. 以降は議論を簡単にするために、自由パラメータ E の値を $E = 230 \times 10^3$ または $E = 267 \times 10^3$ のいずれかとする.

4.2 円柱領域 (圧粉体)

圧粉体中での進行波の伝播過程を調べるために領域 Ω を円柱領域 $\Omega = \{(r, \theta, z); 0 \leq r < R, 0 \leq \theta < 2\pi, 0 < z < L_z\}$ とする. 境界条件として円柱側面では断熱条件

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad \text{on } r = R, t > 0 \quad (4.3)$$

とする. 更に上端と下端でも断熱境界条件を課し、円柱の長さ $L_z = 1$ として数値計算を行う. 以下での数値計算は方程式(2.12)を(4.2)と同様に差分化し、陽解法によって行った. このとき領域 Ω の分点数はそれぞれ $n_\theta = 161, n_r = 81, n_z = 401$ とした.

(3-1): 1次元定常進行波が安定な場合 ($E = 230 \times 10^3$) 円柱領域における問題についても、進行波面は安定であり、定常進行波が現れる (図 4.4). このとき進行波面は安定であった.

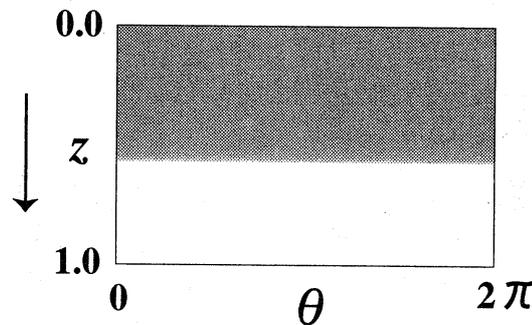


図 4.4: 安定進行波:円柱表面の展開図での温度分布, 進行波面は安定, $E = 230 \times 10^3, R = 0.1$

(3-2): 1次元脈動進行波が安定な場合 ($E = 267 \times 10^3$) 円柱半径が小さいとき、進行波面は安定であり、脈動進行波が現れる (図 4.5). 徐々に半径を大きくすると、進行波面が不安定化を起し、円柱側面に複数の Hot Spot (HS) が出現し、HS が螺旋状にランダムに回転しながら進行する螺旋進行波が出現する (図 4.6). また、初期値の違いのみによって同一方向に回転する HS を 1 つ持つ螺旋進行波 (1-HS 螺旋進行波, 図 4.7a) や HS を 2 つ持つ螺旋進行波 (2-HS 螺旋進行波) も出現する (図 4.7b). このパラメータに現れる螺旋進行波は回転方向に振動しながら進む非定常螺旋進行波であり、一定速度の螺旋進行波 (定常螺旋進行波) を得ることが出来なかった.

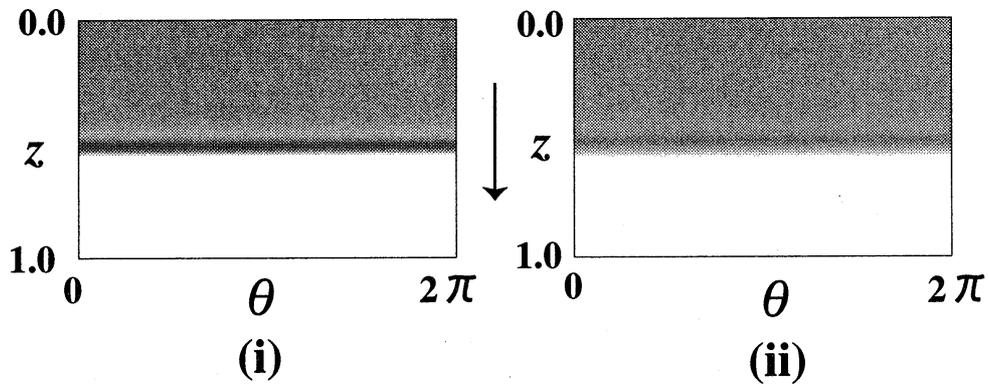


図 4.5: 脈動進行波の時系列: 進行波面は安定, $E = 267 \times 10^3, R = 0.07$

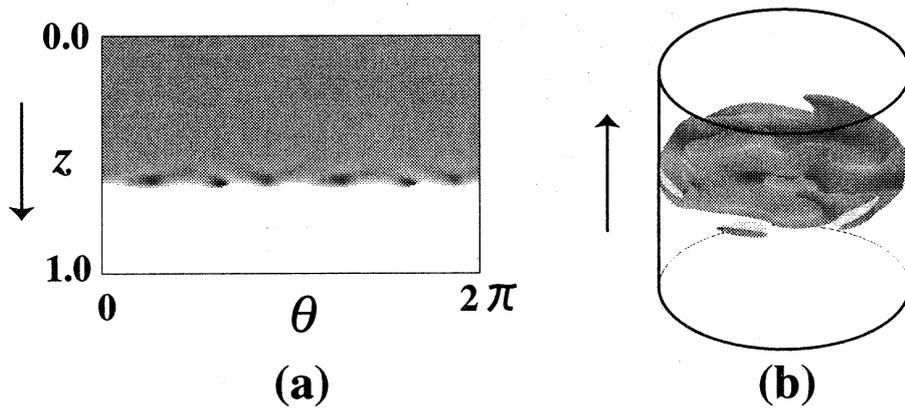


図 4.6: 螺旋進行波: 進行波面が不安定化し螺旋進行波へ発展, (a) 円柱表面での温度分布; (b) 螺旋進行波の等温面, $E = 267 \times 10^3, R = 0.3$

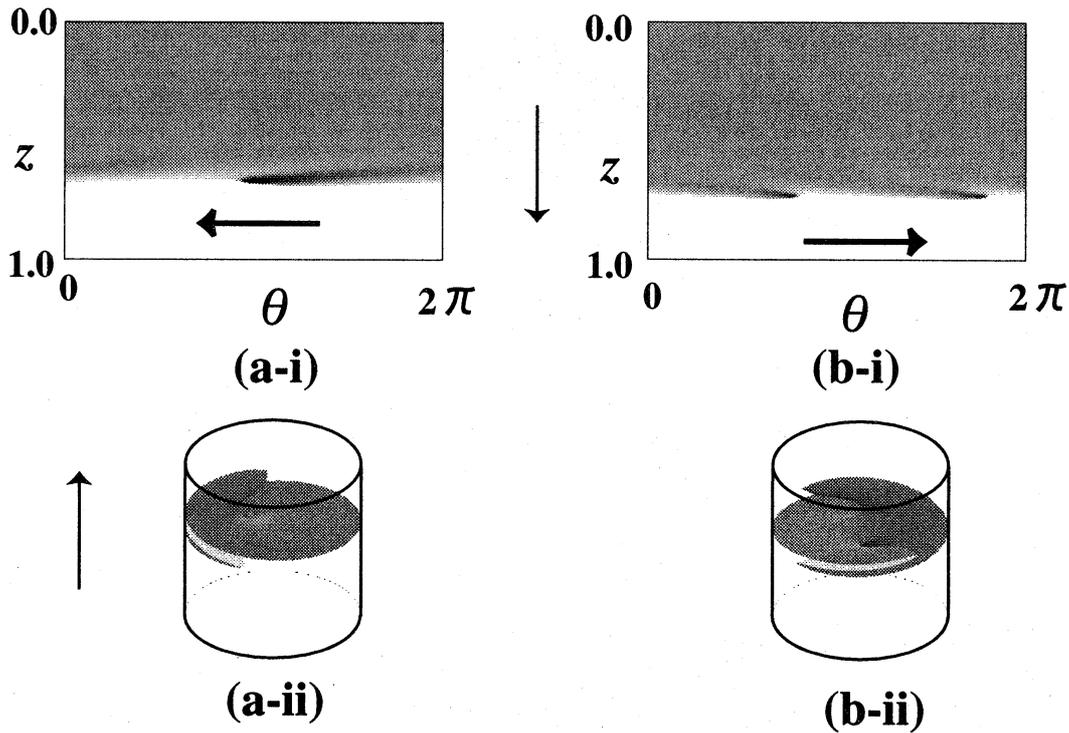


図 4.7: 螺旋進行波:1-HS 螺旋進行波 (a) と 2-HS 螺旋進行波 (b) の共存, $E = 267 \times 10^3$, $R = 0.1$, (i) 円柱表面での温度分布;(ii) 螺旋進行波の等温面

断熱条件の下で数値計算を行った(3-2)の場合には, 実験に見られるような反応後の螺旋模様は残らなかった(図 4.8). そこで, 実験でも確認されている熱損失を円柱側面の境界条件として導入する. 本研究では対流による熱損失効果を表す境界条件

$$\frac{\partial u}{\partial r} = -\lambda u \quad \text{on } r = R, t > 0 \quad (4.4)$$

を導入する. このとき, 実験で観察されるような反応後に現れる螺旋模様の再現に成功した(図 4.9(a)). また, 1-HP 螺旋進行波が出現した場合は, 図 4.9(b) のような 1 モードの螺旋模様が圧粉体表面に残る.

最後に円柱内部での 2-HS 螺旋進行波の伝播形態を調べた. その結果, 境界付近では螺旋運動をしており, 中心付近では 1 次元脈動進行波的に伝播していることがわかった(図 4.10).

5 まとめ

本研究では, 螺旋進行波の発生機構とその伝播形態をモデル方程式の数値実験から解明することを目的とし, 研究をすすめた. その結果次のことがわかった:(1) 螺旋進行波の本質は進行波の非定常伝播性であり, 脈動進行波との相違は円柱半径の大きさである;(2) 熱損失効果は反応終了後に現れる螺旋模様の再現に必要なである;(3) 非定常螺旋進行波の内部での伝播形態は, 中心付近は 1 次元的伝播であり, 境界付近は回転伝播している. これまでの数値計算結果から得られた事実として, 1 次元進行波が安定ならば進行波面は安定であり, 進行波が不安定化するならば進行波面が不安定化することがわかる. この結果から

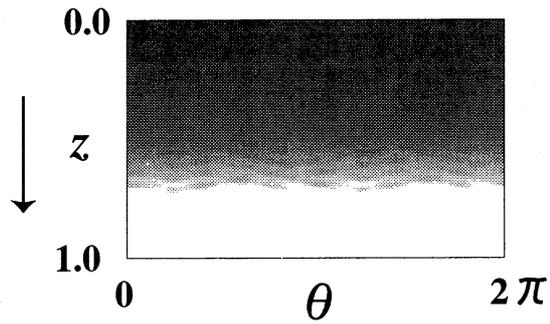


図 4.8: 螺旋進行波:円柱表面での合成率 η , $E = 267 \times 10^3$, $R = 0.3$

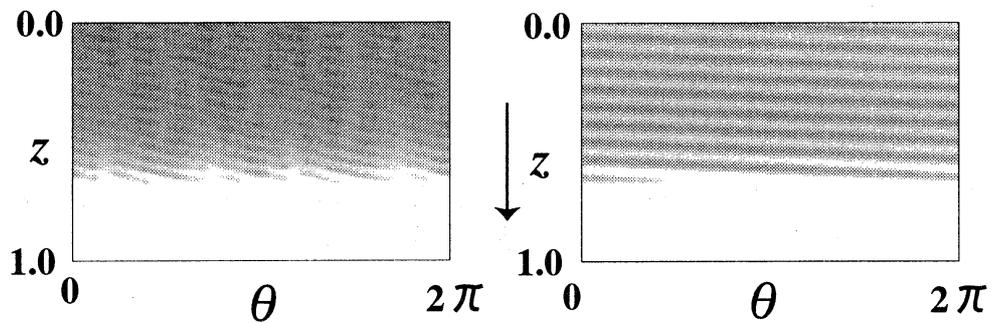


図 4.9: 放熱効果を考慮した螺旋進行波に対する円柱表面での合成率 η , (a) ランダム螺旋進行波;(b)1-HS 螺旋進行波, $E = 267 \times 10^3$, (a) $R = 0.3$, (b) $R = 0.1$

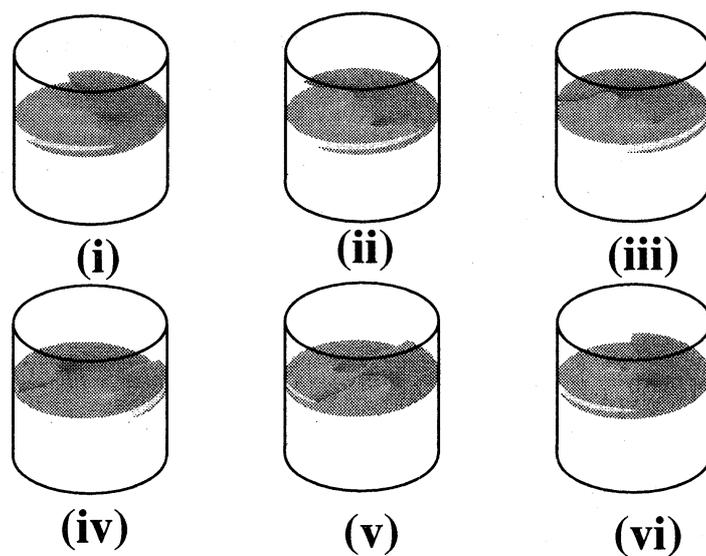


図 4.10: 2-HS 螺旋進行波の等温面の時系列: $E = 276 \times 10^3$, $R = 0.2$

1次元進行波解がHopf分岐を起こし振動進行波解が出現するならば、円柱領域においてスパイン波が形成されるのはいかと予想される。そこで次のような自己触媒反応モデル:

$$\begin{cases} u_t = \Delta u + vf(u), \\ v_t = d\Delta v - vf(u), \end{cases}, x \in \Omega, t > 0. \quad (5.1)$$

を考える, ただし $f(u) = u^m$ とする. (5.1) は Metcalf らによる数値計算によって, $m \geq 8$ のとき脈動進行波が出現することを報告している [10](図 5-1(a), (b)). 円柱領域において(5.1) を数値計算した結果, 1次元進行波が安定なときは平面進行波は安定であり(図 5-2), 1次元脈動進行波が出現するとき螺旋進行波が出現することがわかった(図 5-3). 以上の結果から, 螺旋進行波の出現には「1次元進行波解が不安定化し脈動進行波解が出現すること」が重要であることがわかった.

参考文献

- [1] A.Bayliss and B.J.Matkowsky “Two routes to chaos in condensed phase combustion”, SIAM J.Appl.Math. 50(2), 437–459(1990).
- [2] A.Bonnet and E.Logak “Instability of travelling waves in solid combustion for high activation energy”, to appear.
- [3] S.D.Dunmead, D.W.Readey and C.E.Semler, “Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni Systems”, J.Am.Ceram.Soc. 72(12), 2318–2324(1989).
- [4] T.Ikeda, S.Kajiya and H.Shimada, “TiC 燃焼合成過程のシミュレーション”, 龍谷大学ハイテク・リサーチ・センター平成9年度第1プロジェクト研究報告会資料,(1998).
- [5] 小林 亮, 三村 昌泰, “燃焼現象におけるパターン形成” 非線形現象と大規模科学技術計算, 龍谷大学科学技術研究センター,(1990).
- [6] S.Kajiya, “燃焼合成反応における燃焼形態の遷移過程 - 定常伝播から伝播停止まで -”, Master’s thesis, Ryukoku University, (1999) (in Japanese).
- [7] E.Logak and V.Loubeau, “Travelling waves solutions to a condensed phase combustion model”, Asymptotic Analysis 12, 259–294(1996).
- [8] B.J.Matkowsky and G.I.Sivashinsky, “Propagation of a pulsating reaction front in solid fuel combustion”, SIAM J.Appl.Math., 35, 465-478(1978).
- [9] A.G.Merzhanov, “The Theory of Gassless Combustion”, Arch,Procesow Spalania, 5(1),17–39(1974).
- [10] M.J.Metcalf, J.H.Merkin and S.K.Scott, “Oscillating wave fronts in isothermal chemical systems with arbitrary powers of autocatalysis”, Proc.R.Sco.Lond.A, 447, 155-174(1994).
- [11] Z.A.Munir and U.Anselmi-Tamburini, “Self-propagating Exothermic Reactions: the Synthesis of High-temperature Materials by Combustion”, North-Holland (1989).

- [12] 燃焼合成研究会, “燃焼合成の化学”, 株式会社ティーアイシー,(1992).
- [13] 大柳満之, “ハイテク・リサーチ・センター第1プロジェクトの研究と機器 - 研究課題: 超高温発熱反応による新無機材料の研究開発 -”, 龍谷理工ジャーナル第9巻第3号,(1997).
- [14] G.Sivashinsky, “On Spinning Propagation of Combustion Waves”, SIAM J.Appl.Math. 40(3), 432-438(1981).
- [15] 山本 武志, “燃焼合成の速度論的解析”, Master's thesis, Ryukoku University,(1995) (in Japanese).