

## 小特集 数値シミュレーションによる熱プラズマ制御に関する研究の現状と展望

# 2. 熱プラズマの解析に用いられる電磁熱流体モデル

渡辺隆行, 田代真一<sup>1)</sup>

東京工業大学大学院総合理工学研究科, <sup>1)</sup>大阪大学接合科学研究所

(原稿受付: 2011年4月21日)

熱プラズマは連続流体として扱うことができるので, 一般の流体力学の保存式を解くことによって, 熱プラズマの温度, 速度, 濃度分布を求めることができる. 本章では電磁熱流体モデルの概要とモデリングに必要な輸送特性の算出方法について解説し, 熱プラズマのモデリングに関する最近の研究動向を紹介する.

### Keywords:

DC arc, induction thermal plasma, transport property, welding arc, nanoparticle formation

## 2.1 はじめに

熱プラズマは高温熱源として従来から利用されており, 溶接, 溶断, 溶解, 精錬等の産業応用を対象として研究が行われてきた. これらの応用分野に加えて, ガラス熔融やナノ粒子の製造なども実用化に向けた研究成果が報告されている. 特に熱プラズマによる材料合成では, 従来の方法では合成が難しい形態, 結晶構造, 化学組成の材料を合成できることが大きな特長である. さらに熱プラズマ技術はPCBやフロンなどの特殊な産業廃棄物の処理, 焼却灰の熔融処理などの大規模な一般廃棄物処理, および放射性廃棄物の処理などにも適用されている.

熱プラズマの応用分野では, 分光計測などの非接触的な計測とともに, 熱プラズマを有効に活用するための手段として数値シミュレーションが強力なツールとなる. しかし, 10,000 K以上の温度領域中を飛行する処理物質, あるいは水冷電極等の存在によって, 物性値が桁違いに異なる領域が混在するプロセスのモデリングが必要となる. 数値シミュレーションを用いて熱プラズマの温度や速度の分布, および化学種の濃度分布などを予測することはプロセスの特性を知るために有効な手段ではあるが, 希薄ガス中のプラズマのモデリングとは異なったアプローチが必要となる.

本章では電磁熱流体モデルの概要とともに, 熱プラズマのモデリングに関する最近の研究動向を紹介する. 直流放電アークとしては, アークと材料物質の相互作用が問題となる溶接アークのモデリングにおいて, 特に電極や母材との熱的・力学的相互作用, および母材からの金属が混入するモデルを取り上げる. 高周波(RF)熱プラズマとしては, プラズマ中のナノ粒子生成モデルを紹介する. ナノ粒子合成プロセス全体をモデル化するには, プラズマの熱流動だけではなく, プラズマから原料への伝熱現象とナノ粒子の核生成・生長過程の定式化が重要であり, 学術的にも

産業応用の面からも重要な課題である.

## 2.2 連続流体としての熱プラズマ

熱プラズマでは, 放電現象に加えて, 流動, 伝熱, 物質移動, 化学反応などの現象が重畳する複雑な反応熱流動場が形成されている. このような現象を連続流体として扱うことができるかどうかはクヌッセン(Knudsen)数 $Kn$ で判断できる. クヌッセン数はプラズマの平均自由行程 $l_m$ と代表長さ $L$ の比であり, 式(1)で定義される.

$$Kn = l_m / L \quad (1)$$

熱プラズマの場合は平均自由行程が数 $\mu\text{m}$ 程度であり, 流動現象や伝熱現象における代表長さは数 $\text{mm}$ から数十 $\text{mm}$ オーダーであることから, クヌッセン数は $10^{-3}$ から $10^{-4}$ 程度となる. よって, 熱プラズマは通常は連続体として扱うことができるので, プラズマを構成する多数の分子の個々のパラメータを考慮することなく, 密度, 速度, 圧力, 温度などの平均量だけを用いて現象を記述することができる.

ただし, 熱プラズマ中で数 $\mu\text{m}$ 程度の微粒子を扱うプロセスの場合(微粉末を原料としたナノ粒子合成, 粒子の球状化など)には, 熱プラズマの平均自由行程と処理対象物の代表長さが同程度になる. この場合には連続流体としてプラズマを扱うことができなくなるので, 非連続流体としてプラズマを扱うことが必要となる.

## 2.3 熱プラズマのLTEの妥当性

連続流体モデルでは, マクスウェル方程式で電磁界を解析しながら, 流体の基礎方程式を解く. プラズマの発生と維持に必要な荷電粒子は電子衝突電離によって生成され, ラジカルは電子衝突解離によって主に生成されるが, 熱プラズマに対する基礎方程式を立てるためには局所熱平衡

(LTE)を仮定することが多い。この場合には、すべての反応速度が無限大、つまり電離や解離が熱平衡状態に達するとされる。

さらに、電子温度、ガス温度などの温度がすべて等しいとすることができるので、数値解析の簡略化のためにLTEの仮定は有効である。熱プラズマの輸送特性（電気伝導度、熱伝導度、粘性係数など）や熱力学特性（密度、比熱、エンタルピーなど）は、温度と圧力のみ関数として計算することができる。さらにエネルギー方程式も簡単になることから、プラズマを高温の連続流体として扱うことができるので、数値解析は非常に容易になる。これが非平衡プラズマと異なる点である。

ただし、急激な温度または密度勾配がないこと、粒子衝突による励起が支配的であることなどがLTE状態であるための条件であり、熱プラズマでもこれらの条件を満たさない場合がある。化学反応速度は有限であり、プラズマ中では反応平衡状態にならない場合があるが、反応非平衡性が問題となるかどうかは、対象としている時間スケールと、粒子の対流・拡散による輸送速度、反応速度との関係で決まる。定常状態であっても、粒子の対流・拡散による輸送速度と反応速度との関係から反応非平衡性を考慮すべき場合がある。非平衡性が重要かどうかはダムケラー（Damkohler）数で判断できる。

$$\zeta = \tau_d / \tau_r \quad (2)$$

ここで $\tau_d$ は拡散における代表時間、 $\tau_r$ は反応における代表時間であり、ダムケラー数が大きいと化学的平衡流れ、小さいと化学的非平衡流れとなる。

図1にRFプラズマのコイル領域における解離反応に対するダムケラー数と非平衡度の半径方向の分布を示す[1]。プラズマの高温領域では、ダムケラー数は大きな値を示すが、トーチ壁に近づくにつれてダムケラー数が急激に減少し、ダムケラー数が1以下となる位置で非平衡度は急上昇している。ダムケラー数が小さく、非平衡度の値が

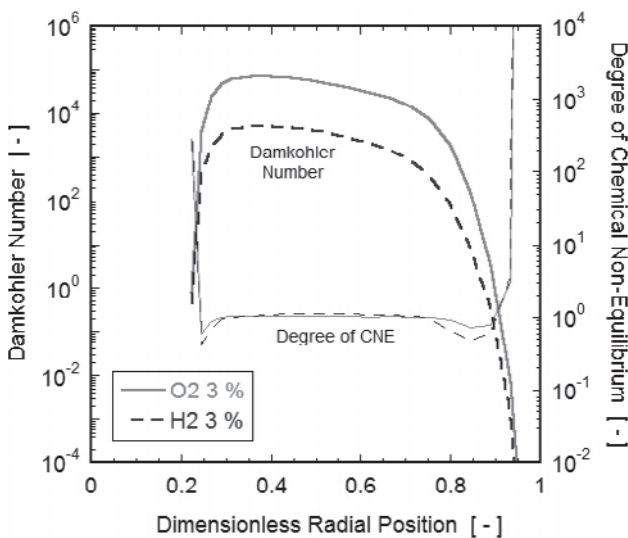


図1 RFプラズマにおけるダムケラー数と非平衡度の半径方向分布。

大きいほど非平衡性が強くなり、その逆は平衡が仮定できることを示している。トーチ壁近傍では濃度勾配が大きいため、解離した原子が拡散によって低温のトーチ壁近傍に移動する速度が、再結合して分子になる反応速度よりも速くなり、その結果、反応非平衡性が現れている。また、水素原子の拡散係数は酸素原子の拡散係数に比べて大きいため、アルゴン-水素プラズマのダムケラー数のほうが小さくなっている。

熱プラズマにおける非平衡性の問題については、本誌小特集6章「熱プラズマの非平衡特性の制御」、および本誌2006年の小特集「材料プロセッシングを支える熱プラズマの新展開」[2]、2009年の講座「熱流を伴う反応性プラズマを用いた材料合成プロセス」[3]を参照していただきたい。

## 2.4 熱プラズマのモデリングのための基礎方程式

非平衡プラズマでは、電子のエネルギー分布をボルツマン方程式から求め、その平均電子エネルギーをエネルギー方程式で保存するのが一般的であり、連続方程式と運動方程式は、電子、イオン、中性粒子について考慮した3流体モデルが用いられる。これに対して熱プラズマの場合には、プラズマを構成している電子、イオン、中性粒子をまとめて導電性流体として取り扱い、粒子個々についての運動方程式を解く必要はない。つまり、一般的な熱流動を記述する基礎方程式にプラズマ特有の項を加えることで基礎方程式を記述することができる。

連続方程式：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3)$$

ここで $\rho$  [kg m<sup>-3</sup>] は数密度、 $\mathbf{u}$  [ms<sup>-1</sup>] は速度である。

運動方程式：

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (4)$$

圧力勾配により働く力を表す右辺第1項の $p$  [Pa]は圧力である。粘性により働く力を表す第2項の $\bar{\tau}$  [Pa]は粘性応力テンソルである。ローレンツ力を表す第3項の $\mathbf{j}$  [Am<sup>-2</sup>]は電流密度、 $\mathbf{B}$  [T]は磁束密度である。

イオンや中性粒子などの重粒子に比べ質量の小さい電子は電界により容易に加速されるため、熱プラズマでは電子温度が重粒子温度よりも高くなるという熱的な非平衡状態となる場合がある。この場合には、電子と重粒子の2つのエネルギー保存式を用いて、電子と重粒子の衝突により交換されるエネルギーを考慮した2温度モデルの解析手法が必要となる。

重粒子に対するエネルギー方程式では、従属変数としてプラズマのエンタルピー $h$ を用いる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = & -\nabla \cdot \mathbf{q}_h + \Phi_h + E_{ch} \\ & + \sum \nabla \cdot (\rho D_i h_i \nabla Y_i) - \sum \Delta Q + E_{ch} \end{aligned} \quad (5)$$

右辺第1項は熱伝導による熱流束であるが、従属変数とし

てエンタルピーを用いる場合でも、重粒子に対する温度勾配として熱伝導が定義されることに注意する。第2項の  $\Phi_h$  [Wm<sup>-3</sup>] は粘性応力による熱散逸関数、第3項の  $E_{eh}$  [Wm<sup>-3</sup>] は電子と重粒子の弾性衝突によるエネルギー交換を表す。第4項は拡散によるエンタルピー輸送の項、第5項は重粒子依存の化学反応による反応熱の授受の項である。

電子に対するエネルギー方程式：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{5}{2} n_e k_b T_e \right) + \nabla \cdot \left( \frac{5}{2} n_e u k_b T_e \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_e + \Phi_e - E_{eh} + \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} - R - \frac{5}{2m_e} k \nabla \cdot (T_e \mathbf{E}) - \sum \Delta Q_i \quad (6)$$

右辺第4項の  $\mathbf{E}$  [Vm<sup>-1</sup>] は電界強度であり、この項はジュール熱の発生を表す。第5項の  $R$  [Wm<sup>-3</sup>] は放射損失、第6項は両極性拡散によるエネルギー輸送の項、第7項は電子依存の化学反応による反応熱の授受の項である。

化学反応がある場合は、化学種の成分保存式を考慮する。

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \omega_i \quad (7)$$

ここで、 $Y_i$  は  $i$  種の質量分率、 $\omega_i$  [kg m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>] は単位体積あたりの質量生成率である。拡散による質量流束  $\mathbf{J}_i$  は式(8)で表される。

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla Y_i \quad (8)$$

プラズマ中に存在するすべての化学種の拡散を厳密に取り扱うことは困難であるが、Murphy はそれに代わる方法として結合拡散係数法を提案した[4, 5]。両極性拡散による電子の移動速度が重粒子のそれと同程度であることから、電子の質量拡散フラックスは、イオンのそれに比べて無視することができる。結合拡散係数法を用いることにより、例えばアルゴン・水素プラズマの場合には、水素から生じるすべての重粒子の拡散とアルゴンから生じるすべての重粒子の拡散のみを考え、質量保存式の化学種の拡散項を簡略化することができる。

## 2.5 熱プラズマの輸送特性

熱プラズマの解析において注意を払わなければならないのは、輸送特性や熱力学特性の取り扱いである。Maxwell の式を含めた連立方程式系はそれら物性値を介して相互に影響を及ぼし合うが、それらはプラズマの温度変化や化学種の組成によって大きな変化を示す。熱プラズマは、特にフリッジ部分ではわずか数mmの間に数千Kもの温度変化が生じるので、物性値をより正確に求めて計算に組み込む必要がある。

熱プラズマの物性値は化学種の濃度と温度の関数として推算できる。LTE モデルではプラズマを構成している化学種の運動、励起、解離、電離などを温度のみで記述できることを意味しており、各物性値も温度のみの関数となることから、その推算は簡単になる。一方、反応非平衡性を考慮したモデルでは化学種の濃度が温度のみの関数となら

ず、数値計算においては各コントロールボリュームで物性値を濃度と温度から計算しなければならない。

### 2.5.1 衝突積分

熱プラズマの輸送特性を求めるには衝突断面積が必要である。熱プラズマにおいては、電子のみならず、イオンや中性粒子の重粒子間に対する衝突断面積も必要であることから、主に Chapman-Enskog 法による近似計算[6]が用いられる。この理論では次の4つの仮定が用いられる。

- 1) 2分子衝突のみであること。
- 2) 分子衝突は古典力学に従うこと。
- 3) 衝突は弾性衝突であること。
- 4) 分子間相互作用のポテンシャル関数が球対称であること。

Chapman-Enskog の理論は分子間の相互作用を詳細に考慮しており、その効果を示すパラメータを衝突積分  $\Omega_{ij}^{(ls)}$  で表すことによって輸送特性を計算する。

$$\Omega_{ij}^{(ls)} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu_{ij}}} \int \exp(-\gamma^2) \gamma^{2s+3} Q_{ij}^l(g) d\gamma \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \mu_{ij} g^2 \quad (10)$$

$\mu_{ij}$  は換算質量、 $g$  は相対速度である。また、 $Q_{ij}^l(g)$  は以下のように与えられる運動量移動衝突断面積である。

$$Q_{ij}^l(g) = 2\pi \int (1 - \cos^l \chi) b db \quad (11)$$

$b$  は衝突パラメータ、 $\chi$  は偏向角である。また、実際に輸送係数を計算する際には、以下の平均衝突積分を用いる。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(ls)} = \frac{4(l+1)}{\pi(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \int \exp(-\gamma^2) \gamma^{2s+3} Q_{ij}^l(g) d\gamma \quad (12)$$

この平均衝突積分は平均衝突断面積  $\bar{Q}^{(ls)}$  と次の関係がある。

$$\pi \bar{\Omega}^{(ls)} = \bar{Q}^{(ls)} \quad (13)$$

輸送係数の精度は Sonine 多項式近似の次数により決まるが、この次数によって必要となる衝突積分の種類も異なる。例えば1次近似では  $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(2,2)}$  の2つの衝突積分でよいが、3次近似になると  $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(1,2)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(1,3)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(1,4)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(1,5)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(2,2)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(2,3)}$ ,  $\Omega_{ij}^{(2,4)}$  の8つの衝突積分が必要となる。

### 2.5.2 輸送特性

アルゴンプラズマの熱力学・輸送特性の計算方法は2006年の本誌小特集[7]に解説されており、温度300~30,000 K、圧力0.1~1.0 MPaの範囲で密度、定圧比熱、電気伝導度、熱伝導度、粘性係数の結果が示されている。詳細な計算方法についてはそちらを参照していただき、ここでは Chapman-Enskog 法の近似法の問題点を紹介する。

粘性係数の推算は Chapman-Enskog 法の1次近似で十分できるが、電気伝導度を正確に求めるには Chapman-



Enskog 法の 3 次近似が必要となる。図 2 はアルゴン-酸素プラズマ（酸素組成 50%）における電気伝導度の 1 次近似計算法と 3 次近似計算法との比較結果を示したものである [8]。10,000 K で  $1,000 \text{ [A V}^{-1} \text{ m}^{-1}]$  程度の大きな差が現れており、電気伝導度は電場やローレンツ力の大きさに直接関わってくることを考えると、3 次近似精度で電気伝導度を計算する必要があることがわかる。

次に、熱伝導度は、並進熱伝導度  $\lambda_{tr}$ 、内部熱伝導度  $\lambda_{int}$ 、反応熱伝導度  $\lambda_r$  の合計である。

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{int} + \lambda_r \quad (14)$$

このうち並進熱伝導度  $\lambda_{tr}$  は、重粒子からの寄与  $\lambda_{tr}^h$  と電子からの寄与  $\lambda_{tr}^e$  に分けて考えることができる。

$$\lambda_{tr} = \lambda_{tr}^h + \lambda_{tr}^e \quad (15)$$

Devoto は重粒子による並進熱伝導度の計算には 2 次近似が適しているが、電子による並進熱伝導に対しては、より高い近似が必要であることを示している [9]。

図 3 はアルゴン-酸素プラズマ（酸素組成 50%）における  $\lambda_{total}$  の高次近似計算法との比較結果を示したものである。熱伝導度  $\lambda_{total}$  は 10,000 K で約 10% 程度の差となることから、10,000 K 以上のプラズマであれば高次近似による計算結果が必要となることがわかる。これは、 $\lambda_{tr}^h$  は 10,000 K 以上で近似法による大きな差が現れ、 $\lambda_{tr}^e$  については 7,500 K 以上で差が大きくなることが理由である。

## 2.6 溶接アークのモデリング

アーク溶接などの材料加工プロセスに対して熱プラズマを用いる場合、特に熱プラズマと材料物質との間での熱的・力学的相互作用の理解や制御がプロセスの高品質化と高効率化を図るうえで不可欠となる。近年ではこれらの実現に向け、数値シミュレーションによる研究が盛んに行われている。アーク溶接は非消耗電極を用いる Gas Tungsten

Arc (GTA) 溶接と消耗電極を用いる Gas Metal Arc (GMA) 溶接に大別される。

GTA 溶接は高融点金属であるタングステンを陰極として用い、陽極となる母材との間に発生するアーク放電を介して熱プラズマを生成し、これにより母材を溶融接合するプロセスである。近年では、本プロセスを陰極-熱プラズマ-母材からなるトータルシステムとして捉えて、各領域間での熱的・力学的相互作用を扱うことが可能な電磁熱流体モデルによる解析が主流となっている [10]。

多くの研究では計算負荷を軽減するため、熱プラズマは LTE 状態にあるものと仮定されるが、プラズマの非平衡性が母材への伝熱に及ぼす影響についても検討されている [11]。アーク放電のモデリングでは、特に陰極からの熱電子放出の機構、陰極現象をどのように扱うかが問題となるので、本来ならば陰極上の電気シース領域が考慮されるべきである。つまり、アークのモデリングでは、アークを電磁熱流体として扱うことだけでは不十分であり、陰極近傍の領域を電子、イオン、中性粒子の 3 流体モデルとして扱うことが必要となる。さらにシース領域では電離と再結合の反応速度を考慮して、形成される空間電荷を計算することも必要となる。

シースを含めたモデリングは困難であることから、陰極-熱プラズマ境界では、熱伝導に加え、陰極表面からの熱電子放出や放射に伴う冷却効果や熱プラズマ中のイオンが陰極に衝突する際の再結合による加熱効果を考慮した方法が用いられる。これらのバランスからアーク放電の安定性に深く関わる陰極の作動温度を高い精度で算出でき、電極寿命（損耗）の予測にも用いられている [12]。

また、Lowke と田中は、電極表面からの電子に拡散距離内（数十  $\mu\text{m}$ ）において「LTE-diffusion approximation」が適用できることを提案している [13]。電極表面上に LTE を仮定してしまうと、この領域での電気伝導率がほぼ 0 になってしまうが、この方法を用いることによって、その予

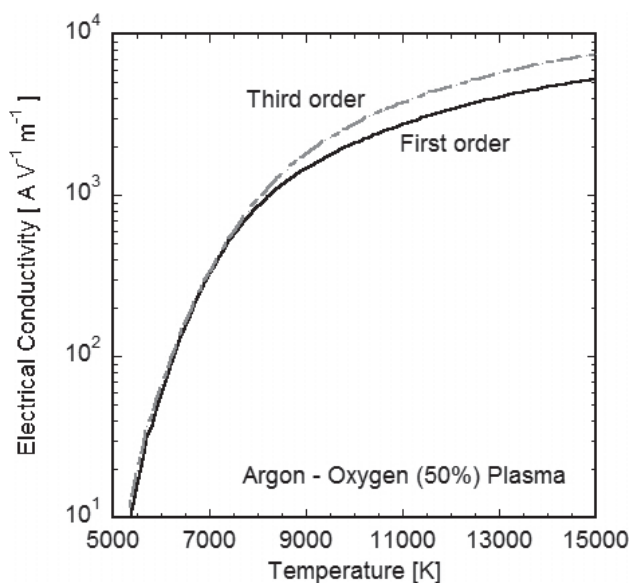


図 2 アルゴン-酸素プラズマの電気伝導度の推算における近似計算法の比較。

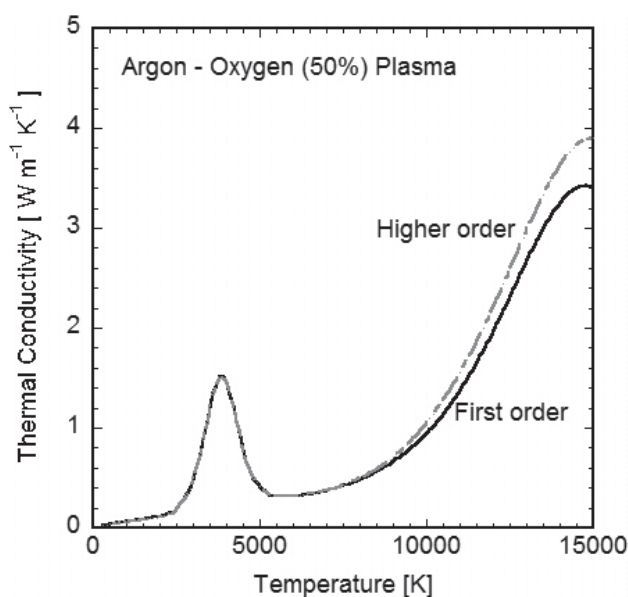


図 3 熱伝導度における近似法の比較。

盾を避けることができる。

母材-熱プラズマ境界では、熱伝導ならびに電子凝縮による加熱効果、そして放射による冷却効果が考慮される。熱プラズマからの熱輸送により母材に溶融池が形成され、その形状は主として電磁力、溶融池の表面張力差により生じるマランゴニ力、プラズマ流によるせん断力、浮力等を駆動力とした溶融池対流による熱輸送に支配される。母材中に含まれる硫黄等の微量成分の含有量によりマランゴニ力の方向や強さは大きく変化し、溶融池形状に強い影響を及ぼすことが明らかになっている[14]。

以上のように、ある程度シンプルな条件のGTA溶接に対しては、電極形状や電極間距離、母材材質、電流値、シールドガス組成といった一般的に取り扱われる溶接条件のみを計算条件として与えることにより、接合部強度に強く影響を及ぼす溶融池形状等を予測することが可能となりつつある[15]。

これに対してGMA溶接では、溶接ワイヤを陽極とし母材を陰極とする。熱プラズマにより溶接ワイヤは溶融し、ワイヤ端には溶滴が形成される。この溶滴が外力を受けてワイヤ端を離脱し、母材へと移行することにより溶接が行われるので、熱源となる熱プラズマの状態は、時間的・空間的に激しく変化することになる。

この溶滴移行現象は放電の安定性を支配し、スパッタや溶接欠陥の発生などの溶接品質にも強く影響を及ぼす。このため、熱プラズマ特性ならびに溶滴との熱的・力学的相互作用を明らかにし、溶滴移行を安定制御することを目的とした研究がなされている。

熱プラズマと溶接ワイヤおよび母材との間ではGTA溶接と同様の熱輸送が考慮される。また、溶滴の自由表面の認識にはVOF (Volume of Fluid) 法が用いられ、その形成や離脱過程は、溶滴に働く電磁力、重力、表面張力、プラズマ気流のせん断力や圧力等のバランスから決定される。

このように、GMA溶接は溶滴移行現象を含む非常に複雑なプロセスであることに加え、後述するように溶滴からは多くの金属蒸気が発生し、これが熱プラズマに混入することにより、プラズマ特性が著しく変化する。このため、熱プラズマならびに溶滴移行現象に関する基礎的な検討はなされているものの[16]、未だにGTA溶接のようにトータルシステムとして扱うことが可能なモデルの完成には至っていない。

現在、GMA溶接のシミュレーション研究に関する新たな方向性として、複雑な溶滴移行現象を可能な限り簡略化しつつ、GMAの熱源特性を精度良く評価することが可能な工学的シミュレーションモデルの開発がすすめられている。本モデルと、溶融金属が凝固し接合部が形成される過程を扱うビード表面形状モデル、並びに接合部の熱応力・ひずみ挙動を解析するための熱弾塑性モデルを連成した、溶接設計の支援ツールとして実際に利用可能な精度をもつGMA溶接の統合化シミュレーションモデルの構築が試みられている(図4)[17]。

## 2.7 金属蒸気が混入したアークのモデリング

アークのモデリングにおいては、アークに対する金属蒸気の混入の影響も重要である。材料加工プロセスや放電ランプ[18]、遮断機[19]といった熱プラズマを用いる多くのプロセスにおいて、金属蒸気の影響は重要な要素である。また、材料加工プロセスでは、熱プラズマにより材料を溶融させるときに多くの金属蒸気が発生し、熱プラズマに混入する。

たとえば、GMA溶接においては高温となった溶滴表面から、 $100[\text{mg s}^{-1}]$ を超える量の金属蒸気が発生すると報告されている[20]。このとき、電磁ピンチ効果(ローレンツ力)や熱的ピンチ効果により誘起される溶滴近傍から母材へと向かう高速のプラズマ流により金属蒸気は輸送され、溶滴下部には金属蒸気濃度のきわめて高い領域が生じる。その結果、周囲の金属蒸気濃度の低い領域のプラズマ温度が13,000 K以上の高温となるのに対し、同領域のプラズマ温度は大幅に低下し、8,000 K程度となることが実験観察より明らかになっている[21]。現在、この金属蒸気が熱プラズマに混入することにより、プラズマ温度が大幅に低下するメカニズムに注目が集まり、数値シミュレーションによる解明が試みられている。

Schnickらは、溶滴移行を無視し溶滴表面からの金属蒸気の蒸発量を固定した簡略化モデルを用いて、金属蒸気が混入した時のプラズマの放射損失による冷却効果について検討を行った[22]。このモデルではプラズマの放射損失には金属蒸気濃度依存性を考慮し、金属蒸気発生に関する生成項は質量保存式にのみ設けている。その結果、実験観察と同様に溶滴下部にはほぼ金属プラズマとなる領域が見られ、同領域でのプラズマ温度は6,000 K程度にまで低下し(図5)、金属蒸気濃度が高くなることによりプラズマの放射損失が著しく増大することが温度低下の原因であることが示された。

一方、Haidarは溶滴から蒸発した低温の金属蒸気がプラズマに混入した時の冷却効果について検討している。金属蒸気発生に関する生成項は質量保存式およびエネルギー保存式に設け、プラズマの放射損失については金属蒸気濃度依存性を無視し、純アルゴンの値としている。その結果、Schnickらの報告と同様に、溶滴下部に金属蒸気が高濃度となりプラズマ温度が低下する領域が生じたことを報告し

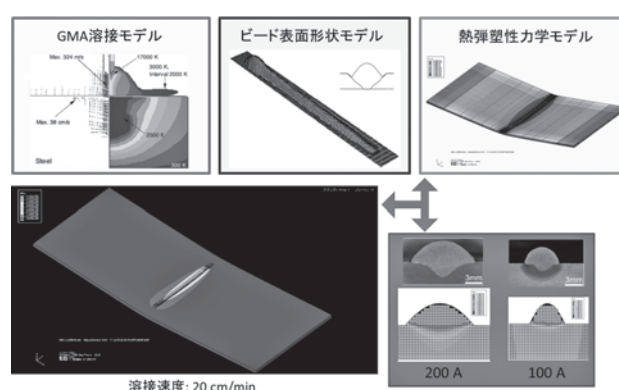


図4 GMA溶接の統合化シミュレーションモデル[17]。



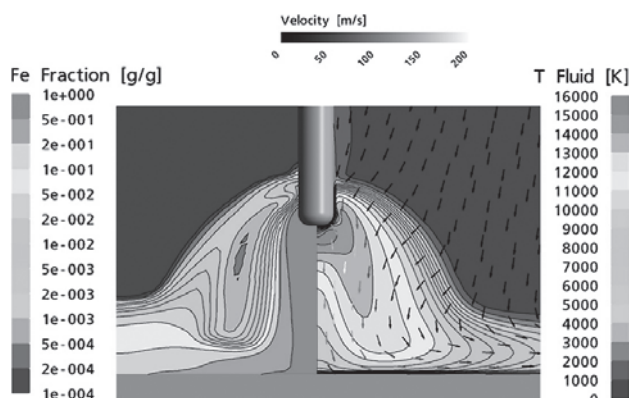


図5 鉄蒸気質量分率分布(左図)および温度分布(右図)[22].

ている[23]. このことから、溶滴から蒸発した低温の金属蒸気が周囲のプラズマ温度にまで加熱される際には多くのエネルギーが必要となり、これが金属蒸気濃度の高い領域にてプラズマ温度が低下する一因となることが明らかになった.

両者の影響の大きさを比較すると、金属蒸気混入時のプラズマの放射損失は 2,000 W 以上に及ぶが、金属蒸気が蒸発しプラズマ温度まで加熱されるために必要となるパワーは 500 W 程度であることから、前者の影響が支配的であると考えられる. このように、金属蒸気が熱プラズマに混入することにより、プラズマ温度とともに電気伝導度も低下し、電流分布も大きく変化する. 結果として、熱プラズマから母材への熱輸送特性にも大きな影響を及ぼすことがわかる.

## 2.8 高周波熱プラズマ中のナノ粒子生成のモデリング

RF 熱プラズマによるナノ粒子合成は、原料供給から一つのステップでナノ粒子合成を実現できるために効率的なナノ粒子量産システムであり、産業的に期待されているプロセッシングである. しかし、要求される粒径や物性を持つナノ粒子を正確かつ大量に生産するには至っていない. プラズマ中でのナノ粒子の合成過程は核生成や凝縮、ナノ粒子間の凝集がミリ秒オーダーで同時に起こり、その制御が困難であるからである.

ナノ粒子の合成を制御するには、その生成プロセスを解明することが必要であるが、熱プラズマ流の強く発光する高温場の中で、短時間で完了してしまう蒸発過程や粒子成長過程を直接計測することは困難である. また制御パラメータも多く、実験を繰り返して行うためには高いコストを要することになる. そのためにプロセス全体に対する物理モデルを導入し、数値解析を用いて理論的にアプローチすることが非常に有効な手段となる.

RF 熱プラズマを用いたナノ粒子合成プロセス全体をモデル化するには、プラズマの熱流動現象、プラズマから原料への伝熱現象、ナノ粒子の核生成・生長過程の 3 つのプロセスを正確に定式化することが必要となる. これらの詳細な解説は 2006 年の小特集「材料プロセッシングを支える熱プラズマの新展開」[24]に記載されているので、本章では、

最近のナノ粒子の生成に関するモデリングの研究動向を紹介する.

RF 熱プラズマを用いたナノ粒子合成プロセスは、まず原料を蒸発させることから始まる. この蒸気はプラズマ下流部へと運ばれ、温度降下に伴う飽和蒸気圧の急激な減少により過飽和状態になる. この状態では分子は衝突して核を形成する (均一核生成). 均一核生成速度は古くから様々な形で提案されてきたが、Girshick らによって補正された古典理論に基づく式[25] が広く用いられている.

続いて、直ちに周りの蒸気がその核に不均一凝縮を起こし、ナノ粒子が生長する. さらに生長過程においてナノ粒子同士の凝集も大きな効果を持つと考えられている. またブラウン運動による拡散や、急な温度勾配に起因する熱泳動の効果も生長過程に寄与する.

ナノ粒子群の粒径分布関数はエアロゾル学において一般動力学方程式と呼ばれる一般式によって記述することができる[26]. しかしこの式はその非線形性により一般に解くことが困難であることから、生成過程にあるナノ粒子群の粒径分布と空間分布を扱うことができるモーメント法が用いられている[27]. 粒径分布関数の 0 次, 1 次, 2 次のモーメント  $M_k$  ( $k = 0, 1, 2$ ) の保存則を連立して解く.

$$M_k = \int_0^\infty v_p^k n(v_p) dv_p \quad (16)$$

この式(16)によって、定常状態における一般動力学方程式は式(17)に書き換えることができる.

$$\mathbf{u} \cdot \nabla M_k = [\dot{M}_k]_{\text{nucl}} + [\dot{M}_k]_{\text{cond}} + [\dot{M}_k]_{\text{coag}} + [\dot{M}_k]_{\text{diff}} + [\dot{M}_k]_{\text{ther}} \quad (17)$$

右辺の各項は  $k$  次のモーメントの変化率であり、添え字 nucl, cond, coag, diff, ther はそれぞれ均一核生成, 不均一凝縮, 粒子間凝集, 拡散, 熱泳動による寄与を表している.

茂田と渡辺によって、モーメント法を用いるモデリングを用いた RF 熱プラズマ中の白金ナノ粒子の生成機構が報告されている[28]. プラズマによって生成されるナノ粒子の特性は、蒸気の急冷過程に強く依存するので、ナノ粒子の生成プロセスにおいて、急冷ガスの導入や冷却リングまたは対向流ノズルを設けることにより、熱プラズマの温度・速度場を制御し、ナノ粒子の粒子径の微細化・均一化が可能となる. 図6に示すように、対向流によって急激に温度が下がり、トーチ部から輸送される原料蒸気が過飽和状態に達することで均一核生成と不均一凝縮が促進され、粒径 15~30 nm の粒子を均一に生成できることが明らかにされている.

ナノ粒子生成過程を数値的に解くために用いたモーメント法はナノ粒子の粒径分布が対数正規分布であることを前提としている. 多くの場合、十分に成長したエアロゾルは対数正規分布に従う粒径分布を持つということが知られているが、熱プラズマ流によって合成されるナノ粒子群の粒径分布は、特にその形成初期において対数正規分布から逸脱するという報告もある[29].

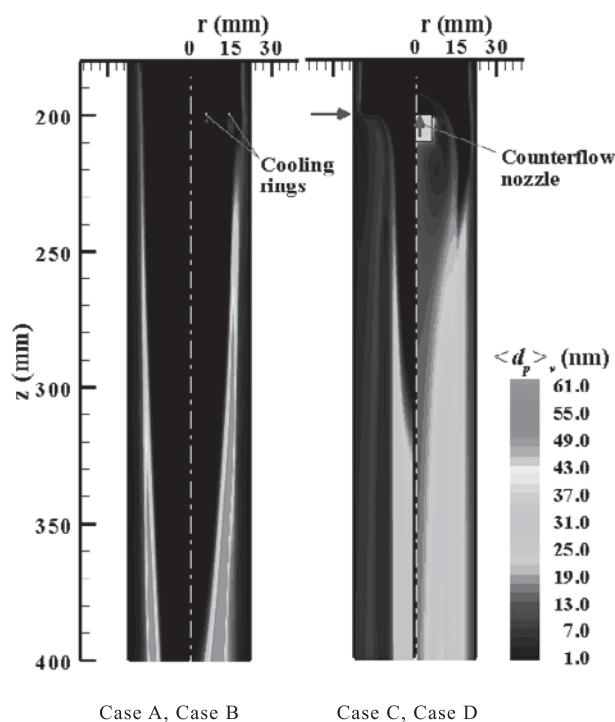


図6 ナノ粒子の平均粒子径 (Case A: 冷却機構なし, Case B: 冷却リング, Case C: 急冷ガス, Case D: 対向流ノズル) [28].

また, RF 熱プラズマによるナノ粒子合成のプロセッシングでは, 金属間化合物や合金のナノ粒子が注目されており, この場合には2種類以上の金属の共凝縮現象のモデリングが重要となるが, モーメント法で共凝縮を伴うプロセスを取り扱うのは困難である. そこで多成分共凝縮モデルが提案されている[29-31]. この手法は, 粒度分布における粒子サイズ空間を離散化し, 粒子はこの離散点上にのみ存在するというモデルである. 均一核生成, 粒子間凝集, 不均一凝縮によって粒子は生長するが, 離散点上にしか存在できないため, 隣接した離散点に分配され, 離散点上の粒子数が増減することで粒子生長現象が表現される.

プラズマによるナノ粒子の生成量の限界を知るには, 原料によって低下するプラズマ温度の考慮したモデリングも必要となる. 工業的に用いられている100 kW級のRF熱プラズマで酸化物原料を蒸発させる場合には,  $20[\text{g min}^{-1}]$ 程度の原料供給でプラズマが不安定になる[32]. この場合はプラズマのエネルギーの5%を利用しているにすぎない. このようなRF熱プラズマによるナノ粒子合成の限界と問題点を明らかにできることがモデリングを行うことの意義である.

## 2.9 まとめ

熱プラズマの新たな可能性を見出し, 産業的応用への展開を拓くためには, 数値シミュレーションは不可欠である. プラズマを数値シミュレーションの対象とした場合には, プラズマを構成する電子, イオン, 中性粒子のそれぞれの挙動を考慮することが必要であるが, 熱プラズマの場合には, 個々の粒子の挙動ではなく, 電磁熱流体としての

取扱いが中心となり, 工学的な流体工学の延長としてのアプローチとなる.

熱プラズマを用いるプロセッシングでは, 単に熱プラズマを高温熱源として扱っている例がほとんどであるが, 最近は熱プラズマの高温効果に加えて, 非平衡効果をうまく使うプロセスが開発されつつある. この場合には, 電磁熱流体として熱プラズマを捉えるだけでは不十分であり, 個々の構成粒子の挙動を考慮した数値シミュレーションも重要となる.

本章で取り上げなかったが, 熱プラズマを連続流体として扱う場合に避けることができない問題として, 乱流モデルの取扱いがある.  $k-\epsilon$  モデルを用いた数値シミュレーションが多く行われているが, 熱プラズマに対して  $k-\epsilon$  モデルが適用できるかどうかの検討はほとんど行われていない.

また, 準安定励起状態を考慮した熱プラズマのモデリングも重要な課題である. 熱プラズマの輸送特性には励起状態の影響が無視できないことが報告されており[33], 準安定励起状態を考慮した輸送特性の推算方法を確立し, 電磁熱流体としてのモデリングを開発することが必要である.

## 参考文献

- [1] T. Watanabe, N. Atsuchi and M. Shigeta, *Inter. J. Heat Mass Transfer* **49**, 4867 (2006).
- [2] 田中康規, 渡辺隆行: プラズマ・核融合学会誌 **82**, 479 (2006).
- [3] 渡辺隆行: プラズマ・核融合学会誌 **85**, 83 (2009).
- [4] A.B. Murphy, *Phys. Rev. E*, **48**, 3594 (1993).
- [5] A.B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1922 (1996).
- [6] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley, New York, 1964).
- [7] 横水康信, 松村年郎, 田中康規, 岩尾 徹: プラズマ・核融合学会誌 **82**, 472 (2006).
- [8] 厚地伸彦: 東京工業大学修士論文 (2005).
- [9] R.S. Devoto, *Phys. Fluids* **10**, 2105 (1967).
- [10] M. Tanaka and J.J. Lowke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R1 (2007).
- [11] 田代真一, 岩尾 徹, 稲葉次紀, A.B. Murphy, 田中 学: 溶接学会論文集 **26**, 111 (2008).
- [12] H. Nishiyama, T. Shimizu and T. Sato, *ISIJ Inter.* **44**, 268 (2004).
- [13] J.J. Lowke and M. Tanaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3634 (2006).
- [14] M. Tanaka, H. Terasaki, M. Ushio and J.J. Lowke, *Plasma Chem. Plasma Process* **23**, 585 (2003).
- [15] M. Tanaka, K. Yamamoto, S. Tashiro, K. Nakata, E. Yamamoto, K. Yamazaki, K. Suzuki, A.B. Murphy and J. J. Lowke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 434009 (2010).
- [16] G. Xu, J. Hub and H.L. Tsai, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, 1709 (2009).
- [17] 越智中久, 岡野成威, 宮坂史和, 望月正人, 田中 学: 溶接学会全国大会講演概要 **2010f**, 193 (2010).
- [18] G.G. Lister, J.E. Lawler, W.P. Lapatovich and V.A. Godyak, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 541 (2004).
- [19] F. Yang, M. Rong, Y. Wu, A.B. Murphy, J. Pei, L. Wang, Z. Liu and Y. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 434011 (2010).

- [20] J. Haidar, J. Appl. Phys. **85**, 3448 (1999).
- [21] M.E. Rouffet, M. Wendt, G. Goett, R. Kozakov, H. Schoepp, K.D. Weltmann and D. Uhrlandt, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 434003 (2010).
- [22] M. Schnick, U. Fussel, M. Hertel, A. Spille-Kohoff and A. B Murphy, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 022001 (2010).
- [23] J. Haidar, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 165204 (2010).
- [24] 渡辺隆行, 田中康規: プラズマ・核融合学会誌 **85**, 484 (2006).
- [25] S.L. Girshick, C.P. Chiu and P.H. McMurry, Aerosol Sci. Technol. **13**, 465 (1990).
- [26] S.K. Friedlander, Smoke, Dust and Haze, *Fundamentals of Aerosol Dynamics* 2nd Ed. (Oxford University Press, 2000).
- [27] S.E. Pratsinis and K.S. Kim, J. Aerosol Sci. **20**, 101 (1989).
- [28] M. Shigeta and T. Watanabe, J. Appl. Phys. **103**, 074913 (2008).
- [29] M. Shigeta and T. Watanabe, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 2407 (2007).
- [30] M. Shigeta and T. Watanabe, J. Thermal Spray Technol. **18**, 1022, (2009).
- [31] M. Shigeta and T. Watanabe, J. Appl. Phys. **108**, 043306 (2010).
- [32] M.M. Hossain, Y. Yao and T. Watanabe, Thin Solid Films **516**, 6634 (2008).
- [33] M. Capitelli, R. Celiberto, C. Gorse, A. Laricchiuta, D. Pagano and P. Traversa, Phys. Rev. E **69**, 026412 (2004).