小特集

マテリアル工学およびエネルギー・環境工学を 進展させる熱プラズマの生成と計測

Generation and Diagnostics of Thermal Plasmas for Material Engineering and Energy and Environmental Engineering

1. はじめに

1. Introduction

村上朝之 MURAKAMI Tomoyuki 成蹊大学理工学部 (原稿受付:2018年10月12日)

熱プラズマは、通常1/10気圧程度以上から大気圧程度 の圧力範囲で形成される. ここでは、試料ガスの原子・分 子・イオン等の重粒子の温度と電子の温度がともに1万K 程度あるいはそれ以上に達する場合がある. そのため High -pressure thermal plasma (高圧力下での熱的(熱平衡の意 味を含む)プラズマ)とも表現され学術研究・工学応用が 盛んに行われている[1].熱プラズマは、その高重粒子温 度・高エネルギー密度・高輻射強度といった高温熱源とし ての特長, すなわち物質の加熱効率が高い, 高融点物質の 融解・精製が可能である等の利点が材料合成過程に重要な 役割を果たすため、マテリアル工学分野における必要不可 欠な要素技術となっている.特に、材料プロセッシングに おいては、巨視的に(空間的にはバルク領域を含み、時間 的にはほぼ定常的に)熱平衡状態を維持しつつも、局所的 には重粒子温度が著しく低下するような非平衡状態を内包 できる特徴が利用される. すなわち, 被加工物質とプラズ マとの境界領域における化学反応の非平衡性(大きな温度 勾配や粒子密度勾配に起因する)を活用することができ る. また、 試料ガスを適切に選ぶことにより、 ラジカル種 を含む豊富な化学的活性種を生成し、目的とした処理に相 応しい化学反応を選択できる.

熱プラズマのマテリアル工学における重要性は大きく, 本学会誌においても小特集[2],講座[3]等が掲載されてき た.前者においては,熱プラズマの熱力学・輸送・放射特 性に関する解説から非平衡性の検討に至る理論的側面,ナ ノ粒子合成や表面処理等の幅広い応用例について述べられ ている.後者においては,熱プラズマを含む大きな枠組み の中で熱流・反応性をキーワードとしつつ,プラズマの非 平衡に注目した解説を行っている.優れた文献[2,3]の内 容を踏まえつつも,これらの出版から10年程度以上を経た 現在,本小特集においては,熱プラズマのマテリアル工学 (特に材料プロセッシング分野)およびエネルギー・環境 工学分野における新規性のみならず重要性も高い「新しい 熱プラズマ生成方式」「熱プラズマダイナミクスの可視化 および計測手法」「熱プラズマを利用した廃棄物処理なら びに水素製造へ至るスキーム」の実験的側面に焦点を絞 る.

第2および3章においては,従来の直流放電方式あるい は比較的シンプルな高周波放電方式の枠を超えた新しい熱 プラズマ源の開発およびその計測について述べる.第2章 「先端誘導結合熱プラズマの生成と計測」では,特に,従来 広く用いられてきたプロセス用誘導結合型熱プラズマに対 し時間的な変動・空間的な変動の概念を導入した新方式や 放電管の幾何的形状を変化させた新方式について述べる. これら新しい熱プラズマ源では温度場・反応場の詳細な制 御が可能となるため,ナノ粒子の大量生成ならびに大面積 基板に対する均一かつ高速な処理が可能となる.また,多 次元分光計測等により,試料ガス成分からの放射強度分布 ならびに窒素分子イオンの回転温度分布等を得ることで熱 プラズマの挙動を把握している.つづく第3章「多相交流 アークの生成と計測」では,複数の電極を設置し各電極に 印加する交流電力位相を調節することでプラズマを回転さ

Faculty of Science and Technology, Seikei University, Musashino, TOKYO 180-8633, Japan

author's e-mail: tomo-murakami@st.seikei.ac.jp

せる多相交流アーク方式について述べる.動作特性・電極 現象等を明らかにしつつ,高速度カメラおよび光学計測系 を用いたプラズマ構造・電極近傍の物理現象の可視化, アークの温度計測手法について述べる.またガラス溶融に 関する応用事例についても紹介する.

一方,熱プラズマの試料ガス雰囲気を工夫したエネル ギー・環境分野への応用に適する新規の熱プラズマ源も開 発されている。例えば,試料ガスとして水蒸気を用いたプ ラズマによりフロン等を分解することができる。廃棄物処 理自体は従来から行われているが,近年,廃棄物から有価 なものを生み出すリサイクルプロセスが開発されている。 中でも特に注目を集めている「水プラズマによる廃棄物か らの水素製造」について第4章で述べる。ここでは水プラ ズマの特徴・発生原理・装置概要を紹介する。特に,水プ ラズマに含まれるラジカルを利用する廃棄物処理プロセ ス,これと同時に水素を取り出すプロセスについて解説す る.また,水プラズマの物理現象を把握するためのアーク 変動解析・温度計測について述べる.さらに大型の車載型 水プラズマの応用展開について紹介する.

以上のように、本小特集においては、次世代を見据えた 熱プラズマ技術が、伝統的なマテリアル工学分野および近 年開拓されてきたエネルギー・環境工学分野を如何に進展 させているかについて述べる.

参考文献

- [1] A.B. Murphy and D. Uhrlandt, Plasma Source Sci. Technol. **27**, 063001 (2018).
- [2] 稲葉次紀 他:プラズマ・核融合学会誌 82,470 (2006).
- [3] 野崎智洋 他:プラズマ・核融合学会誌 85,44 (2009).



2. 先端誘導結合型熱プラズマの生成と計測

2. Generation and Diagnostics of Advanced Inductively Coupled Thermal Plasmas

田 中 康 規 TANAKA Yasunori 金沢大学理工研究域電子情報通信学系 (原稿受付:2018年9月16日)

これまでプロセス用誘導結合型熱プラズマは,長きに渡り,1961年に T.Reed らが開発した方式,すなわち円 筒石英管にコイルを巻き,それに振幅一定の RF コイル電流を流す手法により発生されてきた.その後,様々に発 展し,電源としてパワー半導体が使用されるにつれ,多様な制御が可能となってきている.著者らは時間変動の 概念を誘導熱プラズマ(変調型熱プラズマ)に与え,かつ原料供給をも時間変動させる方式も生み出してきた.近 年さらにコイルを複数用い「時空間」変動の概念を有するタンデム変調誘導熱プラズマも開発している.著者ら は円筒型石英管でなくループ型管を用いてループ状に熱プラズマを維持しつつ,その熱プラズマの一部を基板に 線状に直接生成させる方法を開発している.また,この線状の熱プラズマに対して基板を掃引することで,大面 積の表面改質ができることを提案している.本章では,これらの最近の誘導結合熱プラズマについて解説・紹介 する.

Keywords:

thermal plasmas, modulation, power semiconductor, radio frequency, loop, tandem

2.1 まえがき

熱プラズマの発生維持法にはおもに二つの方法がある. 一つが電極を用いたアーク放電法であり、もう一つは高周 波電磁的結合により熱プラズマを維持する誘導結合型熱プ ラズマ法 (Inductively Coupled Thermal Plasmas; ICTP) で ある.

誘導熱プラズマ(Induction Thermal Plasma: ITP)とも 呼ばれる. その歴史は古く, 1941年には T.Reed らによりす でにその原理は開発されている[1]. その維持手法は,様々 な改良がなされてきているが、基本的原理は同じである. 図1に、その原理を示す.一般に、絶縁円筒管にコイルを 巻いた構造となっている. コイルに高周波電流を流すこと により,円筒管内空間に,円筒管の軸方向の交番磁界を発 生させる.ファラデー・レンツの法則により、これを打ち 消すように管内空間に周回方向の誘導電界が発生する.こ の誘導電界により管内空間に電子があれば加速される.加 速された電子が気体分子に衝突する.このとき、衝突エネ ルギーが気体分子の電離エネルギーより高ければ、気体分 子は電離する.このようにしてドーナッ円筒状のプラズマ が発生する.気体の圧力が高く,投入電力密度が高ければ, 電子からガス粒子に十分エネルギー交換がなされ、熱プラ ズマが生成される.このように無電極で熱プラズマ空間を 形成できるのが,誘導熱プラズマの特長である. 誘導熱プラズマは無電極放電であるため、電極からの材

料混入などの不純物問題から完全解放される.そのため, 材料プロセス用熱プラズマ源として非常に有利であり,広 く利用される.また,熱プラズマが直接接触する箇所がな いため,長時間運転が可能であるのも特徴の一つである. その応用としては例えば熱プラズマ溶射[2],微粒子球状 化[3],ナノ粒子生成[4,5],廃棄物処理[6]などがある.

最近,誘導熱プラズマの発生方法,制御方法に改良が加 えられ,ナノ粒子の大量生成・粒子径制御や,大面積表面 処理などへの応用研究が行われてきている.本章では,誘



School of Electrical and Computer Engineering, College of Science and Engineering, Kanazawa University, KANAZAWA 920-1192, Japan author's e-mail: tanaka@ec.t.kanazawa-u.ac.jp 導熱プラズマの新しい制御方法・発生方法について紹介す るとともに、生成した熱プラズマの診断結果についても簡 単に記述する.

2.2 変調型誘導熱プラズマ(MITP) 2.2.1 変調型誘導熱プラズマの原理

現在、誘導熱プラズマの制御方法あるいはユニークな熱 プラズマ源として、変調型誘導熱プラズマ (Modulated Induction Thermal Plasma; MITP) がある[7]. これは, 熱プ ラズマを維持するコイル電流に振幅変調を加え、時間的に 変動・擾乱を熱プラズマに意図的に生じさせ、それにより 熱プラズマの熱流束と化学反応場を変動させる. この変動 高温・化学反応場を制御することで、様々なプロセシング に応用するものである. その一つがパルス変調誘導熱プラ ズマ (Pulse-MITP; PMITP) である. 図2は, PMITP を維 持するコイル電流の概略図である.変調しない誘導熱プラ ズマの場合には振幅一定の高周波電流をコイルに流す. そ れに対して PMITP を維持する場合には、同図に示すよう に、コイル電流振幅を「矩形波」変調することにより、熱 プラズマへの入力電力を周期的に高低させる.このとき電 流振幅の高値をHCL (Higher Current Level),低値をLCL (Lower Current Level) と定義している. 変調一周期の中 で HCL をとる時間を On-time, LCL をとる時間を Off-time としており、On-time 間にトーチ内に高温・高密度の熱プ ラズマを、Off-time 間に比較的低温のプラズマを生成する ことが可能である.変調一周期における On-time の割合を DF (Duty Factor), 電流振幅の比 LCL/HCL×100%を電 流変調率 SCL (Shimmer Current Level) と定義する. 100%SCL が無変調状態に相当し、小さな SCL 値ほどプラ ズマを大きく変調することに相当する. これらを制御する ことにより、様々な周期過渡変動する熱プラズマ空間を形 成することができる. PMITPにより,時間的に変動する温 度場と、そこで発生するラジカルの時間制御が可能となり 様々な分野への応用が期待されている.

このような PMITP が開発できた背景には,パワー MOS-FET や IGBT などの大電力のパワー半導体の発展があ る. PMITP を維持するためには,電源としてこれらのパ ワー半導体を用いた大電力高周波インバータ回路を用い る. このインバータ電源回路において, DC-DC コンバータ





部の IGBT を制御することでインバータ出力電流値を変え るタイプや, MOSFET の点弧位相角を変化させることで インバータ出力電流値を変えるタイプがあり,これらによ り PMITP を制御運転する.

2.2.2 PMITP を用いたナノ粒子の大量生成法 (PMITP+ TCFF 法)の概要

PMITP によれば、時間的に変動する制御温度場の生成 と、そこで時間変動する高密度ラジカルの生成が可能とな るため、様々な分野への応用が期待されている.その応用 例の一つが、ナノ粒子の大量生成である.ここではその一 例を紹介する.

PMITP を用いたナノ粒子大量生成法として、筆者らは これまでにPMITP+TCFF法と呼んでいる独自手法を開発 した[8-10]. PMITP はパルス変調誘導熱プラズマであ り, TCFF は Time-Controlled Feeding of Feedstock 時間制 御型原料供給のことである.図3に PMITP+TCFF 法の概 要図を示す. ここではTiO2生成の例として, Ar-O2PMITP に Ti 粉体原料を投入する場合を考える.本装置では,応答 速度が約2msの電磁バルブが、原料粉体供給器とトーチの 間に取り付けてある.コイル電流の変調に同期して電磁バ ルブを開閉することで、変調に同期して間歇的にトーチ内 に原料粉体を供給できる.本手法では、変調 On-time 時に、 トーチ内に高温熱プラズマを生成する.この On-time 間に のみ電磁バルブを開くことで, 原料粉体を高温熱プラズマ 中に投入する. On-time 間のみ投入された原料粉体は, 高 温·高密度の熱プラズマにより急速かつ完全に蒸発し、Ti 原子が生成される. 生成された Ti 原子は, 熱プラズマ中の Ar原子やO原子と混合する.次のOff-time間では電磁バル ブを閉じ原料の供給を停止する. Off-time 時は、熱プラズ マへの入力電力を低下させており、熱プラズマ温度が一気 に低下する. この急冷により, Ti 原子・O 原子の混合気体 からTiOが生成する.TiOはTiO2の前駆体分子の一つであ る. さらなる急冷により過飽和状態となり、均一核生成が 生じる. さらにこの核に不均一凝縮し成長をすることで, TiO2 ナノ粒子が生成する.一方,トーチ下流では冷却用ク エンチングガス (QG) をラジアル方向に供給する. この QG ガス導入によりナノ粒子の成長が抑制され、より粒径



図 3 原料粉体の同期間歇供給を伴うパルス変調型誘導熱プラズ マ(PMITP+TCFF法)を用いたナノ粒子大量生成法の概要 図[12].

の小さなナノ粒子を得ることが可能である.この様にして,PMITP+TCFF法は,ナノ粒子の高効率大量生成を可能としている.

2.2.3 PMITPを用いたナノ粒子生成時のプラズマ分光観測

TiO₂ナノ粒子生成時における熱プラズマトーチ部に対 して二次元分光観測を行うことで,PMITP+TCFF 法を用 いたナノ粒子生成時における原料粉体の蒸発過程や TiO 分子の形成過程を検討できる[11-15].二次元分光観測と は,特定の波長の分光の画像を取得する手法である.本節 ではその手法・結果の一部を紹介し,PMITP+TCFF 法に より,効率的な原料蒸発と前駆体生成がなされていること を紹介する.

2.2.3.1 分光観測条件

下記のような実験条件で,原料導入時の誘導熱プラズマ の二次元分光観測を行った[12,14].

熱プラズマへの時間平均投入電力を 20 kW 一定とし た.シースガスは Ar+O₂混合ガスであり,総流量 100 L/min,流量組成90 mol%Ar+10 molO₂とした.チャン バー内の圧力を 300 Torr 一定とした. PMITP 変調周期を 15 ms 一定とし,変調時の DF を80%一定とした.変調度 SCL を100% (無変調条件),60%の2条件とした.原料は 平均粒径が27 μ m の Ti 粉末であり,流量4 L/min の Ar キャリアガスで供給した.この場合,原料粉体の供給量は 4-7 g/min となる.原料粉体を100%SCL に対しては連続 的に,60%SCL に対しては間歇的に投入している.原料間 歇投入時に,電磁バルブに与える開閉信号のディレイタイ ムを6 ms 一定とした.間歇供給時の電磁バルブの Opentime および Close-time をそれぞれ 12 ms および 3 ms とし た.以上のナノ粒子生成時におけるコイル終端下における 二次元分光観測を行った.

図4が二次元分光系の概要図である.二次元分光観測領 域を,コイル終端下78×58 mm²の領域とした.本領域にお ける Ar I (811.53 nm), OI (777.54 nm), Ti I (453.32 nm) および TiO (615.91 nm) スペクトルの観測を行った.分光 観測に使用した回折格子は1200 grooves/mmであり,波長 分解能は0.2 nmである.以上の条件におけるモノクロメー タからの出力光を高速度ビデオカメラで撮影することによ り各スペクトルの二次元放射強度分布を観測できる.Ti I 放射強度変化から,Ti 原料粉体の蒸発過程を,TiO 放射強 度変化から,TiO₂ナノ粒子の前駆体であるTiO分子の生成



図4 熱プラズマトーチ下部における二次元分光観測:二次元分 光系および観測領域[12].

過程(Ti+O原子の反応過程)を推定できる.

2.2.3.2 二次元分光による蒸発原子・ナノ粒子前駆体分 布の推定

図5・6に熱プラズマトーチ・コイル終端下における Ar I, O I, Ti I および TiO 放射強度の二次元分布を示す [12,13]. *t* = 0 ms がコイル電流の変調信号の立ち上がり開 始であり, *t* = 12 ms が立下り開始である.

図5から、無変調・原料連続供給時において ArI および OI 放射強度が時間的にほぼ変化していない. さらに, トー チ下流域付近における ArIおよび OI の放射強度が急峻に 低下している.これは誘導熱プラズマ尾炎部周辺でプラズ マが急冷されるという誘導熱プラズマの特徴を表してい る. 一方で, 図5(c)においてトーチ軸周辺部でTiI放射強 度が特に強く検出されている.これは熱プラズマトーチに 投入された Ti 原料粉体が熱プラズマの高温により蒸発さ れることにより Ti 原子密度が上昇し, 生成された Ti 原子 がトーチ下流に輸送されることを表している. トーチ軸周 辺部の TiI 放射強度と比較してトーチ軸上の TiI 放射強度 が低くなっている. これは Ar キャリアガスの導入や Ti 原料粉体の蒸発によりトーチ軸上(原料供給口直下)のプ ラズマが冷却され、温度が低下するためと考えられる. 図5(d)に TiO 分子スペクトル放射強度分布を示す。 同図 から、トーチ軸上の比較的上流域からガス相の TiO が生成 されており、生成された TiO がトーチ内のガス流により下 流域に輸送されていることがわかる.

図6に、変調・原料間歇供給時(PMITP; TCFF法)にお ける放射強度の二次元分布を示す.60%SCLにおいてArI およびOI放射強度がコイル電流の変調に伴い時間的に変 化している.無変調・原料連続供給時と比較して最も大き な違いはTiIおよびTiO放射強度変化にある.変調・原料 間歇投入のOn-time間においてTiIの放射強度が特に強い. このことは、On-time間に多量のTi原料粉体が供給さ れ、投入された原料粉体がOn-time間の高温・高密度の熱 プラズマにより効率的に蒸発されることを示している.さ らに、トーチ中心軸上およびコイル終端下においてTiO 放射強度が非常に強く検出されている.このことから、 TiO分子の生成がトーチ上流域で開始され、生成された TiO分子がPMITPトーチ下流域に輸送されることがわか



図 5 無変調 (100%SCL)・原料連続供給時に対する Arl, Ol, Til および TiO の二次元放射強度分布[12].



図 6 60%SCL・原料間歇供給時に対するArl, OI, TilおよびTiO の二次元放射強度分布[12].

る. すなわち, PMITP+TCFF 法の場合, 効率的な原料蒸 発と前駆体生成がなされており, ナノ粒子が大量生成でき ている一因であると考えられる.

2.3 任意波形変調誘導熱プラズマ(AMITP), フィードバック型変調誘導熱プラズマ(FBC-MITP)およびタンデム型変調誘導熱プラズマ (Tandem-MITP)

変調誘導熱プラズマには、コイル電流の振幅を矩形波的 に変調するだけでなく,三角波, 鋸波など外部印加波形に 追随させて振幅変調する手法も考えられる.これにより熱 プラズマ温度場・反応場のさらに詳細な制御が可能とな る.この場合、外部印加した任意波形に変調する熱プラズ マとして,任意波形変調誘導熱プラズマ (Arbitrary waveform MITP; AMITP) と呼んでいる[16]. 様々な外部印加 変調波形に伴い,熱プラズマ温度を詳細に変化させる. さ らに AMITP とリアルタイム測定とを組み合わせると、次 のようなことも可能である.例えば、熱プラズマの温度を リアルタイムで測定する場合、この熱プラズマの温度自身 を, 矩形波や鋸波など外部から与えた波形に追随するよう に、コイル電流を制御することができる. リアルタイム測 定した温度波形をフィードバックし、コイル電流を制御す ることから、フィードバック型変調誘導熱プラズマ (Feedback Control type of MITP; FBC-MITP) と呼んでい る[17]. これにより、熱プラズマで最も重要となる温度自 身を波形制御できることになり、材料プロセスへの応用が 期待できる.この手法を用いれば,熱プラズマのAr励起温 度自体を,外部印加波形に追随制御できる.

さらに近年、「タンデム型変調誘導熱プラズマ (Tandem-MITP)」も開発している[18].タンデム型 MITPでは、1つのプラズマトーチに対し、2つのコイル と2つの独立した RF 電源を用いることで誘導熱プラズマ の直列構造を構築する.このようにすることで、軸方向に 長い高温場がトーチ内に生成される.図7は、タンデム型 誘導熱プラズマの画像である.この長い高温場を利用する ことで、蒸発しにくい高融点材料を完全蒸発させることが 期待できる.さらに、上段コイル熱プラズマを、原料蒸発 に用いる下段コイル熱プラズマの種火として用いること



図7 タンデム型誘導熱プラズマ.

で、原料の大量投入時にプラズマ全体の温度が低下するこ とを抑制できる.これにより、ナノ粒子生成プロセスにお いて原料投入による擾乱に対するロバスト性が高くなると 考えられる.これらに加えて、タンデム型誘導熱プラズマ のそれぞれのコイル電流を独立に「振幅変調制御」するこ とで、トーチ内の温度場を時間的・空間的に制御すること が可能である.そのため、原料粉体の投入輸送にあわせて 温度場を変化させることができ、ナノ粒子生成プロセスの 効率をさらに向上できると考えられる.

2.4 ループ型誘導熱プラズマ

誘導熱プラズマは,不純物混入がなく,ラジカル密度が 極めて高い.そのためこの誘導熱プラズマを大面積化でき れば,材料プロセスにおいて生産性の大幅な向上が期待で きる.しかし,円柱形状のトーチでは,材料プロセスの大 面積化に応用する場合に次のような限界がある.この形状 のトーチのプラズマ照射面を大面積化しようとすると,円 柱型トーチの直径を大きくする必要がある.この場合,大 きな容積をもった誘導熱プラズマを維持することになり大 電力が必要となる.さらに誘導熱プラズマはローレンツ力 により径方向に収縮してしまい大面積化が難しくなる.

本章では、これまでに、熱プラズマによる大面積処理を 目的として、開発しているループ型誘導熱プラズマ装置を 紹介する.

2.4.1 従来の円筒形誘導熱プラズマおよびループ型誘導 熱プラズマ

図8(a)に、従来の円筒型誘導熱プラズマの概要を示す. 同図(a)では、円筒型石英管の周りにコイルを設置し、これ に高周波電流を流すことにより、管の軸方向に交番磁界が 印加される.この交番磁界により、管内部に周回方向の電 界を生成する.この電界により電子を加速し、ガス粒子を 衝突電離させることで誘導熱プラズマを維持している.こ の円筒型誘導熱プラズマを大面積化するには、石英管の直 径を大きくする必要がある.直径の大きい誘導熱プラズマ を維持するには大電力の投入が必須である.また表皮効果



図 8 (a)円筒型誘導熱プラズマおよび(b)ループ型誘導熱プラズ マ[23].

により管軸付近ではプラズマへの入力電力が小さい.以上 から,円筒型石英管での大面積化は容易ではない.

これに対して、筆者らは誘導プラズマとして石英容器を 平面矩形状とした平板型誘導熱プラズマも開発した[19-21]. 二つのコイルで平面矩形石英容器を挟み込むように 配置し,石英容器内に平面型の熱プラズマを形成する. さ らに上部からガスを導入することで、石英容器排出口から 一次元状の熱プラズマジェットを吹き出す. この形状をさ らに発展させたのが、「ループ型誘導熱プラズマ」である [22-24]. 同図(b)にループ型石英容器を用いたループ型誘 導熱プラズマの概要を示す. ループ型石英容器を円型コイ ルで挟み込むように設置する. このコイルに高周波電流を 流すことで、ループ型石英容器に垂直に交番磁界を印加 し,石英管内部に円周状の電界を生成する.これにより ループ型石英容器内に熱プラズマが生成する.このとき, 上流から下流方向にかけてガス流を導入すると, 石英容器 から下流にプラズマジェットが生成される. ここではこの 方式をループ型誘導熱プラズマと呼ぶ. さらに, ループ型 誘導熱プラズマからのプラズマジェット下流に基板を設置 すれば、 基板上に一様なプラズマが生成できることが予想 される、この横方向に長い、一様なプラズマは、材料の大 面積処理に使用できると考えられる.

2.4.2 ループ型誘導熱プラズマトーチ

図9に、実験に使用したループ型誘導熱プラズマトーチ の概念図を示す[22-24]. ループ部は内寸8mm の石英 上部からプラズマ生成用のガスを導入できるようにしてい る. ループ下部は, 高さ 52.5 mm, 横長さ 110 mm, 奥行き 20 mm の石英容器に接続されている. このトーチを円形コ イルにより挟み込んでいる.円形コイルは、その直径が ループ型石英管部と同じ 100 mm f である. このコイルに RF 電流を流すことでループ型プラズマを発生させる. 実 験においては、下流石英容器内に、基板として厚さ2mm の窒化ケイ素 (Si₃N₄) 板を設置し,誘導熱プラズマを照射 した. 照射距離は、ループ出口から 6.5 mm の位置である. これらの板を設置することで、板がない場合と比較してガ ス流分布の様相が変化すると予想される.これより,基板 を設置したときの誘導熱プラズマの分布を検討することが 実験の目的である. Si₃N₄の基板を採用した理由は,Si₃N₄ は融点が2173 Kと高く, 短時間の誘導熱プラズマの照射に



耐えられると考えたためである.

2.4.3 ループ型 Ar/N2 誘導熱プラズマの発光分光診断

2.4.3.1 ループ型 Ar/N₂ 誘導熱プラズマの発光様相および分光観測結果

図10に、カメラ撮影したループ型 Ar/N₂ 誘導熱プラズマ の発光様相を示す.上流部の発光強度は下流部よりも高く なっていることが確認できる.同図から、10および20 Torr の圧力でも Si₃N₄ 基板上で、基板に沿うように横方向にほぼ 一様なプラズマが形成されていることが確認できる.同図 (a)の圧力 10 Torr の場合は Si₃N₄ 基板下部まで発光が確認 できるが、圧力 20 Torr では確認できない.すなわち圧力 20 Torr の場合は 10 Torr と比較して、基板上にプラズマが 広がり一様性が増したと考えられる.

Si₃N₄基板上に生成されたAr/N₂プラズマの,一様性をより詳細に検討するために,基板上のプラズマに対して発光 分光(OES)を行った. 観測する位置は,Si₃N₄基板上 3 mm における X = -55 mm から + 55 mm の28点である. 圧力 20 Torr の条件における分光観測結果を図11に示す. 波長 700-850 nm 付近では,Ar 原子スペクトルが多数確認で き,N原子スペクトル (746.8 および 821.1 nm)も確認でき る. 波長 325-425 nm 付近では,N¹2分子イオン1st-negative band system の発光スペクトルが確認できる.N¹2分子イオ ン 1st-negative band system の発光スペクトル 強度は X = 0 と 32 mm でほぼ同様である.

図12にAr原子スペクトル810.3 nmおよびN2分子イオン



(a) 10 Torr

(b) 20 Torr

図10 ループ型 Ar/N₂ 誘導熱プラズマの発光様相[23].

1st-negative band system 391.4 nm の 発光強度分布を示 す. 波長 810.3 nm の Ar 原子スペクトル発光強度において は, 圧力 10 Torr の条件では, X = -24 mm から+20 mm において,発光強度は±8.3%の誤差範囲でおおよそ一様で ある.一方, 圧力 20 Torr の条件では, X = -28 mm から +28 mm において±10.5% 程度の相対誤差範囲で一様と なっており, 圧力が 10 Torr の場合と比較して発光強度が 一様な範囲が広がっている. N¹2 分子イオン 1st-negative band system の発光強度においては, 圧力10 および20 Torr の条件では大きな差は見られていない. 両圧力とも X = -32 mm から+32 mm において±8.8% の相対誤差範 囲でおおよそ一様となっている.

2.4.3.2 ループ型誘導熱プラズマの N¹2回転温度分布

N2 添加のループ型 Ar 誘導熱プラズマのガス粒子が高い 温度状態にあると、ガス粒子同士の衝突でN2分子の解離が 生じると考えられる. 窒素分子の熱解離により N 原子が生 成し、N原子スペクトル (746.8 および 821.1 nm) が明瞭に 観測できたと推察される.熱プラズマにおいてはガス温度 が極めて重要な物理量の一つである.分子の回転温度は励 起準位間が小さく、ガス粒子の衝突によっても回転励起が 生じるため、ガス温度に近くなる. そのためここでは回転 温度に注目した.図13に、求めた Nž分子イオン回転温度分 布 を X = -55 mm か ら + 55 mm の 範 囲 で 示 す. 圧 力 10 Torr では X = -28 mm から+28 mm において 3060-3200 K であり, 圧力 20 Torr では 3640 - 3720 K と推定でき た.この範囲では温度の最高値と最低値差は圧力 10 Torr においては140 K, 圧力20 Torrにおいては80 Kであり、こ の範囲では一様な温度分布となっている.以上から、特に 20 Torr にてループ型誘導熱プラズマを基板上に生成する



図11 Ar/N₂ 誘導熱プラズマからの分光観測結果(20 Torr)[23].



 図12 Ar/N₂ ループ型誘導熱プラズマからのスペクトル発光強度 分布 (10, 20 Torr)[23].

ことで、一様な熱プラズマが得られていると考えられる.

2.5 まとめ

本章では、最近の誘導結合型熱プラズマの生成方法・制 御方法について記述するとともに、それらの計測結果の例 の一部を紹介した.高周波誘導熱プラズマは無電極放電の 一種であり、電極物質からの不純物混入がなく、クリーン な熱プラズマ空間を形成できることが大きな利点である. しかし、これまでその応用は限られてきた.その大きな理 由は、これまでその制御が比較的難しかったためである. しかし近年、大電力高周波インバータ電源の開発によりそ の制御性は一気に向上し、現在も進化している.さらに新 しい構成・配置・生成法・制御方法・それらの組み合わせ が開発されてきている.これらにより新しい誘導熱プラズ マが、マテリアルおよびエネルギー環境工学にて期待され ている.

参 考 文 献

- [1] T.B. Reed, J. Appl. Phys. 32, 821 (1961).
- [2] E. Darthout, J. Thermal Spray Technol. 25, 1264 (2016).
- [3] S. Sun et al., J. European Ceramic Soc. 38, 3073 (2018).
- [4] X. Zhao et al., Materials Science Forum 898, 1597 (2017).
- [5] M. Tanaka et al., Nanomaterials 6, 60 (2016).
- [6] J.V.R. Heberlein, A. B. Murphy, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 053001 (2008).
- [7] T. Ishigaki et al., Appl. Phys. Lett. 71, 3787 (1998).
- [8] Y. Tanaka et al., J. Phys. Conf. Ser. 406, 012001 (2012).
- [9] N. Kodama et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 195304 (2014).
- [10] Y. Ishisaka et al., Appl. Phys. Express 10, 096201 (2017).
- [11] N. Kodama et al., J. Phys.: Conf. Ser. 550, 012026 (2014).
- [12] 兒玉直人 他:電学研資 PST-14-035 (2014).
- [13] N. Kodama et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 305501 (2016).
- [15] N. Kodama *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 26, 075008 (2017).
- [16] N. Kodama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 57, 036101 (2018).
- [17] Y. Tanaka et al., Appl. Phys. Lett. 90, 071502 (2007).
- [18] Y. Tanaka et al., Plasma Sources Sci. Technol. 22, 065016



図13 ループ型Ar-N₂誘導熱プラズマの基板上でのN⁺2回転温度分 布[23].

Special Topic Article

(2013).

- [19] K. Kuraishi et al., J. Phys. Conf. Ser. 441, 012016 (2013).
- [20] M.K. Suan Tial et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 07LB03 (2016).
- [21] M.K. Suan Tial *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 385204 (2016).
- [22] M.K. Suan Tial *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 37, 857 (2017).
- [23] Y. Maruyama *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 44, 3164 (2016).
- [24] 入江寬光 他:電学研資 PST-14-096, PPT-14-080, ED-14-166 (2014).
- [25] T. Tsuchiya *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **38**, 599 (2018).

●●● 小特集 マテリアル工学およびエネルギー・環境工学を進展させる熱プラズマの生成と計測

3. 多相交流アークの生成と計測

3. Generation and Diagnostics of Multiphase AC Arc

田 中 学,渡辺隆行 TANAKA Manabu and WATANABE Takayuki 九州大学大学院工学研究院 (原稿受付:2018年9月25日)

多相交流アークは、複数の電極に位相の異なる交流電圧を印加することで発生・維持する熱プラズマ発生手 法の一つである.従来の熱プラズマと比較して高いエネルギー効率,広いプラズマ面積などの特長を有するため、 材料プロセッシングにおいて大きな期待が寄せられている.しかし、複雑な空間分布を有する熱プラズマがミリ 秒オーダーで変動するため、プラズマ温度変動や電極における物理現象など、基礎現象の理解が充分でない点が 問題であった.本章では、近年の計測技術の進歩によって明らかとなった多相交流アーク中の変動現象や電極現 象の可視化・計測結果に基づき、多相交流アークの発生原理と特徴について解説する.さらに、近年開発された 革新的な熱プラズマ発生手法である「ダイオード整流型」多相交流アークの発生についても解説する.

Keywords:

thermal plasma, multiphase AC arc, high-speed visualization, arc temperature, electrode phenomena, diode-rectification

3.1 はじめに

熱プラズマの発生技術として、アーク放電を用いる手法 が最も簡便であり広く用いられている. 直流方式、交流方 式があるが、現在は直流方式の方が多く採用されており、 アーク溶接、切断、プラズマ溶射などの基盤技術に加え、 ナノ材料合成[1]など、既に確立した技術として産業界で 広く用いられている.また、4章で解説する水プラズマも 直流方式で発生する手法を採用しており、廃棄物処理・エ ネルギー創造への実用化に期待がかかる.しかし、現在の 送電設備は交流方式に基づいているため、直流電源を用い ることは電源効率にデメリットがある.さらに、通常の アーク放電は、数 mm~数 cm 程度の電極間距離で発生さ せることが多く、熱プラズマは局所的にしか生成しない. 単純に直流アークを大容積化するには大電力が必要とな り、電極消耗や電源効率の低下などの新たな問題が生じ る.

交流方式で発生させる熱プラズマの用途は,現時点では 広く産業界に普及している状況にはない.交流アーク溶接 は既に産業界で用いられているが,その用途はアルミニウ ム溶接など,一部の用途に限られる.この主な要因として 以下の二点がある.一点目は,交流方式であるため,電流 値が0となる瞬間(ゼロクロスポイント)が存在し,交流 周期毎のアーク消弧に起因した不安定性が生じるためであ る.また,電流値が時々刻々と変化するため,アーク自身 が常に変動することも問題となる.二点目は,詳細は後述 するが,交流方式では電極の消耗現象が直流と比較して大 きいためである.しかし,電源効率の観点からは,交流方 式を採用するメリットは大きい.

以上の背景を基に、多相交流アーク(Multiphase AC Arc, MPA)を用いた熱プラズマ発生手法が開発されてい る.本章では、この多相交流アークの温度や電極の物理現 象を、高速度カメラで可視化した計測結果を基に、多相交 流アークの発生原理やその特徴について解説する.3.2節 では、通常の多相交流アークについて解説し、3.3節では新 規なダイオード整流型多相交流アーク(Diode-Rectified Multiphase AC Arc, DRMPA)についての解説を行 い、3.4節で本章をまとめる.

3.2 多相交流アーク(MPA)

3.2.1 多相交流アークの発生

12相交流アークの電気回路の概略図を図1に示す.商用 3相交流の入力から,R-S間,S-T間,T-R間,S-R間, T-S間,R-T間の電圧を用いることで6相交流を得る(図1 上段の奇数番).さらに,それらの6相交流をΔ-Y相変換ト ランスに入力することで,位相が30度ずれた6相交流出力 (R'-S',S'-T',T'-R',S'-R',T'-S',R'-T')を得る(図1下段 の偶数番).これら2種類の6相交流を合わせることで, 位相が30度ずつ均一にずれた12相交流が得られる.この 12相交流を用いて発生・維持させた12相交流アークの装置 概略図および写真を図2に示す.

多相交流アーク発生システムでは、入力電力から熱プラ ズマへのエネルギー変換効率が高い.これは、12相交流電 源が単相交流電源の組み合わせで構成されているため、電 源効率が高いことが要因の一つである.さらに、従来の単

Faculty of Engineering Kyushu University, FUKUOKA, 819-0395, Japan

corresponding author's e-mail: mtanaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp



図1 12相交流アークの電気回路概略図.



図2 多相交流アーク発生炉の概略図および12相交流アークの点 弧写真の挿入図.

相交流アークの欠点であるアーク不安定性が改善されたこ とで、電源の力率が向上したことも要因である.なお、 アーク安定性と力率向上については、過去の解説記事[2] を参照されたい.

上述の特長に加え,プラズマ体積が大きく,ガス流速が 遅いことから,被処理物質への加熱効率が高い.さらに, 出力の大きいシステムが実現可能であることから,様々な プロセスで用いることが期待されている.現在では,後述 するインフライトガラス溶融のために構築された,空気雰 囲気における多相交流アーク発生炉に加え,ナノ材料創成 用に構築された雰囲気制御型多相交流アーク発生炉が開発 されている.

3.2.2 多相交流アークのアーク温度計測

多相交流アークの温度場を明らかにすることは、多相交 流アークを用いた各種プロセッシングの実現には不可欠で ある.熱プラズマの温度計測手法としては、プラズマ構成 粒子からの線スペクトル発光強度を、分光器を用いて計測 する手法が確立されている.しかし、ミリ秒オーダーで変 動し,かつ複雑な空間分布を有する多相交流アークの温度 計測には,従来の発光分光法では時間および空間分解能が 不足している.そこで,高速度カメラを用いた温度計測手 法が極めて有用となる.

高速度カメラと特定波長のみを透過するバンドパスフィ ルタを組み合わせた計測システムを図3に示す.様々な発 光を含み,その波長成分が多岐にわたる熱プラズマからの 発光を,特定の二波長のみの成分に分離し,かつそれらの 高速度画像を同期して得ることができる.本節では,プラ ズマ構成粒子であるアルゴン原子からの発光線スペクトル を用いた多相交流アークの二次元温度分布の可視化につい て解説する.

上述の二波長分光光学系を用いた高速度カメラ撮影は, その原理自体はシンプルであるが,実際の計測では注意す べき点が多い.最も重要な点は,適切なバンドパスフィル タの選定である.主たる選定基準として,(i)線スペクトル の独立性,(ii)二波長における異なる励起準位のエネル ギー差が充分か,(iii)連続スペクトルの影響が充分に無視 できるか,(iv)フィルタの透過波長範囲が適切か,(v)高 速度カメラの検出感度は充分か,などが挙げられる.

高速度カメラを用いた可視化システムを構成する場合, 三波長以上の同時撮影も原理上可能であるが,光学系での 光のロスが大きくなるため,二波長が現実的である.また, 多くの高速度カメラの検出分解能は8 bit または12 bit (256 階調または4,096階調)であり,通常の発光分光器に属する CCD 検出器の16 bit (65,536階調)よりも大きく劣る.特 に,二波長に対応する励起準位のエネルギー差が小さい と,それぞれの発光強度における小さな誤差が,強度比を 算出する際の大きな誤差を生む.したがって,波長選定に はあらかじめ精密な分光器を用いた発光スペクトルを得る ことが必要である.

図4に、多相交流アークの電極近傍における発光スペク トルの一例を示す.各電極の電流値は100Aとし、大気圧 下の空気雰囲気で多相交流アークを発生させた際の、電極 近傍の発光スペクトルである.電極消耗抑制のため、電極 周囲にはアルゴンガス(3L/min)を流しているため、主に アルゴン原子からの線スペクトルが確認できる.ここで



図3 高速度カメラとバンドパスフィルタを組み合わせた二波長 分光可視化システム.



図 4 多相交流アークの電極先端から 5 mm の位置におけるアー クからの発光スペクトルの一例.

は、上述の選定基準に基づき、794.8176 nm と 675.2834 nm のアルゴン原子からの線スペクトルを選定し、フィルタ波 長域を 794±5 nm および 675±5 nm と決定した.

図5に、同様の条件で発生した多相交流アークの高速度 カメラ画像を波長ごとに示す.電極から輝度の高いアーク が生じている様子がわかる.これらの二波長の組み合わせ の同期画像から、対応する場所ごとに発光強度比を算出す る.これにより、複雑な空間分布と変動を有する多相交流 アークの二次元の温度分布を可視化が可能となる.

図6に,交流60Hz一周期中の多相交流アークの温度分 布の一例を示す[3].電極近傍のアークが最も高温であり, 12,000から14,000K程度である.また,電極間の中心領域, すなわち多相交流アーク炉の中心に関しては,温度が 7,000K程度である.この結果より,高融点材料の溶融,蒸 発プロセスも可能な高温を十分に有していることがわか る.このように,高速度カメラと二波長分光光学系を組み 合わせた計測システムを用いることで,多相交流アークの 複雑な温度場の変動を可視化することが可能となる.

3.2.3 多相交流アークの電極現象

多相交流アークは、複数の電極を用いた交流方式のアー クプラズマ発生手法であるため、電極消耗が原理的に生じ る.電極からの不純物混入抑制や、電極の長寿命化を達成 するためには、電極現象を理解し、消耗機構を明らかにす ることが極めて重要となる.ここでは、先述のアーク温度 場と同様の計測技術を用いて、多相交流アーク電極を可視 化した計測結果に基づき、電極消耗機構を解説する.

多相交流アークは交流方式であるため、一本の電極に着 目すると、常に陰極と陽極を周期的に繰り返す.陽極時は、







図 6 交流 60 Hzの一周期中の多相交流アークの二次元温度分布. (参考文献[3]の図 5 (a)を引用).

電極は電子を受け取るため、仕事関数分の余剰エネルギー が電極を加熱する(発熱).一方,熱電子を放出する陰極時 は、仕事関数分のエネルギーにより電極は冷却される(吸 熱).このように陰極時と陽極時において、生じる基礎現 象が異なるため、交流アークにおける電極消耗は陽極時と 陰極時で分けて考える必要がある.

図7に、電極由来の金属蒸気とプラズマ中のアルゴン原 子を可視化した高速度画像[4]を示す。用いたシステムは、 先述のアーク温度計測システムと同様であり、バンドパス フィルタの波長のみが異なる.ここでは、電極由来のタン グステン蒸気のみを可視化するため, 393.5033 nm のタン グステン線スペクトルを対象とし,透過波長域が 393±1.5 nmのフィルタを用いた.また,アルゴン原子の線 スペクトル (738.3980 nm) に対応した738±2.5 nm のフィ ルタも用いて、タングステン蒸気とアルゴン原子を同期観 察することで、アーク中でのタングステン蒸気の挙動を明 らかにした. 陰極時では、タングステンの蒸発はあまり生 じないのに対して、陽極時ではタングステンが激しく蒸発 している様子が鮮明に確認できる.これは、陽極時におい て電極への熱的負荷が大きく、タングステン電極が溶融 し、その融液からタングステンが蒸発したためである。こ れは、電極温度計測結果からも明らかであり、陽極時の方 が電極温度が高くなる結果と対応している[5].

これまでは可視化システムを用いてプラズマ構成粒子からの線スペクトルに対応したフィルタを用いることで, アーク温度や金属蒸気挙動の計測結果について解説してきた.ここからは,アーク光を除去し,電極表面からの熱放



図7 多相交流アーク電極からのタングステン蒸発挙動.撮影速度:10⁴ fps,タングステン蒸気用フィルタ波長:393±1.5 nm,アルゴン原子用 フィルタ波長:738±2.5 nm(参考文献[4]の図10を引用, Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics).



図8 多相交流アーク電極先端位置における発光スペクトル.

射のみを高速度カメラで撮影することで、輝度の高いアー ク中から電極のみを可視化した例について解説する.ここ でも、波長選定が最も重要な点である.図8に、電極先端 上における発光スペクトルの一例を示す.電極由来の連続 光と、アーク由来の線スペクトルが確認できる.ここか ら,785±2.5 nm の透過域を持つフィルタが選定された.

図9に、アーク光を除去し、電極先端部のみを可視化した高速度画像を示す[4]. 陰極時における、溶融電極先端からの液滴飛散の様子を高速度カメラで捉えることに成功している. 溶融した電極先端からの液滴飛散は、主として陰極時に生じることがわかっている. これは、電極先端にかかる力のバランスが崩れることに起因している. 詳細は [4,6]を参照されたいが、陰極時に主として生じる要因として、陰極時の方が電極先端における電流密度が大きく、 それにより陰極先端を絞る力となるローレンツ力が大きいためである.

以上のように,特定波長のみを透過するバンドパスフィ ルタと高速度カメラを組み合わせることで,複雑な電極現 象も明らかになりつつある.

3.2.4 多相交流アークの応用

多相交流アークの特長を生かした,様々なプロセスへの 産業応用が期待されている.ナノ材料合成プロセスへの応 用や廃棄物処理など,多相交流アークの応用は多岐にわ たって検討されている.それらの詳細は,[2]を参照され



図 9 陰極時における多相交流アーク電極からの液滴飛散挙動. 撮影速度:10⁴ fps, フィルタ波長:785±1.5 nm (参考文献 [4]の図 8 を引用, Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics).

たい.本章では,特に重点的に検討が進められてきたガラ ス溶融に関する応用事例について少し詳しく解説する.

ガラス製造に使用されるエネルギーは、その大部分が原 料を高温で溶融して製品に使用可能な品質の融液を得る過 程, すなわち溶融過程で消費されている. これまでに様々 な溶融技術が考案されている中で、インフライト溶融法が 注目されている. これは, 100 µm 程度に造粒したガラス微 粉末原料を,熱プラズマなどの高温中で溶融することで, 溶融工程を大幅に短時間化する方法である.このインフラ イト溶融法に用いる高温場として、熱プラズマの可能性が 検討されている.多相交流アークは、熱プラズマの中でも 大面積、大容積である点が新規であり、かつエネルギー効 率が高いという特長を有するため、ガラス原料のインフラ イト溶融に適した高温場と言える.これまでに、ソーダ石 灰ガラス[7.8]や無アルカリガラス[8]などの検討がなされ ており,有用性が明らかになっている. さらに,多相交流 アークと酸素燃焼炎の組み合わせによる燃焼炎 - 多相交流 アークハイブリッドプラズマ[9,10]が開発されており、今 後の展望に期待がかかる.

本節3.2では,多相交流アークの発生原理,最新の計測技 術に基づく基礎現象の現状の理解から,現在検討されてい る応用面について概説した.しかし,多相交流アークをさ らに広い分野に応用展開していくには,電極消耗の低減化 が不可欠である.そこで次節では電極消耗を劇的に改善す るための最新の方策について紹介する.

3.3 ダイオード整流型多相交流アーク(DRMPA) 3.3.1 ダイオード整流型多相交流アークの発生

パワー半導体を用いた電極消耗の大幅低減化に関する事 例を紹介する.前節で述べた通り,電極消耗の低減は多相 交流アークの実現に向けて必要不可欠である.近年劇的に 開発が進んでいるパワー半導体を用いて,100 A オーダー の電流を整流することで,電極消耗の抜本的解決を目指し た研究が進んでいる[11].

陰極および陽極の役割・求められる物性・代表的な材料 を表1にまとめる. 陰極時は,安定な熱電子放出のため低 仕事関数かつ高融点材料が適する. そのため,仕事関数の 小さいトリア,ランタナ,セリアなどの金属酸化物を電子 エミッターとして数 wt%添加したタングステンが熱陰極 として主に用いられる. 陽極時では,電子凝縮による発熱 を伴うためアークからの総伝熱量が大きくなるが,電極を 高温に維持する必要性はない. したがって,高熱伝導材料 が適しており,銅を直接水冷して用いるのが主流である. このように,陰極と陽極はそれぞれの異なる役割に起因し て,求められる物性が異なる.

交流アーク電極は、陰極時・陽極時と交互に電子放出・ 電子凝縮の役割を担うため、陰極および陽極のどちらにも 適した材料選定が必要となる.しかし、特に電流値が 100 A 以上の大電流アークにおいては、陰極時・陽極時に 適した特性を同時に有する電極材料は現存しない.した がって、交流アークにおいては電極消耗が問題となる [12].現状では、安定な放電を維持するため、消去法的に 酸化物添加タングステンを用いる方法が主流である.これ は、多相交流アークも例外でなく、通常の交流アークより 電極消耗が大きいことも報告されている[13].さらに多相 交流アークは電極を多数用いた熱プラズマ発生手法である ため、電極消耗は特に重要な課題である.

以上の背景より,ダイオード整流を用いた新規な多相交 流アーク発生手法が考案されている.従来型の多相交流回 路とダイオード整流型の回路概略図を図10に示す.従来の 多相交流回路は,図10(a)に示す通り,一本の電極が陰極と 陽極を担う.そこで図10(b)に示す通り,ダイオード整流 により半波整流し,一本の交流電極を一対の陰極と陽極の 組み合わせとする.これにより,酸化物添加タングステン を陰極とし,水冷銅を陽極とすることが可能となり,適切

表1 代表的なアーク電極の役割,物性,材料.

	陰極	陽極
役割	電子放出	電子受取
要求される物性	低仕事関数	高電気伝導度
	高融点・沸点	高熱伝導度
	高電気伝導度	高融点・沸点
代表的な材料	酸化物添加タングステン	銅
	ハフニウム	
	銅	

3. Generation and Diagnostics of Multiphase AC Arc

図10 多相交流アークの電気回路概略図、(a)従来型、(b)ダイ オード整流型.

な電極材料が選定できる.今回は、 \$\phi3.2 mm のトリア添加 タングステン棒と\$\phi20 mmの水冷銅を図11に示すように放 射状に6組配置したダイオード整流型6相交流アークにつ いて紹介する.

3.3.2 ダイオード整流型多相交流アークの電極現象

ダイオード整流型多相交流アークと従来型の多相交流 アークにおける電極消耗量の実験結果を図12に示す[11]. これは、10分間の放電前後の質量減少分から算出されてい る.従来型の多相交流アーク電極の消耗量は、陰極時と陽 極時での区別が困難なため、合計した値が示されている. 結果、従来型の電極消耗量と比較して、ダイオード整流型 の陰極と陽極の消耗量の合計値が劇的に減少している.こ の一つの要因は、ダイオード整流による交流電極の分割に より、陽極時の消耗量を大幅に低減化できたためである. タングステンと比較して熱伝導度の高い銅を陽極に選定 し、充分な水冷を施すことで、陽極消耗が大幅抑制されている.

一方,同様の材料であるトリア添加タングステンにおけ る陰極時の電極現象を明らかにするため、高速度カメラを 用いた二色放射測温法に基づく電極温度計測が行われてい る.これまでと同様に、図3に示した計測システムが用い られている.ただし、3.2.3節で述べた飛散液滴挙動の可視 化時と同様に、アークからの強い発光を除去して電極から の熱放射のみを捉えるが、それを二波長同時に行う必要が ある. そこで、図8に示されている発光スペクトルを基に、 アークからの強い発光を除外し、電極表面からの熱放射の みを捉えることのできる波長域を調査した結果, 785±2.5 nm と880±5 nm の二種類の波長域のフィルタが 選定された. それらの二波長の電極同期画像を用いて, 二 色放射測温法の原理に基づき計測された電極表面温度分布 を図13に示す[11]. 図13では、交流一周期分のダイオード 整流型と従来型の電極温度分布を、同期測定した電流波形 と合わせて示している. 交流周期中のいずれのタイミング においても、ダイオード整流型の電極の方が、従来型の電 極温度よりも低い。陰極時の電流波形は従来型もダイオー ド整流時もほぼ等しく,瞬時値として最大230A程度の電 流が流れている.つまり,瞬間的に230A程度の大電流が 流れているタイミングにおいても、ダイオード整流型のタン グステン電極の方が、明らかに電極温度が低くなっている.

上記のような結果が得られた理由として,現段階では以下のように推察されている.測定結果より,ダイオード整流型の電極温度は約3,500 K であり,タングステンの融点



図11 多相交流アークの電極構造の模式図.(a)従来型,(b)ダイ オード整流型.



図12 ダイオード整流型多相交流アークおよび従来型多相交流 アークの電極消耗量に及ぼすアーク電流値の影響(参考文 献[11]の図9を引用).

(3.675 K)より低く,添加物であるトリアの融点(3.323 K) より高い.したがって,トリアの融液が電極表面を被覆し, トリアから熱電子が放出されている.一方で,従来型の多 相交流アークの場合,陽極時の熱負荷が大きいため,タン グステンは完全に溶融状態になる.したがって,数wt%し か添加されていないトリアよりも,主成分であるタングス テンが熱電子放出の主体を担う. 陰極時に限れば,ダイ オード整流の有無に依らず,瞬間的に流れるアーク電流値 が等しいにも関わらず,電極温度および消耗量に大きな違 いが現れた主要因は,熱電子を放出する主物質が異なるた めである.従来型では仕事関数の大きいタングステン (4.5 eV)が熱電子放出を担うが,ダイオード整流時はトリ ア(3.2 eV)から熱電子が放出されるため,ダイオード整流 型では電極温度が低くなり,その結果消耗の抑制につな がったと考えられる.

以上,ダイオード整流型の多相交流アークを用いること で、これまでの課題であった電極消耗を大幅に低減化し た.このように、大電流の整流が可能なパワー半導体技術 を活用することで、従来にない革新的な熱プラズマ発生シ ステムが構築できる.



図13 電極温度分布の交流一周期中におけるスナップショット(a)および同期電流波形(b)(参考文献[11]の図10を引用).

3.4 まとめ

本章では、多相交流アークの生成方法について記述する とともに、それらの計測結果の一部を紹介した.特に、パ ワー半導体技術の進歩により実現が可能となったダイオー ド整流型多相交流アークは、これまでの課題であった電極 消耗を抜本的解決に導く可能性をもつ.このような、パ ワー半導体や、可視化・計測技術の進歩により、さらなる 高効率、高制御性の革新的熱プラズマ発生技術が開発され ることで、マテリアルおよびエネルギー環境工学への熱プ ラズマの貢献に期待がかかる.

参考文献

- [1] M. Shigeta and A.B. Murphy, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 174025 (2011).
- [2] 田中 学, 渡辺隆行: 化学工学 78,213 (2014).
- [3] T. Okuma et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 47, 32 (2018).
- [4] M. Tanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 07LC01 (2016).
- [5] M. Tanaka et al., J. Phys. Conf. Seri. 441, 012015 (2013).
- [6] T. Hashizume et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 056101 (2017).
- [7] Y. Yao et al., Plasma Chem. Plasma Process. 29, 333 (2009).
- [8] T. Watanabe et al., Pure Appl. Chem. 82, 1337 (2010).
- [9] Y. Liu et al., Thin Solid Films 519, 7005 (2011).
- [10] M. Tanaka et al., Thin Solid Films 523, 67 (2012).
- [11] M. Tanaka et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 4656044 (2017).
- [12] T. Hinata et al., L. Light Met. Weld. 26, 97 (1988).
- [13] M. Tanaka et al., J. Fluid Sci. Technol. 8, 160 (2013).

●●● 小特集 マテリアル工学およびエネルギー・環境工学を進展させる熱プラズマの生成と計測

4. 水プラズマによる廃棄物からの水素製造

4. Hydrogen Synthesis from Wastes by Water Thermal Plasmas

渡辺隆行 WATANABE Takayuki 九州大学大学院工学研究院 (原稿受付:2018年9月16日)

水プラズマには O, H, OH ラジカルが豊富に含まれているので,新しい廃棄物処理プロセスへの展開が可能 である.ゴミを単に分解・無害化するだけではなく,プラズマでゴミを分解することによって水素を取り出すこ とも可能となる.水プラズマを用いて廃棄物から水素を製造する方法は,プラズマの放電領域で有機物を高速で 分解できることから分解効率が高い方法である.水プラズマ自体からも水素が発生するので,廃棄物から副生水 素を製造するプロセスは実現できる可能性がある.本章ではアーク放電の可視化と温度計測をもとに水プラズマ の発生原理と特徴を解説し,最後に車載型水プラズマの応用展開を紹介する.

Keywords:

thermal plasma, water plasma, plasma truck, arc fluctuation, high-speed visualization, waste decomposition, hydrogen production

4.1 はじめに

ラジカルを豊富に有する水プラズマは廃棄物処理プロセスに適しており、水プラズマ中の熱分解によって、処理物 質は気体、液体、固体生成物へと高速変換される.気体生 成物には高濃度の水素が含まれており、合成ガスとしての 利用も期待されている.

水は常温で安定した化合物であるが,プラズマ状態にな ると O, H, OH ラジカルなどを多く含んだ化学的に活性な 反応場となる.本誌でも「水中プラズマが拓く新しい無 機・有機・バイオプロセス」の小特集が企画されており, 水中でのプラズマ生成とその応用が紹介されている[1]. また,プラズマ気液界面での複雑な現象解明の小特集「大 気圧プラズマ-液相反応プロセスにおける診断技術の進 展」も企画されている[2].

しかし,水中や気泡内で発生した非平衡プラズマを反応 場として利用するには,空間的にも量的にも制限がある. 水滴を噴霧する方法,水流中で放電するなどの方法も検討 されているが,非平衡プラズマでは OH ラジカルの寿命の 短さが問題となる.

プラズマ中のラジカルをこのような制限がない状態で利 用するには、局所熱平衡(LTE)状態の水プラズマ、つま り熱プラズマ状態にして反応性熱流体とするほうが良い. 熱プラズマでは、OH ラジカルが熱平衡状態で2,000 Kから 5,000 Kにおいて安定に存在している.さらにプラズマ中の 反応速度は温度上昇に伴って指数関数的に速くなるので、 非平衡プラズマよりも熱プラズマには利点がある.

熱プラズマでは水蒸気が1万K以上の高温となり,エン Faculty of Engineering Kyushu University, FUKUOKA 819-0395, Japan タルピーが大きいことも利点となる.チェコの Institute of Plasma Physics が開発した水プラズマ溶射はその好例である[3]. このシステムでは,水の渦流によってアークを安定化して,水プラズマジェットを生成している.

本章ではLTE状態の水プラズマの特徴とその産業応用, 廃棄物の分解プロセスについて解説する.

4.2 水プラズマの特徴

まずは「水プラズマ」という定義を明確にする.「水プ ラズマ」と「水蒸気プラズマ」はどちらも水をプラズマ状 態にしたものなので,混同されている場合がある.「水プ ラズマ」と「水蒸気プラズマ」は,原理的にも特性も異な るものである.

「水蒸気プラズマ」は、アルゴンなどで発生した熱プ ラズマの高温領域に水蒸気を吹き込み、水蒸気をプラ ズマ化する方法である.この方法はフロンやPCBの分解な どに応用されており、オーストラリアのCSIROが開発した PLASCON プロセスが有名である[4].

一方,「水プラズマ」とは,液体の水をプラズマの高温 領域に供給し,瞬時に水素と酸素に分解する方法である. この方法は水だけではなく,各種の水溶液やコロイドでも プラズマを発生できる[5,6].

4.2.1 水蒸気プラズマ

水蒸気プラズマでは、水蒸気を発生するための装置が必要となり、加えて水蒸気の凝縮防止のために装置全体を 100℃以上に保つ必要があるなど、大掛かりな装置になっ てしまうという問題点がある.

author's e-mail: watanabe@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

直流アーク放電を利用したプラズマは,高出力化や高密 度化が可能な実用的かつ工業的な高温熱源である.しか し,直流アーク放電による水蒸気プラズマでは,高温の水 蒸気によって陰極の金属が損耗するために,アルゴンや窒 素を陰極の周囲にシールドガスとして流すことが必要とな る.また,非移行式アークの場合には,電極の冷却水によ る熱損失が本質的に避けられないので,熱効率は30%程度 の低い値であることが欠点である.

高周波(RF)放電の水蒸気プラズマは、フロン分解シス テムとして2件の実用化例がある.そのうちのひとつは、 北九州市のエコタウンのフロン分解プラント(西日本家電 リサイクル株式会社)である.2000年4月から実証試験が 開始され、各種回収フロンの分解性能評価を行い、2004年 に商用プラントとして成立している.このプラントの特徴 は、フロン回収事業所においてフロン分解までのすべてを 行うことであり、フロンを移動する際のフロン拡散の危険 性の低減や、輸送による CO₂ 排出量をなくすことができ る.

水蒸気RFプラズマのフロン分解システムを図1に示す. 上部中央で輝いているのがRF熱プラズマであり、その下 流には冷却管が設置され、ガス流を水冷・洗浄し、分解生 成物である塩化水素やフッ化水素を水で吸収する.続いて スクラバにて洗浄して、排ガスとして系外に排出される. 塩化水素やフッ化水素を含む水はアルカリ水溶液で中和し てフッ化カルシウム、塩化カルシウム粒子として凝集させ



4.2.2 直流放電による水プラズマトーチ

直流放電による水プラズマ発生システムを図2に示す. 陽極には銅,陰極にハフニウムを用いている.アークに よって発生した熱は主に陽極を伝わって冷却水を加熱し, 吸湿材を通って陽極に達した冷却水がそのままプラズマガ スとなり,水プラズマを定常的に発生する.この方式では 冷却水による電極からの熱損失がなくなるため,90%以上 の熱効率が得られる[7].さらにガスボンベなどの外部か らの作動ガスの供給が不要となるので,可搬式の水プラズ マ発生装置への展開も容易となる.

水プラズマのみならず,水中プラズマにおいても電極材 料の選定は重要であり,その消耗が問題となる場合が多 い. 陰極は熱電子放出の観点からタングステンが一般に用 いられるが,水プラズマの強い酸化力のためにタングステ ンを用いることができない. 融点が3.422℃ と高いタング ステンは熱電子放出に適しているが,酸化タングステンの 融点が1700℃と低く,電極が溶融してしまうからである.

水プラズマの陰極として5種類の金属を用いた時の電極 消耗の様子を図3に示す.直径6mmの銅製ロッドの先端 に,直径1mmのこれらの金属を埋め込んでいる.左 から仕事関数が大きい順にHf(3.9 eV),Zr(4.1 eV), Ta(4.3 eV),Mo(4.57 eV),Ir(5.46 eV)の陰極を示して いるが,これは水プラズマ発生の不安定性の順番と一致す る.ハフニウム以外の金属では陰極点が銅の部分にも移動 しており,アークが不安定になっていることがわかる.酸 化ハフニウムは融点が2,758℃であり,酸化雰囲気の水プ ラズマでも安定して使用することができる.



図1 北九州エコタウンの RF 熱プラズマによるフロン分解プラ ント (西日本家電リサイクル株式会社提供).







図3 水プラズマの放電後の陰極を上部から見た写真. 左からハ フニウム(5分間放電),ジルコニウム(5分間放電),タ ンタル(6分間放電),モリブデン(2分間放電),イリジ ウム(4分間放電).

4.3 水プラズマによる水素製造

プラズマによる廃棄物処理システムは、従来の方法では 処理できなかった難処理廃棄物を分解できるという利点が ある.廃棄物を単に分解・無害化するだけではなく、廃棄 物から有価なものを生み出すリサイクルプロセスを実現で きるのも熱プラズマの特長である.最も注目されている廃 棄物処理プロセスは、ゴミをプラズマで分解することに よって水素を取り出す技術である.

高温熱分解による廃棄物からの水素製造方法は数多く行われているが、水プラズマを用いて廃棄物から水素を製造する方法は、プラズマの放電領域で有機物を高速で分解できるので、分解効率が高い方法である.水プラズマ自体からも水素が発生するので、廃棄物を処理して副生水素を製造するプロセスは実現できる可能性がある.

バイオマスのガス化技術はまだ発展途上であり、従来の 方法で処理できるバイオマスは限られている.バイオマス とは、家畜排泄物、生ごみ、木くずなど動植物から生まれ る再生可能な有機資源のことであるが、低質バイオマスか ら効率的にエネルギーを得る技術が求められている.

水プラズマを用いることで低質バイオマスが分解でき, タール生成を抑えて良質な合成ガスを生産することができ る.しかし,水プラズマ中の有機物の分解機構はまだ解明 されていない.ここではモデル物質として,木質バイオマ スの主成分であるセルロースを構成するグルコースを分解 対象物質とした実験結果を紹介する[8].

グルコース水溶液を水プラズマによって分解したときの 気体生成物の定量分析の結果を図4に示す.気体生成物は H₂, CO, CO₂, CH₄ で構成されており,そのうち H₂が60% 程度を占める. 原料濃度の増加に伴い CO は増加し, CO₂ は減少している.これは,グルコース濃度の増加に伴って 酸化雰囲気が弱まるためであるが,高濃度の条件において も OH ラジカルや O ラジカルは過剰に存在している.

液体生成物の定性分析を液体クロマトグラフィー質量分



図4 水プラズマによってグルコース水溶液を分解したときに生 成するガスの組成.

析により,定量分析を高速液体クロマトグラフィーにより 行った.その結果,液体中にはホルムアルデヒド,アセト アルデヒド,グリオキサール,メチルグリオキサールの4 種のアルデヒドが含まれていることがわかった.このうち グリオキサールの生成量が他と比べ多く,グリオキサール が分解されにくいことがわかった.

以上の分析結果より、グルコースの分解はまず開環反応 と脱水反応が起こり、熱分解による脱離がその後に起こる と考えられる.開環反応の解離エネルギーは1260 kJ/mol であり、熱分解による脱離は300 kJ/mol である.このこと から、グルコースは開環反応が律速であり、開環反応を終 えたのちに熱分解が連続的に続くと考えられる.

図5にグルコースの分解機構を示す. (a)の反応機構の 生成物は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、CHO ラジカルであり、(b)の反応機構の生成物は、ホルムアル デヒド、メチルグリオキサールである. 鎖状グルコースか ら熱分解により C-C 結合が切断されるときに2つの反応 機構の違いがあらわれる.

液体の有機系廃棄物のモデルとしてエタノール,メタ ノール,アセトン,グリセリンの水溶液を用いて,水プラ ズマによる水素製造の検討が行われている[5,8-10].アセ トンは工業や医学など領域に幅広く使用されているが,揮 発性有機化合物(VOC)と規定されているために,適切な アセトンの分解方法が必要となっている.VOCは浮遊粒子 状物質や光化学オキシダントによる大気汚染の原因物質の ひとつであることから,分解技術の研究が重要である.ま た,アセトンは分子内に CH₃基を2つ持っているので,分 解機構における CH₃基の役割を調べることに適している.

バイオディーゼル製造プロセスの副生成物としてグリセ リンが生成されているが、このグリセリンには有効な用途 がなく、その処分が困難である.よってグリセリンの分解 機構を調べることは、廃油等からの水素製造技術としても



図5 水プラズマによるグルコース分解の機構.

重要である.分解機構の観点からは、グリセリンが分子内 に OH 基を 3 つ持っていることが重要である.グリセリン の分解によって、有機物の分解機構における OH 基の役割 を明確にすることができる.

水プラズマによってエタノール,メタノール,アセトン, グリセリンの水溶液を分解し,処理した後のTotalOrganic Carbon (TOC,全有機炭素)の値を図6に示す[9].通常は 有機物の濃度が高くなると還元雰囲気が強くなるので,分 解率が下がりTOCの値は高くなる.アセトン,エタノー ル,メタノールの濃度が高いほどTOCは大きくなるが,グ リセリンだけは逆の傾向を示す.これはグリセリン濃度の 増加によって,グリセリン由来のOH ラジカルが増加し,分 解が進むためである.グリセリンの分解ではグリセリンか ら発生するOH ラジカルが重要な役割を果たしている.

プラズマ中の有機物の分解挙動を調べるために,分光器 を用いてプラズマ分解時における活性種の計測が行われて いる.エタノール,メタノール,アセトン,グリセリンの 水溶液の濃度を5mol%とし,200から450nmまでの範囲 における発光スペクトルを図7に示す[9].アセトンの分 解ではCH(388.8nm)の発光スペクトルが得られたが,メ タノールとグリセリンと分解では検出されていない.ま た,グリセリンの分解では強いOH(306.4nm)のピークが 観察されたが,他の有機物の分解ではこのピークが弱い.

なお、208から 232 nm までの範囲を詳細に観測する と、エタノール、アセトン分解からはCH₃ (218.8 nm)の発 光スペクトルが見られるが、メタノール分解からはほとん ど CH₃ は検出されない.エタノール、アセトン分解からは 多量の固体炭素が生成していることから、CH₃ は固体炭素 生成の起点になっていると考えられる.なお、炭素成分は CO ではなく、固体炭素として除去することで H₂との分離 を容易にできると考えられる.

4.4 水プラズマによる廃棄物処理

工場等から出る排水には微量でも極めて有害な環境汚染



図6 水プラズマによるアセトン、グリセリン、エタノール、メ タノール水溶液の分解後の液体の TOC (参考文献[9]の図 10を引用).



図7 水プラズマによるメタノール、エタノール、アセトン、グ リセリン水溶液の分解中の発光分析(参考文献[9]の図12 を引用).

物質が含まれていることがある.現在は有機物を含む排水 処理には生物的処理方法や活性炭処理が広く利用されてい る.しかし、フェノールやトルエンなどの芳香族化合物が 高濃度で含まれている場合には、従来の生物的処理方法で は対応できない.

そこで最近は Advanced Oxidation Process (AOP, 促進 酸化処理) による排水処理が行われている. AOP はオゾン や過酸化水素などの化学種を添加し, UV 照射などと組み 合わせることによって OH ラジカルを生成し, 効率的に有 機物を分解する方法である. AOP では危険で高価な薬剤 などを添加することが多いが, 水プラズマによるフェノー ルなどを含んだ排水処理は薬品等を添加することなく, 排 水中の有機物を迅速に分解できることが特長である [11, 12].

水プラズマによるフェノール水溶液の分解では,分解前 の Chemical Oxygen Demand (COD, 化学的酸素要求 量)の10⁵ mg/Lを99.9%減少できる.なお,分解後のフェ ノール水溶液のpHは4.5であり,銀鏡反応を示しているこ とから,副生成物としてギ酸が微量に含まれていると考え られる.このプラズマ処理後のCODは,この微量のギ酸が 原因であると考えられる.

気体,液体の生成物を定量分析することによって,原料 として供給したフェノール中の炭素成分がどの生成物に変 換されたかがわかる.この結果を図8に示す[12].グル コース中の炭素は主にCO,CO₂へと変換されており,液中 に残存している炭素は3%以下である.出力の増加により



図8 水プラズマによるフェノール排水処理における炭素収支. 供給したフェノールの炭素成分がどの生成物に変換された かを示している(参考文献[12]の図8を引用).

液体中の副生成物は減少するが、これは高温領域での分解 が促進されるためである.プラズマ中ではフェノールが酸 化され、フェノキシルラジカルを経由して分解されること が主な反応ルートであると考えられる.一部はベンゼンを 経由してギ酸やホルムアルデヒドが生成される反応ルート もある.

従来の方法では分解が困難である高濃度フェノール水溶 液を水プラズマで迅速に分解できることから,水プラズマ による排水処理プロセスは工業的に実現できる可能性があ る.実験値から推算した水プラズマによるフェノール分解 のエネルギー効率は 8.1 g/kWh であった.コロナ放電によ るフェノール分解では 3.48~22.67 g/kWh[13,14],パルス 放電では 0.74~2.27 g/kWh[15]のエネルギー効率であるこ とから,水プラズマのエネルギー効率は,非平衡プラズマ や AOP の値とほぼ同等かやや高い値である.

水プラズマの場合には、分解後の副生成物の発生がほとんどなく、COD や TOC の除去率も 99.9% 以上という高い 値が得られている.非平衡プラズマや AOP による分解で は、ヒドロキノン、カテコール、ベンゾキノンなどの副生 成物が発生しており、COD や TOC の除去率も低い値と なっている.完全なフェノールの分解を行うには水プラズ マによる分解システムが適している.

4.5 水プラズマの物理現象

熱プラズマは高温かつエネルギー密度が大きいため,被 処理物質を短時間で高温にすることができる.さらに高温 状態の物質を急冷することによって有害な副生成物の生成 を抑制することができるので,熱プラズマを用いたプロ セッシングの展開が大きく期待されている.

一方で,熱プラズマの高温が物理現象を理解するうえで 妨げになる場合がある.熱プラズマの物理現象は時間的に も空間的にも複雑であり,水プラズマを利用するには,ま ずはアーク現象の可視化,電極やプラズマの温度計測が必 須となる.

4.5.1 水プラズマのアーク変動

アーク変動が被処理物質に与える影響は大きく,アーク の変動現象を理解し,制御することは効率的なプラズマプ ロセシングを実現する上で重要である.高速度カメラとオ シロスコープの同期計測は,アーク変動現象の観測におい て強力なツールである.

アーク電流 7.5 A で発生した水プラズマの電圧とアーク 変動の関係を図9に示す. 左図は電圧波形を示し, 右図は トーチ側方より観察した高速度スナップ画像を示す. 図中 の破線は陽極ノズル出口であり, アークが右から左へと伸 長している様子がわかる. アーク電圧の増加に伴い, 陽極 ノズル内部から陽極ノズル出口へとアークが伸長する様子 が確認できる.

アーク電圧はのこぎり形の波形を示している.このよう な電圧波形は,直流放電では典型的なリストライク現象で ある.最低電圧時に電極間の最も近接した距離間でアーク が発生し,プラズマガス流により陽極ノズル出口へとアー クが伸長し,アーク電圧が上昇する.その後,電圧値が一 定値以上となったところで,アークが消弧し,続いて最近 接距離間での再点弧が生じる.

アーク電圧変動の高速フーリエ変換(FFT)の解析結果 を図10に示す[16].グルコース水溶液,水、メタノール水 溶液と蒸気圧が高くなると、変動周期が22.2 kHzから44.9 kHz まで増加する.水プラズマは通常のアーク放電に比べると 低電流であるので、電磁力の影響は小さく、プラズマガス



図 9 水プラズマのアーク変動の高速度カメラ計測のスナップショット.右図中の点線はノズル出口を示し.アークは右から左へ吹き出している.

流による影響が支配的であることが示されている. グル コース,水,メタノールの順,すなわち蒸気圧の増加に伴 い,周期が短くなり変動幅が増加していることがわかる. 蒸気圧の大きいプラズマ源を用いることで,ノズル内のガ ス流速が増加し,アークが伸長したと考えられる.

このような変動現象は、プラズマを廃棄物処理プロセス に展開する際に悪影響を及ぼす可能性がある.しかし、最 も周期が長いグルコース水溶液においても、その変動周期 は22.2 kHz (0.05 ms) であり、分解プロセスにおける時定 数の1~10 msよりも充分に短いため、廃棄物分解に与え る影響は無視することができる.

4.5.2 水プラズマの温度計測

水プラズマの温度場の理解は、プラズマプロセッシング の実用化に必要不可欠である.水プラズマの変動に追従し た温度計測を行うには、従来の分光器を用いる手法では時 間および空間分解能が不十分である.そこで、高速度カメ ラを用いた温度計測手法が重要となる.

高速度カメラと特定波長のみを透過するバンドパスフィ ルターを組み合わせた計測システムについては、本特集3



図10 メタノール水溶液,水,グルコース水溶液のプラズマ発生 における電圧変動のFFT解析結果(参考文献[16]の図6を 引用).

章の多相交流アークの温度計測と同じである.水プラズ マの場合には水素原子からの発光を捉えるため、 H_{α} (656.3 nm)と H_{β} (486.1 nm)の発光のみを透過する フィルタを用いる.得られた画像より、二波長における相 対強度を算出し、ボルツマンプロット法に基づき水素原子 の励起温度を求めることができる.

アーク電流値を 7.5 A とし、グルコース水溶液,水,メタ ノール水溶液を使用したときのアークの温度分布のスナッ プショットを図11に示す.高速度カメラとバンドパスフィ ルターを組み合わせることで,μs オーダーで変動するアー ク温度分布の可視化が可能となる.

水プラズマのアークの最高温度は9,000 K以上であるが, メタノール水溶液,グルコース水溶液では約8,500 K 程度 まで低下している.これは,有機物の分解エネルギーのた めである.また,グルコース水溶液,水,メタノール水溶 液の順にアークが伸長するのは蒸気圧の影響である.

4.6 車載型水プラズマの実用化

大型トラックに直流発電機を搭載することで,車載型プ ラズマシステムを構成することができる.通常の熱プラズ マでは冷却水システム,ガスボンベ,電気供給が必要とな るが,車載型の水プラズマシステムはトラック単独で水プ ラズマを発生することができる.

200 kW の水プラズマを発生するシステムを搭載したプ ラズマトラックを図12に示す.このプラズマトラックを廃 棄物の処理サイトに移動して,その場で水プラズマによっ て廃棄物を処理する.通常の廃棄物処理では,処理費用以 外に,廃棄物の輸送費用がかさむことから,このような可 搬式のプラズマシステムが廃棄物処理の新しい展開を生み 出すことができる.

車載型の水プラズマの写真を図13に示す.水プラズマを 実際に使用する場合には、点弧と消弧を繰り返すが、その 物理現象の理解は進んでいない.非定常のアーク現象はプ ラズマ遮断器の分野では精力的な研究が進んでいるが、



図11 水プラズマのアーク部分の温度分布. 図中の点線はノズル 出口を示し. アークは下から上へ吹き出している. Special Topic Article



図12 200 kW の水プラズマシステムを搭載したプラズマトラック(株式会社 HELIX 提供).



図13 水プラズマトラックに搭載された 200 kW の水プラズマ発 生の様子.下部の円板が陽極であり、水プラズマは左から 右に発生している.

アーク点弧時の複雑な現象を解明するには,高速度カメラ とオシロスコープの同期計測が有力な手段となる.

車載型水プラズマの発生時におけるアーク抵抗値(アー ク電圧/電流),電極間で発生したアークの高速度カメラ のスナップショットを図14に示す.アーク電圧 350 V, アーク電流 650 A でプラズマを発生した.撮影速度 10⁴ s⁻¹,シャッター速度は20 µsで計測しており,サブミリ 秒オーダーのアーク変動に追従している.図中の左側にプ ラズマトーチのノズル出口があり,この内部に水の渦流が 形成されて,ここからアークが噴出し,徐々にノズル外部 の陽極とつながる様子が観測されている.また,ノズルか ら噴出したアークはそのままプラズマジェット流として下 流部に展開している.



図14 プラズマトラックに搭載された 200 kW の水プラズマが点 弧する時の高速度カメラのスナップショット.

4.7 まとめ

水プラズマ技術は,有機系廃棄物から水素を製造する高 温熱分解技術のひとつとして考えられる.水プラズマを用 いる方法は,他の燃焼法よりも水素の製造量が多く,装置 が小さいという利点がある.特に廃棄物処理を現地で分散 型のシステムとして処理することも可能となるので,今後 のプラズマ処理システムの新たな展開が期待できる.

謝 辞

車載型の水プラズマに関する実験結果は株式会社 HE-LIX のご協力をいただいた.

参 考 文 献

- [1] 秋山秀典 他: プラズマ・核融合学会誌 84,664 (2008).
- [2] 金子俊郎 他: プラズマ・核融合学会誌 93,230 (2018).
- [3] M. Hrabovsky, Pure Appl. Chem. 74, 429 (2002).
- [4] A.B. Murphy *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **22**, 371 (2002).
- [5] Narengerile et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50, 08JF13 (2011).
- [6] S. Choi and T. Watanabe, Trans. IEEE Plasma Sci. 40, 2831 (2012).
- [7] T. Watanabe, ASEAN J. Chem. Eng. 5, 30 (2005).
- [8] Y. Ozeki et al., J. Fluid Sci. Technol. 12, JFST0022 (2017).
- [9] T. Watanabe *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **32**, 123 (2012).
- [10] H. Nishioka et al., Thin Solid Films 518, 924 (2009).
- [11] M-H. Yuan et al., Env. Sci. Technol. 44, 4710 (2010).
- [12] Narengerile et al., Chem. Eng. J. 168, 985 (2011).
- [13] S. Ognier *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **29**, 261 (2009).
- [14] W.F.L.M. Hoeben, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, L133 (1999).
- [15] W.F.L.M. Hoeben, Plasma Sources Sci. Technol. 9, 361 (2000).
- [16] 松尾 剛 他: 電気学会論文誌 B 136, 749 (2016).



5. 熱プラズマプロセッシングの今後の展望

5. Future Prospects for Thermal Plasma Processing

渡辺隆行 WATANABE Takayuki 九州大学大学院工学研究院 (原稿受付:2018年9月16日)

今回の小特集では,熱プラズマの1万K以上の高温を活 かして,次世代のマテリアル工学やエネルギー・環境工学 分野に寄与が期待できる熱プラズマの新たな展開を紹介し た.熱プラズマは,溶射をはじめ,プラズマ溶解や製錬,ご み処理で発生する焼却灰の溶融固化において活用されてき た.現在の熱プラズマプロセッシングは,このような従来 のアーク技術の延長として,熱プラズマの高温を利用した 研究が中心である.

熱プラズマを発生する方法のうち,直流放電のプラズマ ジェットやプラズマアークは高出力化や高密度化が可能な 実用的な高温熱源である.プラズマジェットの流速は 100-1000 m/sと速いことを利用したプロセッシングがプ ラズマ溶射である.しかし,この高速という特徴は,プラ ズマ中の処理物質の滞留時間を数ミリ秒以下と非常に短く してしまう.処理物質をプラズマ中で十分に加熱すること が困難であることから,粉体を処理するプロセッシングに はプラズマジェットは適していない.

次世代のプロセッシングに寄与できる熱プラズマとし て、2章では高周波熱プラズマ、3章では多相交流アーク を紹介した.高周波熱プラズマは無電極放電の一種であ り、電極物質が不純物としてプラズマ中に混入しないとい う利点がある一方で、プラズマ中に供給された物質によっ てプラズマが不安定になるという欠点がある.高周波熱プ ラズマを利用して様々な機能性材料の合成が報告されてい るが、これらの実験室レベルの材料合成が産業応用に結び ついた例がほとんどないのは、プラズマ発生のエネルギー 効率が悪いことも理由である.大電力高周波インバータ電 源の開発は、電源効率の大幅な改善を意味しており、産業 応用の展開が期待できる.また、円筒管内での発生に限定 されていた従来の高周波熱プラズマであるが、高周波イン バータ電源の開発によってプラズマ生成の自由度が高くな り、制御性の改善にも役立っている.

3章で紹介した多相交流アークは大面積のプラズマを効率よく発生できる方法であり,材料プロセッシングへの展開が大きく期待されている.多相交流アークの物理・化学現象は複雑であるが,実験的アプローチによってプラズマ

中の現象が解明されつつある.特に高速度カメラとバンド パスフィルターを用いることで、プラズマの温度や活性種 分布の変動現象や電極の物理現象を可視化することが可能 となっている.

熱プラズマプロセスの本質は、高温を利用することに加 えて、高温から一挙に常温までの冷却過程を活用できるこ とである.熱プラズマプロセッシングでは、プラズマが有 する高温を利用して原料を蒸発させ、目的物質を得るため の各種の反応を起こす.このときにプラズマの流れの状態 による加熱や冷却過程が重要な役割を果たしている.高速 クエンチングを利用することによって、熱プラズマ中の非 平衡状態を生み出し、通常では合成しにくい非平衡相や準 安定相を得ることができる.3章と4章で紹介した高速度 カメラの計測システムは、このような高速の物理・化学現 象を解明することに役立つ.

高速クエンチングは熱プラズマによる廃棄物処理でも重 要である.従来は熱プラズマの高温を利用して廃棄物を単 に分解・無害化するだけであったが,水をプラズマ化する ことによって,ゴミから水素を取り出すプロセスが可能と なる.4章では水プラズマの生成とその特徴,および水プ ラズマを搭載したプラズマトラックの例を紹介した.水プ ラズマによる廃棄物処理において,高速クエンチングは副 生成物の生成阻止において重要な機構となっている.

このように考えてみると,熱プラズマは単に高温の熱源 としてではなく,熱プラズマが有する非平衡性の活用が重 要であることがわかる.熱プラズマは高温部分においては ほぼLTEが成り立つと考えられているが,熱プラズマでも 非平衡性を有する空間が広い.熱プラズマの高温という特 長を保持しながら,そこに非平衡性を導入することによっ て,材料プロセッシングで重要な役割を果たすラジカル等 の活性種濃度を増大させることができる.

本小特集では扱うことができなかったが,熱プラズマを 用いる重要なプロセッシングとしてはナノ粒子合成があ る.熱プラズマによるナノ粒子合成は,一つのステップで 原料供給からナノ粒子合成までを実現する効率的なナノ粒 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

Faculty of Engineering Kyushu University, FUKUOKA 819-0395, Japan

author's e-mail: watanabe@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

シングである.廃棄物処理でもナノ粒子合成でも、熱プラ ズマプロセッシングは従来からコストが高いものとして扱 われてきた.しかし,熱プラズマが有する高温と高化学活 性という特長を活用すれば、システム全体としてのコスト を低減できる可能性がある.また、コストの点だけではな

く、熱プラズマにしか実現できないプロセスがあることも 重要な点である.熱プラズマの高化学活性という特長を活 用した非平衡効果によって,新しい材料や特異構造を有す る材料の合成が可能となり、工業生産技術につながるプロ セッシングの新たな展開を拓くことができる.

小特集執筆者紹介 -00 ے 60



村上朝之

成蹊大学理工学部教授. 1998年東京工業大学 大学院・博士(工学). 東北大学・英国クイー ンズ大学ベルファスト等を経て、2017年より 現職.電力エネルギー,低温大気圧プラズマに 関するモデリングが主なテーマ.



田中康規

金沢大学電子情報通信学系・教授. 1998年3 月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期 課程修了.同年4月金沢大学助手.2002年8月 同大学助教授(2008年准教授). 2005-2007年 アメリカカリフォルニア大学サンディエゴ校客員研究員. 2007年カナダトロント大学客員研究員. 2010年4月から現

職.工学博士.主として,熱プラズマの基礎・診断・応用, アーク遮断現象に関する研究に従事.



市 中 学

2010年3月東京工業大学 大学院総合理工学 研究科 創造エネルギー専攻 博士後期課程 短縮修了.同年4月同化学環境学専攻 特別 研究員. 2013年4月同特任助教. 2014年1月九 州大学 工学研究院 化学工学部門 助教,現在に至る.主と して,熱プラズマ基礎現象,診断・計測・可視化,アーク放電 現象, 電極現象に従事. 最近は, 9歳と1歳の息子たちに囲ま れ慌ただしく過ごしながら,着実に育児協力不足による奥様 の恨みを買っています.



たな、たかゆき渡辺隆行

九州大学大学院工学研究科教授.熱プラズマ プロセッシングの材料合成や廃棄物処理の応 用をめざして, プラズマの現象の解明を行っ ています.2013年に九大に異動してから,九州

の大学や企業でプラズマの研究が盛んであることを実感し, 九大での研究を楽しんでいます. ソウルやブルースのレコー ドを昔は集めていましたが、最近は中州のソウルバーに通っ て CD を聞くことが多くなりました.