

UDC 533.9: 621.365.29
621.791.755
621.791.947.55
621.793.724
669.094.1

プラズマジェットの高金への応用

Application of Plasma Jet to Metallurgy

明石和夫*・石塚隆一*・江上一郎*

Kazuo AKASHI, Ryaichi ISHIZUKA and Ichiro EGAMI

超高温、超高压などいわゆる極端条件下における反応あるいは物性に関する研究は、今後の発展がとくに注目されている。アークプラズマジェット、高周波プラズマジェットを利用すれば、限定された狭い空間にはあるが比較的容易に 10^4K 程度の温度を保持することができ、高温を必要とする諸分野の研究にきわめて有用であると考えられる。本解説は主としてプラズマに関するごく一般的な常識ならびにプラズマジェットを高金の諸領域に應用する可能性とその将来性を、いくつかの資料と筆者らの実験結果に基づいて述べたものである。

1. ま え が き

近年実用的なプラズマジェット発生装置が開発され、比較的容易に持続的な超高温が得られるようになり、工学の諸分野に広く利用され始め、大きな関心呼びつつあるが、わが国では米、ソに比較してこの方面の研究は少なく、今後の発展が期待されている。

現在筆者らの研究室では、主としてプラズマジェットの高温下での冶金反応を検討するため、種々の模索的な小実験を進めており、本解説の内容も冶金への応用が中心であるが、あまり狭い範囲に限定せず一般的なことに多少触れ、また筆者らの実験例も付記し、さらに将来の展望を簡単に行なうことにする。なお、プラズマ物理学、電磁流体力学といったプラズマの理論に欠くことのできない基礎的分野は、筆者らの専門外に属するので、必要に応じごく一部のみを引用するに止める。

2. プラズマの概説

(1) プラズマの定義

プラズマとは一口にいえば電離気体つまりイオン化した原子と電子の集まりであるが、気体全体としては電気的に中性であるとして定義され、物質の3態、すなわち固体、液体、気体と区別して第4状態と呼ばれる。プラズマには中性粒子を含む部分的電離の状態と、すべての中性粒子が少なくとも1個の電子を失った完全電離の状態とがあるが、全体として電気的に中性というのは両者に共通の条件である¹⁾。金属もイオンと電子の集合体であり、イオンの並進運動がなく固定位置で振動しているという点では気体と異なるが、電子は自由に動きまわっており固体プラズマと呼ばれることがある。星の内部などで実現されている超高温では核子(陽子、中性子など)と電子の混合集団状態、すなわち物質の第5状態が存在し、さらに自由中間子、自由核子、電子から成る第6の状態がある。エネルギー範囲は第4状態がもっとも広い。

(2) プラズマの発生法

プラズマを得るのには中性粒子を電離させイオン化する必要がある。Cambel²⁾によれば、電離の過程は9種類に分類されている。現在実際に用いられる方法は、(i)粒子の熱運動による方法、(ii)電子の衝突による方法、(iii)電磁波のエネルギーによる方法、(iv)接触電離による方法、(v)高エネルギー粒子による方法、(vi)合成法などである³⁾。

(i)の例は燃焼によるプラズマ、衝撃波によるプラズマなどで、気体が高温になると分子、原子がはげしく衝突してイオンと電子に分かれる現象を利用する。

(ii)は電場によってエネルギーを得た電子を中性粒子に衝突させイオン化する方法で、電場としては直流電場、交流電場、マイクロ波電場、レーザー光電場、パルス電場などが利用される。(iii)は光、X線、 γ 線による気体の電離を意味し、(iv)は仕事関数(結晶格子から電子1個を無限遠に取出すに要する最小の電位差)が大きいモリブデン、タングステンなどの高熱表面に、仕事関数の小さいセシウム、カリウムなどが接触してイオン化される現象を利用したもので、(v)は核融合の研究に使われ、(vi)はイオンビームに電子を混合する方法でロケットの推進に應用される。

(3) プラズマの特性^{2,4)}

ごく定性的に一般の気体との相違点を列挙する。気体は電気的不良導体であり、プラズマはイオンと電子の集合体なので良導体である。つまり金属的といえるが、電流は電子流にイオン流が加わったもの(電子流ははるかに大きい)になる。電磁場と強い相互作用があり、電場内でイオンはその方向に、電子は反対方向に加速されると粒子は回転運動を始める。電子のイオンによる制動、電子とイオンの再結合、イオン、原子、分子の励起状態からの遷移、磁場の存在下での電子の加速などにもない電磁波がふく射される。もっとも特徴的なものとして流体としての波動現象のほかにはプラズマ波と電磁流体波

* 東京大学生産技術研究所第4部

がある。前者はプラズマが熱平衡にあっても微視的に見れば構成粒子の密度分布にゆらぎがあること、しかも構成粒子が電荷を持っているのでクーロン力が作用することによる固有のプラズマ振動であり、後者は導電性流体への強力な磁場の作用に基づく特有の流体波である。プラズマ振動より低い周波数の電波は、プラズマ内部に侵入できず反射され、また強力磁場の存在下で誘電率が非常に大きいことが知られている。

3. 気体の解離と電離、完全気体としての取扱い

(1) 高温における気体の解離

気体の電離を考える前に、窒素、酸素、水素などの2原子分子気体を例にとり、原子への解離現象を考えてみる。低温では分子の並進運動についての3自由度にエネルギーが分配されているが、温度が上がると回転、さらに振動の内部自由度にもエネルギーが分配され、解離が始まる。2原子分子気体を X_2 で表わし、 $X_2 \rightleftharpoons 2X$ の解離平衡を考え、解離定数を K_p 、解離度を x 、全圧を P 、 X_2 の分圧を P_{X_2} 、 P_X 、容積を v 、はじめに存在した X_2 の粒子数を n 、ボルツマン定数を k 、温度を T とし、完全気体の状態方程式が適用できるとすれば、

$$P_X v = 2x n k T, \quad P_{X_2} v = (1-x) n k T,$$

$$P v = (1+x) n k T$$

の関係より

$$P_X = \frac{2x}{1+x} P, \quad P_{X_2} = \frac{1-x}{1+x} P \quad (1)$$

$$K_p = \frac{P_X^2}{P_{X_2}} = \frac{4x^2 P}{1-x^2} \quad (2)$$

を得る。 ΔH_T を解離熱すなわち1モルの2原子分子を解離するのに必要な全エネルギーとし、近似的に ΔH_T の温度依存性を無視すれば、 $d \ln K_p / dT = \Delta H_T / RT^2$ の関係より $\ln K_p = \text{const} - \Delta H_T / T$ が得られ、 $\ln K_p$ と $1/T$ は直線関係になる。

いま $H_2 \rightleftharpoons 2H$, $O_2 \rightleftharpoons 2O$, $N_2 \rightleftharpoons 2N$ の各反応につき、文献⁵⁾ に与えられた K_p の値を利用し、(2) に代入して x を求めた結果が表1である。 H_2 , O_2 などは 5000 °K で、90% 以上が原子に解離する。

表 1 H_2 , O_2 , N_2 の解離度 (x_{H_2} , x_{O_2} , x_{N_2})

温度 °K	$K_p = \frac{P_H^2}{P_{H_2}}$	x_{H_2}	$K_p = \frac{P_O^2}{P_{O_2}}$	x_{O_2}	$K_p = \frac{P_N^2}{P_{N_2}}$	x_{N_2}
1,000	$7.0 \cdot 10^{-18}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$3.3 \cdot 10^{-20}$	$9.0 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-31}$	$1.8 \cdot 10^{-16}$
2,000	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-7}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-13}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$
3,000	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
4,000	2.76	$6.3 \cdot 10^{-1}$	2.36	$6.0 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
5,000	44.6	0.95	51.5	0.96	$2.9 \cdot 10^{-1}$	0.26

(2) 単原子気体の1価電離

イオン、電子、中性粒子から成るプラズマは熱的平衡からずれやすいが、一応平衡状態にあると仮定し、また荷電粒子を含んでも完全気体の状態式が当てはまる

とすると、1価電離すなわち中性粒子から1個の電子が放出される場合の電離度 α と温度 T 、電離エネルギー u を関係づける“Saha の式”が得られる。この式は古典熱力学から導かれたが、気体集合の統計力学的取扱いより得られる質量作用の法則を適用しても導出される²⁾。

単原子気体を X で表わし、 X が1価イオン X^+ と電子 e に分かれる電離平衡 $X \rightleftharpoons X^+ + e$ を考える。 n_X , n_{X^+} , n_e を X , X^+ , e の粒子数、 v を容積、 Z_X , Z_{X^+} , Z_e を X , X^+ , e の分配関数、 m_e を電子の質量、 h をプランク定数、 u を電離エネルギーとすれば

$$\frac{n_{X^+} \cdot n_e}{n_X} = \frac{Z_{X^+} \cdot Z_e}{Z_X} e^{-u/kT} = v \left(\frac{2\pi m_e k T}{h} \right)^{3/2} \frac{Z_{X^+}}{Z_X} e^{-u/kT} \\ \approx v \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 2 e^{-u/kT} \quad (3)$$

ただし X と X^+ の質量は、ほとんど等しいので、その内部自由度の相違を無視して $Z_X \approx Z_{X^+}$ とした。 v ($2\pi m_e k T / h^2$)^{3/2} は電子の並進運動の分配関数、2 という数字は電子の内部分配関数である。また $\alpha = n_{X^+} / n$, $n_X = n - n_{X^+} = n - n\alpha = n(1-\alpha)$, $n_{X^+} = n_e = n\alpha$ を得、 P_X , P_{X^+} , P_e を X , X^+ , e の分圧、 P を全圧とする

と $n = n_X + n_{X^+} = \frac{P_X + P_{X^+}}{kT} v$ の関係を利用して

$$\frac{n_{X^+} \cdot n_e}{n_X} = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(P_X + P_{X^+})\alpha^2 v}{(1-\alpha)kT} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{n_{X^+}}{n} = \frac{P_{X^+}}{P_X + P_{X^+}} \quad (5)$$

$$P = P_X + P_{X^+} + P_e = P_X + 2P_{X^+} \quad (6)$$

(5), (6) より

$$P_{X^+} = \frac{\alpha P}{1+\alpha}, \quad P_X = \frac{(1-\alpha)P}{(1+\alpha)}, \quad P_X + P_{X^+} = \frac{P}{1+\alpha} \quad (7)$$

(7) を (4) に代入して

$$\frac{n_{X^+} \cdot n_e}{n_X} = \frac{P\alpha^2 v}{(1-\alpha^2)kT} \quad (8)$$

(3), (8) より

$$\frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \left(\frac{2\pi m_e}{kT} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{-u/kT} \quad (9)$$

P の単位を気圧で示せば

$$\frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2} = 3.16 \times 10^{-7} T^{5/2} e^{-u/kT} \quad (10)$$

以上が途中の道程を省略しない Saha の式の丁寧な導出法である。さらに 2, 3 補足すれば、単原子気体の分配関数 Z は並進運動の Z_{trans} と電子に関する Z_{el} の積で表わされ、 $Z_{\text{el}} = \omega_0 + \omega_1 e^{-u_1/kT} + \omega_2 e^{-u_2/kT} + \dots$ (ω_0 , ω_1 , ω_2, \dots はエネルギー単位 u_0 , u_1 , u_2 に対応する統計的重みで、 $u_0 = 0$ と置く)、 $\omega = 2S + 1$ (S はスピン量子数のベクトル和)、よって電子1個の分配関数 $Z_{\text{elec}} = \omega_0$ ($u_0 \ll u_1 \ll u_2$ として) $= 2 \times 1/2 + 1 = 2$ となる。中性粒子

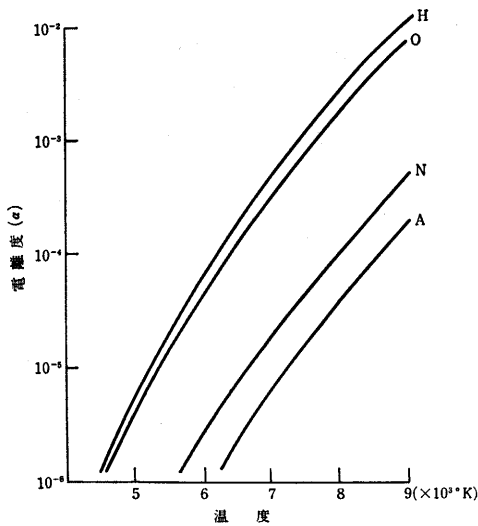


図 1

アルゴン (A) では, $Z_{e1}=1+60 e^{-162500/T}$, A^+ では $Z_{e1}=4+2e^{-2062/T}+2e^{-166560/T}+\dots$ で, したがって厳密に いえば $Z_A \neq Z_{A^+}$ ($Z_X \neq Z_{X^+}$)である. H, O, N, A についての電離エネルギーの値⁵⁾としてそれぞれ 13.59, 13.61, 14.54, 15.75 eV を用い, $P=1 \text{ atm}$ として α と T の関係を示したのが図 1 である. この図には示してないが, たとえばセシウム (Cs) は電離エネルギーが 3.89 eV で非常に小さく, 容易に完全電離に近い状態にすることができる. 5000~6000 °K では上述の気体の電離度は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度であるが, 10^{-5} を超えるとプラズマとしての特性が顕著になるといわれる⁶⁾.

(3) 気体の多価電離

原子が 2 個以上の電子を放出して多価イオンを生ずる多価電離の場合にも同様に Saha の式を適用できる. たとえば 1 価電離, 2 価電離が同時に起こる場合, 平衡を $X \rightleftharpoons X^+ + e$, $X^+ \rightleftharpoons X^{2+} + e$ で示し, n を電離前の X の粒子数, n_X , n_{X^+} , $n_{X^{2+}}$, n_e を平衡状態における X , X^+ , X^{2+} , e の粒子数とし, 全体として電気的中性の条件を考慮すれば

$$\alpha_1 = \frac{n_{X^+}}{n}, \quad \alpha_2 = \frac{n_{X^{2+}}}{n} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} n_X &= n - n_{X^+} - n_{X^{2+}} = n(1 - \alpha_1 - \alpha_2) \\ n_e &= n_{X^+} + 2n_{X^{2+}} = n\alpha_1 + 2n\alpha_2 \\ n_{X^+} &= n\alpha_1 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

P_X , P_{X^+} , $P_{X^{2+}}$, P_e を X , X^+ , X^{2+} , e のそれぞれ分圧, P を全圧, v を体積とすれば

$$n = n_X + n_{X^+} + n_{X^{2+}} = \frac{(P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}})v}{kT} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{n_{X^+}}{n} = \frac{P_{X^+}}{P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}} \\ \alpha_2 &= \frac{n_{X^{2+}}}{n} = \frac{P_{X^{2+}}}{P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$P_e = P_{X^+} + 2P_{X^{2+}}$ と (14) を用いて

$$\begin{aligned} P &= P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}} + P_e = P_X + 2P_{X^+} + 3P_{X^{2+}} \\ &= (P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}) \left\{ 1 + \frac{P_{X^+}}{P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2P_{X^{2+}}}{P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}} \right\} \\ &= (P_X + P_{X^+} + P_{X^{2+}}) (1 + \alpha_1 + 2\alpha_2) \end{aligned} \quad (15)$$

(15), (13) より

$$n = \frac{Pv}{(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)kT} \quad (16)$$

質量作用の法則と (11), (12), (16) より

$$\begin{aligned} \frac{n_{X^+} \cdot n_e}{n_X} &= \frac{n\alpha_1(n\alpha_1 + 2n\alpha_2)}{n(1 - \alpha_1 - \alpha_2)} \\ &= \frac{\alpha_1(\alpha_1 + 2\alpha_2)Pv}{(1 - \alpha_1 - \alpha_2)(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)kT} \\ &= v \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2Z_{A^+}}{Z_A} e^{-u_1/kT} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\frac{\alpha_1(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{(1 - \alpha_1 - \alpha_2)(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)} = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} \cdot$$

$$\frac{(kT)^{5/2}}{P} \cdot \frac{2Z_{X^+}}{Z_X} e^{-u_1/kT} \quad (18)$$

同様にして $X^+ \rightleftharpoons X^{2+} + e$ の平衡より

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_2(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{\alpha_1(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)} &= \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \\ \frac{(kT)^{5/2}}{P} \cdot \frac{2Z_{X^{2+}}}{Z_{X^+}} e^{-u_2/kT} \end{aligned} \quad (19)$$

ただし, (18), (19) で Z_X , Z_{X^+} , $Z_{X^{2+}}$ は X , X^+ , X^{2+} の分配関数, u_1 , u_2 は X , X^+ の電離エネルギーである.

つぎに窒素分子 N_2 の解離と電離を例にとり, 上に求めた諸関係式を利用して各成分種の濃度を求める場合を考える. 成分種と粒子数を表 2 のように表わせば

$$\left. \begin{aligned} 2n_0 &= 2n_{N_2} + n_{N^+} + n_{N^{2+}} + 2n_{N_2^+} + 2n_{N_2^{2+}} \\ n_e &= n_{N_2^+} + n_{N^+} + 2n_{N_2^{2+}} + 2n_{N^{2+}} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

近似的に $n_{N^{2+}}=0$, $n_{N_2^{2+}}=0$ とおけば

$$\left. \begin{aligned} 2n_0 &= 2n_{N_2} + n_N + n_{N^+} + 2n_{N_2^+} \\ n_e &= n_{N_2^+} + 2n_{N^+} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$N_2 \rightleftharpoons 2N$ の平衡より

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{N^2}}{P_{N_2}} = \frac{P}{n_{N_2} + n_N + n_{N^+} + n_{N_2^+} + n_e} \cdot \frac{n_{N^2}}{n_{N_2}} \\ &= \frac{\alpha_1(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{(1 - \alpha_1 - \alpha_2)(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \end{aligned} \quad (22)$$

$$\frac{(kT)^{5/2}}{P} \cdot \frac{2Z_{N^+}}{Z_N} e^{-u_N/kT} \quad (23)$$

$$\frac{\alpha_2(\alpha_1 + 2\alpha_2)}{\alpha_1(1 + \alpha_1 + 2\alpha_2)} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot$$

$$\frac{(kT)^{5/2}}{P} \cdot \frac{2Z_{N^{2+}}}{Z_{N^+}} e^{-u_{N^+}/kT} \quad (24)$$

$$\alpha_1 = n_{N^+}/n_0, \quad \alpha_2 = n_{N^{2+}}/n_0 \quad (25)$$

表 2 N_2 の電離による成分種と粒子数

成分種	粒子数	成分種	粒子数
N_2	n_0 (電離前)	N	n_N
N_2	n_{N_2} (電離後)	N^+	n_{N^+}
N_2^+	$n_{N_2^+}$	N^{2+}	$n_{N^{2+}}$
N_2^{2+}	$n_{N_2^{2+}}$	e	n_e

$n_0, K_P, P, Z_N, Z_N^+, Z_N^{2+}, u_N, u_N^+$ の値が与えられれば, $n_{N_2}, n_{N^+}, n_{N^{2+}}, n_N, n_e$ が求まるが非常にめんどである。Cambel²⁾により計算された大気圧における窒素プラズマの平衡化学組成を図 2 に示す。

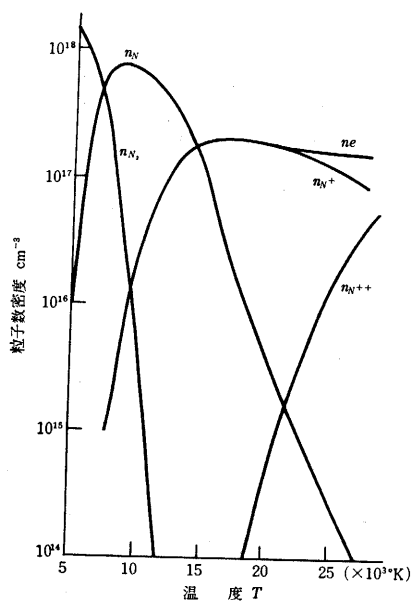


図 2

(4) 電離完全気体の熱力学的諸量

電離気体に関する内部エネルギーが求まれば, エンタルピー, 比熱なども容易に計算できる。単原子気体を例にとるならば内部エネルギー U は並進運動, 電離, 電子の各エネルギー U_{trans}, U_i, U_{el} の和となり, $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ を中性粒子と 1 価, 2 価…… i 価のイオンの数, n_e を電子数, u_1, u_2, \dots, u_i を 1 価, 2 価…… i 価の電離エネルギー, $u_{0(el)}, u_{1(el)}, u_{2(el)}, \dots, u_{i(el)}$ を中性粒子, 1 価, 2 価…… i 価のイオンの電子の励起エネルギーとすると,

$$U_{trans} = \frac{3}{2} kT (n_e + n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i), \quad U_i = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots + n_i u_i, \quad U_{el} = n_0 u_{0(el)} + n_1 u_{1(el)} + n_2 u_{2(el)} + \dots + n_i u_{i(el)}$$

で i 価のイオンの電子に関する分配関数を $Z_{i(el)}$ とすれば $u_{i(el)} = kT^2 (\partial \ln Z_{i(el)} / \partial T)_v$ (v は体積) である。 $n_e = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + in_i$ の電気的中性の条件と, 前述の Saha の式を利用して各粒子数を求め U が決定されることになる²⁾。このような完全気体としての取扱いに対し, 荷電粒子のクーロン力によるポテンシャルエネルギーを U の補正項として加える試みがある。

これを U_c とすれば $U_c = -\sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left[\frac{\sum n_i (Z_i e)^2}{\epsilon_D} \right]^{3/2}$ で

表わされ, n_i は容積 v の中の i 粒子の数, Z_i はその荷電数, ϵ_D は誘電率, e は電子の荷電である, 水素プラズマでの計算例では 1 気圧, 10,000°K で U_c は U に対して無視できるほど小さい⁷⁾。

4. プラズマの温度とその測定

(1) 気体温度, イオン温度, 電子温度

プラズマを構成する中性粒子, イオンなどの重い粒子の運動エネルギーと電子のそれが等しいときのみ温度は一つといえる。すなわち中性粒子に関する気体温度 T_g , 速度 v_g , 質量 m_g , イオンの温度 T_i , 速度 v_i , 質量 m_i , 電子の温度 T_e , 速度 v_e , 質量 m_e とすれば, その条件は

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{1}{2} m_g v_g^2 = \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (26)$$

電場により加速された電子が, 中性粒子に衝突して電離させる場合, 電子が電場より得るエネルギーが衝突で失うエネルギーより大きい場合, 電子温度は気体温度より高くなる。一般に大気圧以上のガス圧下では重い粒子の密度が高いので, これに対する電子の衝突周波数が非常に高くなり, $T_e \approx T_i \approx T_g$ が成り立つ。1 mmHg 程度では電子が衝突と衝突の間で電場から得るエネルギーが, 1 回の衝突で失うエネルギーより大きくなり $T_e > T_i \approx T_g$ となる。蛍光灯がその例である。10⁻⁴ mmHg になると $T_e \gg T_i \approx T_g$ である³⁾。Cambel²⁾によれば電子温度 2×10⁴°K の大気圧下のアルゴンプラズマでは $T_e/T_g = 0.98$ ($T_g = 19,600^\circ\text{K}$) となり, 第一近似として熱的平衡状態にあるといえる。

(2) 温度の測定

プラズマの中性粒子, イオン, 電子の温度測定は, これらの密度の決定とともにプラズマの状態を知るのに欠くことのできないものである。プラズマの温度範囲, 密度範囲は非常に広く, 種々の方法が試みられている⁸⁾。(i) プラズマの電気的性質を利用する方法 (探針法, マイクロ波測定など), (ii) プラズマからのふく射線を解析する分光学的方法, その他音速測定法, 低温では電気抵抗温度計, 熱電高温計などの利用も可能である。これらの中では分光学的方法がもっともすぐれていると考えられるが, 精密な測定装置, 高度の実験技術を要するものが多い。

探針法はプラズマの中に探針をそう入して電流電圧特性からプラズマの状態を推定する方法で, 探針付近の電子温度, 電子密度, イオン密度, プラズマ電位が求まるが, 高温では使用できず, 強い磁場の存在下ではプラズマに擾乱を与える。マイクロ波測定には 2 種あり, プラズマ中を伝ばするマイクロ波の伝ば定数の変化より電子

密度と衝突周波数を求める方法と、プラズマからのマイクロ波領域のふく射電力を測定して電子温度を求める方法がある。分光法では原子またはイオン内の高いエネルギー状態の束縛電子が低いエネルギー状態に遷移するときふく射される不連続の線スペクトル(励起ふく射)を分析して温度を決定する。単線法、2線法、不純物のスペクトルを利用する方法などがある⁴⁾。エネルギー準位 u から l へ遷移するときのスペクトル線の強さを I , 単位体積当りの中性原子総数(励起原子もすべて含めて)を n_0 , 予期される単位時間当りの $u \rightarrow l$ の遷移数すなわち遷移確率を A_{ul} , そのときのふく射線の振動数を ν_{ul} , 中性子の内部分配関数を Z_0 , u 状態の統計的重みを ω_u , 状態 u のエネルギーを ε_u , プランク定数を h , ボルツマン定数を k とすると

$$I = A_{ul} n_0 \frac{\omega_u h \nu_{ul}}{Z_0} e^{-\varepsilon_u/kT} \quad (27)$$

が与えられる²⁾。右式の変数は温度のみの関数であるから $I = I(T)$, ある温度 T_m で I は極大値 $I(T_m)$ をとる。そこで相対強度 $I_N = I(T)/I(T_m)$ を定義する。 ν_u は一応温度に無関係と考え、電気的中性条件と Saha の式より n_0 を T の関数として求め、 $I(T)$, $I(T_m)$ に代入すれば実験的に求められた I_N より T が求まることになる。以上が単線法の原理であるが、2線法では二つの上のエネルギー準位 u_1, u_2 から下の基底準位への遷移に相当するスペクトル線を考え、その強度を I_{u_1}, I_{u_2} とすれば

$$\frac{I_{u_1}}{I_{u_2}} = \frac{\omega_{u_1} A_{u_1} \nu_{u_1}}{\omega_{u_2} A_{u_2} \nu_{u_2}} e^{-(\varepsilon_{u_1} - \varepsilon_{u_2})/kT}$$

$$\ln \frac{I_{u_1}}{I_{u_2}} = \ln \frac{\omega_{u_1} A_{u_1} \nu_{u_1}}{\omega_{u_2} A_{u_2} \nu_{u_2}} - \frac{(\varepsilon_{u_1} - \varepsilon_{u_2})}{kT} \quad (28)$$

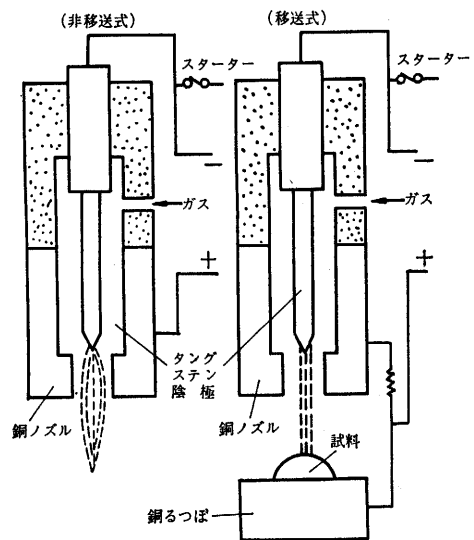
で $\ln I_{u_1}/I_{u_2}$ と $1/T$ は直線関係にある。 $1/T \rightarrow 0$ で $\ln I_{u_1}/I_{u_2}$ は右辺第1項に等しい。ただし u_1, u_2 状態の統計的重み, 基底準位への遷移確率, そのときのふく射線振動数, エネルギーをそれぞれ $\omega_{u_1}, \omega_{u_2}, A_{u_1}, A_{u_2}, \nu_{u_1}, \nu_{u_2}, \varepsilon_{u_1}, \varepsilon_{u_2}$ で示した。他の適当な方法で T を知り, そのときの I_{u_1}/I_{u_2} を実測して第1項を求めておけば, 任意の I_{u_1}/I_{u_2} に対する T がわかることになる。プラズマ中に故意に不純物(炭素, 窒素, 酸素, 鉄など)を混入し, そのスペクトルを用いて温度を測定する方法もよく用いられる。

スペクトル線の強度を測定して温度を決定する方法のほかに, スペクトル線の形すなわち発光体の観測者に対する相対的運動で生ずる光の波長のずれ(ドプラ幅)よりプラズマのイオン, 原子の温度を測定する方法もある。上述の分光測定の対象となる光は遠赤外から真空紫外域にわたるが, プラズマからふく射されるX線, γ 線の連続スペクトル, 線スペクトルを利用して電子温度, 密度を求める試みもある。

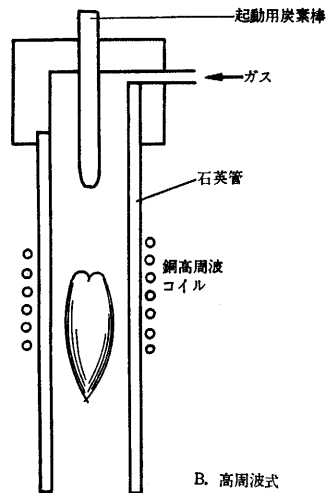
プラズマジェットなどで溶融した高温試料面の温度の測定には通常の光高温計, 2色式高温計が用いられる。

5. プラズマジェット発生装置および付帯装置

装置の主要部はプラズマトーチと電源から成り比較的簡単である。直流アーク放電方式と高周波誘導放電方式の2形式に大別される。両形式とも作動ガスは大気圧下で用いられる場合が大部分で, 以後プラズマの特性に触れるときはことわらないかぎり, この条件下にあるものとする。



A. 直流アーク式



B. 高周波式

図 3

(1) 直流アーク放電方式

トーチの構造は種々ふうされているが, 概略は図3のAに示すようなものである。作動ガスは壁に沿って渦流を形成し, 直流アークの周囲をとり囲み封じている。トーチの中心軸上のガス流速は小さいのでアーク柱

は安定で、その表面からの熱損失ができるだけ小さくなるようにアーク柱断面積が減少する効果“熱ピンチ効果”を生じ、電流密度は急増し、温度が急激に上昇する。このほかにアーク電流の作る磁場による磁気ピンチ効果が加わり、電流が大きく半径が小さいほどプラズマの受ける圧縮圧は大きくなるが、通常の大気圧アークでは無視できるほど小さい場合が多い⁴⁾。

直流アーク方式は、さらに A 図の右に示した移送式 (Transferred Arc Type) と左の非移送式 (Non-transferred Arc Type) に分けられ、前者はノズルの下のるつぼ自体にノズルよりも正の電圧がかかっており、アークが上るつぼ上の試料に直撃して、その温度を急激に高

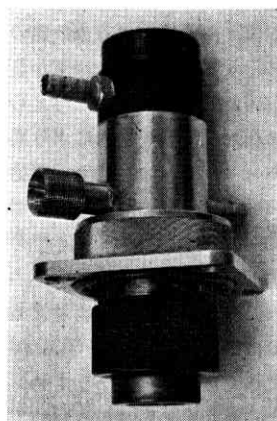


写真 1 直流アーク方式プラズマトーチ

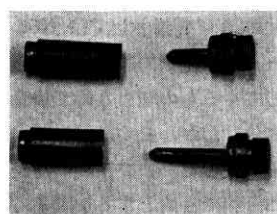


写真 2 陰極(右側)とノズル(左側)

めるのに有効である。筆者の研究室で使用しているプラズマジェット発生装置(日本プラズマフレーム株式会社製)のトーチの外観を写真1に示す。外径約 44 mm, 長さ 170 mm, 重量 1.2 kg で、陰極は外径約 5 mm のタングステン棒(酸化トリウムを少量添加)、陽極のノズルは銅製で最小部の内径約 5 mm である(写真2)。トーチ頭部には作動ガス以外の第2ガスまたは粉末試料の吹込孔をとくに設けてある。トーチの要所は水冷して過熱を防ぐ。このトーチは内径 200 mm, 高さ 160 mm の鋼製気密反応器に垂直に組みこまれ、トーチの真下には反応器の底を通して水冷銅のつぼ(移送式ではこれが陽極になる)が上下に移動できるようになっている。反応器の外観は写真3に、内部のるつぼの部分を写真4に示した。電源には3相全波整流セレン整流器を用い、直流出力は 10 kW (50 V/200 A, 100 V/100 Aの2段切換)で連続可変である。作動ガスにはアルゴン、窒素、水素、空気およびこれらの混合ガスを用いることができ、吹込孔を通して他の反応性のガスあるいは粉末試料も導入できる。Transferred Type で用いるときのノズル先端とるつぼ上試料の距離は 1.5~3 cm 程度である。

(2) 高周波放電方式

高周波電磁振動のエネルギーを無電極で気体に供給し放

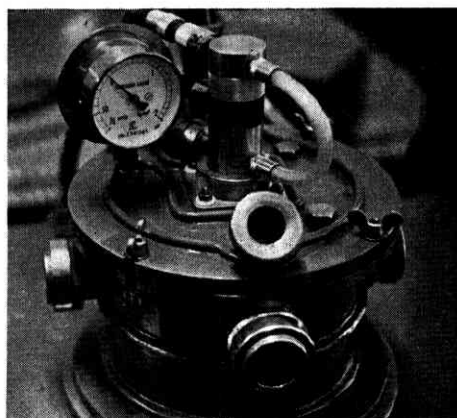


写真 3 反応器(兼溶解炉)外観

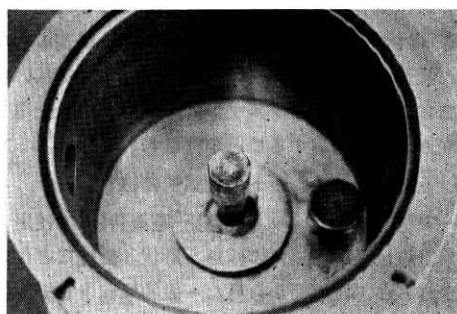


写真 4 反応器(兼溶解炉)内部

電させる方式で、コンデンサ間にイオン化された気体を通して高周波を加える方法と、コイルに高周波を加えてその内部の気体を誘導的に加熱する方法があり、一般には後者が用いられる⁹⁾。この概略を図3のBに示した。この装置は放電開始時を除いては電極を用いないので電極物質の混入がなく、清浄なふんい気が得られ、粉末試料の供給は容易で、ガス流量の大幅な調節も可能であるが装置の大型化には問題点が残されている。周波数 5 Mc, 出力 10~15 kW 程度の装置が通常用いられる。石英管の内径は 20~30 mm といった小さいものが多い。

6. プラズマジェットの諸特性

2-(3)でプラズマの特性に簡単に触れたが、ここでは主としてアークプラズマジェットの特徴を 2, 3 述べてみる。

(1) プラズマジェットの温度

5で述べた2種類のプラズマジェット発生装置で得られる温度は、最高 20,000°K 程度で、核融合などに必要な温度に比較すれば、問題にならないくらい低い“低温プラズマ”である。また中心と周辺部ではかなり急激な温度こう配があり、4-(1)で述べたように電子温度とイオン温度の異なる場合も多いと考えられる。4-(2)で温度測定法を列挙したが、ガス体の種類と温度範囲、熱的平衡か非平衡かに応じて適当な方法を選ぶ必要があり、

必ずしも容易ではない。分光法は平衡温度も非平衡温度も測定できるが、気体中のいずれかの成分の励起ふく射線の強度がプラズマジェットの温度範囲で極大値を持つこと（単線法の場合、4-(2)参照）、ジェットの形状が半径方向に対称があること、気体による自己吸収量も無視できるほど小さいことなどの条件が加わる²⁾。

(2) プラズマジェットの流速

かなり低速から超音速に至るまで広範囲に変化させることができる。Non-transferred Type のアークプラズマジェットでは流速が大きく乱流のため、使用中騒音と超音波が発生している。レイノルズ数 $Re (= au_0/\nu_v)$, a は管の半径, u_0 は平均流速, ν_v は動粘性係数) がある値のところで層流から乱流に移るので, u_0 を小さくすれば層流になり, 静かなプラズマが得られる。Transferred Type では流速は小さく層流に近い状態と考えられる。流速とその分布の正確な測定は簡単ではないが, 実際的な方法としてプラズマ中の輝点の速度を光電管, 高速度カメラで測定することが行なわれている⁴⁾。

(3) プラズマジェットの電気的特性

アークプラズマジェットの電圧-電流特性は, 使用ガスの種類, 流量, 電極材料の種類, 形状, 極性などにより影響されるが, 現象面から見た一般的傾向として, (i) ガス流量が増加するとアーク電圧と平均電位傾度が大きくなる。陰陽極の間隔が小さいほどこの効果は著しい。(ii) ノズル側が陽極（正極性, 通常の使用法）でガス流量が一定の場合, 電流を増加させても電圧がほとんど増加しない定電流特性を示す範囲がある。(iii) ノズル側を陰極（逆特性）にすると電流の増加につれ電圧も上昇する。(iv) 陰陽極の配置を決めておき, ノズル径を小さくすると, 同じ電流を維持するためのアーク電圧は高くなる。(v) 作動ガスの種類により同じ電流値における電位傾度が異なる。たとえば水素はアルゴンの約 20 倍で, アルゴンに混入することによりアーク電圧, 電位傾度が増大する。なおプラズマの電気伝導度は熱伝導度とともに

に, プラズマの輸送現象の重要な基本問題である。

図 4 には筆者の研究室のプラズマトーチの電流電圧特性 (Non-transferred Type で使用) の 1 例 (陰陽極の配置が変わっても傾向は相似である) を示した。

高周波無電極型プラズマトーチでは, コイルの形状, 寸法, 巻き方, 巻き数, 配置, 高周波出力と周波数, 出力インピーダンス, ガスの種類, 流量, 流し方など種々の要素がプラズマの安定化に影響し, かなり経験的に最適条件を選ぶ必要がある。

(4) プラズマトーチの熱効率

アーク式の場合供給されるエネルギーはアーク電圧（陰極降下電圧, 陽極降下電圧, アーク柱降下電圧の和）とアーク電流の積である。熱損失は陰陽極での発生熱と周囲の空間, 器壁への伝導, 対流, ふく射による放散熱の和でその大部分は冷却水に移行する。供給エネルギーからこれらの損失エネルギーを差引いた分がジェットに与えられる。トーチの構造, ガスの種類, 流量, 入力により異なるが, 岡田ら⁴⁾の例では Non-transferred Type で約 70% 前後の熱効率を得ており, 正極性での熱損失の大部分はノズルで生じている。Transferred type ではアークがノズルではなく, つば上の試料に直撃するので, ノズルでの熱損失は少なくなり, 熱の利用はより有効であると考えられる。高周波式では電源出力の 50~60% が熱エネルギーとしてプラズマに与えられる¹⁰⁾。プラズマジェットの実用化を考える場合, 熱効率の向上がきわめて重要な問題となろう。

7. プラズマジェットの応用の概観

大別すると, 表 3 のようになる。装置としては Non-transferred Type の直流アーク式が圧倒的に多く用いられている。一応金属が関与してくるものをまとめて冶金への応用と考え加工と反応に分けたが, その細目は 8. で取上げることとする。非常に限られた狭い空間に持続的に得られる超高温をいかに有利に目的とする加工あるいは反応に利用するか, またいかに反応のコントロールを行なうかが問題となる。最近化学への応用がとくに注目され, 多くの新しい試みが行なわれ, “プラズマ化学” と呼ばれる分野が急速に発展しつつある。合成反応に直接利用する立場とラジカル, 励起分子, 原子, イオン

表 3 プラズマジェットの応用の分類

金属の加工	切断, せん孔, 溶射被覆, 溶接, 表面研磨, 粉末の球状化
冶金反応	熱分解, 金属合金の溶解・精錬, 高融点合金・金属間化合物・金属化合物の製造, 製錬, 結晶成長
化学反応	活性種（ラジカルなど）の生成, 炭素・窒素・水素・ハロゲンなどを含む有用化合物の合成, 発光分光分析（試料の気化と励起）

MHD 発電, プラズマロケット, 核融合, 超音速高温風洞

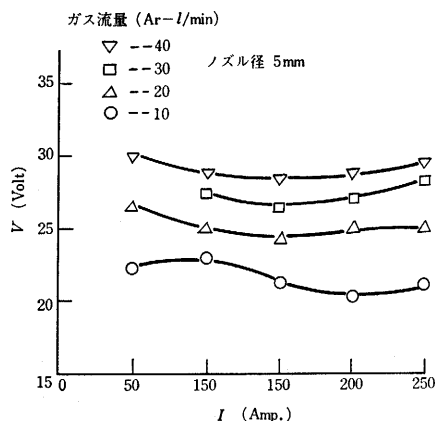


図 4 アークプラズマジェットの電流電圧特性

(イオン化ラジカルと考えてもよい), 電子を含む活性種を作り出し, それらの関与する反応そのものを研究する立場とがあり¹¹⁾, 前者はプラズマの中での反応が主体となり, 後者はプラズマの外での反応が主体となる. 種々の活性種間の反応は複雑で, 反応機構の細かい解析は難事であるが, 低温の反応ではまったく予期されなかったような化合物の生成も可能であろう. この場合プラズマガスの構成成分間の相互反応のみならず, 別に導入した物質の反応を利用することも多い. 高温ではまた反応速度が大きくなり, 局限された容積内での単位時間の反応生成量が増加する. 高温での平衡関係が有利な反応が望ましいのはもちろんであるが, 常温常圧下に取り出す前に逆反応やその他の別種反応が並行して起こって, 目的物質がほとんど得られないこともあるし, また得られても他の欲しない合成物が多量に混合してしまう恐れがあるので, 目的物質をいわば凍結して取り出せるかどうか問題となる. そのためには反応に供給する物質の種類, 組成, 量, 反応温度, 圧力, 冷却速度などの厳密な制御が必要と考えられ, 起こり得べき反応の種類の推定と反応過程の速度論的考察が的確でなければならない. 冷却時の再結合反応をむしろ利用して目的物質を得る場合もある. 腐食性の物質を用いるときはプラズマトーチ材料と構造の選定にとくに注意を要する.

プラズマ中に生成した酸素ラジカル, 窒素ラジカル, 水素ラジカルを合成反応に応用する例としてヘリウムプラズマ中の酸素ラジカルを酸素分子と反応させ急冷してオゾンを得る方法¹²⁾, 窒素プラズマ中に炭素, メタン, アンモニア, 水素などを供給してシアン化水素 (HCN) を得る方法¹³⁾¹⁴⁾, 窒素または窒素・アルゴン・水素混合プラズマと蒸発炭素の反応によるシアノーゲン ((CN)₂) の合成¹⁵⁾, アルゴン・水素混合プラズマに炭素を反応させてアセチレン (C₂H₂) を得る方法¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾, 窒素プラズマ内への酸素の導入, アルゴンプラズマ内への空気の導入, 窒素プラズマ内への水の導入などによる酸化窒素 (NO) の合成¹⁸⁾などがあげられる.

プラズマの高温中での熱分解を利用する例としては, アルゴンプラズマ中でのメタンの分解, 水素プラズマ中でのメタンの分解, アルゴンプラズマ中でのプロパン, ブタンの分解によるアセチレンの合成¹⁶⁾¹⁸⁾がある. このほかに類似の試みは現在数多く進行中であり, 工業的に有望な例も少なくない. また合成反応に関連した熱力学的, 反応速度論的研究の進歩も目覚ましい¹⁸⁾.

プラズマジェット的应用として現在わが国でもつつも期待されているのが電磁流体発電 (MHD 発電) である.

磁極間にプラズマガスを流し, この流れと磁場の両方向に垂直な位置に電極を置いて電力を取り出す方式で, フアラデーの電磁誘導の原理を応用している. 高温高压

のガスを必要とすること, ガスの流れは音速以上であること, エネルギー変換効率から考え火力発電と組み合わせる必要があること, 磁場を得るのに超伝導マグネットを開発しなければならないこと, 高温に耐える適当な装置材料とくに電極材料を見つけねばならないことなど実用化には解決を要する問題点が多い. 熱電子発電の真空管にセシウムを導入して性能を著しく向上させるのもプラズマの応用例の一つである. 超高温プラズマの発生, その維持, 制御の可能な核融合炉の開発と核融合エネルギーの利用, プラズマロケット, イオンロケットの実用化も決して遠い将来のことではなく, プラズマ応用のはなやかな一面といえよう.

8. 冶金への応用

(1) 金属の加工

プラズマジェットの切断, せん孔, 溶接などへの応用は約 10 年前から盛んに試みられるようになった. 切断にはアークプラズマジェットがおもに用いられ, Transferred Type, Non-transferred Type のいずれの方式でもよいが, 前者は電導性材料に限定される. プラズマジェットは高温であるばかりでなく, 運動エネルギーが大きいので材料は溶融と同時に除去され切断の速度は早い. 軟鋼材料の切断には窒素・水素, アルゴン・水素あるいは空気プラズマジェットが実用され, アルミニウムの切断にはアルゴン・水素プラズマがおもに用いられる. 材料の種類, 厚さ, 切断速度などを考慮して適当な作動ガス組成, 流量, 入力を選ぶことが必要である. 岡田⁴⁾によれば空気プラズマジェット (トーチの陰極保護のためアルゴンを陰極周囲に噴出させ, その外側に空気を導入) による鉄鋼材料の切断効率が著しく高い. 窒素・水素プラズマジェットによる 100 mm 厚さ以上の軟鋼板の切断アルゴン・水素のプラズマジェットによる 200 mm 厚さのステンレス板の切断も可能である. 金属ばかりでなくコンクリートやセラミックスの切断にも利用できる. また単なる切断だけでなく, 穴あけ, 溝切り, ねじ切りなどより複雑な加工への応用も考えられている. 溶断とは逆に肉盛り溶接への応用も試みられているが, ジェットで溶融金属が吹飛ばされないように, その流速を低める必要がある. Zuchowski¹⁹⁾らにより Co 基, Ni 基, Fe 基の肉盛り合金が試験されたが, 広い範囲での実用化は今後の問題である²⁰⁾.

耐熱性, 耐摩耗性あるいは耐食性のライニングを目的物に施す方法としては, 以前から酸素アセチレン炎, 酸素水素炎による溶射被覆法が実用されてきたが, プラズマジェットはとくに高融点材料の溶射被覆に最適と考えられ, アメリカでは, 宇宙工学, ロケット工学部門からの要請もあり, 著しく実用化が進んでいる. 溶射装置としては Non-transferred Type のアークプラズマトーチが

おもに用いられる。溶射に当ってはトーチの構造、入力、作動ガスの種類と組成、流量、電極材、溶射材料の種類、形態(粉末か線状か棒状か)、粉末ならば平均粒径と粒径分布、粉末同志のはなれやすさと転がりやすさ、粉末の密度、比熱、熱伝導度、輻射能、熔融熱、蒸発熱、供給速度と噴射速度、均一な供給速度を保つ機構、目的物(基材)表面に対する溶射の角度、プラズマ内での粉末滞留時間、粉末の酸化、窒化に対する安定度、被覆される目的物の材質、表面状態、種類、被覆材と基材の熱膨脹係数、トーチと目的物との距離など相互に関連し合う数多くの因子を考慮しなければならず²⁰⁾、目的に応じた条件を選び出すのは簡単ではない。

プラズマトーチに利用できるガスの種類と流速の広範囲な調節の可能性、超高温の安定な持続性、トーチの取扱いやしさなどから考え、現在知られているあらゆる高熔点材料の溶射が可能といえよう。高熔点金属と化合物の代表的な例(熔点 3,000°C 以上)を表 4 に示したが、熔点の最高は黒鉛を除けば HfC の 3,890°C で、プラズマジェットにより溶融して目的基材面に吹きつけられる。単一の金属あるいは化合物のみならず合金、化合物の混合物の溶射も同様に行なうことができる。

表 4 高熔点物質(熔点 3,000°C 以上)²²⁾

物 質	熔点(°C)	物 質	熔点(°C)
Pu	3,430	ZrC	3,530
W	3,380	TiN	3,205
Re	3,170	TaN	3,087
Ta	3,000	BN	3,000
HfC	3,890	HfB ₂	3,250
TaC	3,880	TaB ₂	3,100
NbC	3,480	ZrB ₂	3,040
Ta ₂ C	3,400	NbB ₂	3,000
TiC	3,147	C	3,870

被覆層と基材素地とのよい密着性、結合性を得るには素地表面を前処理して異物を除去し、サンドブラスト、化学的腐食などにより表面に適当な粗度を持たせることが必要である。金属溶射では素地金属との間に薄い合金層が形成される場合もあり、また溶射後の加熱処理で中間合金層が生成拡大して密着性が非常によくなる場合も考えられる。高熔点化合物たとえばセラミックス溶射では金属面の適当な凸凹に応じて皮膜が食いこみかみ合って強固な結合ができることが望ましい。素地が金属でなく黒鉛のような場合は、アルゴンプラズマの利用により酸化を防ぐことができ都合である。

一般的に被覆層の見掛け密度は、真密度の 80~90% に達する。入力一定の時ガス流量を増す(つまり溶射粉末粒子の速度が増す)と見掛け密度も大きくなるが、流量が過大になると粒子の温度が低下し、見掛け密度は減少の傾向を示す。入力を増すかガス流量を減じて温度を高

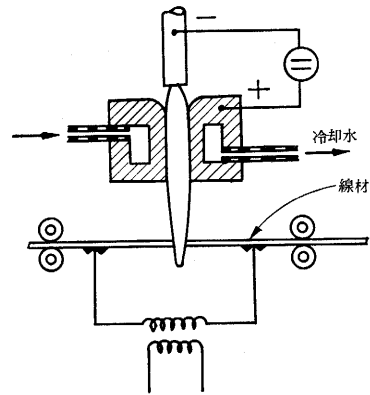


図 5 線材を利用するプラズマ溶射装置の 1 例

めると、トーチに注入された粉末量に対する基体上に溶射された粉末量の割合つまり粉末の歩留りが増すが、温度が高過ぎると蒸発量が殖えるので極大値を経て再び減少する。粉末の供給量を常に一定に保つような装置のくふうが望ましい。粉末のかわりに線材を用いるときは、図 5 のように 2 本の線の間に交流を通ずると、線の間での放電がプラズマ炎により安定化し²¹⁾、線の先端から溶融粒子が炎に乗って噴射される。トーチ内のタングステン陰極のかわりに消耗性陰極としてこの種の線材を用い溶射する場合もあるが、ノズルに付着して塞ぐ恐れがある。プラズマジェットによる溶射被覆材の中でもっとも適当なものとして、現用されているものを列挙すると、Cr, Co, Mo, Ni, W, Al, Ni-Cr-B-Si, W-Cr-Al₂O₃, ステンレン鋼, Ni-Si-B, Cr₃C₂, Cr₃C₂-Co, WC, WC-Co, Al₂O₃, Al₂O₃-Ni, CeO₂, MgO, TiO₂, TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, ZrO₂-Co, CaZrO₃, MgZrO₃, ZrSiO₄ などで金属以外では酸化物が大部分である。高熔点の各種ホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物への適用は今後の課題である。高周波無電極型プラズマジェットトーチを利用する例もあり、ZrO₂ の溶射ではアークプラズマジェットによるものにくらべて被覆層の組織が球状化している²¹⁾。

粉末、線材、板材から大きさの揃った球状粉末を作る方法(Spheroidizing)への応用も注目される。核燃料管にじゅう填する球状の UO₂, PuO₂, ThO₂, UC₂, ThC₂ などの製造、しゃへい材の B₄C, ZrB₂, MoB₂ の球状粉の製造が行なわれている¹⁷⁾。焼結用の各種金属、合金粉末、高熔点化合物の球状粉の製造への応用は今後ますます盛んになるであろう。従来の実験例からは原料が微粉であるほど完全球状化が行なわれる。ガス流速の小さい高周波無電極型トーチのほうが粉末のプラズマ炎中への滞留時間が長く、球状化の成績がよいといわれる。

(2) 冶金反応

プラズマジェットを利用する反応は大別すると次のようになる。(i)プラズマそのものが導入物質との反応に

関与するもので化学反応として先に述べたものの多くはこれに属し、とくに導入物質が最初からガス体である場合が圧倒的に多い。(ii) プラズマガスを単に熱源として利用し、プラズマ内あるいはその近傍に物質を導入して高温で有利な反応を進行させる。金属とその化合物が関与する冶金反応では(ii)に属するものが多い。

Transferred Type のアークプラズマジェットトーチは、目的物が導電体の場合、プラズマ炎を集中して加熱するのにきわめて有利であり、目的物を載せる陽極に適当な材質形状のつばを用いることにより、すぐれた溶解炉を得ることができる。5-(1) で述べた筆者の研究室の装置もこの目的に適ったものであり、高融点合金の溶製も容易である。また単に金属を溶かすだけでなく、精錬効果(脱硫、脱燐、脱酸、溶解ガスの除去、非金属介在物の除去、低融点不純分の減少、健全なマクロ組織の出現など)も期待される。精錬を目的とする再溶解法としては真空アーク再溶解法、エレクトロスラッグ再溶解法、電子ビーム再溶解法などがもっともすぐれた型式と考えられるが、ふんい気調節または真空アークプラズマ再溶解法もそれらにまさる長所を持っている²³⁾。ふんい気調節の場合には溶融金属上にスラッグ層を置き、プラズマジェット中で溶解した金属が粒滴となってこの層を通過し精製される形にすると、エレクトロスラッグ溶解法に酷似してくる。また真空プラズマアークは電子ビームに近くなる(電子ビーム溶解の方が高真空を用いる)。プラズマアークは調節が非常に容易で、安定した操業ができ、溶解精錬プロセスの制御の点できわめてすぐれているので、電力の有効利用にとくに留意すれば実用化は近い。大容量プラズマトーチの作製とこれを組込んだ適当な構造の溶解炉の出現が望まれる。

金属のアークプラズマ溶解(Transferred Type)の一例として筆者の研究室におけるホウ素(融点約 2,100°C)の溶解結果をあげてみる。酸化ホウ素(B_2O_3)を Al, Mg など還元して得た生成物(粉末)のホウ素%は、Al, Mg の酸化物を十分除去した後も 80~85% の低い値であり、結晶形もはっきりしない。この粉末を円筒形(10 mm ϕ ×15mm)に加圧成形し水素気流中、1,300°C で1時間加熱後アルゴンプラズマジェットで溶融した。試料の電気抵抗はかなり高く $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ であるが、一度プラズマジェットが発生すれば 2~3 秒で溶け落ち

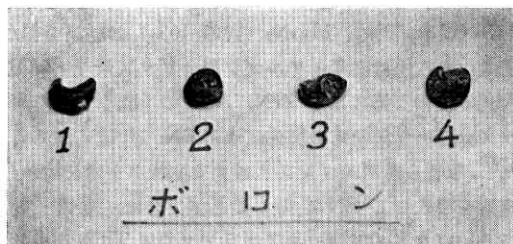


写真5 アルゴンプラズマジェットで溶融したホウ素

以後は安定した溶融状態を保つことができる。数分間の溶融後凝固させた状態を写真5に示す。この操作によりホウ素%は 99 以上になる。試料の溶解前の不純物の分析では、金属成分はごく微量しか認められなかったがこの処理により試料中に含有されると思われる低沸点の低級酸化ホウ素が蒸発し精製効果が現われたと考えられる。またホウ素の結晶形も非常に明瞭になった。無定形の粉末ホウ素を高周波無電極プラズマ炎内で溶融し結晶質にする実験も行なわれており、ボロンの結晶構造の研究に役立っている²⁴⁾。

プラズマジェットの製錬への応用については、Tyler²⁵⁾が1961年にいくつかの可能性を予想している。金属化合物(たとえばハロゲン化物)の熱分解や不均化反応をプラズマジェットの高温下で進行させ、目的金属を採取するには、逆反応を防がなければならない。常温で安定な金属酸化物(M_xO_y で示す)でも超高温で $M_xO_y \rightleftharpoons xM + yO$ の反応が右に傾き金属 M を生成することは、 M_xO_y の生成自由エネルギー値の温度依存性からも推定できる。不均化反応の例はたとえば $3AlCl_3 \xrightleftharpoons[低温]{高温} AlCl_3 + Al$ であるが、この種の反応への応用例はいまのところ見当らない。ある種の鉱物(複合酸化物)をその成分に分解する実験例はある²⁶⁾ ($MnSiO_3 \rightarrow MnO + SiO_2$)。金属ではないがメタンの熱分解によるパイログラファイト(単結晶黒鉛の層状組織)の成長法はすぐれた応用例の一つである⁴⁾¹⁷⁾。

還元反応へのプラズマジェットの応用は非常に有望である。その一つは金属酸化物(M_mO_n)の炭素還元で、低温では大きい負の生成自由エネルギーを持つ酸化物でも、高温になるほど小さい負の値になり、やがて正の値に転ずるものが多く、一方一酸化炭素(CO)の生成自由エネルギー値は高温ほど大きい負値になるので、 $M_mO_n +$

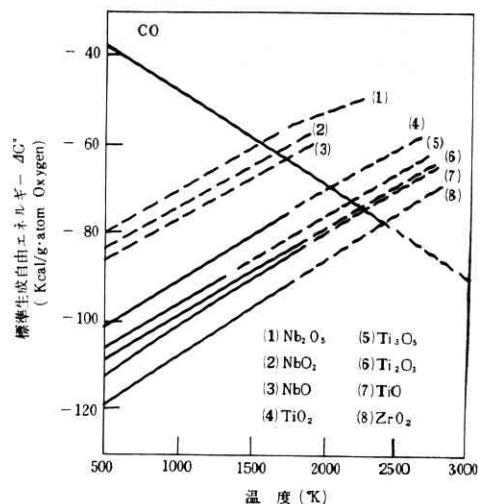
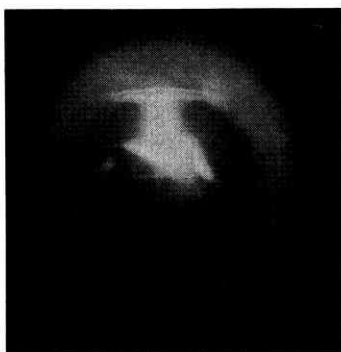
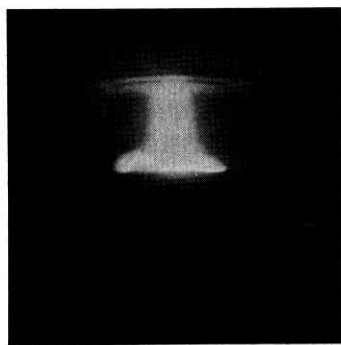


図6 Nb, Ti, Zr 酸化物の ΔG^0-T 図

$nC \rightleftharpoons mM + nCO$ の反応の平衡関係は高温ほど右へ傾いて M を得るのに有利となる。一方、反応速度から考えても高温ほど有利なのは明らかである。図 6 には例として、 Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , CO などの標準生成自由エネルギー値(ΔG°)の温度依存性を示した。筆者らは Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 の粉末に炭素粉末を適量加えて十分に均一に混合し、円筒形に加圧成形後 1,000~1,200°C に予備焼成し、これを Transferred Type 結線の陽極銅のつば上に置き、アルゴンまたはアルゴン+水素(5%)を作動ガスとしてプラズマアークを集中してみた。入力を増してプラズマの温度を上昇させると還元反応は急速に進行して金属が生成し、全体が溶け落ちて一つになり、表面張力により丸くなる(写真 6 A, B)。

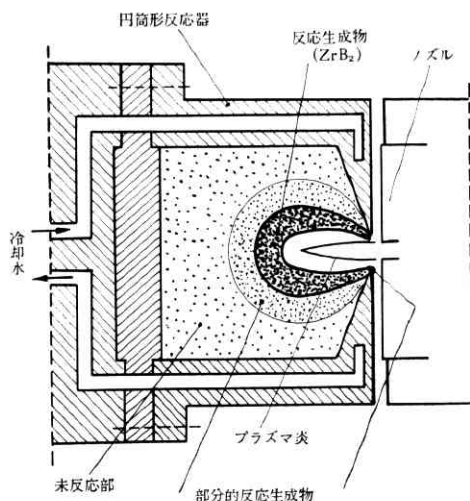
A. 反応開始後 ($Nb_2O_5 + C$ 試料)

B. 反応終了直前 (Nb 生成)

写真 6

炭素のかわりに NbC , TiC , ZrC などの炭化物を用いる Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 の還元も容易である。還元剤と酸化物の混合割合が適正であり、処理時間を長くすれば高純度の金属が得られる。チタンスラッグ、イルメナイト鉱、ルチル鉱などを還元してチタン分の高い合金を、ジルコンサンドの還元でジルコニウム分の高い合金を容易に製造できる。還元された金属が低沸点のものであれば蒸発して作動ガス中に含まれてくるから、急冷凝固させ回収する装置が必要である。 Al_2O_3 , MgO , BeO の炭素還元では収率 40~70%, Fe_2O_3 で 83%, SiO_2 で 73% と報告されている²⁷⁾。

水素プラズマによるハロゲン化物の還元も有望である。フッ化ボロン(BF_3), 塩化ボロン(BCl_3)の還元によるボロンの収率はそれぞれ 30%, 60% であったと報じられている²⁸⁾。Al, Ti, Zr 塩化物の還元も可能である²⁹⁾。 $NbCl_5$, $TaCl_5$ の還元による Nb, Ta 製造の特許もある³⁰⁾。V, Ni, Fe, Mo などの酸化物を水素プラズマ中で還元して 100~1,000 Å の球状粉が得られたといわれる³¹⁾。

図 7 ZrB_2 製造装置の 1 例³⁴⁾

酸化物の炭素還元において、還元に必要な炭素よりも余分の炭素を適量酸化物に加えることにより、容易に純粋の炭化物を得ることができる。 $UO_2 + 2C \rightarrow UC + CO_2$ の反応による UC の製造³²⁾, $ZrO_2 + 3C \rightarrow ZrC + 2CO$ による ZrC の製造³³⁾はその例である。Foex³⁴⁾は図 7 に示す装置と、Non-transferred Type のトーチを用いて、 $3ZrO_2 + 10B \rightarrow 3ZrB_2 + 2B_2O_3$ の反応により ZrB_2 を得た。著者らはまた金属とホウ素をプラズマ炎下で瞬間的に反応させてホウ化物を得る試み、金属酸化物と酸化ホウ素混合物の同時炭素還元による金属ホウ化物の製造、金属炭化物と炭化ホウ素を還元剤とする金属酸化物からの金属ホウ化物の製造に成功した。これらの方法は金属珪化物の製造にもすぐに応用できる。

窒素プラズマを利用する金属窒化物の製造は、作動ガスが反応に関与する代表例である。Stokes³⁵⁾は Non-Transferred Type のトーチを用い、Ti, Mg 粉末より TiN (収率 30%), Mg_3N_2 (収率 40%) の結晶を得た。窒素、あるいは窒素・アルゴン混合プラズマと ZrO_2 , Al_2O_3 との反応による ZrN, AlN の生成^{33), 36)}、窒素プラズマとホウ素粉末の反応による BN の生成も認められた³⁷⁾。筆者らもアルゴンプラズマで塊状ホウ素を溶かし、窒素を導入して BN を得ることができた。水素・窒素あるいは水素・アンモニアプラズマ中に $TiCl_4$ を供給して TiN を得る試みもある³⁸⁾。松本ら^{39), 40), 41)}は Ta,

Mo, W と窒素プラズマの反応による TaN, Mo₂N, W₂N の生成実験を行なった. 新しい高融点化合物の合成とその物性の追求にプラズマジェットの果たす役割りは大きい.

高周波無電極型プラズマジェットのもっとも重要な応用例の一つは高融点物質の単結晶の作製である.

MgO のように高温での分解圧が高い物質では, 分解を防ぐためできる限り多量の酸素を作動ガスに混入するとよい⁹⁾. Transferred Type のアークプラズマジェットでも特殊な形状の陽極をつば上に単結晶の種を置き, その上に同種金属を載せて溶融し凝固させることにより下部の単結晶と同じ方位の単結晶を成長させることができる⁴²⁾. プラズマを応用した単結晶作製技術の発展は今後大いに期待される.

9. む す び

プラズマを応用する技術は緒についたばかりであるがすでに溶断, 溶射被覆などの金属加工への応用面が最初に開拓されたのにひき続き, プラズマ化学がはなばなしく登場して他の分野に先行する気配を示し, 豊かな将来性を覗かせている. 冶金反応への応用は 8. の後半で述べたように模索的な小実験が種々試みられているに過ぎず, “超高温冶金学”の広い領域が未開拓のままに残されている. 今後の問題点は大容量のプラズマジェット発生装置の実用化と大電力, 活性種を含む大量の作動ガス, 局限された空間に得られる超高温などをもっとも有効に利用できる反応の選択とその制御であろう.

工学の諸分野のみならずプラズマ物理学などの基礎的分野とも密接な関連を保ちながらMHD 発電も実用化に近づき, 核融合の制御, プラズマロケットなど将来の進歩は予測しがたい.

おわりに紙数の関係で肝心の冶金反応への反応の項をやや省略したので, 改めて詳述する予定であることを付記する.

(1968 年 1 月 5 日受理)

文 献

- 1) A. B. Cambel, M. Cambel: "Plasma Physics" D. C. Heath and Company pp. 7~9 (1965)
- 2) A. B. Cambel: "Plasma Physics and Magnetofluid-mechanics" McGraw-Hill Inc. pp. 80~151 (1963)
- 3) 水野幸雄: 化学と工業, **19**, 6, 655 (1966)
- 4) 岡田実, 荒田吉明: "プラズマ工学", 日刊工業新聞社 pp. 1~29, 337~459 (1965)
- 5) 日本化学会編 "化学便覧" (丸善) pp. 749~750, 898~899 (1958)
- 6) 岡田実: 日本金属学会会報, **5**, 2, 59 (1966)
- 7) J. Brossard, P. Fauchais, N. Manson: "La Chimie des Hautes Températures" Editions du Centre National de Recherche Scientifique, pp. 39~56 (1962)
- 8) 高山一男: 化学と工業, **19**, 6, 658 (1966)
- 9) 松村温: 固体物理, **2**, 6, 25 (1967)
- 10) T. B. Reed: J. appl. Phys., **32**, 5, 821 (1961)
- 11) 津田寛: 化学と工業, **19**, 6, 706 (1966)
- 12) C. S. Stokes, L. A. Streng: Ind. Eng. Chem., Product Research and Development **4**, 1, 36 (1964)
- 13) H. W. Leutner: Ind. Eng. Chem., Process Design and Development **2**, 4, 315 (1963)
- 14) J. E. Anderson, L. K. Case: Ind. Eng. Chem., Process Design and Development **1**, 3, 161 (1962)
- 15) H. W. Leutner: Ind. Eng. Chem., Process Design and Development **1**, 3, 166 (1962)
- 16) H. W. Leutner, C. Stokes: Ind. Eng. Chem., **53**, 5, 341 (1961)
- 17) 河島千尋: 化学と工業, **19**, 6, 715 (1966)
- 18) Л. С. Полак: "Кинетика и Термодинамика Химических Реакций в Низкотемпературной Плазме" НАУКА (Москва) pp. 3~65, 72~166 (1965)
- 19) R. S. Zuchowski, R. P. Culbertson: Welding Journal, **41**, 6, 548 (1962)
- 20) R. Linguet, C. Urban, G. Elston, J. Bareau: "La Chimie des Hautes Températures" Editions du Centre National de Recherche Scientifique, pp. 155~165 (1962)
- 21) M. J. Sunnen: ibid., pp. 167~175 (1962)
- 22) G. V. Samsonov: "Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials", No. 2, pp. 93~100 (1964)
- 23) B. E. Paton, I. S. Prianishnikov: Avtomaticheskaja Svarka, 1966. 8. pp. 1~5, 河島亮一訳: 金属, **508**, pp. 86~88 (1966・12. 1)
- 24) B. Sullenger, C. H. L. Kennard: Scientific American, **215**, 1, 96 (1966)
- 25) P. M. Tyler: J. Metals, **13**, 1, 51 (1961)
- 26) V. Harris, J. D. Holmgren, S. Korman, C. Sheer: J. Electrochem. Soc., **106**, 10, 874 (1959)
- 27) P. W. Tyler: Eng. Mining J., **161**, 10, 112 (1960)
- 28) G. Biggerstoff, W. R. Golliher, R. L. Harris, W. R. Rossmasler: U. S. At. Energy Comm., K. Y. 435 (1964)
- 29) J. Warren, H. Shimizu: Canad. Mining and Metallurg. Bull., **58**, 6, 551 (1965)
- 30) Ciba Ltd: Belg. Pat., 625178 (1963)
- 31) J. D. Holmgren, J. Gibson, G. Cheer: J. Electrochem. Soc., **111**, 3, 362 (1963)
- 32) J. Gibson, R. Weldman: Chem. Eng. Progress **59**, 9, 53 (1963)
- 33) F. L. Ringuett, A. M. Lojus, R. Collongues: Compt. Rend. **258**, 221 (1964)
- 34) M. Foex: "La Chimie des Hautes Températures", Editions du Centre National de Recherche Scientifique, pp. 117~136 (1962)
- 35) C. S. Stokes, W. W. Knipe: Ind. Eng. Chem. **52**, 4, 287 (1960)
- 36) C. M. Marynowski, R. C. Phillips, N. K. Heister: Ind. Eng. Chem. (Fundamentals), **1**, 1, 52 (1962)
- 37) F. M. Bosch: Silicate Ind., **27**, 587 (1962)
- 38) H. Harmisch, G. Heymer, E. Schallus: Chem.-Ing.-Techn., **35**, 1, 7 (1963)
- 39) 松本修, 早川保昌: 電気化学, **34**, 9, 775 (1966)
- 40) 松本修: 電気化学, **34**, 11, 872 (1966)
- 41) 松本修: 電気化学, **35**, 7, 488 (1967)
- 42) 近角聰信: 固体物理, **1**, 1, 17~20 (1966)