

熱プラズマプロセスによる高融点材料の超微粒子生成

渡辺 真*・崎山 智司**・福政 修**

内藤 裕志**・大崎 堅***

Production of Ultrafine Particles of Refractory Materials in the Thermal Plasma Processing

Makoto WATANABE, Satoshi SAKIYAMA, Osamu FUKUMASA
Hiroshi NAITOU and Katashi OSAKI

Abstract

In order to clarify the interaction between the plasma flow and powder materials in the low pressure processing, we have studied the influence of the feed ring length on production of fine particles. In the present reactor, the feed ring works as a mixing plenum after injecting powders and gas mixture into the plasma flow, because it confines the plasmas and powders for both efficient mixing and heat transfer from plasma flow.

We have confirmed that the number density of the prepared fine particles increases with the increase of the feed ring length. On the other hand, at the feed ring exit, the spectroscopic temperature of the three plasma jets for three different feed rings is nearly equal to each other. From these results we have concluded that it is effective for heating powder materials injected into the plasma flow to increase the feed ring length.

1. まえがき

近年プラズマの工学的応用が促進され技術革新に重要な役割りを果たしている。プラズマプロセッシングはその一部分であり、特にプラズマジェットは高温、高速、高活性の熱プラズマ流で熱容量が大きいという特徴を持つため、微粒子生成¹⁾、表面処理²⁾、高温化学反応³⁾など広範囲のプロセッシングに利用されつつある。このようなプロセッシングにおいては、その高品質化をはかるためには減圧下で反応させることが、不純物の混入が少ない、あるいはプラズマジェットの高温領域が拡大するなど種々の点で有利⁴⁾となる。この場合、広い

圧力範囲に渡って所用のプラズマを安定に供給するプラズマ源と処理物質を高温のプラズマ流内に注入して効果的なプロセッシングを行う反応器が必要とされる。さらにプラズマ流の粒子密度、温度、速度などの空間的、時間的変化を求め、プラズマ構成粒子とプロセス材料間の衝突や熱移動などの相互作用の解明が重要な課題となる。

我々は減圧下においても安定で高出力の得られる強制伸長型プラズマジェット発生器⁵⁾の前面に材料送給用のフィードリング（以下FRと略）をそなえたプロセッシング装置⁶⁾を用いて高融点材料の超微粒子生成やプラズマスプレイについて実験的、理論的に研究を行って来た⁷⁾。その結果、前記プロセッシング装置の有効性を確かめるとともに、減圧下ではプラズマ流から材料粒子への熱伝達量が低下し、概して粒子は加熱されにくいという問題点が生じることも確認した⁸⁾。

ところで、前記装置でFRはプラズマジェットの拡

*大学院電気工学専攻

**工学部電気工学科

***工業短期大学部電気工学科

散・膨張をおさえ、高温高密度のプラズマ流を維持する働きをするとともに材料注入時には材料粒子とプラズマ流の有効な混合領域としても作用している。本研究ではFRのこの働きに注目して、FR長が減圧下での粒子加熱、並びに微粒子生成に与える影響について検討した⁹⁾。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 プロセッシング装置

実験装置は Fig. 1 に示すように強制伸長型プラズマジェット発生器、FR、圧力容器からなる。

プラズマ流への処理材料の供給方法にはアークに直接供給する方法とプラズマジェットに供給する方法の二種類がある。しかし前者は加熱効率が低い反面、アークへの悪影響や電極の腐蝕などの問題があり、後者は陽極ノズル噴出後のプラズマジェットは拡散・膨

張しているため温度が低く粒子の加熱効率が悪い。これに対し陽極ノズルの下流に同じ内径を持つFRを設け、FR内のプラズマ流へ処理材料を供給する方法はプラズマ流をFR内に閉じ込め拡散・膨張に伴う温度低下を防ぎ、処理材料の効果的な加熱を可能とする。またアークや電極への悪影響もほとんど生じないという利点を持っているため本研究ではこの方式を用いている。FR(銅製、内径5mmφ)は軸長が9.5、15.5、21.5mmの3種類(以下それぞれFR1、FR2、FR3とする)を使用した。その構造を Fig. 2 に示す。尚、いずれのFRにおいても材料送入口(1.4mmφ)をFR入口より3.5mm下流の位置にFR軸線に対し垂直に2個設けている。そのため材料粒子がFR内で加熱を受ける距離はFR1、FR2、FR3の順に6、12、18mmとなる。

強制伸長型プラズマジェット発生器は棒陰極(2% Th-W、直径5mmφ)、ノズル陽極(銅製、内径5mmφ)から成る。本発生器ではアークは両電極間に設

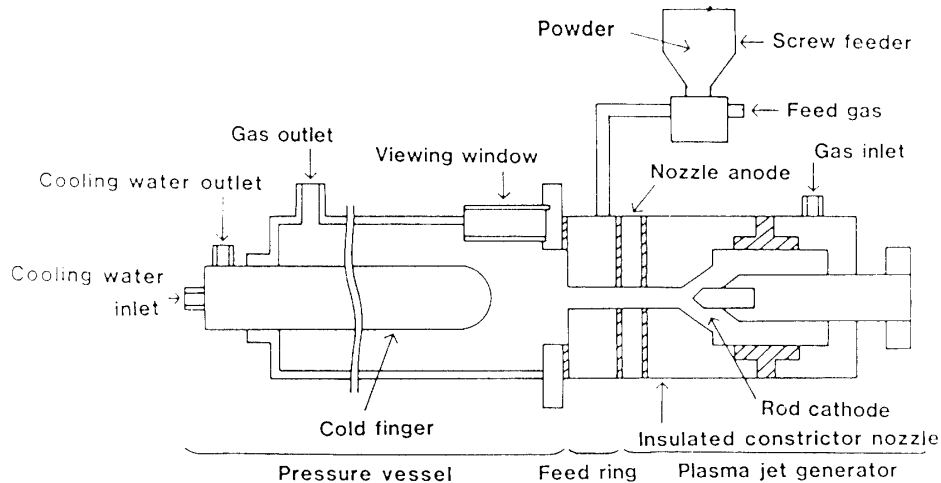


Fig. 1 Schematic view of plasma processing device.

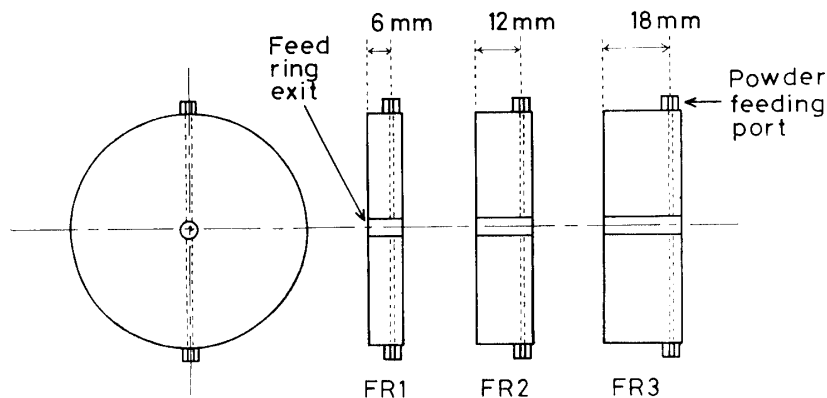


Fig. 2 Sectional view of the feed ring.

けた絶縁収束ノズルによって種々の動作条件に対して一定の長さに保たれる構造となっている。このため発生ジェットは安定で高出力が得られる。

圧力容器 (70mm ϕ \times 480mm) はFRの下流側に接続し、容器内の圧力は真空ポンプ (100 l/min) 2台とニードルバルブによって調節した。

2.2 実験方法及び実験条件

処理材料には10~44 μ mの粒径分布を持つ平均粒径20 μ mのAl₂O₃粉末を使用し、これをフィードガスに混入しFR内のプラズマ流に送給した。また、プラズマジェット中で生成されたAl₂O₃微粒子は圧力容器軸線上に設けた直径20mm ϕ の銅製コールドフィンガー (先端部は半球状、以下CFと略) を用いて捕収した。具体的にはCFの側面にガラス板 (4mm \times 115mm) を取り付け、その表面に付着した生成粒子を回収することによって行った。材料送給時間は1回当たり2minで一定とし、FR出口からCF先端までの軸線上の距離 (L) を20~200mmの範囲で変化させ、軸線上の各位置まで生成粒子を回収した。尚、回収生成粒子は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

FRより噴出したプラズマジェットの温度分布は、ノズル出口付近の5000K以上の高温部は分光学的方法 (二線強度比法, ArI4159A, ArI6965Aを使用) を用いて求め、3000K以下の低温部は $W \cdot Re$ (5%) - $W \cdot Re$ (26%) 熱電対により測定した。

実験条件は容器圧力 (Pt) 760, 100Torr, 作動ガス (Ar) 流量20 l/min, フィードガス (Ar) 流量6 l/min, 材料粒子送給量0.5g/min, ジェット熱出力2.9~3.0kWである。

3. 実験結果

3.1 フィードリング長がプラズマジェット発生器の基礎特性に及ぼす影響

プラズマジェット発生器のアーク電圧対アーク電流特性を Fig. 3 に示す。各FR間の特性の差は5%以内とFRの違いがアークの特性に与える影響は軽微である。次にジェット熱出力対アーク電流特性を Fig. 4 に示す。ただしジェット熱出力はアーク電圧とアーク電流の積で求められる全電気入力から、発生器の陰極部、絶縁収束部及び陽極部における熱損失を差し引いて求めた値で、陽極ノズル出口よりも下流、即ち処理材料が注入されるプラズマ流の持つ熱エネルギーを表わしている。同特性においても各FR間の特性の差は5%以

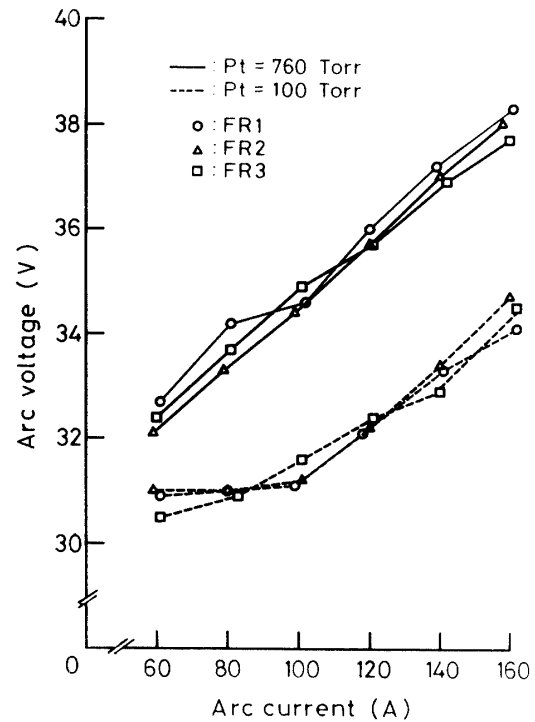


Fig. 3 Arc voltage vs. arc current.
Pt : Vessel pressure.

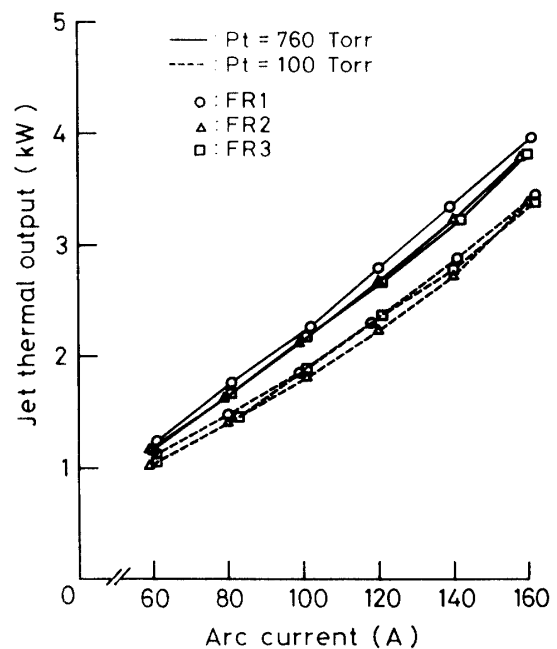


Fig. 4 Jet thermal output vs. arc current.
Pt : Vessel pressure.

内と小さい。また、発生器の陰極部、絶縁収束部、陽極部での熱損失の差も各FR間で大差は無いとの結果も得ている。従ってFR長の変化はプラズマジェット発生器の基礎的な特性にほとんど影響しない。

3.2 フィードリング長が微粒子生成に及ぼす影響

前記装置を使用してプラズマ流に対し材料送給を行った場合に回収された生成粒子のSEM写真を、処理前の粒子と比較してFig. 5に示す。どのFRを使用しても同様の観測結果が得られるため、ここではFR 1で得られた結果の一例を示す。処理前の材料粒子は図(a)に示したような不定形の多角形状をしている。これに対し回収された生成粒子は図(c), (e)に見られるように、大部分が5 μm以下に微粒子化されている。またその形状は、Pt=760Torrではほとんどが球状を呈するが、100Torrでは不規則な形状の粒子が含まれる。これは減圧下におけるプラズマジェットが著しく高速度のため、加熱溶融した材料粒子が高速でコールドフィンガーや捕集板に衝突するためと考えられる。しかし、いずれのPtにおいても、さらに高倍率で観察すると図(b), (d)に見られるような0.1μm以下の超微粒子が密集している状態が確認される。これより

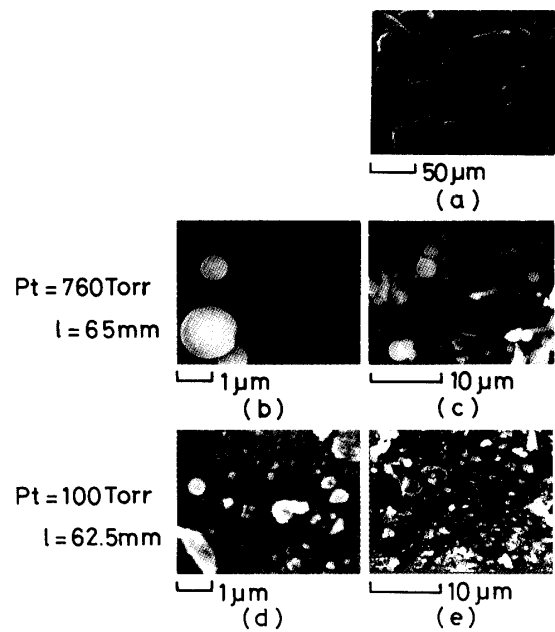


Fig. 5 SEM photographs of Alumina particles.
 (a) : Raw material particles.
 (b) – (e) : Collected particles.
 Pt : Vessel pressure.
 l : Distance from FR exit.

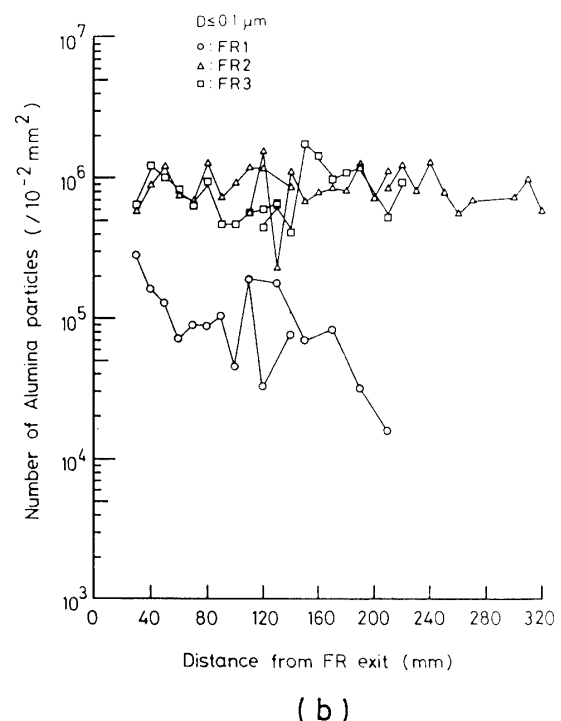
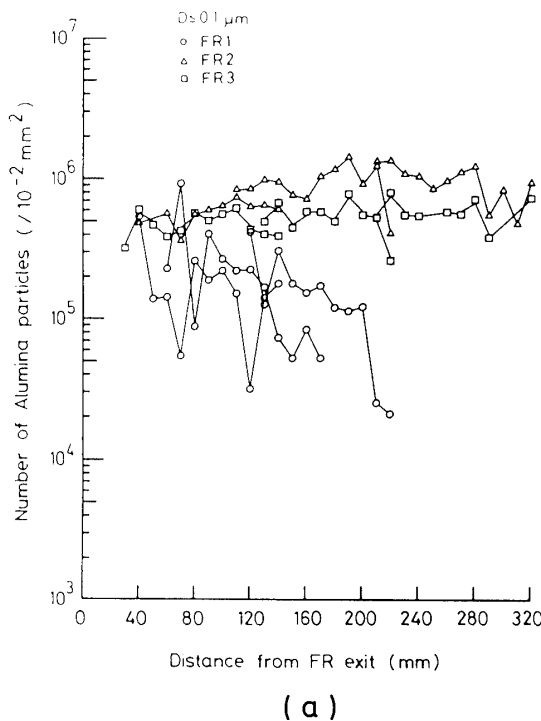


Fig. 6 Number of Alumina particles vs. distance from FR exit.
 Vessel pressure : (a) ; Pt : 760 Torr, (b) ; Pt=100 Torr.
 D : Diameter of collected particles.

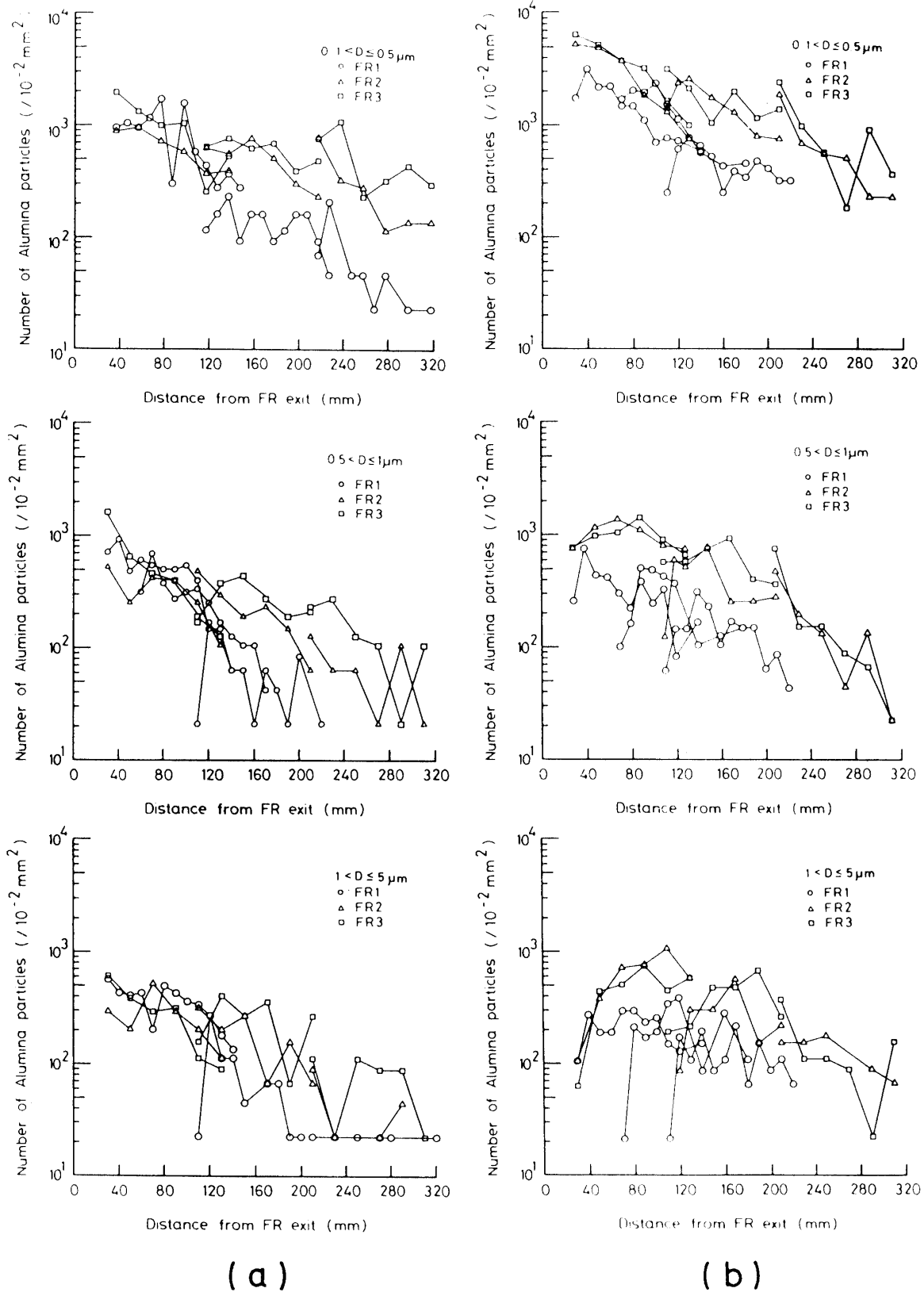


Fig. 7 Number of Alumina particles vs. distance from FR exit.
 Vessel pressure : (a) ; Pt : 760 Torr, (b) ; Pt=100 Torr.
 D : Diameter of collected particles.

回収粒子の粒径はほとんどが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが分かる。また、以上の結果に加え、処理前の材料粒子の粒径分布は $10\sim 44\mu\text{m}$ で $12\sim 20\mu\text{m}$ の粒子がその大部分を含めていること及び Al_2O_3 の沸点が 3773K の高温であることを考慮すると、注入された粒子はプラズマ中の高温領域までうまく侵入し、熔融・蒸発が行われているものと考えられる。よって本装置は超微粒子生成に十分応用可能なことが分かる。

次にFR長の变化が超微粒子の生成に及ぼす影響をFig. 6に示す。ただしFRから回収位置までの距離(ℓ)に対して、捕収された生成粒子のうち超微粒子と呼ばれる $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子数密度を示したものである。尚、粒子数密度は前述のSEM写真より単位面積($0.1\times 0.1\text{mm}^2$)あたりの粒子数を求めた値である。FR 1を使用した場合、 ℓ の増加に伴い粒子数密度が減少する傾向を示すがFR 2, FR 3では ℓ に無関係にほぼ一定値となっている。また、FR 1と比較してFR長の長いFR 2, FR 3の方が回収される超微粒子の粒子密度が高く、その数密度の差はPt=100Torrで特に大きいことが分かる。一例として $\ell = 80\text{mm}$ におけるFR 3の粒子数密度を見るとPt=760Torrでは約 6×10^5 個とFR 1に対して約2倍に、100Torrでは約 9×10^5 個と約10倍に増加している。このような回収された超微粒子の粒子数密度が増加するものはFR長を延ばすことによって生成量そのものが増加したためと考えられる。

次に同様の粒子数密度分布を $0.1\sim 0.5$, $0.5\sim 1$, $1\sim 5\mu\text{m}$ の各粒径範囲についてFig. 7に示す。図から各粒径範囲に共通して、FR長を延ばす程粒子数密度が増加すること及び粒子数密度の増加する割合は ℓ の増加に伴い大きくなることが確認される。また、この結果はFig. 6に示した超微粒子に関する傾向と一致する。

以上の結果から、回収された生成粒子のほぼ全粒径範囲($5\mu\text{m}$ 以下)で粒子数密度の増加が確認され、FR長を延ばすことによって微粒子化がより促進されたものと考えられる。また、Pt=100Torrの方が760Torrに比べてFR長の延長に伴う粒子数密度の増加する割合が大きいことから、FR長の変化が微粒子生成に及ぼす影響は減圧下の方が大気圧下に比べて大きいことが分かる。

3.3 プラズマジェット温度とフィードリング長関係

ここでは3.2で述べた粒子数密度の増加とプラズマジェットの温度分布の関係について考える。

Fig. 8はFR出口から4mm下流の位置におけるプラ

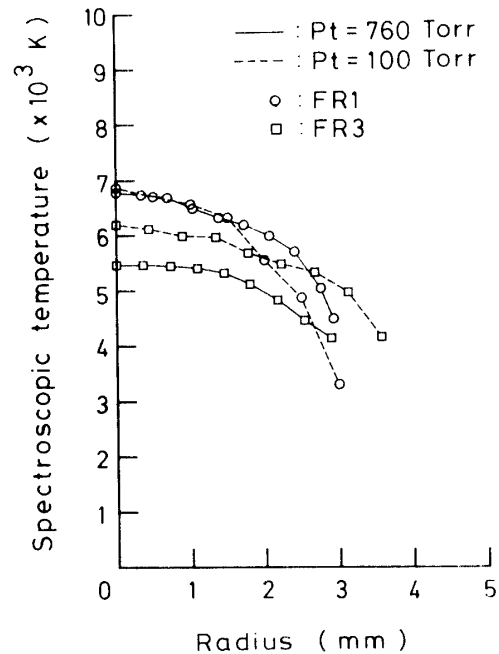


Fig. 8 Radial distribution of spectroscopic temperature in the plasma jet.

Pt : Vessel pressure.

ズマジェット温度の径方向分布をFR 1とFR長が最も長いFR 3について示したものである。図よりプラズマジェット軸線上の温度はPt=760TorrではFR 1で 6775K 、FR 3で 5461K 、100TorrではFR 1で 6856K 、FR 3で 6190K と両FRとも処理材料に用いた Al_2O_3 の沸点を大幅に上回る高温を有することが分かる。尚、温度分布を各FR間で比較するとFR 3の方がFR 1に比べて低温になっているがその差は前に示した通り小さい。

ジェット熱出力を各FR、各容器圧力に対し一定の値に保っていること、及びFR長の変化がプラズマジェット発生器の基礎的な特性にほとんど影響しないことを考慮すると、FR入口におけるプラズマ流の温度分布にFR 1とFR 3で大きな差は生じないように思われる。更に材料送給口から温度測定点までの軸線上の距離がFR 1とFR 3で 12mm も異なるにも関わらずFR出口付近の温度に大差がないことから、FR長を延ばすことによってFR内のプラズマ流の高温・高密度な領域が拡大されたことがわかる。このためプラズマ流から材料粒子への熱伝達量が大きくなりFR内における粒子加熱が効果的に行なわれ3.2で示したように微粒子化が促進されたと考えられる。

4. おわりに

FR 長, 即ち材料粒子とプラズマ流が効果的に混合される領域の長さの変化が生成粒子に及ぼす影響を調べた。その結果を要約すると,

(1) FR 長を延ばすことにより生成粒子数が増加する。FR 1 と FR 3 を $\ell = 80\text{mm}$ の位置で比較すると $P_t = 760\text{Torr}$ では約 2 倍に, $P_t = 100\text{Torr}$ では約 10 倍に増加し, 特に減圧下で生成量の増加が著しい。

(2) FR 長を延ばすことによりプラズマ流の高温・高密度な領域を拡大することが可能である。

以上より, FR 長を延長することによって材料粒子のより効果的な加熱が可能になったことがわかった。

今後は, 材料粒子が溶融・蒸発して微粒子となるまでの加熱・冷却過程を解明し, 効果的な材料注入位置や生成微粒子の回収方法について検討する必要がある。

謝 辞

本研究に御協力頂いた平成元年度卒業研究生, 小田

勝之助氏, 平原徹也氏に感謝する。

参考文献

- 1) P. Fauchais, E. Boudrin, J. F. Conudert : Topics in Current Chemistry, Plasma Chemistry IV Springer Verlag (1983) p.143.
- 2) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi : Appl. Phys Lett., **51**, 737 (1987).
- 3) 明石和夫 : 溶解塩, **28**, 234 (1985).
- 4) 武田絃一 : 日本金属学会会報, **24**, 822 (1985).
- 5) 佐伯節夫, 内山格郎 : 山田大学工学部研究報告, **27**, 113 (1976).
- 6) S. Saeki, O. Fukumasa, K. Matubara, K. Osaki and I. Yamada : Proc. 9th Symp. on ISLAT'85, 31 (1985).
- 7) S. Saeki, O. Fukumasa and K. Osaki : ISPC-8, 1989 (1987).
- 8) 崎山智司, 渡辺真, 福政修 : 電気学会プラズマ研究会資料, EP-89-77 (1989).
- 9) 崎山智司, 渡辺真, 福政修, 内藤裕志, 大崎 堅 : 第 7 回プラズマプロセス研究会資料, 49 (1990).

(平成 2 年 4 月 14 日受理)