

Title	水素/窒素混合気体およびアンモニアを作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置の内部流れ場の構造解明およびプラズマ窒化への応用
Author(s)	安藤, 康高
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144027
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

水素／窒素混合気体およびアンモニアを作動気体とした
超音速プラズマジェット発生装置の内部流れ場の構造解明
およびプラズマ窒化への応用

平成 10 年 1 月

安 藤 康 高

目次

第1章 総論	1
1-1 背景	1
1-2 プラズマジェットのプロズマ状態の診断法 および流れ場の数値解析	2
1-3 表面処理用プラズマと本研究との関連	4
1-4 プラズマジェットを用いた表面処理と本研究との関連	5
1-5 窒化処理	6
参考文献	9
第2章 超音速プラズマジェット発生装置の加速原理と凍結流	11
第3章 実験装置及び方法	14
3-1 実験装置	14
3-1-1 10 kW 級水冷式可視化 超音速プラズマジェット発生装置	15
3-1-2 電力供給系	17
3-1-3 作動気体供給系	18
3-1-4 真空排気系	19
3-1-5 光学系	19
3-2 分光測定	24
3-2-1 スペクトル線強度理論	24
3-2-2 相対強度法	25
3-2-3 分子の回転、振動スペクトル	27
3-2-4 分子、分子イオンの振動、回転温度	28
3-2-5 電子数密度の測定	32
3-2-6 アーベル変換	35
参考文献	36
第4章 窒素を作動気体とした場合の 超音速プラズマジェット発生装置内部のプロズマ分光測定	37
4-1 緒言	37
4-2 実験装置および方法	37
4-2-1 各種温度の決定手順	37
4-2-2 作動条件	38
4-3 実験結果および考察	39
4-3-1 観測スペクトル	39
4-3-2 放電電圧—放電電流特性	42

4-3-3	スロート部の流れ場の物理量特性	42
4-3-4	ノズル部の流れ場の物理量特性	48
4-3-5	考 察	55
4-4	結 言	58
	参考文献	59
第5章	水素/窒素混合気体及びアンモニアを作動気体とした場合の 超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ分光測定	60
5-1	緒 言	60
5-2	実験装置および方法	60
5-2-1	各種温度の決定手順	60
5-2-2	作動条件	60
5-3	実験結果および考察	61
5-3-1	観測スペクトル(アンモニア)	61
5-3-2	観測スペクトル(水素/窒素混合気体)	61
5-3-3	放電電圧-放電電流特性	61
5-3-4	真空チャンバー圧力-投入電力特性	66
5-3-5	真空チャンバー内圧力-水素/窒素混合比特性	66
5-3-6	水素原子の電子励起特性温度-投入電力特性	69
5-3-7	電子数密度の半径方向分布ならびに軸方向変化	69
5-3-8	水素原子の電子励起特性温度の半径方向分布 ならびに軸方向変化	71
5-3-9	窒素分子の回転温度の軸方向変化	74
5-3-10	NH ラジカルの回転温度の軸方向変化	74
5-4	結 言	77
	参考文献	78
第6章	プラズマジェット発生装置内部の流れ場の数値解析	79
6-1	緒 言	79
6-2	コア・フローモデル	79
6-3	窒素を作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置の 内部流れ場の数値解析	81
6-3-1	化学反応速度	81
6-3-2	基礎方程式	82
6-3-3	計算方法	89
6-3-4	境界条件	90
6-3-5	計算結果と考察	91

6-4	アンモニアを作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置の 内部流れ場の数値解析	109
6-4-1	計算の仮定	109
6-4-2	分配関数	109
6-4-3	基礎方程式	112
6-4-4	計算方法	115
6-4-5	境界条件	115
6-4-6	計算結果および考察	117
6-5	結 言	128
	参考文献	130
第7章	窒素および水素／窒素混合気体を作動気体とした 超音速プラズマジェット発生装置の窒化処理への応用	131
7-1	緒 言	131
7-1-1	目 的	131
7-1-2	急速プラズマ加熱法	131
7-1-3	定常プラズマ加熱法	132
7-1-4	窒化層形成機構	132
7-2	実験方法	133
7-2-1	プラズマ窒化装置	133
7-2-2	窒化方法	136
7-2-3	試 料	136
7-2-4	窒化処理条件	137
7-2-5	窒化物層の評価	137
7-3	実験結果および考察	138
7-3-1	急速プラズマ加熱法によるチタン基材の窒化処理	138
7-3-2	定常プラズマ加熱法による 窒素を作動気体とした場合のチタン基材の窒化処理	144
7-3-3	定常プラズマ加熱法による水素／窒素混合気体を作動気体 とした場合のチタン基材および炭素鋼基材の窒化処理	161
7-3-4	定常プラズマ加熱法による水素／窒素混合気体を作動気体 とした場合の窒化用鋼（SACM-1）の窒化処理	169
7-4	結 言	173
	参考文献	176
第8章	総 括	177
	研究業績	182
	謝 辞	185

記号表

A_1	: アーク柱領域の断面積
A_2	: コールドガス領域の断面積
A^*	: オリフィスの断面積
a	: プラズマジェット推進機を中心軸とレンズとの間の距離
B	: 回転定数
B_b	: 黒体輻射強度
B'	: 上位の回転エネルギーの定数
B''	: 下位の回転エネルギーの定数
b	: レンズと光ファイバとの間の距離
c_p	: 定圧比熱
c	: 光速
c_1	: 光速
E	: 電界強度
E_m	: m 準位の励起エネルギー
E_n	: n 準位の励起エネルギー
E_x	: 窒素原子の解離エネルギー
E_α	: 窒素原子の電離エネルギー
E_β	: 窒素分子イオンの電離エネルギー
e_v	: 振動エネルギー
F	: 推力
F_0	: Holtsmark の基準電界強度
f	: レンズの焦点距離
G	: 波数
g	: 重力加速度
g_m	: m 準位の縮退数
h	: プランク定数もしくはエンタルピー
h_1	: アーク柱領域のエンタルピー
h_2	: アーク柱領域のエンタルピー
h_1^0	: アーク柱領域の淀み点エンタルピー
h_2^0	: コールドガス領域の淀み点エンタルピー
I	: 放射（輻射）強度もしくは放電電流
I_{mn}	: m 準位から n 準位に移行するときに放射される光の放射強度
J	: 回転量子数
J'	: 上位の回転エネルギー準位の量子数
J''	: 下位の回転エネルギー準位の量子数
K_i	: 化学種 i の生成速度

k	: ボルツマン定数
k_B	: ボルツマン定数
k_f	: 正反応の反応速度定数
k_r	: 逆反応の反応速度定数
M	: 原子の質量
M_1	: アーク柱領域のマッハ数
M_2	: コールドガス領域のマッハ数
m	: レンズの倍率
m_i	: 化学種 i の 1 個当たりの質量
\dot{m}	: 推進剤の質量流量
\dot{m}_1	: アーク柱領域の質量流量
\dot{m}_2	: コールドガス領域の質量流量
n_a	: 全数密度
n_i	: 化学種 i の粒子数密度
n_m	: m 準位に励起された粒子の数密度
n_v	: 振動量子数が v の粒子の占有密度
P	: 圧力
P_{Dis}	: 解離によるエネルギー
P_{InE}	: 投入電力によるエネルギー
P_{Inh}	: 推進剤投入時のエンタルピー
P_{Ion}	: 窒素原子の電離によるエネルギー
P_{Tra}	: 並進エネルギー
P_{vib}	: 窒素分子の振動エネルギー
P_0	: 淀み点圧力
Q_{T-e}	: 電子のエネルギー式における $T-e$ カップリングの項
Q_{R-e}	: 電子のエネルギー式における $R-e$ カップリングの項
Q_{V-e}	: 電子のエネルギー式における $V-e$ カップリングの項
Q_r	: 回転の分配関数
q	: コールドガス領域からアーク柱領域に流入する質量流量
q_{V-e}	: 振動エネルギー式における $V-e$ カップリングの項
q_{mn}	: フランク・コンドン係数
R	: ガス定数
$R^{(i)}$: 化学種 i の反応速度
r_1	: アーク柱半径
S_{ei}	: 電子と化学種 i との衝突断面積
T	: 温度
T_s	: 輝度温度
T_e	: 電子温度もしくはノズル出口での推進剤の温度

T_i	: ノズル入口での推進剤の温度
T_v	: 振動温度
T_0	: 淀み点温度
T_1	: 重粒子温度
T_2	: コールドガス領域の温度
u_e	: ノズル出口での推進剤の速度
u_i	: ノズル入口での推進剤の速度
u_1	: アーク柱領域の推進剤の速度
u_2	: コールドガス領域の推進剤の速度
W	: アーク柱領域からコールドガス領域への熱伝導量
W_e	: アーク柱領域からコールドガス領域への電子の熱伝導量
W_i	: 化学種 i の分子量
Z_a	: 分配関数
Z_i	: 化学種 i の分配関数
α	: 電離度 (N^+) もしくは縮退された波数
β	: 電離度 (N_2^+)
γ	: 比熱比
$\Delta \lambda$: λ_0 ($= 486.1 \text{ nm}$) からの波長差
ε	: タングステンの放射率
$\varepsilon(r)$: プラズマ中の半径方向の各点からの放射光強度
θ_{rot}	: 回転特性温度
θ_v	: 振動特性温度
κ	: 熱伝導度
λ	: 波長
μ_{sk}	: 換算質量
ν	: 振動数
ν_i	: 化学種 i の化学量係数
ν_P	: P 枝による波数
ν_Q	: Q 枝による波数
ν_R	: R 枝による波数
ν_{ei}	: 電子と化学種 i との衝突頻度
ν_{mn}	: m 準位から n 準位に移行するときに放射される光の振動数
ν_{rot}	: 回転による波数
ν_{vib}	: 振動による波数
ρ_i	: 化学種 i の密度
ρ_1	: アーク柱領域の密度
ρ_2	: コールドガス領域の密度
σ	: 電気伝導度

- σ_1 : チャプマン・カウリングの理論による弱電離気体の電気伝導度
 σ_2 : スピッツァの理論による完全電離気体の電気伝導度
 τ : 振動エネルギーの緩和時間
 τ_0 : 標準電球のガラス壁の透過率
 χ : 解離度

第1章 総論

1-1 背景

直流アークジェット発生装置は、円筒状の陽極とその中心軸上の棒状陰極との間で発生させた直流アーク放電により作動気体を加熱・膨張させ、アークジェットと呼ばれる高温・高速気流を発生させる装置である。直流アークジェット発生装置はプラズマジェット発生装置とも呼ばれ、材料加工の分野ではプラズマ溶射や溶接などの熱源として広く用いられ、また航空宇宙の分野では宇宙用推進機として開発が進められている。宇宙環境下で推進機として用いる場合には、プラズマジェット発生装置先端には末広りのノズルが取り付けられており、プラズマを超音速膨張させるようになっている。また材料加工の分野においても、減圧溶射などプラズマジェットを低圧環境下で使用するプロセスが近年主流となっており、この超音速膨張ノズルを備えたプラズマジェット発生装置の使用は、溶射粉末や反応性気体粒子を輸送するプラズマジェットを効率よく加速し、皮膜の高密度・高純度化および基材との密着力の向上を図る上で有効な手段になるものと考えられる。

プラズマを超音速膨張させた場合には、プラズマ流中の化学反応が凍結する、凍結流¹⁾という現象が生じることが予想される。この凍結流の発生は、プラズマジェット発生装置を宇宙用推進機として利用した場合、作動気体に与えられたエネルギーが推進エネルギーに変換されず推進効率の向上が望めない。従って、凍結流を抑制するようにプラズマを制御する必要がある。しかし一方では、凍結流を発生させることにより、発生装置内部で形成された活性な粒子を活性な状態のまま下流に輸送できるため、反応性の高いプラズマを形成することができる。それゆえ、超音速膨張させたプラズマジェット（以下、超音速プラズマジェット）を化学気相蒸着（Chemical Vapor Deposition : CVD）や窒化・浸炭などの表面処理に応用する場合には、凍結流の発生が反応の促進に寄与するものと考えられる。以上のように超音速プラズマジェットのこれら用途への応用を進めていくためには、凍結流の状態を制御できるようにすることが重要になると思われる。

プラズマジェットを宇宙用推進機として使用する場合、作動気体は簡単に液化できるという利点からアンモニア（ NH_3 ）やヒドラジン（ N_2H_2 ）の使用が考えられており^{2),3)}、地上実験の際は安全性の高さや扱い易さから水素／窒素混合のアンモニアおよびヒドラジン模擬気体が用いられている^{4),5)}。一方表面処理プロセスに使用する場合、これまではプラズマ溶射の熱源としての使用が主流であったため、作動気体はアルゴン／水素混合気体が主流であったが、プラズマの反応性を利用した反応性溶射の実用化に伴い、その反応性の高さから窒化処理などで利用されてきた窒素や窒素／水素混合気体が作動気体として使用されるようになった⁶⁾。また化学気相蒸着（CVD）や物理気相蒸着（Physical Vapor Deposition : PVD）にもプラズマジェットが応用されるようになった昨今では、窒化物被膜形成の際の作動気体としても窒素や窒素／水素混合気体を使用されるようになってきた。従って、窒素やアンモニアを作動気体として使用した場合のプラズマジェ

ット流れ場の構造を解明することは、プラズマジェット発生装置を宇宙用推進機および表面処理プロセスに使用する上で非常に重要になるものと考えられる。

そこで本研究は、この窒素およびアンモニアを作動気体とした超音速プラズマジェットの流れ場の構造を解明するため、超音速プラズマジェット発生装置内部流れ場の数値計算および発光分光法によるプラズマ診断を行った。

また、以上の検討結果に基づいて表面改質プロセスの一つであるプラズマ窒化処理への応用を試み、チタン材や炭素鋼を被処理材とした場合に高速窒化処理が可能であることを明らかにした。さらに、気体力学的観点から衝撃波の発生を抑えプラズマを効率よく加速するのに有効であると考えられるラバルノズル（以下、超音速膨張ノズル）を取り付けた発生装置と、溶射ガンとして材料加工の分野で広く用いられている直線ノズルを持つ発生装置とを比較し、その効果についての検討も行った。

なお、熱プラズマとしては、発生機構により高周波誘導プラズマとアーク放電プラズマに大別される。高周波誘導プラズマは流速が緩やかで体積が大きい上、電極物質など不純物の混入がないため使用する気体の種類に制約はないが、放電の安定度にかける。一方、アーク放電プラズマは反応性気体による電極の浸食並びに電極物質のプラズマ中への混入が起りやすいが、流速が速く、体積は絞られていてエネルギー密度が高く放電が安定である。その上、構造が簡単で軽量化が可能であり、磁界の発生による周辺機器への悪影響もない。本研究では熱プラズマとして最も実用化の進んでいるアーク放電プラズマのうち、制御の簡単な直流アーク放電プラズマを使用した。

以下に本研究の背景となる、材料加工用直流プラズマジェット発生装置のプラズマ状態に関する研究、プラズマジェットを用いた表面処理プロセスの開発過程と特徴および問題点を説明し、本研究との関連に言及する。

1-2 プラズマジェットのプラズマ状態の診断法

および流れ場の数値解析

本研究で使用したプラズマジェットは、窒素および水素／窒素混合気体を作動気体とし、3kPa以下の低圧下で超音速膨張させたものである。このプラズマジェットは、超音速流であるため熱力学的非平衡状態であると推測され、また窒素やアンモニアなどの多原子分子を作動気体とするため、プラズマ中で複数の粒子種を生成し複雑な加熱流れ場を形成すると考えられる。それゆえ、このプラズマジェットの発生装置内部のプラズマ状態および流れ場についてはまだほとんど解明されていない。以下に、プラズマジェットのプラズマ状態の診断法および流れ場の数値解析法と本研究との関連について述べる。

1) 発光分光法によるプラズマジェットの診断法

材料加工の分野において、プラズマジェットはこれまで溶接や溶射の熱源としての使用が主流であったため、その診断はプラズマジェットの温度を測定する目的で行われてきた。診断としては、表 1-1 に示す測定法が用いられてきており、特に発光分光法は局

所熱平衡が仮定できるプラズマの計測法としてほぼ確立されているうえ⁷⁾ プラズマ流の流れを乱さない非接触の測定法であるので、プラズマジェット診断を行う上で最も有効な測定法と考えられている。発光分光法では、観測される発光スペクトルからその粒子種および温度が求められるため、近年ではプラズマジェットの反応性を利用したプロセスの開発に伴い、プラズマ構成粒子の軸方向・半径方向の温度変化や定性的な空間分布を把握する手段としても用いられるようになった。

表 1-1 プラズマの計測法⁷⁾

測定法	主な被測定量
プローブ法 静電プローブ法	電子温度
分光法 線強度 (比) 線幅 (ドップラー幅)	電子温度 イオン温度
散乱法 トムソン散乱法 レーザー誘起蛍光法 CARS	電子温度, イオン温度 化学種, ガス温度 ガス温度, 化学種
伝搬法 レーザー干渉法 ファラデー回転法	電子温度, ガス温度 電子密度, 磁界

しかしながら、これまでのプラズマジェットプロセスでは、処理圧力が 3 kPa⁸⁾ ~ 大気圧であり、プラズマジェットの超音速膨張に伴う凍結流の発生は無視できる程度であったため、凍結流をプロセスに利用する概念は存在しなかった。従って診断の対象はノズル出口面より下流であり、プラズマジェットの超音速膨張を伴う発生装置内部のプラズマ診断はほとんど行われて来なかった。

本研究ではプラズマ発光分光測定により、このプラズマジェットの超音速膨張を伴う発生装置内部のプラズマ状態を調べた。その結果、プラズマジェット発生装置内部で観測されたスペクトルはいずれもボルツマン分布を示しており、局所熱平衡が仮定できるプラズマ状態であることがわかった。しかしながらスロート部では温度平衡状態であるのに対し、ノズル部では超音速膨張に伴う温度低下が粒子種により異なるため温度非平衡状態になることがわかった。

2) 流れ場の数値解析

材料加工用プラズマジェットの流れ場の数値解析は、実験による測定が困難である各種プラズマ構成粒子の速度および密度場を把握する目的で研究が始められた。当初は、プラズマジェットの持つ大きな温度勾配が計算値の発散を誘引し、解析を行うのが非常に困難であったが、1971年に S. V. Patankar により SIMPLER 法⁹⁾ が開発されてからは飛躍的に向上した。また解析の対象となる作動気体も、以前はプラズマジェットの

主たる用途が溶接や溶射の熱源であったため、アルゴン／水素混合気体を作動気体としたものが主流¹⁰⁾であったが、近年では反応性溶射を想定した窒素などについても行われるようになってきた¹¹⁾。

しかしながら解析の対象はいずれもノズル出口面より下流であり、発生装置内部の流れ場のように加熱を伴う高速流れ場の数値解析は、プラズマジェットを厳密に制御する上で非常に重要であると考えられているが、材料加工の分野ではこれまで行われてこなかった。また、材料加工の分野では熱力学的に平衡状態にあるプラズマジェットが使用されてきたため、非平衡な電離・解離・再結合を考慮した解析についても、ほとんど行われて来なかった。

発生装置内部の数値解析は、計算機技術とその解析手法の飛躍的な進歩から、近年数値流体力学という新しい学問分野のなかで活発な研究が行われている¹²⁾⁻¹⁵⁾。しかしながら、複雑な化学反応・電磁界を伴う二次元もしくは三次元アーク加熱流れ場の解析は現在でもなおスーパーコンピュータを用いても膨大な計算時間が必要であり、また実験結果と一致しないのが現状である。これは、プラズマジェット装置内部の流れ場では局所的に物理量が大きく変化するためであり、現在の支配方程式を数値流体力学的に解く方法では、その複雑な物理現象をとらえることは困難である。

そこで本研究では、低圧下におけるプラズマジェット発生装置内部の流れ場を、実験結果を考慮してモデル化し、ワークステーション、パーソナルコンピュータ上で解析できる簡易計算機コードの開発を行った。本解析では、プラズマジェット流れ場を中心軸上のアーク加熱領域とそれをとり巻くコールドガス領域に分離するコアフローモデルを用い、準一次元の流れ場を解析した。なお、窒素を作動気体とした場合には熱力学的に非平衡な解離・電離反応を考慮し、アンモニアを作動気体とした場合には熱力学的に平衡な解離・電離反応を考慮した。また、実験では求められなかった電離度・解離度などの物理量を求め、発生装置内部における各種プラズマ構成粒子の軸方向の変化より凍結流の存在の有無を確認した。その結果、窒素を作動ガスとした非平衡モデルを用いた場合には、スロート部・ノズル部とも実験結果とほぼ一致した結果が得られ、このモデルが流れ場の構造解明を行う上で有効な手段であることが確認された。またこのモデルを用いた数値計算の結果、ノズル部では電離・解離した粒子が再結合せず凍結した状態であるという、凍結流の存在を示唆する結果が得られた。

1-3 表面処理用プラズマと本研究との関連

プラズマジェットの反応性を利用したプロセスが研究されたのは1987年のダイヤモンド成膜の研究¹⁶⁾が最初であるが、プラズマジェット以外のプラズマを反応の促進に利用した表面処理としては、低温低圧においてイオンや中性粒子と電子との温度が大きく異なる非平衡プラズマを用いた手法がそれ以前からも行われている。この非平衡プラズマは当初、それまで500℃以上の高温での処理が一般的であった化学気相蒸着(CVD)や窒化・浸炭処理などの低温・高速化を図る目的で使用された。現在では非

平衡プラズマを用いたプラズマ CVD が半導体形成プロセスにおいて数 μm のオーダーの GaAs 形成技術、Si エッチング技術等にまで応用が進んでいる。また浸炭・窒化処理においてもこの非平衡プラズマを用いたものが主流になりつつある。しかしながらこの非平衡プラズマの電子数密度は、プラズマ窒化などの表面処理プロセスのように 100 Pa \sim 1 kPa と比較的高い圧力下で使用する場合においても $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、 10^{13} cm^{-3} 以上の電子数密度を持つプラズマを用いた表面処理の研究は数件の報告¹⁷⁾があるのみで、ほとんど行われていない。一方、減圧溶射や熱プラズマ CVD に用いられているプラズマジェットの電子数密度は、10 kPa のチャンバー圧力でもノズル出口面で 10^{14} cm^{-3} であり¹⁸⁾、超音速膨張に伴うイオン・中性粒子の低温下や凍結流の発生を利用することにより、 10^{13} cm^{-3} 以上の非平衡プラズマの形成が可能であると考えられる。

本研究ではこの概念に基づき、プラズマジェットをチャンバー圧力 30 Pa で超音速膨張させることによる上記非平衡プラズマの形成を試みた。その結果、例えば窒素を作動気体とした場合には、分光測定結果よりノズル出口面において電子数密度が 10^{14} cm^{-3} のオーダーで窒素分子の回転(=並進)温度約 2000 K、振動温度の温度 8000 K の温度非平衡プラズマが得られることがわかった。

1-4 プラズマジェットを用いた表面処理と本研究との関連

1) プラズマジェット発生装置の開発と溶射への応用

アーク放電を利用する材料加工プロセスとしては、アーク式溶射機が 1914 年頃 M. U. Schoop によって開発され、1921 年頃には我が国の溶射法の主流になるなど古くから実用化が進められてきた。一方、アーク放電により形成される熱プラズマ(以下、プラズマジェット)については、1922 年に H. Gerdien と A. Lotz によりプラズマジェット発生装置が開発¹⁹⁾されたものの、1955 年に有人ロケット用大気圏突入シミュレーターに応用されるまでは実用化が進まず、材料加工プロセスの分野への応用は 1957 年に Union Carbide 社がアークトーチを開発し溶射・溶断・溶接の熱源として用いたのが最初である。

2) 減圧溶射への応用

プラズマジェットは 10^4 K 程度の高温を容易に形成できることから、従来ガスフレーム方式やアーク方式で行われていた、大型構造部材を対象とした溶接や溶射に広く用いられるようになった。しかしながら溶射の分野において、従来の大気中での処理は溶射粒子が大気中の酸素と反応して酸化物を形成し、溶射被膜の強度および基材との密着強度が低いという問題を抱えていたため、真空チャンバーにプラズマトーチおよび被処理材を設置した減圧雰囲気中での処理が試みられるようになった。この試みは、1960 年代前半に我が国において科学技術庁金属材料技術研究所の研究グループにより行われていたが実用化までには至らず、1970 年代前半に E. Muehlberger が減圧プラズマ溶射として公表し、工業的に実用化された。

3) 緻密質皮膜形成プロセスへの応用

減圧プラズマ溶射の開発によって、溶射粒子は酸化物生成が抑えられただけでなく飛行速度も向上したため、酸化物の少ない、緻密で高強度・高密着強度を有する溶射被膜が得られるようになり、溶射プロセスは航空機用ジェットエンジンや発電用ガスタービンなどの耐食コーティングにも応用されるようになった。また一方では、雰囲気制御が可能になったことからプラズマジェットの反応性に着目した反応性溶射が開発されただけでなく、熱プラズマ CVD や熱プラズマ蒸着法などへの応用が試みられるようになり、1987年には熱プラズマ CVD によるダイヤモンドの合成¹⁶⁾に成功し、1988年には熱プラズマ蒸着法により形成された Y-Ba-Cu-O 系酸化物超伝導薄膜の超伝導遷移温度が 90K 以上の値を示す²⁰⁾など、機能性薄膜の高速成膜プロセスとしても注目されるようになり、現在に至っている。

本研究では、従来のプラズマジェットプロセスよりも更に低い圧力下 (30 Pa~3 kPa) で、超音速膨張させたプラズマジェットを発生させ、これまでのプラズマジェットプロセスでは考慮されてこなかった超音速膨張の影響 (プラズマ温度の低下・凍結流の発生) を調べた。また、これらの現象を利用して活性種の反応を凍結させた低温下のプラズマジェットを用いた窒化処理を行い、表面処理プロセスへの応用を試みた。

1-5 窒化処理

窒化処理は、アンモニアを用いたガス窒化法が、1923年ドイツ Krupp 社の A. Fry によって鉄系材料の耐腐食・耐摩耗性向上を目的として開発されたのが最初である²¹⁾。ガス窒化法は、浸炭および高周波焼き入れのように高温 (約 900 °C) で処理する必要はなく 500 °C 程度での処理が可能であるため、結晶粒の粗大化や寸法変化などが少なく現在でも工業的に広く利用されているが、雰囲気と鋼表面との界面窒素濃度が低く窒化処理に長時間を要する、処理後に最表面に生成する脆い ϵ -Fe₂N 相を除去しなければならないなどの欠点がある。そこでガス窒化法に変わる窒化法として、塩浴窒化法であるタフトライド法が開発された。この方法は、NaCN や NaCNO などのシアン化塩またはシアン酸塩を主成分とする塩浴中に被処理材を浸漬することにより処理を行うもので、迅速な処理が可能なおよび、窒化用鋼のみならず炭素鋼やステンレス鋼など広範囲にわたる鋼の窒化が可能であり、量産品の窒化プロセスとして応用されるようになった。しかしながら、塩浴にシアン化塩を使用する関係上その廃液などが公害源となり、環境保全に対する意識が高まるにつれその対策に多額の費用を充当しなければならなくなった。その後この問題は、General Motors 社により考案された、NH₃ ガスと浸炭性ガス (RX ガスもしくは NX ガス) の混合雰囲気中で処理するガス軟窒化法が実用化されたことにより大幅に改善されたが、NH₃ や RX ガスも毒性を有する、化合物組成の調整が塩浴窒化に比べて困難であるなど、依然問題を抱えている。

一方、プラズマの反応性を利用した表面改質プロセスとしては、グロー放電を用いたプラズマ窒化およびプラズマ浸炭が古くから実用化され、ガス窒化・浸炭に比べ高速処

理が可能になったが、プラズマ窒化の場合には窒化鋼 (SACM1) に 0.4 mm の窒化層を形成するのに約 7 hrs (ガス窒化は 20 hrs)、プラズマ浸炭の場合も肌焼鋼 (SCM420) に有効硬化厚さ 2 mm の浸炭層を形成するのに 4 hrs (ガス浸炭は 18 hrs) 要し²²⁾、更に高速処理の実現が望まれる。また、アーク放電を用いたプラズマ窒化・浸炭法としては、1979、1982 年に有安ら²³⁾、1979 年に松本ら²⁴⁾ により研究が行われ炭素鋼を基材とした場合、従来のプラズマ浸炭・窒化の 10 倍以上の高速処理が可能であると報告されたが、表面の損傷が激しいこと、大面積処理が困難であることなどから、実用化に至らずその後報告はなされていない。しかし近年、反応性溶射の開発に伴い熱プラズマの反応性が再び注目されるようになり、1994 年に福本らが高周波誘導プラズマ (Inductive Coupled Plasma : ICP) により生成した熱プラズマを用いて、プラズマを連続的に基材に照射しても基材が溶融しない条件、つまりプラズマジェットが基材を定常加熱する条件でチタン合金の窒化処理を行ったところ、10 分間の処理で 50 μ m 程度の硬質な窒素拡散層の形成が可能であることを明らかにした⁹⁾。

本研究では、上記プロセスよりも低圧下で発生させた超音速プラズマジェットを用いて、有安らの方法および福本らの方法を試み、さらに低圧で行った場合にも従来の非平衡プラズマを用いた窒化処理の 10 倍以上速さで窒素拡散層が形成できることを明らかにした。また、低圧になるに従い窒化処理領域が拡大し、低圧下での処理が大面積処理を行う上で有効であることを示唆する結果を得た。

以下に本論文の各章の内容を要約する。

第 2 章では、超音速プラズマジェット発生装置の作動原理について述べる。また超音速膨張させることにより生じる凍結流について述べ、宇宙推進機における問題および表面処理プロセスに応用する上での利点について述べる。

第 3 章では、分光測定の際に用いた装置の説明およびプラズマ物理量の測定法についても述べる。

第 4 章では、窒素ガスを作動ガスとした場合における、超音速プラズマジェットの発生装置内部流れ場の分光測定結果を述べる。窒素を作動ガスとした超音速プラズマジェットは発生装置内部では局所熱平衡 (LTE) を仮定できるプラズマ状態にあることを明らかにした。また LTE を仮定した温度測定により超音速膨張に伴う各種プラズマ構成粒子の温度変化を調べ、温度平衡状態から温度非平衡状態になる過程を把握することができた。

第 5 章では、水素/窒素混合気体およびアンモニアを作動気体とした場合における、超音速プラズマジェットの発生装置内部流れ場の分光測定結果についてのべる。アンモニアや水素/窒素混合気体を作動気体とした場合のプラズマジェットも、発生装置内部では LTE を仮定できるプラズマ状態であり、LTE を仮定した温度測定が可能であることがわかった。水素/窒素混合気体を作動ガスとした場合は窒化反応の促進に寄与する NH ラジカルが生成されるなど、アンモニアとほぼ同様のプラズマ状態となる。この結果から、超音速プラズマジェットにおいても水素混合によりプラズマ状態が著しく変化

することがわかった。

第6章では、準一次元コアフローモデルによる超音速プラズマジェットの発生装置内部流れ場の数値計算を行った結果を述べる。本解析では、分光測定では求められなかった電離度・解離度や各種プラズマ構成粒子の密度を求め、発生装置内部のプラズマ状態を定量的に調べた。窒素を作動ガスとした場合の非平衡モデルを用いた解析結果は、スロート部・ノズル部とも実験結果とよく一致しており、超音速膨張により発生する凍結流の存在を確認した。またアンモニアを作動気体とした場合の平衡モデルを用いた解析結果も、スロート部において実験結果とよく一致しており、またノズル部においても超音速膨張に伴う重粒子温度および電子数密度の定性的な挙動は実験結果をよく反映していることがわかった。

第7章では、超音速プラズマジェットの表面処理プロセスへの応用として、チタンおよび炭素鋼基材の窒化処理を行った。その結果、高いフラックスで活性な粒子を供給することにより、基材表面を溶融することなく従来の10倍程度の速さの窒化処理が可能であることが明らかとなった。

第8章では、以上の結果を総括する。

参考文献

- 1) 神元五郎 : 高速流動, コロナ社, 1976.
- 2) Zafman,S. and Bell,M.: Conceptual Spacecraft and Arcjet Propulsion System Design for the SP-100 Interim Reference Mission, AIAA-90- 2549, 1990.
- 3) Suzuki,H.,Miyoshi,K.,Yoshikawa.,T. and Nagashima,R. : DC Arcjet System for North-South Station Keeping of Geosynchronous Satellite, AIAA-86-1507, 1986.
- 4) Tahara,H., Yonezawa,T., Andoh,Y., Onoe,K. and Yoshikawa,T.: 25th
- 5) Int. Electric Propulsion Conf.,IEPC97-087, August 1997.
- 6) Izumisawa,H.,Yukutake,T.,Andoh,Y.,Onoe,K.,Tahara,H. and Yoshikawa,T. : 20th Int. Symp.Space Technology and Sci., ISTS96-a-3-23p, May 1996.
- 7) 福本昌宏, 伊藤省吾, 岡根 功 : 日本金属学会誌, 58, 11 (1994), pp.1337-1342.
- 8) 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編 : プラズマ材料科学ハンドブック, オーム社, 東京, 1992.
- 9) 小林忠彦, 奥宮正洋, 恒川好樹 : 日本溶射協会第 58 回全国大会講演論文集 (1993-11), pp.58-61.
- 1 0) Patankar,S.V. and Spalding,D.B.: Int. J. Heat Mass Transfer, 7 (1984), pp.1787- 1805.
- 1 1) Meulenbroeks,R.F.G., Schram,D.C., van de Sanden,M.C.M. and van der Mullen,J.A.M.: Phys. Rev. Lett. 76, 11 (1996), pp.1840-1843.
- 1 2) Domingo,P., Bourdon,A. and Vervisch, P. : Phys. Plasmas 2, 7 (1995), pp.2853- 8862.
- 1 3) Rhodes,R.P. and Keefer, D. : Numerical Modeling of an Arcjet Thruster, AIAA-90-2614, 1990.
- 1 4) King,D.Q. Butler,G.W. : Modeling and Measurement of N₂ Arcjet Performance, AIAA-90-2616, 1990.
- 1 5) Okamoto, H. and Nishida, M. : 22nd Int. Electric Propulsion Conf., IEPC-91-112, 1991.
- 1 6) Tahara,H., Yasui,H., Kagaya,Y. and Yoshikawa,T. : Experimental and Theoretical Researches on Arc Structure in a Self-field Thruster, AIAA-87-1093, 1987.
- 1 7) Matsumoto,S., Hino,M. and Kobayashi,T. : Appl. Phys. Lett., 51 (1987) p.737.
- 1 8) 山田仁子, 佐藤貴康, 伊藤 滋, 明石和夫 : 資源・素材学会 '96 資源・素材関係学協会合同秋季大会概要集 (1996-10), p.61

- 1 9) Gierdien, H. and Loty, A. : *Wiss. Veioff. Siemens-Werken* 2 (1922), 489.
- 2 0) Terashima, K., Eguchi, K., Yoshida, T. and Akashi, K. : *Appl. Phys. Lett.*, 52, 15 (1988), pp.1274-1276.
- 2 1) Fry, A. : *Stahl.U.Eisen.*, 43 (1923) p.1271
- 2 2) 山中久彦 : *イオン窒化法*, 日刊工業新聞社, 東京, 1976.
- 2 3) 李 生雨, 有安富雄 : *高温学会誌*, 5, 4 (1979), pp.185-193.
- 2 4) Matsumoto, O., Hayami, E., Konuma, M. and Kanzaki, Y. : *Proc. 7th- ICVM* (1982), p. 576.

第2章 超音速プラズマジェット発生装置の加速原理と凍結流

超音速プラズマジェット発生装置の構造図を図 2-1 に示す。プラズマジェット発生装置は円筒状の陽極、その中心軸上に設置される棒状の陰極および両電極を絶縁する絶縁材から構成される。両電極にはタングステン、モリブデンなどの高融点金属が用いられ、絶縁材にはボロンナイトライド (BN) などの耐熱性セラミックスが用いられる。一般に、陰極の先端は円錐形状であり、陽極はコンバージェント・ダイバージェントノズルである。プラズマジェット発生装置は、陰極と陽極との間でアーク放電を発生させて、陰極根元部分から供給される作動気体を加熱し、生成された高温・高圧の気体をノズル部において膨張させることにより、超音速プラズマジェットを発生する電気加熱型装置である。図 2-2 にプラズマジェット発生装置内部での作動気体の加熱・加速過程の概念図を示す。プラズマジェット発生装置の超音速ノズル内の流れは、以下の準一次元のエネルギー保存式を用いるとわかりやすい。

$$\frac{1}{2} u_i^2 + c_p T_i = \frac{1}{2} u_e^2 + c_p T_e \quad (2-1)$$

ここで、 u は流速、 T は温度、 c_p は定圧比熱である。添え字 i 、 e はそれぞれノズル入口、出口での値を示している。 u_i 、 T_e は通常小さいので、次式が導かれる。

$$c_p T_i \approx \frac{1}{2} u_e^2 \quad (2-2)$$

すなわち、高温の作動気体を流すとより大きい出口速度が得られる。宇宙用推進機に応用する場合は、できるだけ少量の作動気体でより大きな推力を得ることが望ましい。大きな推力を得るためには、(2-2) 式より c_p が大きい作動気体を選ぶことと、高温の作動気体をノズルに供給することが重要である。

次に、プラズマジェット発生装置内部のエネルギーの流れを図 2-3 に示す。プラズマジェット発生装置への全入力エネルギーは、電極への熱損失とジュール加熱によって作動気体に与えられるエネルギーの 2 つに大別される¹⁾。

ジュール加熱は主に、ノズル部より上流の部分で激しく起こる。それは主に作動気体を解離、電離させるエネルギー、拘束電子を励起させるエネルギー、分子を振動、回転励起させるエネルギー、粒子の並進エネルギー (熱エネルギー) 等に投入される。これらのエネルギーはノズル内で作動気体が超音速膨張する過程において、解離、電離再結合や拘束電子の失活、分子の振動、回転エネルギー緩和、粒子の並進エネルギー緩和等により推進エネルギー (運動エネルギー) に変換されるものと、推進エネルギーに変換されないままノズルの外に排出される凍結流損失に分けられる。

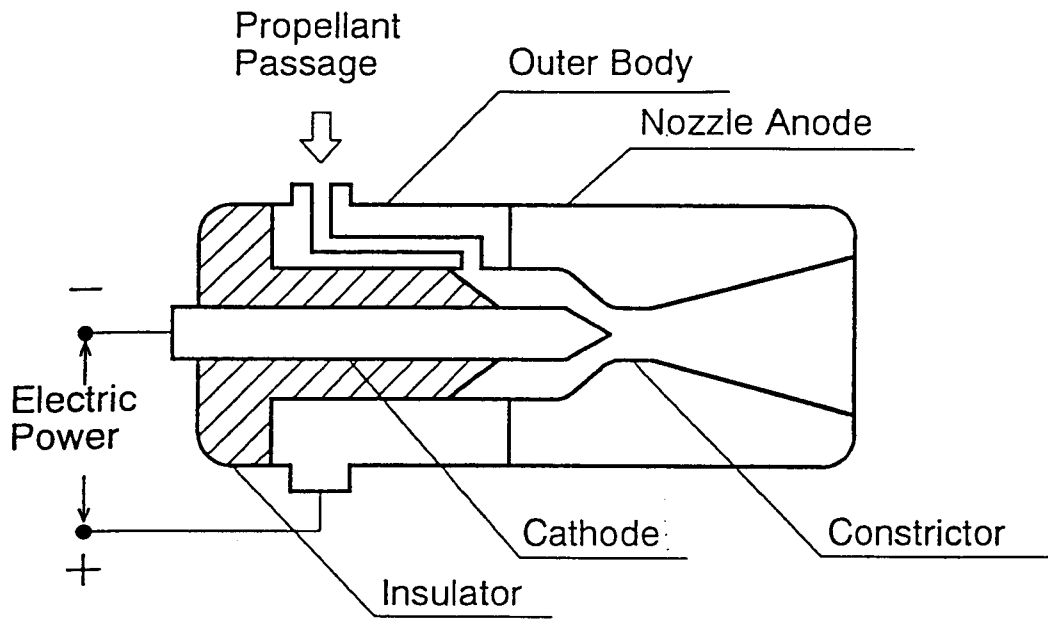


図 2-1 プラズマジェット発生装置の構造図

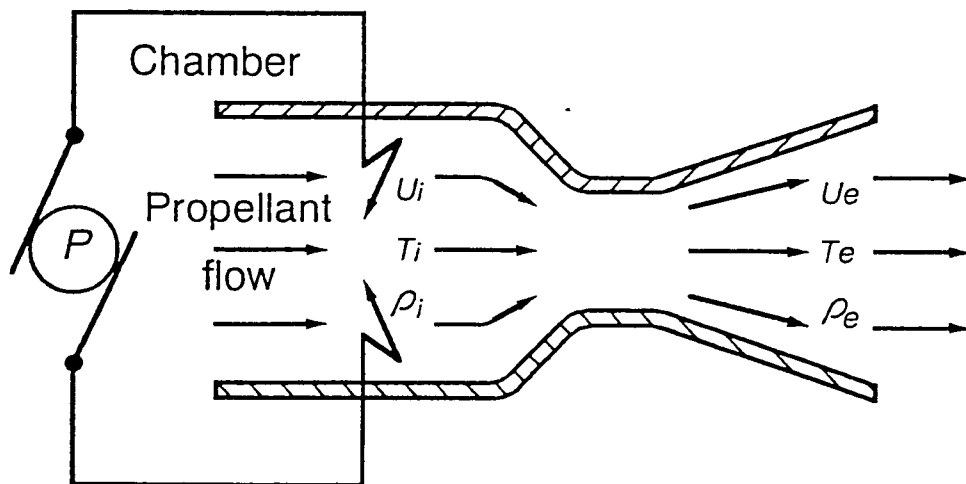


図 2-2 プラズマジェット発生装置内部での作動気体の加熱・加速特性の概念図

一般に、ノズル内で解離度、電離度が一定の値となり、解離再結合、電離再結合が進行しない状態や、温度が一定の値となり熱エネルギーが推進エネルギーに変換されない状態を凍結流と呼ぶ²⁾。

この凍結流は、超音速プラズマジェットを宇宙用推進機に応用した場合には上記の理由により推進効率の低下を招く。しかしながら、CVD（化学気相蒸着）や窒化・浸炭などの表面処理プロセスに応用する場合には、発生装置内部で生成されたイオンやラジカルなどの活性な粒子を活性な状態のまま下流に輸送するため、高活性種密度のプラズマを形成でき、処理の高速化を図る上で有効であると考えられる。

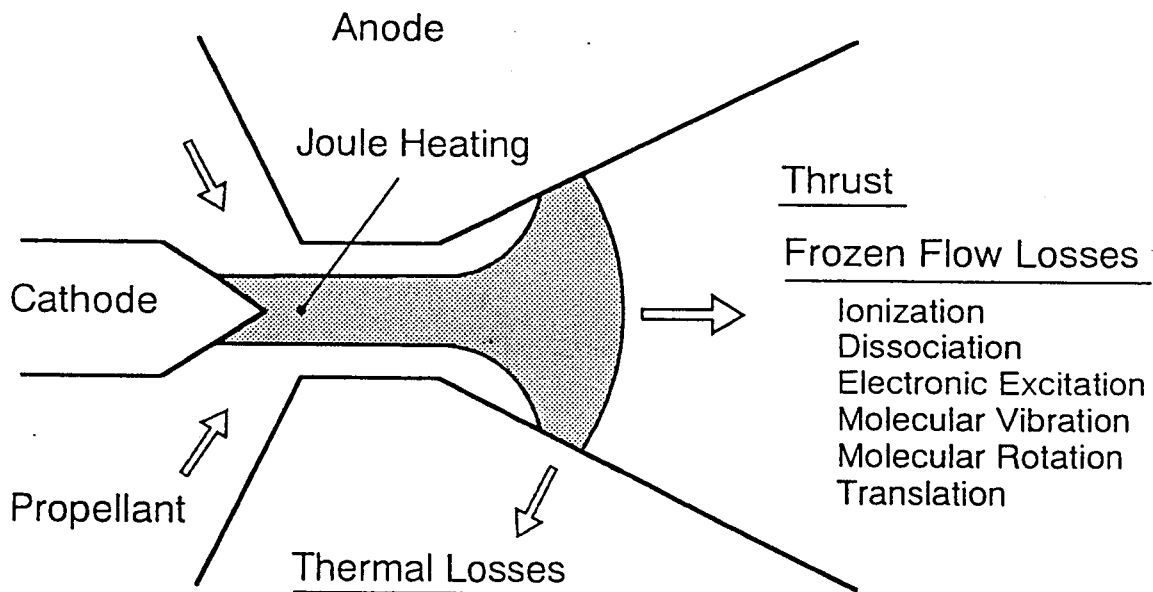


図 2-3 プラズマジェット発生装置内部のエネルギーの流れ

参考文献

- 1) B. Glocker, H. O. Schrade and M. Auweter-Kurtz : Performance Calculation of Arcjet Thrusters The Three Channel Model, Proc. of 23rd Int. Electric Propulsion Conf. , (1993) pp.1720- 1732.
- 2) 神元五郎 : 高速流動, コロナ社, 東京, 1976.

第3章 実験装置及び測定方法

3-1 実験装置

本研究で用いた実験装置の全体構成を図 3-1 に示す。プラズマジェット発生装置は、真空チャンバーの外側に配置し、チャンバーのフランジ部に取り付けられる。分光測定ではプラズマからの放射光が、レンズと光ファイバを介して分光器のスリットに取り込まれる。発生装置内部の圧力は、水銀柱とピラニ真空計を用いて測定される。実験装置は大きく分けて以下の5つの部分から構成される。

- 1) 10kW 級水冷式可視化プラズマジェット発生装置
- 2) 電力供給系
- 3) 作動気体供給系
- 4) 真空排気系
- 5) 光学系

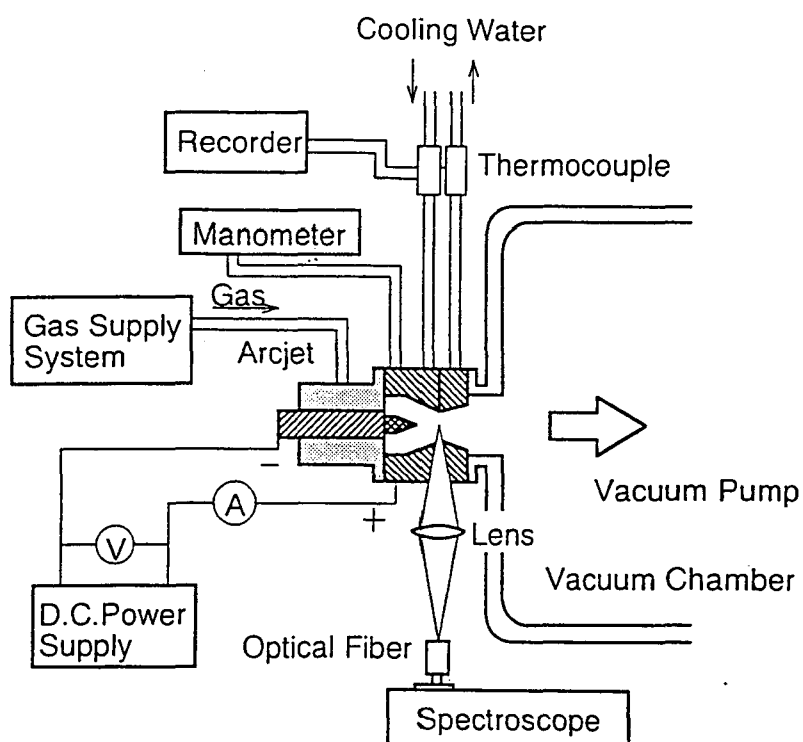


図 3-1 実験装置の全体構成図

3-1-1 10kW 級水冷式可視化超音速プラズマジェット発生装置

10kW 級水冷式可視化超音速プラズマジェット発生装置の概略を図 3-2 a),b) に示す。プラズマジェット発生装置は、大きく分けて銅製の陽極と 2 wt%酸化トリウム入りタングステン製の陰極および両電極を絶縁するテフロンとボロンナイトライド (BN) 製の絶縁材から構成されている。陽極ノズル部と陰極支持部が水冷されている。作動気体は陰極根元部分から旋回流として供給される。流れ場内のプラズマからの放射光を発生装置の外へ導くために測定位置でノズルを分割し、その位置に幅 1 mm のスリットが設けられている。電極形状と石英ガラスの配置を図 3-3 に、測定位置の諸元を表 3-1 に示す。陰極の直径は 10mm であり、その先端は頂角が 60° の円錐形状である。スロート部直径は 6mm、その長さは 7mm である。コンバージェントノズルのノズル角は 120° 、ダイバージェントノズルのそれは 52° である。陰極先端とスロート部入口との間の距離は 2mm とした。図 3-3 に示すように、スロート部からノズル出口面までの合計 5か所の位置で分光測定を行った。

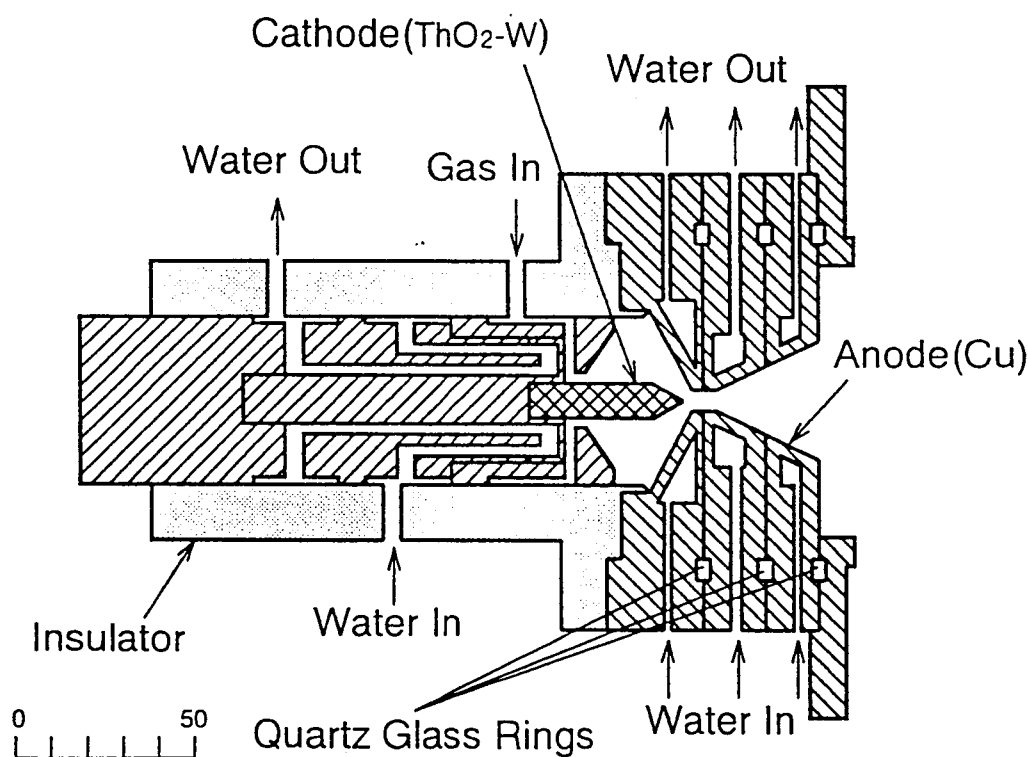


図 3-2 (a) 10kW 級水冷式可視化超音速プラズマジェット発生装置 1

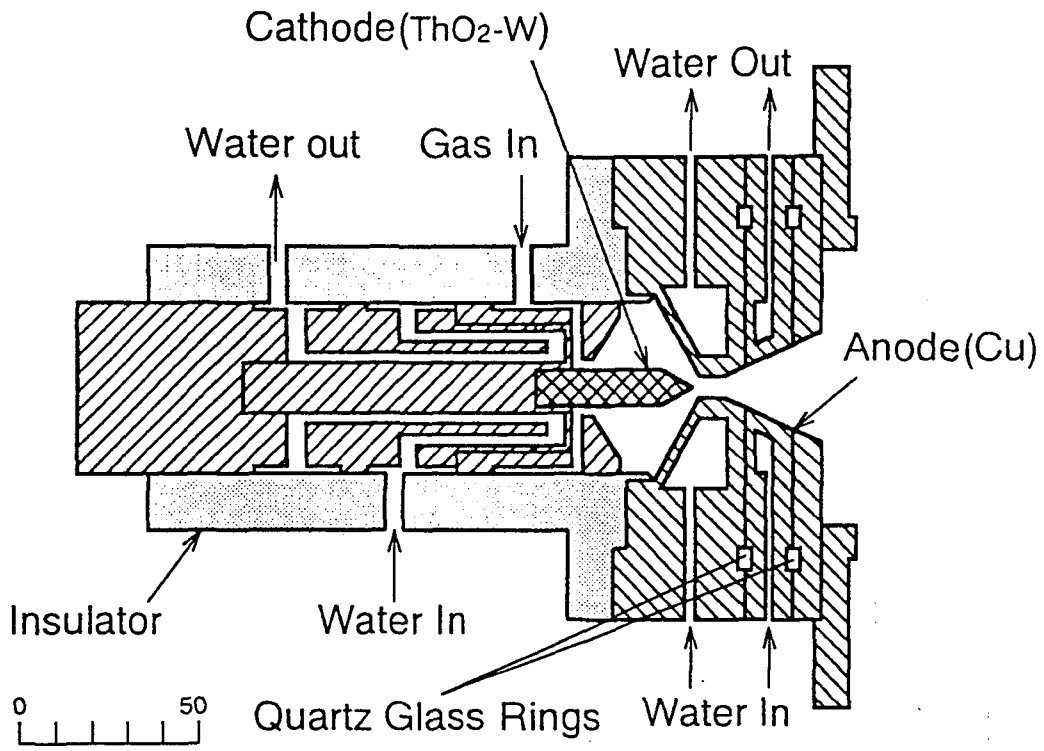


図 3-2 (b) 10kW 級水冷式可視化超音速プラズマジェット発生装置 2

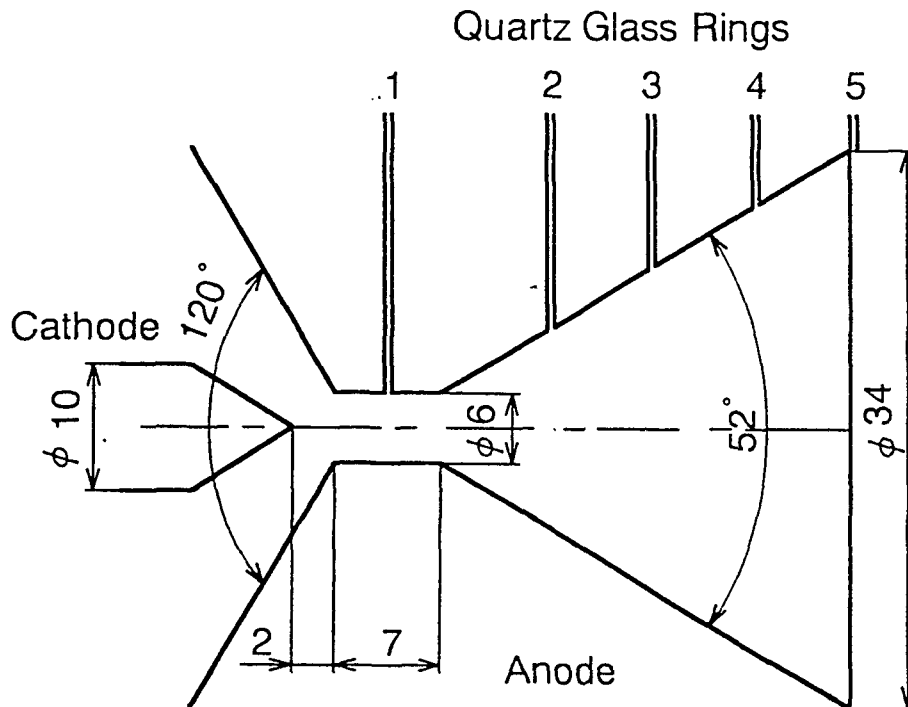


図 3-3 電極形状と石英ガラスの配置

表 3-1 測定位置の諸元

測定位置	断面積 (mm ²)	断面積比	スロート部中心 からの距離 (mm)
1	1 1 3.1	1.0	0.0
2	5 3 0.9	4.7	1 0.7
3	1 2 5 6.6	1 1.1	1 7.9
4	2 2 9 0.2	2 0.3	2 5.1
5	3 6 3 1.7	3 2.1	3 2.3

ここで、断面積比とは各測定位置の断面積をスロート部の断面積で割った値である。

3-1-2 電力供給系

プラズマジェット発生装置を作動させるために用いた直流定電流電源装置の仕様を表 3-2 に示す。供給電流値は可変で、電圧が自動的に調整される。プラズマジェット発生装置を作動させるには、作動気体を絶縁破壊させなければならない。直流電源の定格電圧は 200V であり作動気体の絶縁破壊電圧よりも低いために、電源に備え付けられている 2kV の高周波発生回路を用いて作動気体の絶縁破壊を起こし、プラズマジェット発生装置を始動させる。

表 3-2 電源の仕様

主 電 源	
容量	3 2 k V A
定格電流	1 5 0 A
定格電圧	2 0 0 ± 2 0 V
周波数	6 0 H z
使用率	7 0 %
高周波発生装置	
周波数	2 M H z
電圧	2 k V

3-1-3 作動気体供給系

作動気体供給系の概略を図 3-4 に示す。作動気体はガスボンベからレギュレータ、フローメータ、オリフィスを介してプラズマジェットに導かれる。流量の調整は、レギュレータの供給圧力とオリフィスの径を変えることによって行う。オリフィスを用いた場合のチョーキング流量は次式で表される。

$$\dot{m} = A^* P_0 \left(\frac{\gamma}{RT_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (3-1)$$

ここで、 \dot{m} は質量流量、 γ は比熱比、 R は気体定数、 A^* はオリフィスの断面積、 P_0 はレギュレータからの供給圧力、 T_0 は作動気体のチャンバー内温度 (293 K と仮定) である。

レギュレータの使用可能な圧力は 2 kgf/cm^2 から 5 kgf/cm^2 であるので、オリフィス径は設定流量に対して上式を満たすものを、直径 0.5 mm 、 0.7 mm 、 1.0 mm の 3 種類の中から選んで流量の設定を行った。実際の作動気体の質量流量は、フローメータにより求められる体積流量とレギュレータによる圧力の測定値から計算を行う。

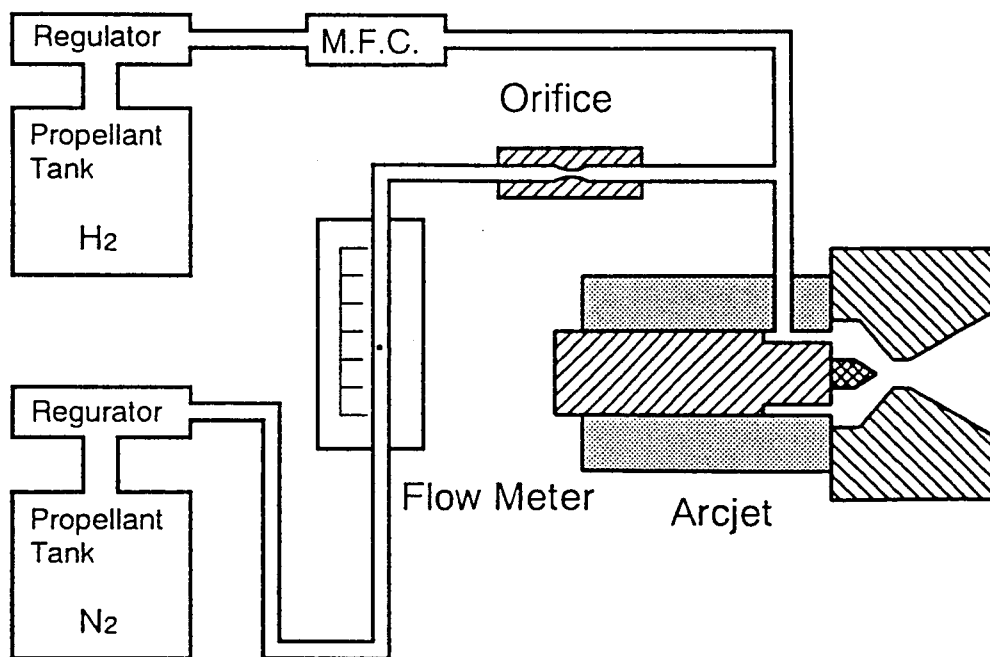


図 3-4 作動気体供給系

3-1-4 真空排気系

本研究で使用した真空チャンバーは、直径 800 mm、長さ 1500 mm の円筒形で、材質はステンレスである。チャンバーには開閉用の蓋があり、このフランジ部に発生装置が取り付けられる。また、このほかに7つのフランジがあり、側面の2つは観測用の窓となっており、プラズマの観測など真空チャンバー内部の様子を調べることができる。プラズマジェット発生装置の取り付け部から約 1300 mm の位置には水冷式の冷却板が備え付けられており、発生装置のプラズマによるチャンバーの加熱を和らげている。また、真空チャンバーは安全のために接地されている。

真空チャンバー内の排気は、油回転型真空ポンプ（排気速度 600 m³/h）とメカニカルブースター（排気速度 6000 m³/h）を併用して行う。真空チャンバー内の圧力は、ピラニ真空計を用いて測定する。2種類の真空ポンプを用いた時の最高到達真空度は 10⁻² Pa である。発生装置が定常作動している時にはチャンバー内は約 30 Pa に保たれる。

3-1-5 光学系

図 3-5 のように、発生装置内部のプラズマ・レンズ間の距離 a とレンズ・光ファイバ間の距離 b が (3-2) 式を満たすように、プラズマジェット発生装置とファイバの間にレンズを配置して、発生装置内部のプラズマからの放射光を光ファイバ端面で結像させる。

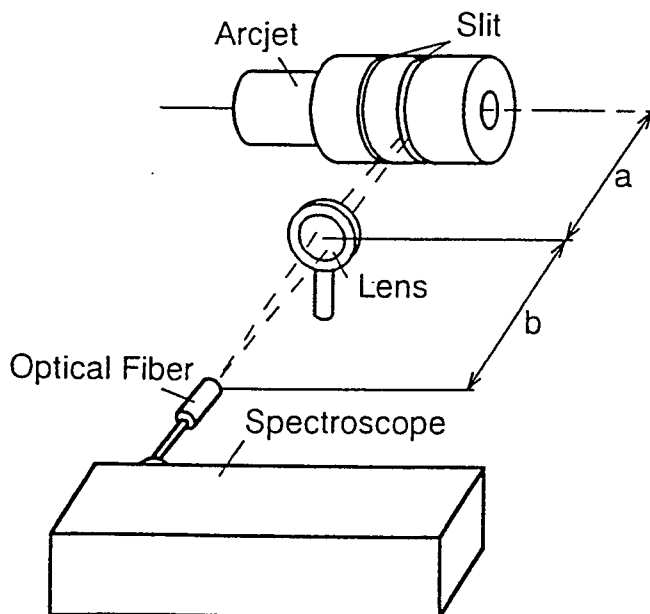


図 3-5 光学系

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (3-2)$$

ここで、 f はレンズの焦点距離である。また、倍率 m は次式で表される。

$$m = \frac{b}{a} \quad (3-3)$$

本実験では、 $f=80$ mm のレンズを用いて、 $a=240$ mm、 $b=120$ mm としたので、倍率は 1/2 倍になる。

光ファイバ端面に結像された放射光は、結束径 0.7 mm、長さ 1500 mm の分光器用バンドル光ファイバケーブルを介して分光器のスリットに導かれる。分光器のスリット側の端面は、 $\phi 0.2$ mm の光ファイバが一行に 10 本並んだ構造になっている。また、光ファイバはプラズマジェットを中心軸に垂直な方向に移動することができる。

a) 回折格子分光器

プラズマジェット発生装置の外に導かれたプラズマからの放射光は、レンズ・光ファイバを介して分光器のスリットに取り込まれ、分光器内の回折格子によって波長ごとに分解される。そして、分光器に取り付けられた 1024 個の MOS リニア・イメージセンサーが各波長ごとの放射強度を検出する。本研究で用いた分光器 (HAMAMATSU、C5095) は、2 種類の回折格子を備えている。この回折格子に設けられた溝によって、入射光の分光を行っている。この溝が多いほど入射光の逆線分散が大きくなる。逆線分散とは、回折格子が入射光を検出面上の単位長さあたりにどれだけ広く分解できるかを表す指標であり、逆線分散が大きいほど分解能がよくなる。しかし検出面の長さは一定なので、1024 個の MOS リニア・イメージセンサーが並んだ構造をしているので、回折格子の溝が多くなるにしたがって同時観測波長域は狭くなる。以下に本研究で用いた回折格子分光器の仕様と分光器に備え付けられている 2 種類の回折格子の仕様を表 3-3 に示す。

溝数 150 grooves/mm の回折格子は、分解能は悪いが同時観測波長域が広いので、観測域を 300 nm から 600 nm に設定し、各化学種の相対的変化を調べるために用いる。これに対して溝数 2400 grooves/mm の回折格子は分解能がよく、個々のスペクトル線を分解できるので、各化学種のスペクトルが存在する波長域に観測域を設定し、相対強度、半値幅の測定に用いる。表中の分解能とは、各回折格子を用いて水銀ランプの 0 次光を取り込んだときの半値幅を示している。

分光データの取得、解析には、分光器付属の PMA-10 基本ソフトウェアを用いて、パーソナルコンピュータ (NEC、PC-9801FX2) により行う。

観測光の弱いときはイメージインテンシファイアー (Image Intensifier, I・I) に

より観測光を増感（200～500倍）させて測定を行う。

表 3-3 回折格子分光器の仕様

光学配置	ツェルニターナ型（収差補正トロイダルミラー付）		
焦点距離	500 (nm)		
回折格子	溝数 (grooves/mm)	同時観測波長域 (nm)	分解能 (nm)
	150	300	0.8
	2400	20	0.05

b) 感度ムラ較正

分光器に備え付けられている検出器、MOS リニア・イメージセンサーの分光感度特性を図 3-6 に示す。この図から、MOS リニア・イメージセンサーは波長によりその感度が異なることがわかる。また、リニア・イメージセンサーの個体間でも感度特性が異なるので、各観測波長域で検出器の感度ムラ補正をしなければならない。感度ムラ補正の方法を以下に示す。

- 1) 波長ごとに放射強度がわかっている標準電球の放射光を分光器に取り込む。
- 2) 標準電球の放射強度の値を分光器の出力で割ることにより感度ムラ補正データを作成する。
- 3) 分光器の出力データに補正データを乗算することにより感度ムラ補正を行う。

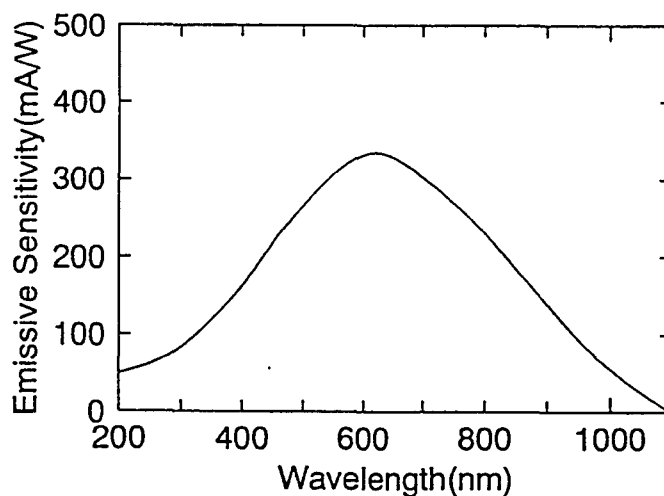


図 3-6 検出器の分光感度特性

c) 標準電球

分光器に備え付けられている検出器の感度ムラ補正には標準電球を使用する。フィルメントの材質はタンゲステンであり、ある面積内で一定の輻射強度を持つように、また熱膨張により視定部が観測光軸からずれないように帯状になっている。

標準電球の輝度温度、電流、輻射係数の関係を表 3-4 に示す。標準電球からの輻射強度 $I(\lambda)$ は、タンゲステンフィルメントの真温度を T 、タンゲステンの放射率を $\varepsilon(\lambda, T)$ 、標準電球のガラス壁の透過率を τ_0 とすると次式で表される。

$$I(\lambda) = \tau_0 \varepsilon(\lambda, T) B_b(\lambda, T) \quad (3-4)$$

ここで、 B_b は黒体輻射強度であり、プランクの式により次のようになる。

$$B_b(\lambda, T) = c_1' \lambda^{-5} \left(\exp \left(\frac{c_2'}{\lambda T} \right) \right)^{-1} \quad (3-5)$$

$$c_1' = 2 h c_1^2, \quad c_2' = \frac{c_1 h}{k}$$

ここで、 λ は波長、 c_1 は光速、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数を表している。

タンゲステンフィルメントの輝度温度 T_s と真温度 T との関係はプランクの黒体輻射強度の良い近似であるウィーンの式を波長で微分したウィーンの変位則により次式で表される。

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} = \frac{\lambda_0}{c_2'} \ln(\tau_0 \varepsilon(\lambda_0, T)) \quad (3-6)$$

ここで、 λ_0 は輝度温度の検定に使用した波長であり、JIS 規格により 650 nm である。また透過率 τ_0 は 0.9 である。タンゲステンの放射率 ε は D. Larrabee により測定されたものを用いる¹⁾。式 (3-6) により計算した輝度温度 T_s と真温度 T との関係を表 3-5 に示す。以上のことから標準電球に流す電流を設定すると真温度が決まり、標準電球の輻射強度が求まる。

表 3-4 標準電球の特性

輝度温度 (°C)	電流 (A)	輻射係数 (W / cm ² · ster)
1000	7.88	4.745
1100	8.42	6.422
1200	9.07	8.507
1300	9.83	11.063
1400	10.64	14.156
1500	11.60	17.856
1600	12.63	22.239
1700	13.79	27.382
1800	15.02	33.370

表 3-5 輝度温度と真温度

輝度温度 T _s (°C)	真温度 T (K)
1000	1343
1100	1456
1200	1569
1300	1684
1400	1800
1500	1917
1600	2035
1700	2155
1800	2276

3-2 分光測定

プラズマジェット発生装置内部では、アーク放電により作動気体が加熱され、高温で圧力も高いために、静電探針によるプラズマ物理量の測定は困難である。また、分子の振動、回転温度は、静電探針では測定できない。そのために、本研究では非接触であり流れ場内のプラズマに擾乱を起こさない分光測定によって、各温度および電子密度の測定を行った。

3-2-1 スペクトル線強度理論

発生装置内部のプラズマは原子、分子およびイオンが主に自由電子との衝突によって励起され、拘束電子のエネルギー準位が低いエネルギー準位（ n 準位、エネルギーを E_n とする）から高いエネルギー準位（ m 準位、エネルギーを E_m とする）に移行する。高いエネルギー準位に励起された粒子は直ちに低い安定なエネルギー準位に移行する。このとき、2つのエネルギー準位間のエネルギー差は光エネルギーとして放出される。その光の振動数 ν_{mn} は、ボーアの振動数条件により次式で表される。

$$h \nu_{mn} = E_m - E_n \quad (3-7)$$

ここで、 h はプランク定数である。

また、 m 準位に励起された粒子が n_m 個の粒子数密度でプラズマ内に存在するとき、アインシュタインの遷移確率により単位時間に $A_{mn} n_m$ (A_{mn} : m 準位から n 準位に落ちる自然遷移確率) 個の粒子が n 準位に落ちる。したがって、プラズマが単位体積、単位時間、単位立体角あたりに放出する放射光のエネルギー I_{mn} は次式で表される。

$$I_{mn} = \frac{1}{4\pi} A_{mn} n_m h \nu_{mn} \quad (3-8)$$

プラズマジェット発生装置内部のプラズマは、光学的に薄いと仮定できるので、プラズマからの放射光の自己吸収は無視することができる。この場合、各エネルギー準位の粒子は互いに影響を及ぼさないので、遷移確率にしたがいエネルギーを消散し、プラズマの系全体では各粒子間に対して熱平衡が成り立たない恐れがある。しかし、測定範囲におけるプラズマ内では、粒子密度が比較的高く各粒子間での衝突が十分に起こっていると考えられ、系全体で局所熱平衡 (Local Thermodynamical Equilibrium : LTE) が成り立っていると仮定できる。したがって、励起された状態にある粒子の分布はボルツマン分布に従い、 m 準位に励起された粒子の数密度 n_m は次式で表される。

$$n_m = n_a \frac{g_m}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3-9)$$

ここで、 n_a は同じ化学種の全数密度、 g_m は m 準位の縮退数、 k はボルツマン定数である。 T は粒子の各内部エネルギーに対する励起温度である。局所熱平衡が成り立つとき、拘束電子の励起は主に粒子と自由電子との衝突により起こるので、粒子の励起温度は自由電子温度に等しいと考えられる。 Z_a は分配関数であり、次式で表される。

$$Z_a = \sum g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3-10)$$

したがって、放射光のエネルギー I_{mn} は温度に依存しているので、プラズマの放射光から温度を測定することができる。

3-2-2 相対強度法

プラズマからの放射光を分光すると不連続なスペクトル線が得られる。これは、拘束電子の励起エネルギーが不連続であるからである。個々のスペクトル線は、それぞれある準位間の遷移に対応しており粒子によって決まっている。各エネルギーの粒子数に対してボルツマン分布が仮定できる場合、個々の線スペクトルの強度 I_{mn} は (3-8) 式に (3-9) 式を代入すると次式のようにになる。

$$I_{mn} = \frac{1}{4\pi} A_{mn} n_a \frac{g_a}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) h \nu_{mn} \quad (3-11)$$

この式を変形して、両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{I_{mn}}{g_m A_{mn} \nu_{mn}}\right) = -\frac{E_m}{kT} + \ln\left(\frac{n_a h}{4\pi Z_a}\right) \quad (3-12)$$

同種粒子に対して、縦軸に $\ln(I_{mn} / g_m A_{mn} \nu_{mn})$ を、横軸に励起エネルギー E_m をとって得られた結果をプロットすると1本の直線になる。この手法をボルツマンプロットと呼び、直線の傾き $-1/kT$ からプラズマの温度を求めることができる。このように、直線の傾きから温度を求めるので、スペクトル線の絶対強度を知る必要がなく、個々のスペクトル線間の相対強度比がわかればよい。表 3-6 に窒素を作動気体とした場合の電子励起特性温度の測定に用いた窒素原子イオンのスペクトル線の波長、励起エネルギー、縮退数、自然遷移確率を、表 3-7 に水素/窒素混合気体およびアンモニアを作動気体とした場合の電子励起特性温度の測定に用いた水素原子のバルマー系列のスペクトル線の波長、励起エネルギー、縮退数、自然遷移確率を示す²⁾。

表 3-6 窒素原子イオンのスペクトル線の波長および諸定数

波長 λ (nm)	縮退数 g_m	遷移確率 $A_{mn} (\times 10^8 \text{ sec}^{-1})$	励起エネルギー E_m (eV)
404.09	27	2.64	26.202
417.62	7	2.19	26.165
444.70	5	1.30	23.196
460.15	5	0.270	21.160
460.72	3	0.340	21.153
461.39	3	0.196	21.153
462.14	1	0.900	21.148
463.05	5	0.840	21.160
464.31	3	0.466	21.153

表 3-7 水素原子のバルマー系列のスペクトル線の波長および諸定数

遷移	波長 λ (nm)	縮退数 g_m	遷移確率 $A_{mn} (\times 10^6 \text{ sec}^{-1})$	励起エネルギー E_m (eV)
2-3 (H_α)	656.3	8	44.10	12.09
2-4 (H_β)	486.1	8	8.419	12.75
2-5 (H_γ)	434.0	8	2.530	13.06
2-6 (H_δ)	410.2	8	0.973	13.22

3-2-3 分子の回転、振動スペクトル

分子および分子イオンは全電子のうち何個かが2つの核の外周を運行するので、原子の場合と同じような電子の励起エネルギーと量子状態が存在する。一方、2つの核は剛体結合をしていないので、2つの核を結ぶ線（分子軸）上で振動が起こり、また分子の重心を通り分子軸に垂直な軸のまわりに回転が起こる。したがって、分子、分子イオンの拘束電子が励起されてエネルギー準位が変化すると振動、回転のエネルギー準位も変化し、その際のエネルギー変化が放射光として放出される。分子のエネルギー分布を図3-7に示す³⁾。図中の各曲線は電子の励起レベルを表しており、各曲線に描かれている水平線はそれぞれが振動エネルギー準位を表している。さらに、個々の振動エネルギー準位内には多くの回転エネルギー準位が存在する。

10kW 級超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ分光測定では、窒素を作用気体とした場合には、窒素分子および窒素分子イオンのスペクトルが観測され、また水素/窒素混合気体およびアンモニアを作用気体とした場合には、NH ラジカルおよび窒素分子のスペクトルが観測された。なお、窒素分子スペクトルは上位の電子励起状態が $C^3\Pi_u$ 、下位が $B^3\Pi_g$ の Second Positive Band、窒素分子イオンスペクトルは上位の電子励起状態が $B^2\Sigma_g^+$ 、下位が $X^2\Sigma_g^+$ の First Negative Band、NH ラジカルのスペクトルは拘束電子のエネルギー遷移が $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ 、振動の遷移が 0-1, 0-0, 1-1 のものが観測された。

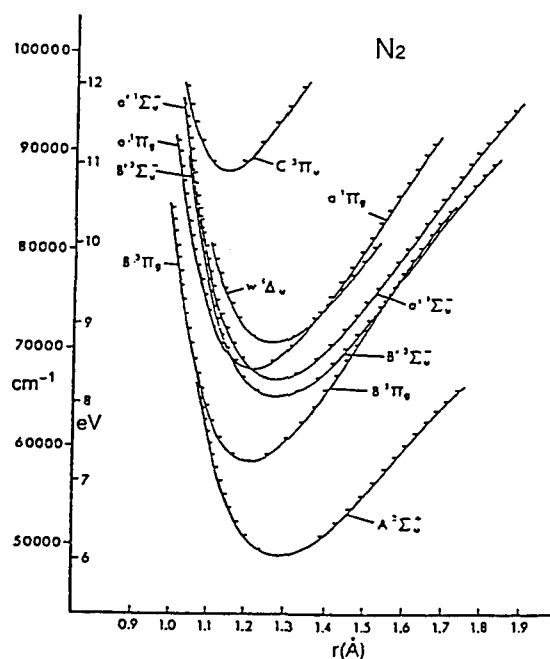


図 3-7 窒素分子のエネルギー分布

3-2-4 分子、分子イオンの振動、回転温度^{4),5)}

ある電子状態（通常は基底状態）で、1つの振動準位から他の振動準位への遷移が起こった場合、その際に生じた回転準位の遷移も考慮に入れると、回転-振動スペクトルが得られる。1つの振動遷移にともなう多くの回転遷移の集まりによって、回転-振動バンドが形成される。そのような回転-振動バンドの波数は、振動と回転との寄与の和になる。

$$\nu = \nu_{\text{vib}} + \nu_{\text{rot}} \quad (3-13)$$

ν_{rot} は振動による寄与で (3-7) 式から求められる。振動エネルギー準位間の差は比較的大きいので、振動エネルギー準位間の遷移が線スペクトルとして測定される。したがって、振動温度は先に述べた相対強度法により求められる。振動スペクトルの強度は、電子の励起エネルギー準位と違ってエネルギー準位の縮退がないので次式のように表される。

$$I_{mn} = C q_{mn} \nu_{mn}^4 n_v \quad (3-14)$$

ここで、 q_{mn} はフランク・コンドン係数、 C は定数である。 n_v は振動量子数が v の粒子の占有密度であり次式で表される。

$$n_v = n_c \exp\left(-\frac{G(v) h c}{k T}\right) \quad (3-15)$$

ここで、 n_c は定数、 h はプランク定数、 c は光速、 k はボルツマン定数である。 $G(v)$ は $E(v)$ を $h c$ で割った波数である。(3-15) 式を (3-14) 式に代入すると次式のようになる。

$$I_{mn} = C q_{mn} \nu_{mn}^4 n_c \left(-\frac{G(v) h c}{k T}\right) \quad (3-16)$$

この式を変形して、両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\ln \left(\frac{I_{mn}}{q_{mn} \nu_{mn}^4} \right) = - \frac{G(v) h c}{k T} + \ln (C n_c) \quad (3-17)$$

3-2-2節で述べたように、同種粒子に対して縦軸に $\ln (I_{mn} / q_{mn} \nu_{mn}^4)$ 、横軸に $G(v) h c / k$ をとって得られた結果をプロットし、この直線の傾き $-1/T$ から振動温度を求めることができる。横軸に $E(v)$ をとらないのは、振動エネルギーのエネルギー準位間の間隔が狭いためである。本研究で用いた窒素分子と窒素分子イオンの振動スペクトルの波長、遷移レベル、 $G(v) h c / k$ 、フランク・コンドン係数をそれぞれ表3-8、表3-9に示す⁹⁾。

表 3-8 窒素原子の振動バンドスペクトルの諸定数と
フランク・コンドン係数

遷移レベル	Band Head (nm)	$G(v) h c / k$ (cm^{-1})	フランク・コンドン 係数
0-2	380.4	1457.4	0.1462
1-3	375.4	4326.3	0.1989
2-4	370.9	7118.1	0.1605

表 3-9 窒素原子イオンの振動バンドスペクトルの諸定数と
フランク・コンドン係数

遷移レベル	Band Head (nm)	$G(v) h c / k$ (cm^{-1})	フランク・コンドン 係数
1-2	427.8	1732.3	0.2588
2-3	423.6	5144.6	0.2860
3-4	419.9	8483.2	0.2290

分子が振動することにより核間距離が変化することを考慮すると、(3-13)式の回転による寄与は次式で表される。

$$\nu_{\text{rot}} = B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1) \quad (3-18)$$

ここで、 J' , J'' はそれぞれ上位、下位の回転エネルギー準位の量子数を表している。また、 B' , B'' はそれに対する回転の定数で、光速を c 、分子の慣性モーメントを I とすると次式で表される。

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (3-19)$$

電子の励起レベルが Π 状態である場合、回転レベルの遷移は選択律により

$$J' = J'' \pm 1, 0 \quad (3-20)$$

になる。分子の非調和振動から振動レベル v に対する選択律は存在しないので、 v の任意の組み合わせに対して、 J については $\Delta J (J' - J'') = 1$ である R ブランチ、 $\Delta J = -1$ である P ブランチ、 $\Delta J = 0$ である Q ブランチが存在する。(3-20) 式を (3-18) 式に代入し、さらにそれを (3-13) 式に代入すると $\Delta J = 1$ に対して次式が導かれる。

$$\nu_R = \nu_{\text{vib}} + 2B + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (3-21)$$

同様に、 $\Delta J = -1$ に対して

$$\nu_P = \nu_{\text{vib}} - (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (3-22)$$

$\Delta J = 0$ に対して

$$\nu_Q = \nu_{\text{vib}} + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (3-33)$$

が導かれる。こうして、回転スペクトルの場合は上の振動数に対して次に示す放射強度が得られる。

$$I = \frac{C_{\text{em}} \nu^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) \exp\left(-\frac{B' J' (J' + 1) h c}{k T}\right) \quad (3-34)$$

ただし窒素分子スペクトルおよび窒素分子イオンスペクトルの場合、各回転エネルギー準位間の間隔は非常に小さいので本実験で用いた回折格子分光器ではこれらを完全には分解できず、観測結果は複数のスペクトルが重なりあった形で現れる。したがって、分子の回転温度の決定には先に述べたボルツマンプロットによるのではなく回転温度を仮定して(3-24)式からスペクトル強度分布を計算し、これと実験により得られた観測スペクトルとを比較することによって行う。

ここで、 C_{em} は定数、 Q_r は回転の分配関数で次式で表される。

$$Q_r = \frac{k T}{h c B} \quad (3-25)$$

また NH ラジカルの回転スペクトルにおいては、分子のエネルギー分布がボルツマン分布に従うと仮定できる場合、これらの振動数に対して表れるスペクトルの放射強度と回転エネルギーの間には次のような関係がある⁷⁾。

$$I_{J'J''} = S_{J'} \exp\left(-\frac{E_{NH,rot(J')}}{k T_{NH,rot}}\right) \quad (3-26)$$

ここで $E_{NH,rot}(J')$ は回転エネルギー、 $T_{NH,rot}$ は NH ラジカルの回転温度である。また $S_{J'}$ は線強度因子 (Line Strength Factor) といい、ブランチによって値が異なり以下に示すようになっている。

$$S_{J'} = \begin{array}{ll} \frac{1}{2}(J'+1) & (\text{R-branch}) \\ \frac{1}{2}J' & (\text{P-branch}) \\ J'+\frac{1}{2} & (\text{Q-branch}) \end{array} \quad (3-27)$$

本研究では、P ブランチのスペクトルを使用した。

(3-26) 式を変形して、両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\ln \left(\frac{I_{J'J''}}{S_{J'}} \right) = - \frac{E_{\text{NH,rot}(J)}}{k T_{\text{NH,rot}}} + C \quad (3-28)$$

従って、同種の粒子に対して縦軸に $\ln(I_{J'J''}/S_{J'})$ を、横軸に $E_{\text{NH,rot}(J)}$ をとって得られた結果をプロットすることにより、この直線の傾き $-1/T_{\text{NH,rot}}$ から回転温度を求めることができる。本研究で、NH ラジカルの回転温度を求めるのに用いたスペクトルの種類、遷移レベル、波長、回転エネルギーを表 3-10 に示す^{12),13)}。

表 3-10 NH ラジカルの回転スペクトルの
波長および回転エネルギー

スペクトル	遷移レベル ($J' \rightarrow J''$)	波長 λ (nm)	回転エネルギー $E_{\text{rot}}(J)$ (eV)
$P_{\infty}(10)$	9 → 10	339.6	0.145
$P_{\infty}(14)$	13 → 14	341.0	0.311
$P_{\infty}(20)$	19 → 20	343.1	0.669

3-2-5 電子数密度の測定⁹⁾

プラズマジェット発生装置内部の流れ場の電子数密度を測定するために、水素の H_{β} 線のシュタルク広がりを利用する。実験では、作動気体の窒素に放電電圧がほとんど変化しない程度の水素を混入して分光測定を行う。各作動気体流量に対する水素の混入量を表 3-11 に示す。プラズマ中において、発光原子は周囲のイオン、電子などによって生じる電界によりエネルギー準位に分裂が生じる。これをシュタルク効果と呼ぶ。このために、粒子からの発光スペクトルは広がりを持つ。H.R.Griem は H_{β} 線の強度分布を電子温度と電子数密度をパラメータとして計算している⁹⁾。

計算結果は、縮退された波長 α を用いて $S(\alpha)$ の関数として示されている。その値を表 3-12 に示す。また、 α は次式で表される。

$$\alpha = \frac{\Delta\lambda}{F_0} \quad (3-29)$$

ここで、 $\Delta\lambda$ は λ_0 ($=486.1\text{nm}$) からの波長差である。また、 F_0 は Holtsmark の基準電界強度と呼ばれ、次式で表される。

$$F_0 = \frac{2.61 e}{4 \pi \epsilon_0} n_e \quad (3-30)$$

(3-29) に (3-30) を代入すると次式が得られる。

$$\Delta\lambda = \frac{2.61 e}{4 \pi \epsilon_0} \alpha n_e^{\frac{2}{3}} \quad (3-31)$$

電子数密度の測定には、 H_β 線の完全な強度分布が必要ではなく、電子数密度と半値幅 $\Delta\lambda_s$ の関係がわかれば n_e を決定することができる。なお、シュタルク広がりにはローレンツ分布となる。

(3-31) 式を n_e について解くと、

$$n_e = A(n_e, T) (\Delta\lambda_s)^{\frac{3}{2}} \quad (3-32)$$

$$A(n_e, T) = \left(\frac{8 \pi \epsilon_0}{2.61 e \alpha^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3-33)$$

となる。 $\alpha_{1/2}$ は、 $S(\alpha)$ が最大値の半分になるときの α の値であり、表 3-12 を用いて $S(\alpha) - \alpha$ 曲線を描くことによって求められる。その結果を表 3-13 に示す。

観測されるスペクトル線の広がり、実際にはシュタルク効果以外の原因による広がりも存在し、それらがか重なったものである。本研究ではその中でも比較的影響を及ぼすドップラー効果による広がり（以下ドップラー広がり）を考慮した。つまり、観測スペクトルの半値幅からドップラー広がり半値幅を差し引いた値を、シュタルク広がり半値幅とした。なおドップラー広がり半値幅 $\Delta\lambda_D$ は、温度が既知の場合 (3-34) 式を用いて求めることができる。本研究では水素原子の線スペクトルより求めた温度を使用した。

$$\Delta\lambda_D = \left(\frac{8 k T}{M c^2} \ln 2 \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \quad (3-34)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 M は原子の質量、 c は光速、 λ_0 は 486.1 nm である。

表 3-11 窒素および水素の質量流量

窒素の質量流量 (g/s)	水素の質量流量 (mg/s)
0. 16	1. 25
0. 20	1. 25
0. 26	1. 25
0. 40	1. 87
0. 47	1. 87
0. 60	1. 87
0. 80	1. 87

表 3-12 S (α) と α との関係

		S (α)								
T (K)	n_e (cm^{-3})	α								
		0.00	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.12	0.20	0.30
0.5×10^4	10^{14}	2.27	3.65	5.52	4.49	3.09	2.05	1.16	0.350	0.126
	10^{15}	2.90	3.79	5.02	4.11	2.93	1.99	1.19	0.398	0.157
	10^{16}	3.66	4.02	4.42	3.68	2.73	1.92	1.22	0.443	0.185
1.0×10^4	10^{14}	1.85	3.34	5.53	4.64	3.14	2.10	1.18	0.357	0.119
	10^{15}	2.56	3.52	5.08	4.28	3.05	2.07	1.22	0.397	0.149
	10^{16}	3.09	3.62	4.53	3.90	2.90	2.04	1.28	0.445	0.180
2.0×10^4	10^{14}	1.55	3.18	5.57	4.79	3.22	2.18	1.22	0.338	0.112
	10^{15}	2.12	3.23	5.18	4.45	3.15	2.13	1.23	0.370	0.130
	10^{16}	2.83	3.44	4.59	4.03	3.00	2.10	1.29	0.438	0.172

表 3-13 係数 A (n_e , T)

T_e (K)	n_e (cm^{-3})		
	10^{14}	10^{15}	10^{16}
5×10^3	3.84×10^{14}	3.68×10^{14}	3.44×10^{14}
10×10^3	3.80×10^{14}	3.58×10^{14}	3.30×10^{14}
20×10^3	3.72×10^{14}	3.55×10^{14}	3.21×10^{14}

3-2-6 アーベル変換¹⁰⁾

プラズマジェット発生装置内部から導かれたプラズマの放射光は、アーク柱断面の放射光の積分値となり、観測された放射光強度からは正確なプラズマ物理量を求めることができない。そこで本研究では、観測された放射光強度の半径方向分布からアーベル変換を用いてプラズマ中の半径方向の各点からの放射光強度を求め、その値からプラズマ物理量を求めた。以下、アーベル変換の原理について述べる。

観測された放射光強度を I 、プラズマ中の半径方向の各点からの放射光強度を ε とすると、図 3-8 に示すように発生装置内部のプラズマジェットが中心軸に対して軸対称であるならば、任意の位置での ε は半径 r のみの関数となり $\varepsilon(r)$ と表すことができる。

従ってプラズマ内での光の吸収が無視できるならば、中心軸から x の位置での放射強度は次式で表される。

$$\begin{aligned} I(x) &= 2 \int_0^{\sqrt{R^2-x^2}} \varepsilon(r) dy \\ &= 2 \int_r^R \frac{\varepsilon(r) r}{\sqrt{r^2-x^2}} dr \end{aligned} \quad (3-37)$$

これを $\varepsilon(r)$ について解くと次式のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2-r^2}} dx \\ I'(x) &= \frac{dI(x)}{dx} \end{aligned} \quad (3-38)$$

なお実際には、実験データから x 方向に有限個の $I(x)$ の値をとり、(3-38) 式を数値的に解いて $\varepsilon(r)$ を求めた。

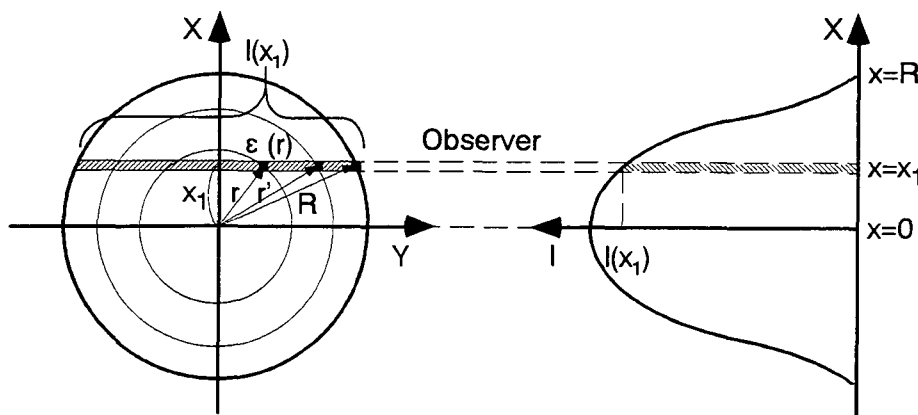


図 3-8 アーベル変換

参考文献

- 1) Larrabee, R.D. : Spectral Emissivity of Tungsten, J. Opt. Soc. Am., 49 (1959) , pp.619-625.
- 2) Wiese, W.L., Smith, M.W. and Glennon, B.M.: Atomic Transition Probabilities, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1963.
- 3) Gilmore, F.R. : Potential Energy Curves for N_2 , NO, O_2 and Corresponding Ions, J.Q.S.R.T, 5 (1965), pp.369- 390.
- 4) Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, I, Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed. van-Nostrand-Reinhold, New York, 1950.
- 5) 小沼 光晴 : プラズマと成膜の基礎, 日刊工業新聞社, 東京, 1986.
- 6) Nicholls, R.W. : Frank-Condon Factors to High Vibrational Quantum Numbers, I: N_2 and N_2^+ , J. Research A, 65A (1961), pp.451- 461.
- 7) Ruyten, W.M., Burtner, D. and Keefer, D. : Spectroscopic Investigation of a Low-Power Arcjet Plume, AIAA 93-1790, June 1993.
- 8) Brazier, C.R., Ram, R.S. and Bernath, P.F. : Fourier Transform Spectroscopy of the $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ Transition of NH, J. Molecular Spectroscopy, 120, (1986), pp.381- 402.
- 9) Griem, H.R. : Plasma Spectroscopy, Mc Graw Hill, New York, 1964.
- 10) W.L. Barr : Method for computing the radial distribution of emitters in a cylindrical source, J. Opt. Soc. Am., 52 (1962), pp.885- 888.

第4章 窒素を作動気体とした場合の

超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ分光測定

4-1 緒言

プラズマジェットの反応性を利用したプロセスの実用化を図るためには、低温プラズマプロセス同様、プラズマ発生装置の作動条件を調節し必要なイオン・ラジカル等を効率よく試料表面に供給できるようにしなければならない。これを実現するためには、プラズマジェット発生装置内で起こっている解離・電離などの原子・分子反応も含めた反応素過程およびプラズマ中の自由電子温度や原子・分子の並進、回転、振動温度等のプラズマ状態を知ることが必要になってくる。本章では、作動気体に窒素を用いた場合の直流プラズマジェット発生装置内部のプラズマからの放射光を分光測定することによって種々の物理量を求め、加熱流れ場の構造を理解する。

4-2 実験装置および方法

4-2-1 各種温度の決定手順

この節では、分光測定により得られたスペクトルから各種温度を求める手順について述べる。一般に、局所熱平衡 (LTE) が成立する場合には励起原子内の占有密度の分布より温度を求めることができ、また電子衝突が支配的な励起過程ならば原子および原子イオンの励起特性温度が自由電子の温度とほぼ等しい¹⁾。従って、窒素を作動気体とした場合の超音速プラズマジェット内の電子温度は窒素原子イオンの励起特性温度(以下、電子励起特性温度、もしくは電子温度)より求めることができる。この電子励起特性温度を求めるには、まず分光測定により窒素原子イオンのスペクトルの絶対放射強度を測定する。そして、これを(3-33)式のアーベル変換により半径方向の放射強度に変換する。各測定位置で得られた半径方向の放射強度から表 3-6 の値を用いて(3-12)式により直線の傾きを計算する。この傾きの逆数から電子励起特性温度が求まり、温度の半径方向分布が得られる。また、軸方向変化を求める場合は、アーベル変換を行わず、中心軸上で測定した強度をそのまま用いてボルツマンプロットしたものを、その断面での温度の平均値と考える。

窒素分子、窒素分子イオンの振動温度を求めるには、まず分光測定により分子の回転-振動スペクトルのバンドヘッドを測定する。測定されたバンドヘッドをアーベル変換により半径方向の放射強度に変換する。各測定位置で得られた半径方向の放射強度から表 3-7, 3-8 の値を用いて(3-17)式により直線の傾きを計算する。この傾きの逆数から窒素分子、窒素分子イオンの振動温度が求まる。

窒素分子、窒素分子イオンの回転温度に関しては、分子の回転エネルギー準位間の間隔がきわめて狭いために隣接する回転スペクトルが重なり、この回転スペクトルを分光器で完全に分解することができない。そのために、電子温度、振動温度のように相対強度法で回転温度を求めることができない。したがって、本研究では次のようにして回転

温度を求める。まず最初に (3-24) 式により各温度による回転スペクトル波形を計算する。次に分光測定により分子の回転-振動スペクトルを測定する。分子の回転スペクトルは温度が高くなると短い波長のスペクトルが励起されることにより放射強度が増加し、短い波長域まで波形が広がるようになる。そこで波形の広がりに着目し、具体的には窒素分子では 380 nm と 379 nm、窒素分子イオンでは 427 nm と 425.5 nm での放射強度をアーベル変換により半径方向の放射強度に変換し、各測定位置でこれらの比を計算によって得られた放射強度の比と比較することにより回転温度の半径方向分布を求める。なお、窒素分子の回転温度と並進温度の緩和時間は非常に短く、プラズマジェット内で約 1.0×10^{-8} 以下であり、窒素分子の回転温度は並進温度にほぼ等しいと考えられる。

回転温度 2000 K の場合における窒素分子回転スペクトル波形の計算例を図 4-1 に示す。

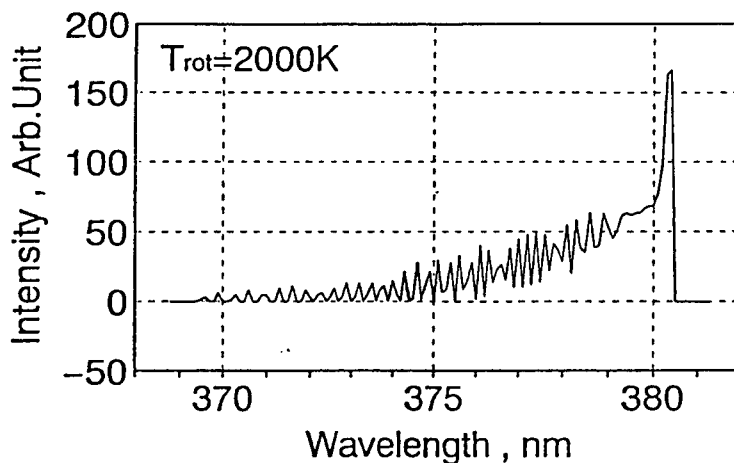


図 4-1 窒素分子の回転スペクトル波形の計算例

4-2-2 作動条件

本研究では作動気体に窒素を用いて、表 4-1 に示すように放電電流を 70 A から 150 A、作動気体の流量を 0.16 g/s から 0.80 g/s の間で変化させて実験を行う。分光データの取得および圧力の測定は、プラズマジェット発生装置を始動させ、放電電圧が安定した後で行う。

表 4-1 作動条件

作動気体	N ₂
放電電流	70-150 A
作動気体の流量	0.16-0.80 g/s
入力	4-11 kW

4-3 実験結果および考察

4-3-1 観測スペクトル

スロート部およびノズル部での観測スペクトルの例を図 4-2 から図 4-5 に示す。ジュール加熱により作動気体にエネルギーが与えられるスロート部では、図 4-2 に示すような窒素原子イオンの線スペクトルが主に観測された。このほかにスロート部では、図 4-4 に示すような窒素分子イオンの First Negative Band ($B^2\Sigma_u^+ - X_2\Sigma_g^+$) のスペクトルも観測された。そして、放電電流が小さく作動気体の流量が少ないときにだけ窒素分子イオンの振動温度を求めることができた。放電電流が大きく作動気体の流量が多くなると 423.9 nm の窒素原子イオンスペクトルが現れ、423.6 nm のバンドヘッドと重なるために窒素分子イオンの振動温度を求めることができなかった。また、スロート部では窒素分子の回転-振動スペクトルを分解することができなかったので窒素分子の振動温度を求めることができなかった。

これに対してノズル部では窒素原子イオンの線スペクトルは観測されず、図 4-3、図 4-4 に示すような窒素分子の Second Positive Band ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) と窒素分子イオンの First Negative Band ($B^2\Sigma_u^+ - X_2\Sigma_g^+$) のスペクトルが主に観測された。

また、図 4-5 にスロート部における H_β 線のシュタルク広がり観測スペクトルを示す。

表 3-6、表 3-7 の値を用いて (3-12) 式、(3-17) 式により描いた窒素原子イオンスペクトルと窒素分子・振動スペクトルのボルツマンプロットの例をそれぞれ図 4-6、図 4-7 に示す。これらの図から、窒素分子イオンの各エネルギー準位に存在する粒子数および窒素分子の各振動エネルギー準位に存在する粒子数の分布は、ボルツマン分布に従っていると考えられる。

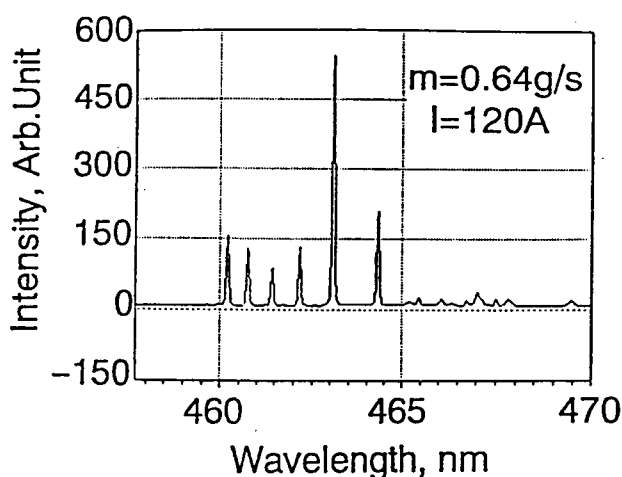


図 4-2 窒素原子イオンスペクトル
(スロート部)

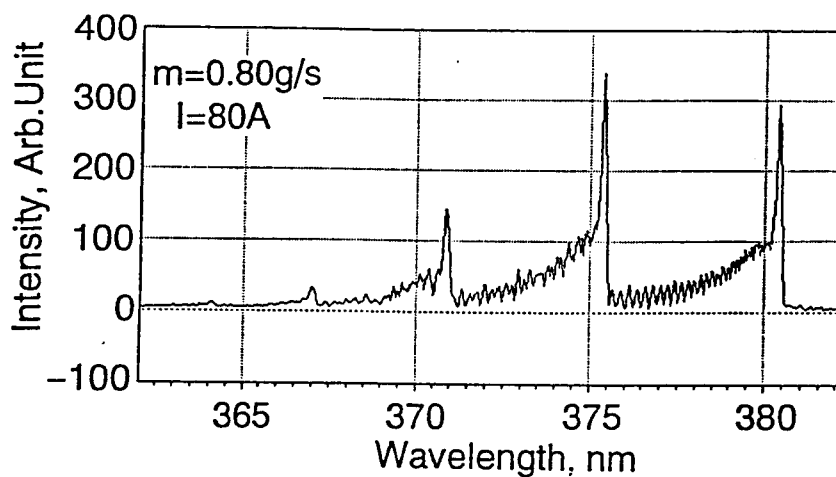


図 4-3 ノズル出口面での窒素分子の回転-振動スペクトル
(N_2 Second Positive Band)

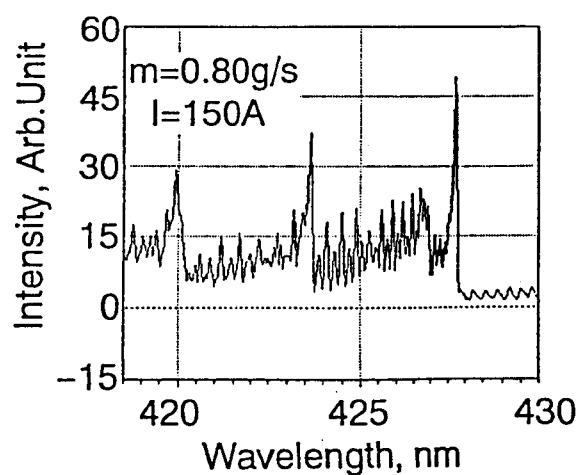


図 4-4 ノズル出口面での窒素分子イオンの回転-振動スペクトル
(N_2^+ First Negative Band)

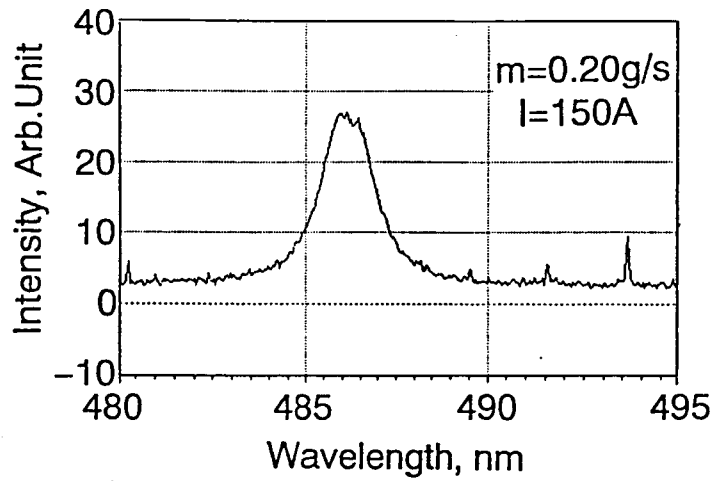


図 4-5 H_β線のシュタルク広がり
(スロート部)

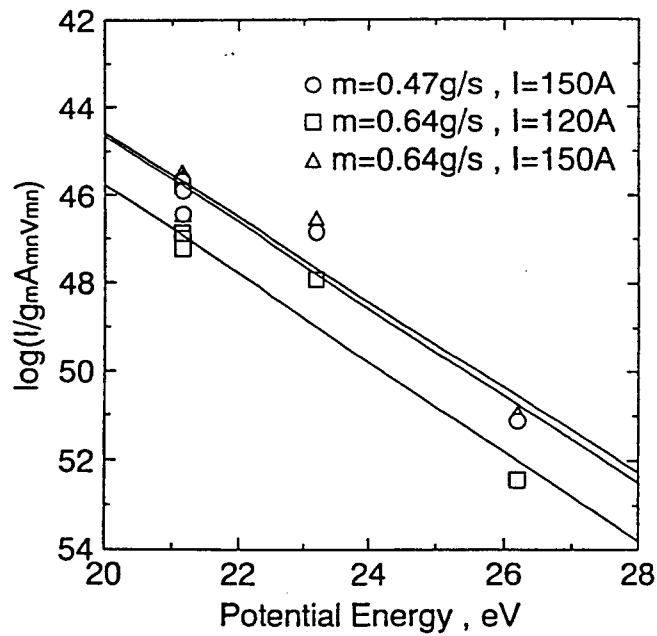


図 4-6 窒素原子イオンスペクトルのボルツマンプロット
(スロート部、中心軸上)

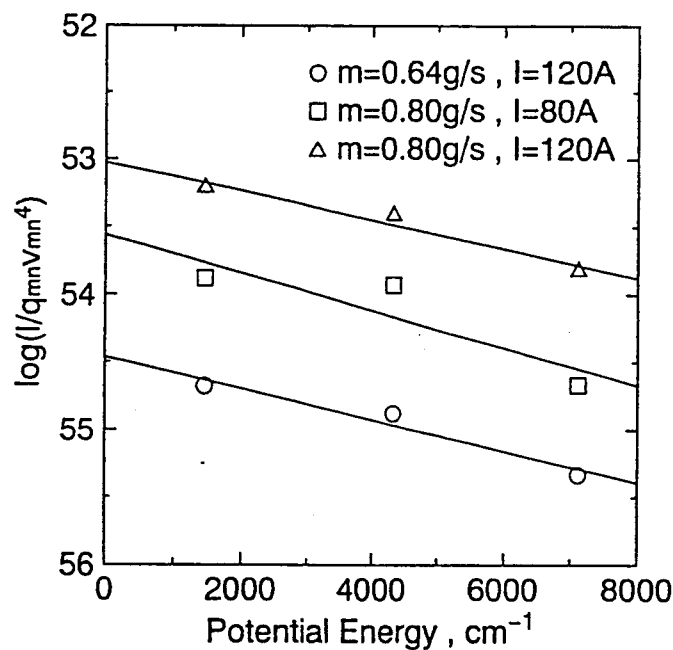


図 4-7 窒素分子の振動スペクトルのボルツマンプロット
(ノズル出口面、中心軸上)

4-3-2 放電電圧-放電電流特性

図 4-8 に本実験で用いた 10kW 級プラズマジェット発生装置の放電電圧-放電電流特性を示す。図中の実線は投入電力が 5kW、10kW であることを示している。放電電流が増加するにしたがって放電電圧がわずかに減少している。これは、放電電流が増加することにより作動気体温度が高くなり、電気伝導度が大きくなることによって電流が流れやすくなるためであると考えられる。また、作動気体の流量が増加すると放電電圧が増加している。これは、流量が増加するとアーク柱が細く絞られ、アーク柱の電界強度が大きくなり、さらにアーク柱付着点が下流へ流されるために、放電電圧が増加するためと推定される。

4-3-3 スロート部の流れ場の物理量特性

1) 圧力-投入電力特性

スロート部の圧力-投入電力特性を図 4-9 に示す。スロート部では、投入電力の増加にともなって、圧力が直線的に増加していることがわかる。これは、投入電力が増加するとそれだけ作動気体が加熱され、各粒子の温度が上昇し、また解離、電離による粒子数密度が増加するためであると考えられる。

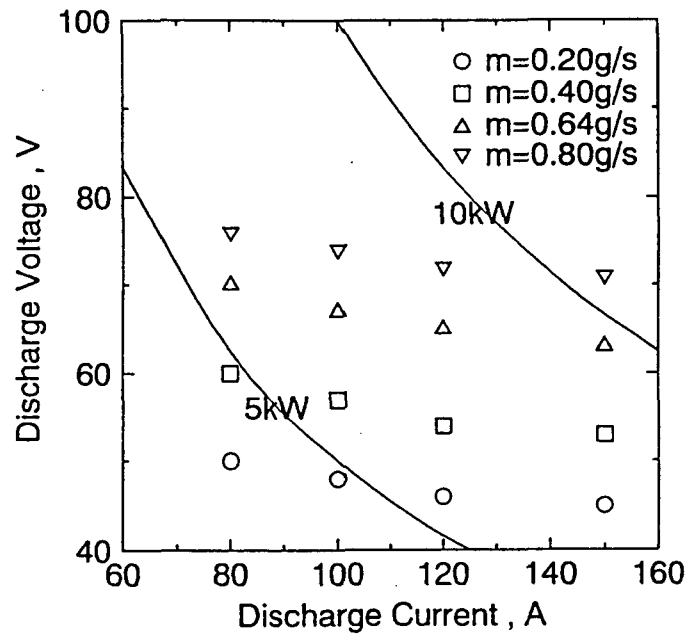


図 4-8 放電電圧-放電電流特性

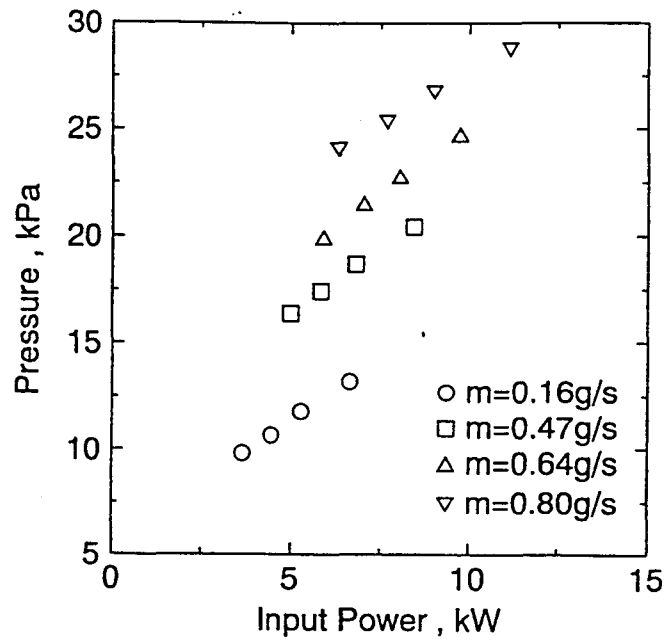


図 4-9 スロート部の圧力-投入電力特性

2) 電子励起特性温度-投入電力特性

スロート部の中心軸上の電子励起特性温度-投入電力特性を図 4-10 に示す。スロート部の電子温度は投入電力の増加にともなって約 10000 K から約 12500 K に直線的に増加していることがわかる。これは、投入電力が増加するとジュール加熱によって電子に与えられるエネルギーが大きくなるためと推定される。一方投入電力が一定の場合には、電子励起特性温度は流量によらず一定であった。これは、作動気体の流量が増加するとコールドガスの流量が増加するため、アーク柱領域から熱が逃げやすくなり放電経路(アーク柱領域)が維持できなくなる。そこでアーク柱には表面積を少なくし熱の逃げを減少させようと自己収縮する熱ピンチ効果がおこる。それゆえ中心軸上の電子励起特性温度は、作動気体の流量が増加しても変化しないと考えられる。

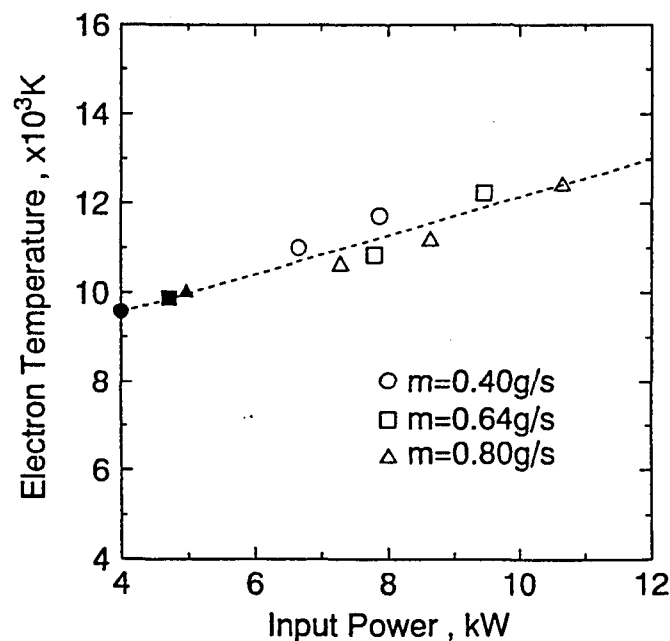


図 4-10 スロート部の中心軸上の電子温度-投入電力特性

3) 電子数密度-比入力特性

スロート部の電子数密度-比入力特性を図 4-11 に示す。作動気体流量が一定のとき、放電電流の増加にともなって電子数密度が大きくなっている。また、比入力を一定としたとき、作動気体の流量が増加するとそれにともなって電子数密度が大きくなっていることがわかる。

これは図 4-10 より、投入電力が一定の場合には電子励起特性温度は流量によらず一定、つまりスロート部が熱力学平衡状態であるならば電離度・解離度も流量によらず一定となるため、流量の増加にともない電子数密度が増加することを意味している。

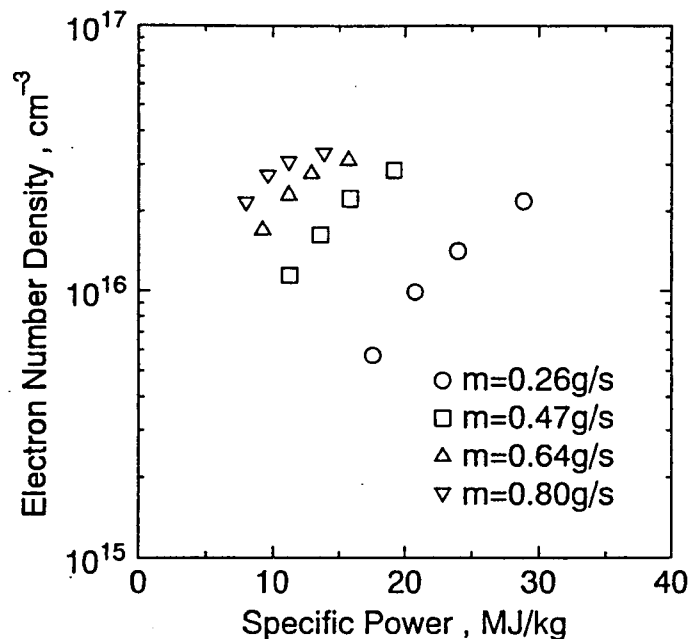


図 4-11 スロート部の中心軸上の電子数密度－比入力特性

4) 電子励起特性温度と窒素分子イオンの振動温度の半径方向分布

スロート部の電子励起特性温度の半径方向分布を図 4-12 に示す。電子励起特性温度は発生装置の中心軸から半径方向に約 1 mm の位置まではほぼ一定となっている。それより外側では作動気体の流量と放電電流の増加によって半径方向の温度勾配が大きくなり、アーク柱が細く絞られていることがわかる。また作動気体の流量や放電電流が増加した場合にも、電子励起特性温度はほぼ一定であった。

次に、スロート部の窒素分子イオンの振動温度の半径方向分布を図 4-13 に示す。窒素分子イオンの振動温度は、入力の増加により中心軸上で約 9700 K から約 10500 K に増加している。なお窒素分子イオンの振動温度は、放電電流が小さく作動気体流量が少ないときにのみ求めることができたが、同じ作動条件では窒素原子イオンの線スペクトルを検出することができなかつたため、電子励起特性温度を求めることはできなかつた。しかしながら図 4-10 の電子励起特性温度－投入電力特性の図より、スロート部では電子温度が投入電力の増加にともなって直線的に増加するという関係が得られたことから、図 4-10 を用いて窒素原子イオンの振動温度を求めることができた入力(約 4 kW から 5 kW)における電子励起特性温度を見積もった。その結果、電子励起特性温度は約 10000 K であり、窒素分子イオンの振動温度(図 4-13)も発生装置の中心軸近傍で約 10000 K であることからスロート部では温度平衡状態であると推定される。これは、スロート部は電子数密度が非常に大きく、電子の持っているエネルギーも大きいため電子と重粒子との衝突によるエネルギーのやりとりが十分行われているためであると考えられる。

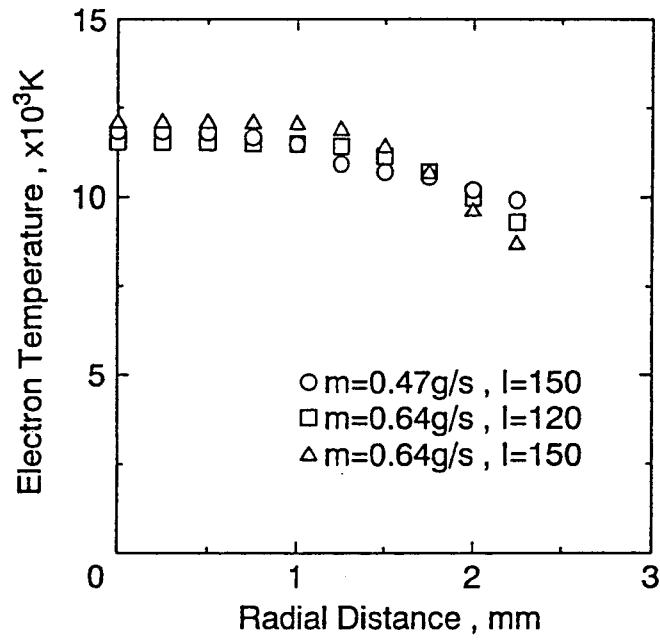


図 4-12 スロート部の電子温度の半径方向分布

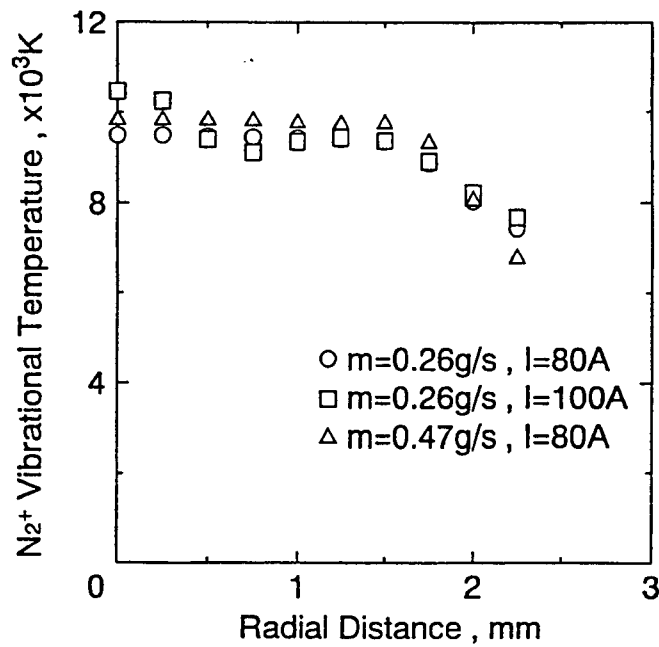


図 4-13 スロート部での窒素分子イオンの振動温度の半径方向分布

5) 電子数密度の分布

スロート部の電子数密度の半径方向分布を図 4-14 に示す。この図からすべての作動条件においてスロート部で電子数密度は約 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で半径方向にほぼ一定の値であることがわかる。図 4-12、図 4-13 に示したようにスロート部の中心軸付近で粒子の温度が半径方向にほぼ一定であり、電子数密度も半径方向にほぼ一定の値であるので、電子と重粒子との衝突が激しく起こっていると考えられる。また、投入電力が大きくなると電子数密度が増加していることから、図 4-9 に示したようにスロート部の圧力が増加すると推測される。

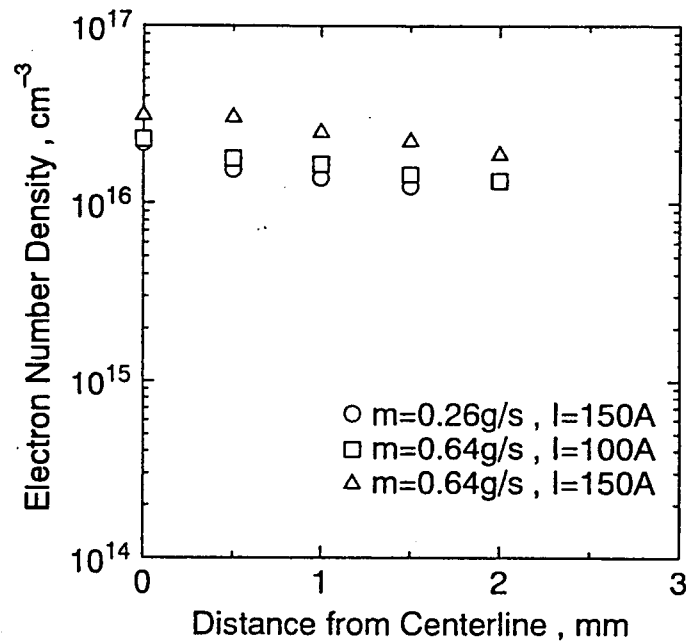


図 4-14 スロート部の電子数密度の分布

4-3-4 ノズル部の流れ場の物理量特性

1) 圧力の軸方向変化

ノズル部での圧力の軸方向変化を図 4-15 に示す。スロート部では圧力が約 1.0×10^4 Pa 以上であるが、ノズル部では作動気体の超音速膨張にともなってそれは2桁のオーダーで急激に減少していることがわかる。この圧力の減少は、超音速膨張によるものと粒子の解離、電離再結合によるものであると推測される。また、作動気体の流量と放電電流の増加にともなって圧力が増加していることがわかる。

なおノズル部においては、断面積比を軸方向の距離を示すパラメーターとした^{章末注}。

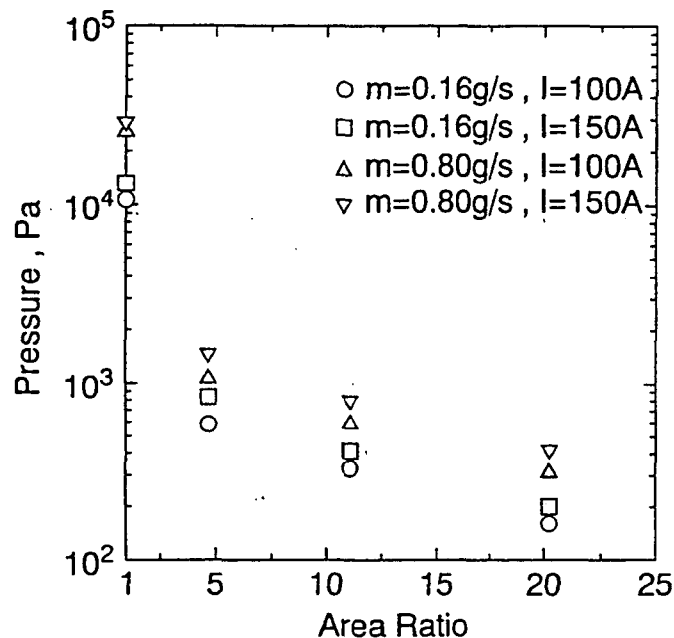


図 4-15 ノズル部の圧力の軸方向変化

2) 電子数密度の軸方向変化

ノズル部での電子数密度の軸方向変化を図 4-16 に示す。スロート部で電子数密度は約 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と高い値を示したが、ノズル部では超音速膨張にともなって電子数密度は急激に減少し、ノズル出口面では約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ まで低下していることがわかる。

窒素原子イオンのスペクトルはノズル部で観察されなかったが、窒素分子イオンの数密度は窒素原子イオンの数密度に比べ非常に小さく、電子数密度と窒素原子イオンの数密度はほぼ等しいと考えられる。従って、ノズル面における窒素原子イオンの数密度は 10^{14} cm^{-3} のオーダーであると推定される。窒素原子イオンのスペクトルがノズル部で観測されなかった理由としては、ノズル部では電子と他の粒子との衝突頻度が減少するために、窒素原子イオンがほとんど励起されなくなったためと考えられる。なお、断面積比 11.1 の position C より下流においては、電子数密度と断面積比との積はほぼ等しい、

つまりアーク柱領域の電子数が position C より下流ではほぼ一定であり、この領域では電子の数が変わらず電離再結合が凍結した状態であると推測される。

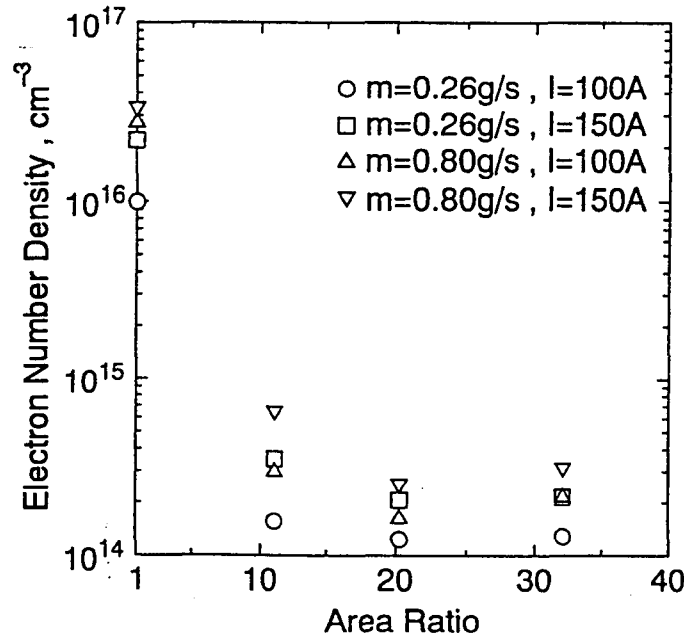


図 4-16 ノズル部・中心軸上の電子数密度の軸方向変化

3) 窒素分子、窒素分子イオンの振動温度と回転温度の軸方向変化

ノズル部での窒素分子、窒素分子イオンの振動温度の中心軸上における軸方向変化をそれぞれ図 4-17、図 4-18 に示す。窒素分子の振動温度はノズル部で 1500K から 2000K 程度減少しており、ノズル出口面で約 6000K から約 9000K のほぼ一定の値になっている。また、窒素分子イオンの振動温度もノズル部で 2500K から 3500K 程度減少しており、ノズル出口面で約 6000K から約 8000K の値になっている。また、入力が大きくなると振動温度も増加していることから、スロート部で分子の高いエネルギー準位への振動励起が頻繁に行われていると推測される。

次に、ノズル部の窒素分子、窒素分子イオンの回転温度の中心軸上における軸方向変化をそれぞれ図 4-19、図 4-20 に示す。窒素分子、窒素分子イオンの回転温度はノズル部で 2000K から 3000K 程度減少し、ノズル出口面で約 1000K から約 2000K の値になっていることがわかる。一般に分子の回転と並進の緩和時間は非常に短いのでノズル部の重粒子温度はこの回転温度とほぼ等しいと考えられる。

5-3-4 節で述べたようにスロート部では温度平衡状態であると考えられることから窒素分子、窒素分子イオンの振動温度と回転温度もほぼ等しく約 10000K 以上であると推測される。しかしノズル部では、超音速膨張によりいずれのプラズマ構成粒子の温度も減少が見られるものの、回転温度が著しく減少するのに対し振動温度の減少はわず

かであるため温度非平衡状態となり、ノズル出口面では約 5000 K の温度差となっている。これは、窒素分子、窒素分子イオンの回転励起の緩和時間が非常に短く、回転励起はノズル部で直ちに緩和されるが、振動励起の緩和時間はノズル部に分子が滞在する時間よりも長く²⁾、ノズル部で振動励起が十分に緩和されないままノズルの外に排出されるためであると考えられる。

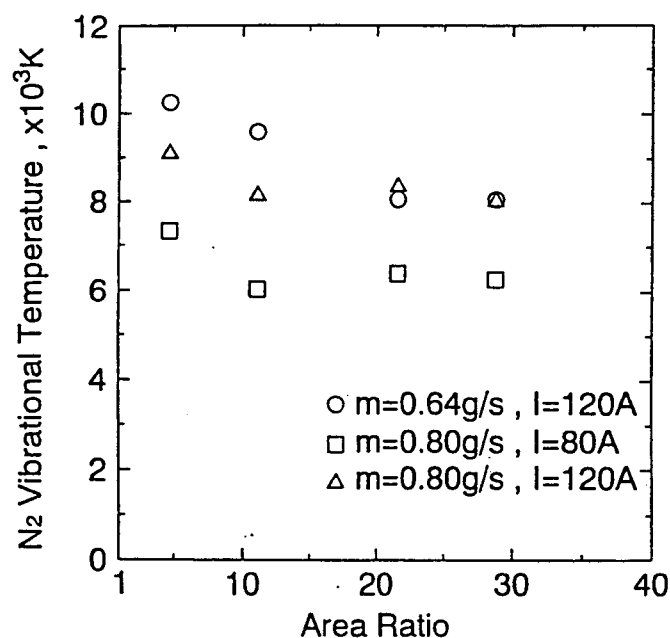


図 4-17 ノズル部・中心軸上の窒素分子振動温度の軸方向変化

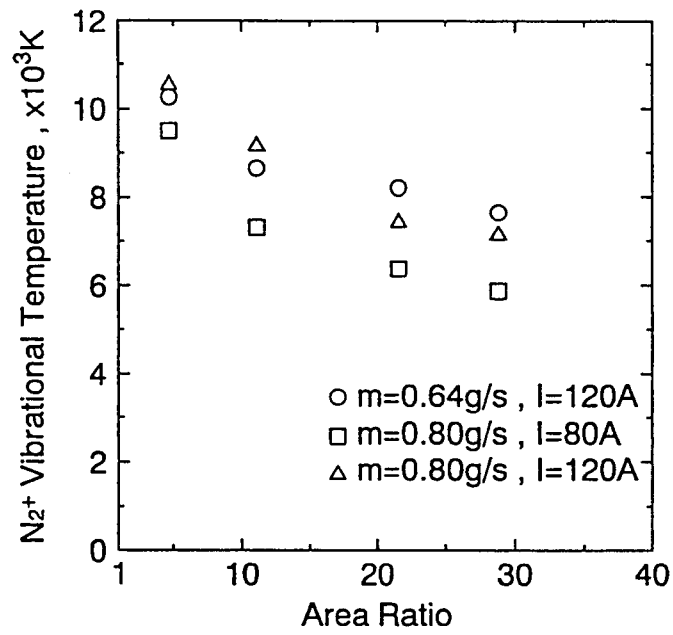


図 4-18 ノズル部・中心軸上の窒素分子イオン振動温度の軸方向変化

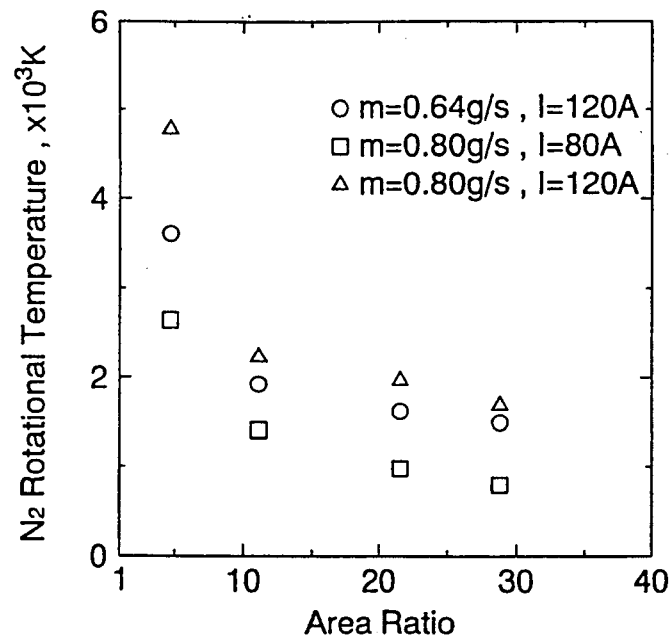


図 4-19 ノズル部・中心軸上の窒素分子回転温度の軸方向変化

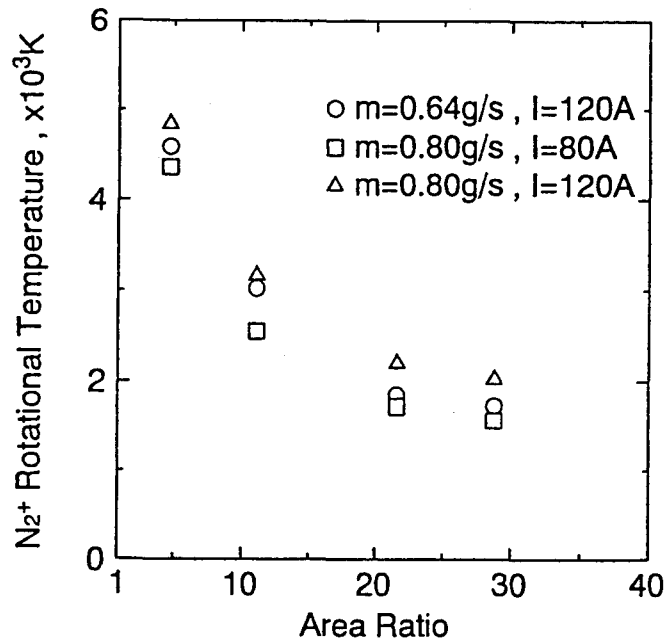


図 4-20 ノズル部・中心軸上の窒素分子イオンの回転温度の軸方向変化

4) ノズル出口面での流れ場の物理量特性

a) 窒素分子、窒素分子イオンの振動温度と回転温度の半径方向分布

ノズル出口面での窒素分子、窒素分子イオンの振動温度の半径方向分布をそれぞれ図 4-21、図 4-22 に示す。ノズル出口面での窒素分子の振動温度は中心軸上で入力が増加にともなって高くなり約 7000K から約 9000K の比較的高い値を示している。また、窒素分子イオンの振動温度は中心軸上で約 6000K から約 8000K の値になっている。作動気体流量が多いときにスロート部でアーク柱が細く絞られることは先に述べたが

なお、ノズル出口面においてプラズマジェット中心軸近傍の振動温度の高温領域が作動気体流量が多いときに狭くなっていた。これは熱ピンチ効果により、ノズル部でもその影響を受けたものと考えられる。

次に、ノズル出口面での窒素分子、窒素分子イオンの回転温度の半径方向分布をそれぞれ図 4-22、図 4-23 に示す。ノズル出口面での窒素分子の回転温度は中心軸上で約 1000K から約 2000K の値になっている。また、窒素分子イオンの回転温度は中心軸上で約 1500K から約 2500K の値になっている。窒素分子、窒素分子イオンの回転温度も振動温度と同様に、プラズマジェット中心軸近傍でわずかに高い値を示していることがわかる。

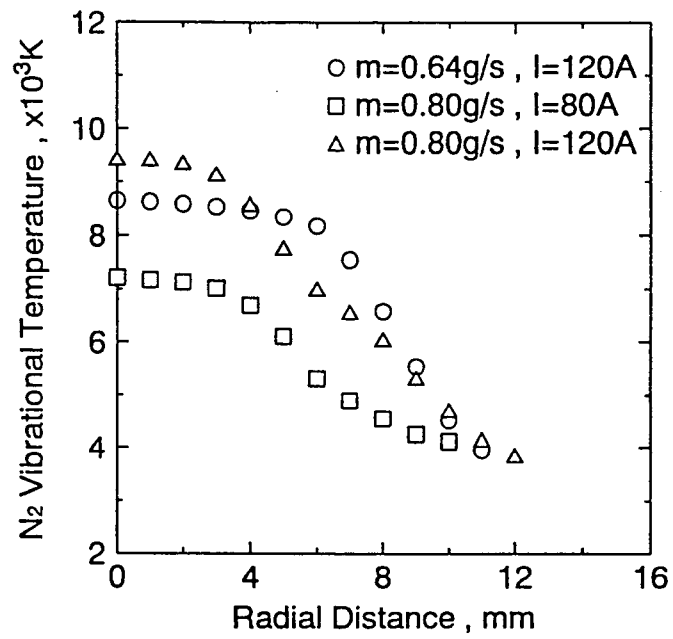


図 4-21 ノズル出口面での窒素分子振動温度の半径方向分布

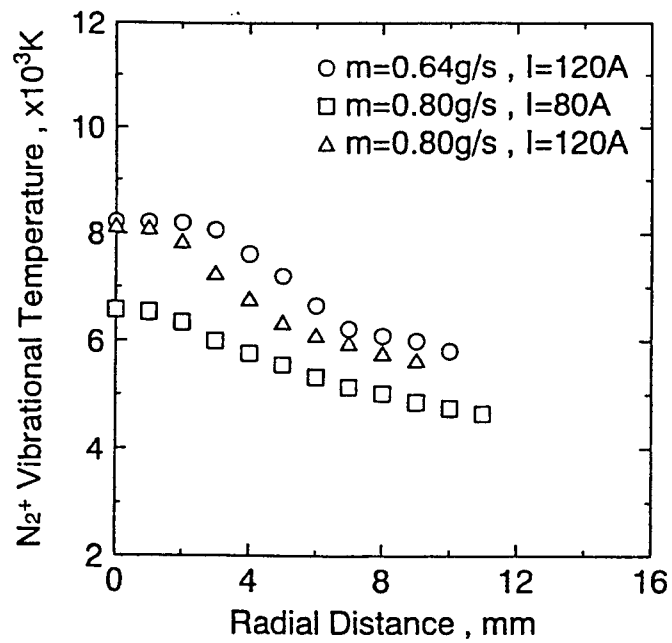


図 4-22 ノズル出口面での窒素分子イオン振動温度の半径方向分布

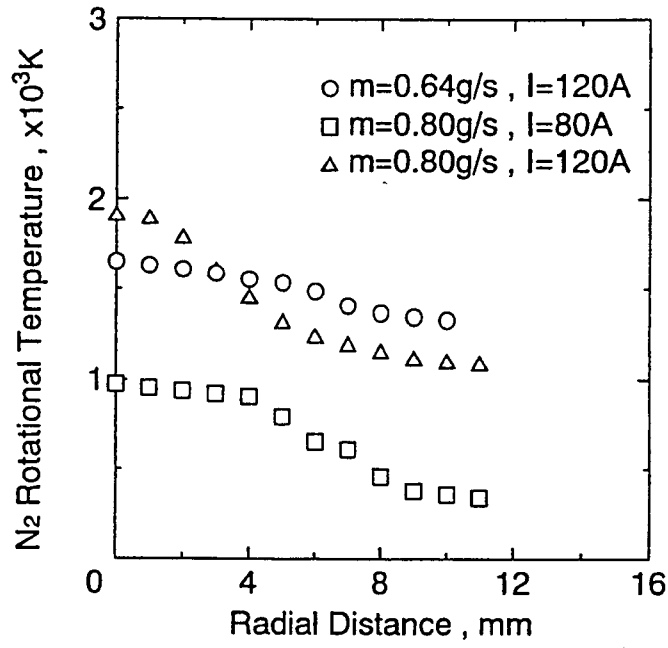


図 4-23 ノズル出口面での窒素分子回転温度の半径方向分布

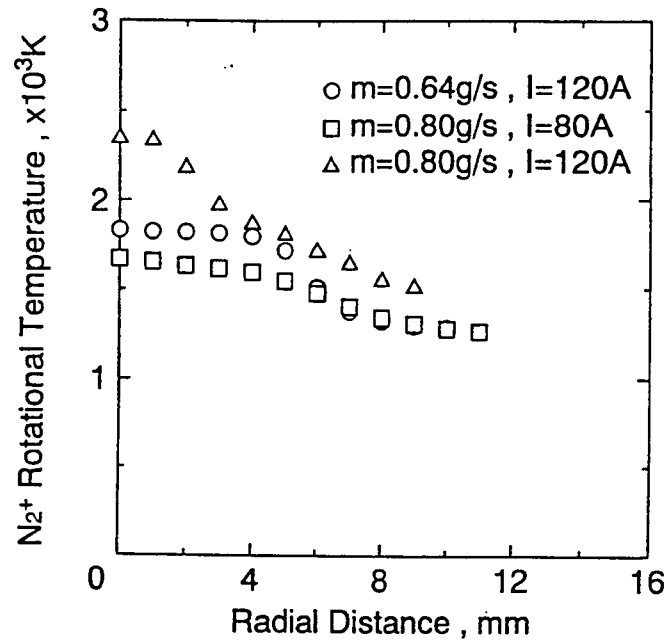


図 4-24 ノズル出口面での窒素分子イオン回転温度の半径方向分布

b) 電子数密度の分布

ノズル出口面での電子数密度の半径方向分布を図 4-25 に示す。ノズル出口面の電子数密度は半径方向にわずかに減少しているが、ほぼ一定の値になっており、ノズル出口面ではプラズマ密度の均一な領域が広範囲に広がっている。

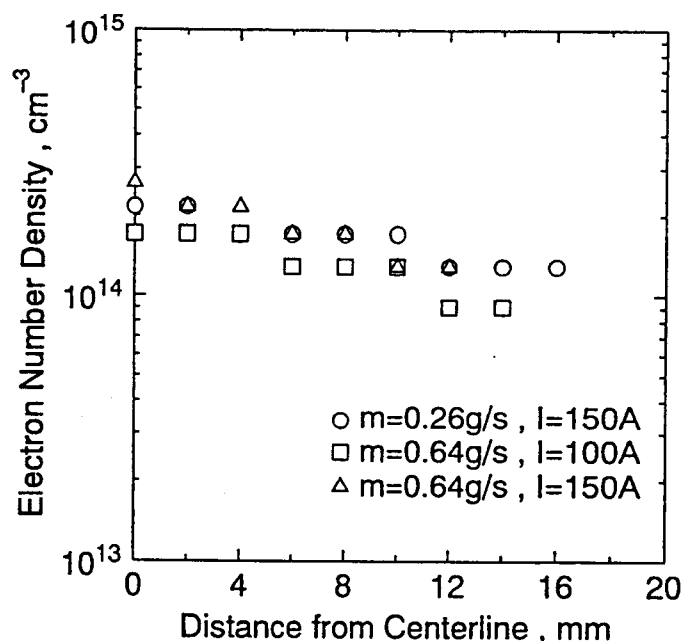


図 4-25 ノズル出口面での電子数密度の半径方向分布

4-3-5 考察

一般にスロート部では電子と重粒子との衝突が頻繁に起こっているために温度平衡状態であると考えられてきた。本実験では、分光測定により電子温度と窒素分子イオンの振動温度がほぼ等しいことからスロート部でほぼ温度平衡状態になることを確かめることができた。そして、投入電力が増加するとスロート部で電離反応が頻繁に起こり、電子数密度が大きくなるために圧力が増加し、電子温度が直線的に上昇することがわかった。また、作動気体流量が増加すると熱ピンチ効果によりアーク柱が細く絞られて比入力が大きくなり、ジュール加熱が効率よく行われることがわかった。

これに対しノズル部では作動気体の超音速膨張にともなう圧力の急激な低下により電子数密度も減少し、窒素分子、窒素分子イオンの振動温度と回転温度との間に温度差が生じた。ノズル出口面での各種温度の半径方向分布を図 4-26 に示す。分子の回転と並進の緩和時間は非常に短く、ノズル部で約 1.0×10^{-8} 秒以下²⁾ である。したがってノズル部の重粒子温度は回転温度にほぼ等しいと考えられる。一方、窒素分子の振動温度の緩和時間は、Millikan と White の実験³⁾ により (4-1) 式で表される。

$$\tau = \frac{1}{P} \exp \left\{ A_{sk} \left(T^{-\frac{1}{3}} - 0.015 \mu^{\frac{1}{4}} \right) - 18.42 \right\} \quad (4-1)$$

ここで、 A_{sk} は定数、 μ_{sk} は換算質量である。この式から圧力が低いほど緩和時間が長くなることがわかる。したがって、ノズル部で圧力が急激に減少することから緩和時間が長くなり、ノズル部で圧力が約 1.0×10^2 Pa、重粒子温度が約 2000 K のとき約 1.0×10^{-3} 秒程度の値になると推測される。また、平均排出速度は約 4000 m / s 程度と推測される⁴⁾。したがって、本実験で用いたプラズマジェット発生装置ノズル部に粒子が滞在する時間は約 7.0×10^{-6} 秒であることからノズル部で振動励起がほとんど緩和されず、ノズル出口面で温度非平衡状態になったと考えられる。

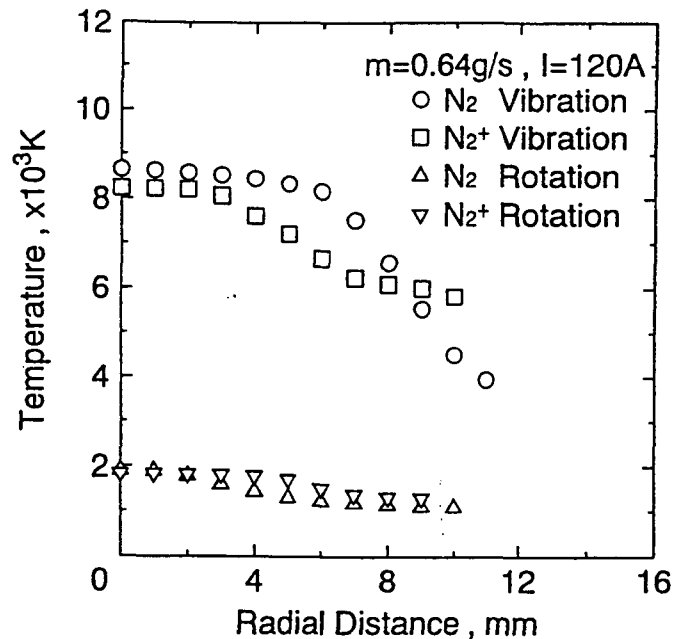


図 4-26 ノズル出口面での各種温度の半径方向分布

また、4-3-2節で述べたようにノズル中央より下流では電離再結合反応が凍結していると推測される。そして、ノズル出口面で電子数密度が約 1.0×10^{14} cm⁻³ であることから窒素分子イオンの数密度が非常に小さいと考えるとこれとほぼ同数の窒素原子イオンが再結合せずにノズルの外に排出されるものと考えられる。したがって、凍結流損失として電離損失が重要であることがわかる。また6章の数値解析においては、電離再結合反応のみならず解離再結合反応についても反応の凍結を示唆する結果が得られ、凍結流損失として解離損失も重要であると考えられる。なお、窒化処理などの表面処理

プロセスに用いられているグロー放電により発生させたプラズマの電子数密度は 10^{10} ~ 10^{11} cm^{-3} のオーダーであり⁵⁾、本実験の圧力下（30～80 Pa）で発生させた超音速プラズマジェットは、ノズル出口面においても依然高密度のプラズマとして存在していることが明らかとなった。

4-4 結 言

本章では、窒素を作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ構造をプラズマ発光分光法により調べた。以下に、得られた主要な結果をまとめる。

- 1) 窒素を作動気体とした場合、スロート部では窒素原子イオンスペクトル、窒素分子の回転-振動スペクトル、窒素分子イオンの回転-振動スペクトルが観測された。一方、ノズル部内においては、窒素分子の回転-振動スペクトル、窒素分子イオンの回転-振動スペクトルが観測されたが、窒素原子イオンスペクトルは観測されず、ノズル部の電子励起特性温度は求められなかった。
- 2) 超音速プラズマ発生装置の中心軸上付近には、高温、高密度のアーク柱領域が存在している。またそのアーク柱領域は、熱ピンチ効果により作動気体流量を増加させるほど細く絞られ、電子数密度が高くなる。
- 3) 窒素を作動気体として用いた場合のプラズマジェットは、スロート部では重粒子温度と電子温度（水素原子・拘束電子の励起特性温度）は共に 10000 K 程度であり、温度平衡状態にあることがわかった。
- 4) ノズル部においては超音速膨張が起こり、いずれのプラズマ構成粒子も温度の減少が見られた。しかしながら、励起状態からの緩和時間の短い回転温度の低下が激しいのに対し緩和時間の長い振動温度の低下はわずかであり、ノズル部内では窒素分子イオン・ラジカルの振動温度、回転温度が大きく異なる温度非平衡状態となっていることがわかった。なお、ノズル出口面での回転温度は 2000 K、振動温度は 9000 K であった。
- 5) 電子数密度も超音速膨張によりノズル部において著しく低下し、スロート部では約 10^{16}cm^{-3} と高密度であったのに対し、ノズル出口面では 10^{14}cm^{-3} となった。しかしながら、この値は同程度の圧力下で使用する高周波プラズマやマイクロ波プラズマの 10 倍以上であり、本研究における圧力下（30~80 Pa）で発生させた超音速プラズマジェットは、ノズル出口面においても依然高密度なプラズマとして存在していることがわかった。

参考文献

- 1) 山本 学, 村山精一 : プラズマの分光計測 , 学会出版センター, 東京, 1995.
- 2) 神元五郎 : 高速流動, コロナ社, 東京, 1976.
- 3) Millikan, R.C. and White, D.R. : Systematics of Vibrational Relaxation, J. Chem. Phys., **39**, 12 (1963), pp.3209- 3213.
- 4) Kigg, D.Q. and Butler, G.W. : Modeling and Measurement of N₂ Arcjet Performance, AIAA-90-2616, July 1990.
- 5) 奥宮正洋、恒川好樹、新美 格、松本敏行、田中勝也 : 日本金属学会誌, **60**, 2 (1996), pp.225- 230.

注) 本解析で使用した陽極のノズル部は、入口からの軸方向距離が断面積比（軸方向距離に対応する位置の断面積/スロート部断面積）に比例しており、プラズマ物理量の軸方向変化は断面積比変化として考えることができる。従って本論文では軸方向変化を示す図の横軸を全て断面積比で表し、ノズル角の異なる陽極に対しても適用できるようにした。

第5章 水素／窒素混合気体及びアンモニアを作動気体とした場合の 超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ分光測定

5-1 緒言

前章では窒素を作動気体とした場合の分光測定を行ったが、窒化処理などの実際の窒化物形成プロセスにおいては、化学的に活性なアンモニアもしくは水素／窒素混合気体の使用が主であり、今後これらの作動気体を用いたプラズマジェットの構造解明が重要になるものと考えられる。本章では、作動気体に水素／窒素混合気体およびアンモニアを用いた場合の直流プラズマジェット発生装置内部のプラズマからの放射光を分光測定することによって種々の物理量を求め、加熱流れ場の構造を明らかにする。

5-2 実験装置および方法

5-2-1 各種温度の決定手順

分光測定により得られたスペクトルから各種温度を求める手順については、4章で述べたので本章では割愛する。ただし電子温度は、水素原子・拘束電子の励起特性温度（以下、電子励起特性温度）として求めた。またNHラジカルの回転温度の軸方向変化については、回転スペクトルの中の $P_{\infty}(10)$ 、 $P_{\infty}(14)$ 、 $P_{\infty}(20)$ のスペクトルの放射強度を測定し、相対強度法により求めた。

5-2-2 作動条件

本研究では作動気体に水素／窒素混合気体およびアンモニアを用いて、表5-1に示すように、放電電流を80 Aから150 A、作動気体の流量を0.10 g/sから0.21 g/sの間で変化させ、また水素／窒素の混合比は混合気体の組成を $N_2 + nH_2$ として、 $n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ （ヒドラジン模擬）、 $2.5, 3.0$ （アンモニア模擬）と変化させる。この場合、混合気体の質量流量を一定として n の値を変化させる。なお分光データの取得はプラズマジェットを始動させ、放電電圧が安定した後で行う。

表5-1 作動条件

作動気体	$NH_3, N_2 + nH_2$
放電電流	80 - 150 A
作動気体の流量	0.07 - 0.26 g/s
入力	3.36 - 12.3 kW

5-3 実験結果および考察

5-3-1 観測スペクトル (アンモニア)

アンモニアを作動気体とした場合にプラズマジェット発生装置内部で測定されたスペクトルは、水素原子の線スペクトル、NH ラジカルの回転スペクトル、窒素分子の回転-振動スペクトル、窒素原子イオンの線スペクトルであった。

NH ラジカルの回転スペクトルを図 5-1 に示す。このスペクトルは、イメージインテンスファイアー (Image Intensifier : I・I) を使用しない場合でも十分鮮明な波形が測定されるが、ここでは I・I を用いた場合の波形を示す。測定されたのは、電子状態の遷移が $A_3\Pi \rightarrow X_3\Sigma^-$ で、振動準位の遷移が 0-0、1-1 のスペクトルである^{1) 2)}。水素原子の線スペクトルと同様に、これらのスペクトルより、相対強度法を用いて NH ラジカルの回転温度の軸方向変化を求めた。

図 5-2 に示す窒素分子の回転-振動スペクトルは、ノズル部では I・I を使用しなければ鮮明な波形を測定することができず、スロート部においては I・I を使用した場合でも温度を算出できるような波形が得られなかった。なお上記 2 つの回転スペクトルは、半径方向に対して強度変化が少なくアーベル変換を行うことができなかったため、回転温度の半径方向分布が得られなかった。

窒素原子イオンの線スペクトルは強度が非常に弱く、これを使って物理量を求めることはできなかった。またこのスペクトルは、電離再結合反応が進むノズル部ではほとんど測定されなかった。

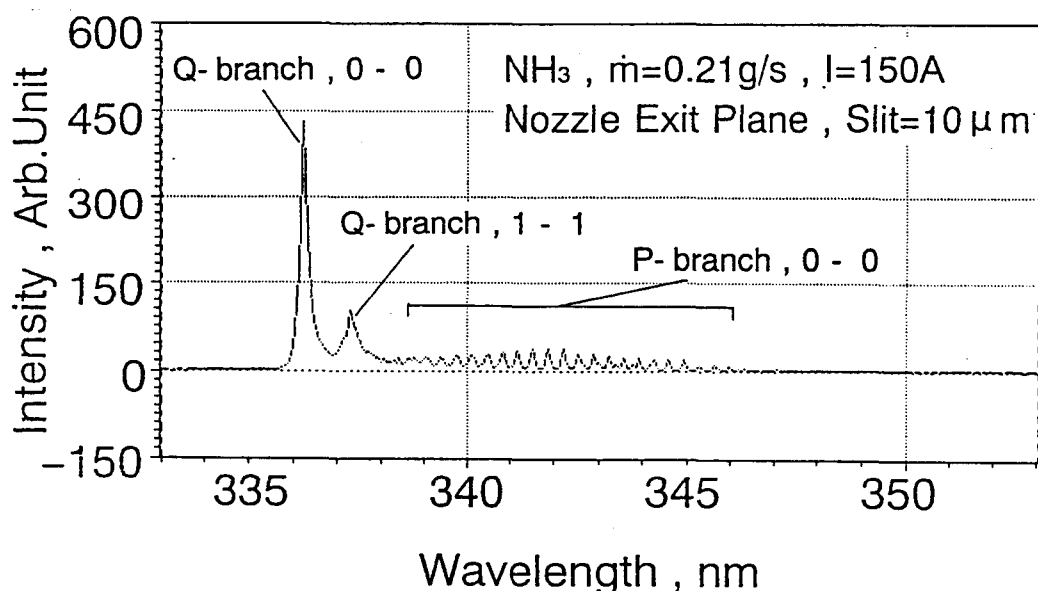


図 5-1 NH ラジカルの回転スペクトル
(ノズル部出口面)

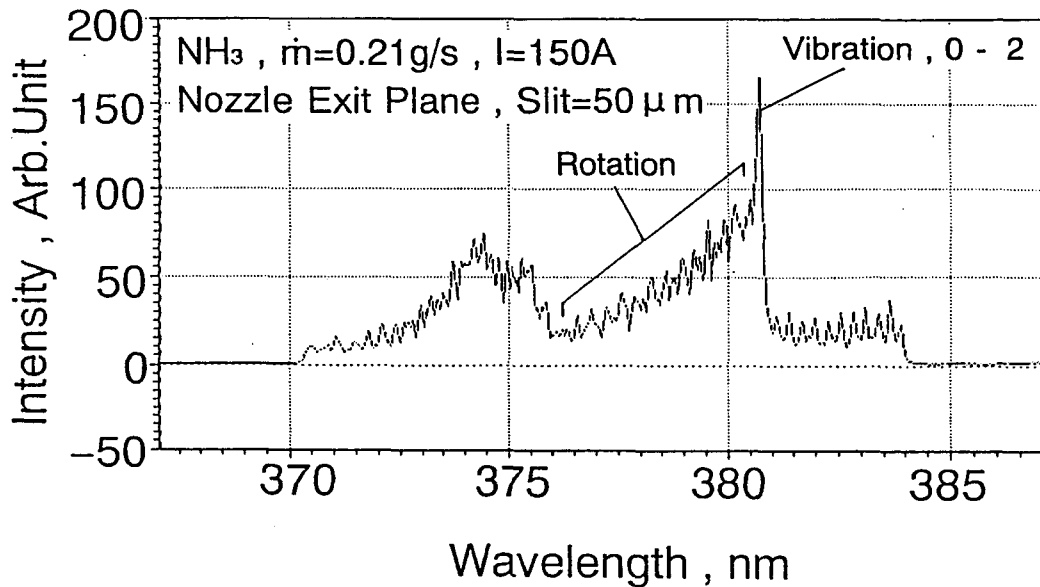


図5-2 窒素分子の回転-振動スペクトル
(ノズル出口面)

なお、窒素を作動気体として用いた場合に観測された窒素分子イオンのスペクトルは、水素/窒素混合気体を作動気体とした場合には、スロート部・ノズル部共に観測されなかった。グロー放電などにより生成される非平衡プラズマを用いた研究では、窒素・水素プラズマによりアンモニアを形成する場合に以下の反応鎖が起こり、3), 4)の反応により窒素分子イオンがNHラジカルの生成に寄与するものと考えられている。

- 1) $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$
- 2) $H_2 + e \rightarrow 2H + e$
- 3) $N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$
- 4) $N_2^+ + H \rightarrow N_2H^+$
- 5) $N_2H^+ + e \rightarrow NH + H$
- 6) $N + H \rightarrow NH$

超音速プラズマジェットは、スロート部では解離・電離反応が再結合反応に比べて支配的であるが、上記のような反応が起こり窒素分子イオンのスペクトルが観測されなかったものと推測される。

5-3-2 観測スペクトル（水素／窒素混合気体）

次に、作動気体に水素／窒素混合気体を用いたときの測定スペクトル結果を示す。観測されたスペクトルはスロート部、ノズル部共アンモニアと同じであった。

混合気体（ $N_2 + nH_2$ ）を用いたときの $n=3.0$ （アンモニア模擬）の場合に測定された窒素分子の回転-振動スペクトルを図 5-3 に示す。スペクトル波形は図 5-2 のアンモニアを用いた場合と異なることがわかる。模擬気体の場合には、窒素分子の回転-振動スペクトルの中に水素のバルマー系列の弱い線スペクトル（量子数変化： $9 \rightarrow 2$ 、 $10 \rightarrow 2$ 、 $11 \rightarrow 2$ ）が重なって出現している。従って作動気体に模擬気体を用いた場合、アンモニアを用いた場合に比べ多くの水素原子がプラズマ中に存在していると推測される。

$n=3.0$ （アンモニア模擬）の場合、この他の測定スペクトルに関してはアンモニアの結果とほぼ同じ傾向になったので、アンモニアの場合と同様にして各種温度や電子数密度の半径方向分布や軸方向変化を求めた。しかし同じ条件で測定した場合、分子（NHラジカル、窒素分子）スペクトルに関してはアンモニアの場合に、原子（水素原子、窒素原子）スペクトルに関しては模擬気体場合に強いスペクトルが観測された。従って、プラズマジェット内において作動気体にアンモニアを用いた場合には、模擬気体の場合に比べ粒子はより多く分子状態で存在していると考えられる。

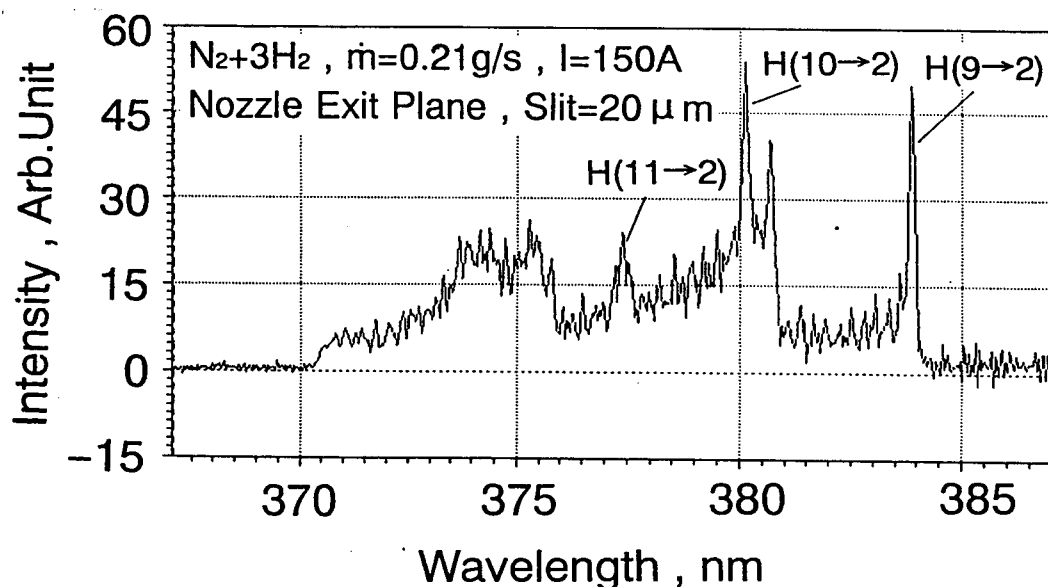


図 5-3 窒素分子の回転-振動スペクトル
（ノズル部出口面）

n の変化に対する H_α 線スペクトル、窒素分子、NH の回転スペクトルの強度変化を図 5-4 から図 5-6 に示す。窒素分子の回転スペクトルはスロート部では非常に弱かったので、スロート部に最も近い Position-B における観測スペクトル強度の変化を示した。 H_α 線スペクトル強度はスロート部、ノズル部出口面ともに n の値に対して大きく変化しており、水素の混入量を増やせばプラズマ中で水素原子の粒子数が増加し、発光量も増加することがわかる。

窒素分子の回転スペクトル強度は、Position-B では n の値の増加に伴い著しく増加したのに対し、ノズル出口面ではわずかな増加しか見られなかった。この原因としては、窒素分子は、スロート部付近で入力が増加に伴い活性な状態になる水素原子や電子との衝突頻度の増加により励起され、緩和時に発光するので、衝突する粒子のエネルギーの大きさ、つまり入力が増加に従ってスペクトル強度は増加する。しかし、衝突のあまり生じないノズル部出口面付近ではそれらの粒子から受けるエネルギーは著しく低下し、混合比の変化に対してもあまりスペクトル強度は変化しないということが推測される。

NH の回転スペクトル強度は、スロート部、Position-B、ノズル部出口面すべてにおいて n の値に対して直線的に増加しており、 n の変化に伴う強度の変化も大きな違いは認められなかった。この理由については、5-3-10 節にて述べる。

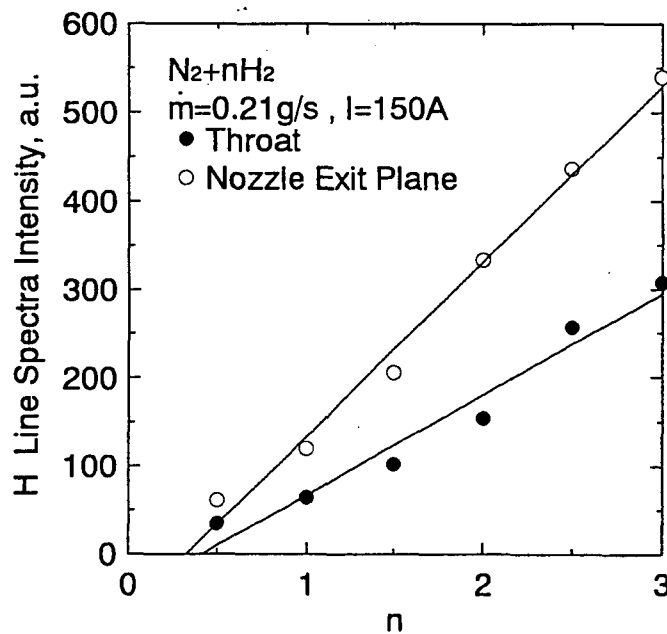


図 5-4 H_α 線スペクトルの強度変化

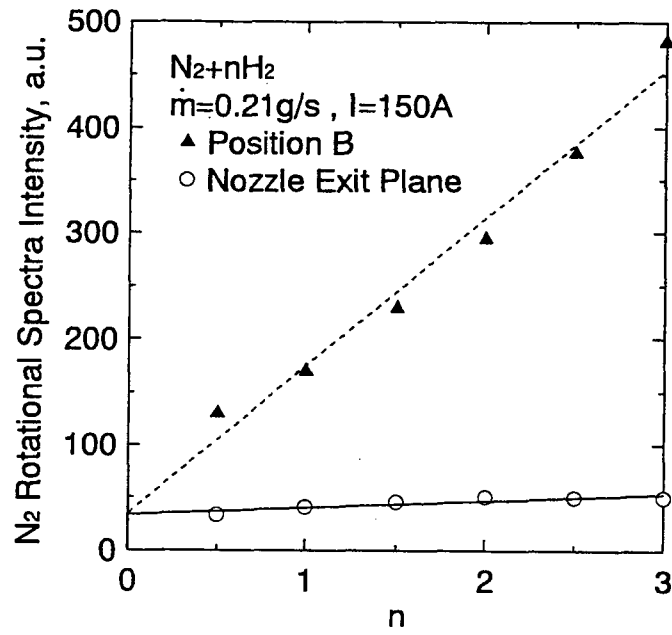


図 5-5 窒素分子の回転スペクトルの強度変化

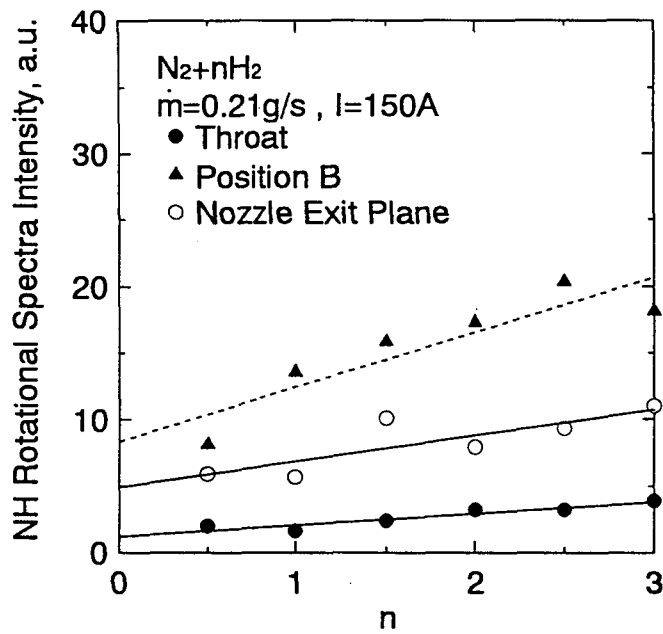


図 5-6 NH の回転スペクトルの強度変化

5-3-3 放電電圧-放電電流特性

作動気体にアンモニアを用いたときの放電電圧-放電電流特性を図 5-7 に示す。アンモニアの場合も窒素の場合と同様、放電電流が増加するにしたがって放電電圧がわずかに減少し、作動気体の流量が増加すると放電電圧が増加した。

次に、作動気体に水素/窒素混合気体を用いたとき ($\dot{m}=0.21 \text{ g/s}$) の放電電圧-放電電流特性を図 5-8 に示す。 $n=1.5$ 以上で電流値が 80 A の場合におけるデータがないのは、これらの条件では安定した作動が得られなかったからである。 n が増加し水素の混合比率が上がるとそれともなって放電電圧も上昇している。この原因としては、全体の質量流量を一定にしているので、 n の値が大きくなれば気体中に含まれる総粒子数が多くなりそれだけ解離や電離にエネルギーを費やすためであると考えられる。またアンモニアと模擬気体 ($n=3.0$) を比べると、多少模擬気体の放電電圧がアンモニアのそれより高くなっている。この理由としては、混合気体の場合にはアンモニアの場合に比べ原子として存在している粒子の数が多く、必要となる解離エネルギーが多くなることと、水素の熱伝導性が優れているので水素を介して電極へ失われる熱量が多くなることから推測される。

5-3-4 真空チャンバー圧力-投入電力特性

作動気体にアンモニアを用いた場合の真空チャンバー圧力-投入電力特性を図 5-9 に示す。投入電力の増加にともない圧力が直線的に増加している。これは、投入電力が増加するとそれだけスロート部におけるアンモニアの解離、電離が多く起こり、その影響でノズル部において再結合されずに真空チャンバー中に達する粒子の数が増加するためと考えられる。

5-3-5 真空チャンバー圧力-水素/窒素混合比特性

作動気体に水素/窒素混合気体を用いたときの真空チャンバー内の圧力-水素/窒素混合比特性を図 5-10 に示す。どの作動条件においても混合比が増加するに伴ってチャンバー圧力も上昇している。これは混合比を増加させる、つまり水素の混合量を増加させることにより作動気体中に含まれる粒子の数が増加し、チャンバー中の粒子数が増えるためであると推測される。また、アンモニアとアンモニア模擬気体 ($n=3.0$) の圧力を比べると模擬気体の圧力がわずかに高くなっており、真空チャンバー内(ノズル部出口面より下流)において、模擬気体を作動気体とした場合の粒子数はアンモニアの場合に比べて多くなると推定される。

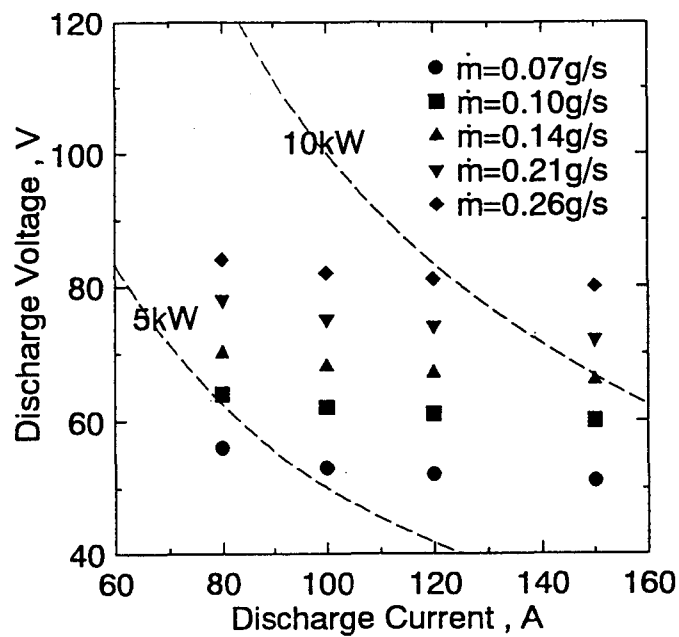


図 5-7 放電電圧-放電電流特性
(作動気体：アンモニア)

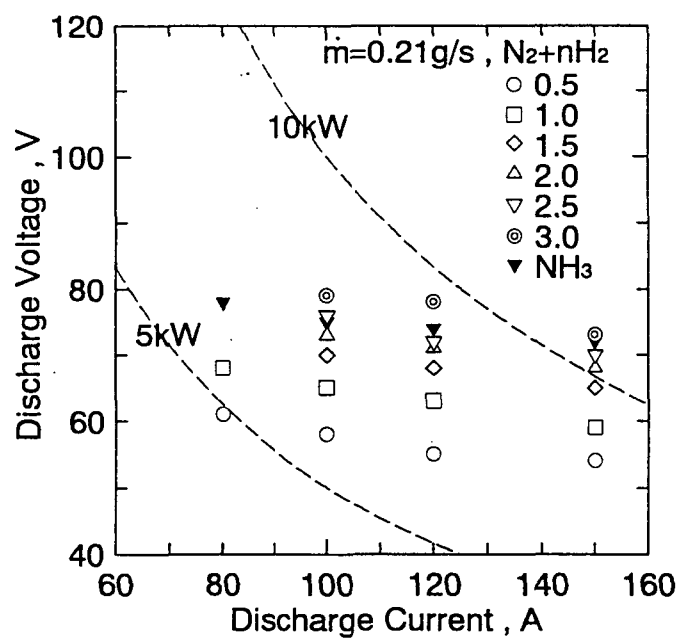


図 5-8 放電電圧-放電電流特性
(作動気体：水素/窒素混合気体)

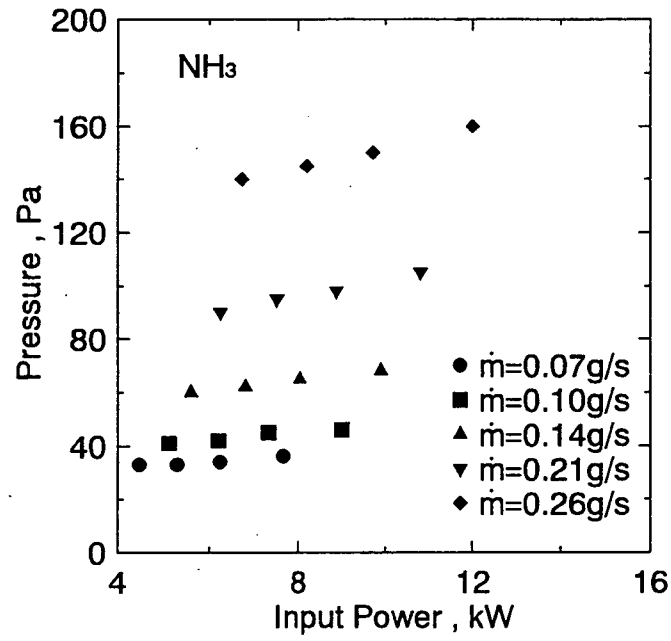


図 5-9 圧力-投入電力特性
(作動気体：アンモニア)

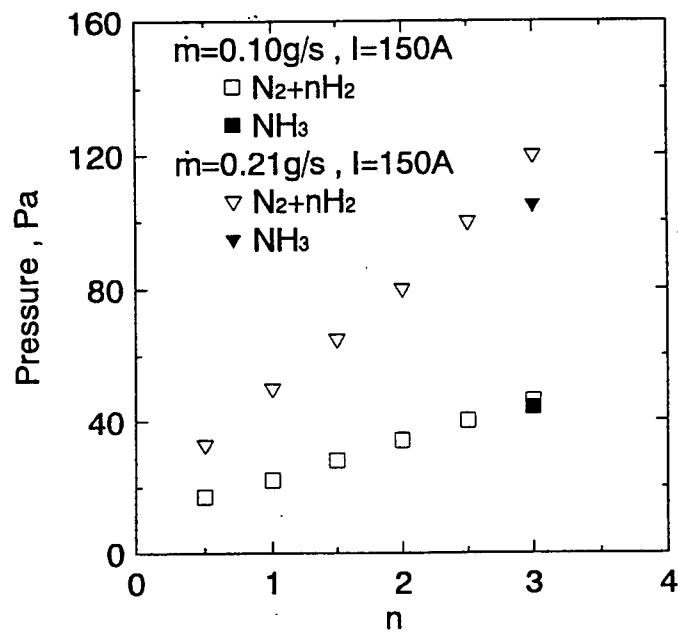


図 5-10 圧力-水素/窒素混合比特性

5-3-6 水素原子の電子励起特性温度-投入電力特性

作動気体にアンモニアを用いたときのスロート部での水素原子の電子励起特性温度-投入電力特性を図 5-11 に示す。スロート部では、電子励起特性温度は電力の増加に伴って約 6000 K から約 14000 K にまで直線的に増加している。これは、投入電力が増加するとジュール加熱によって電子に与えられるエネルギーが増加し、電子励起特性温度とほぼ等しいと考えられる自由電子の温度が増加するためと推定される。

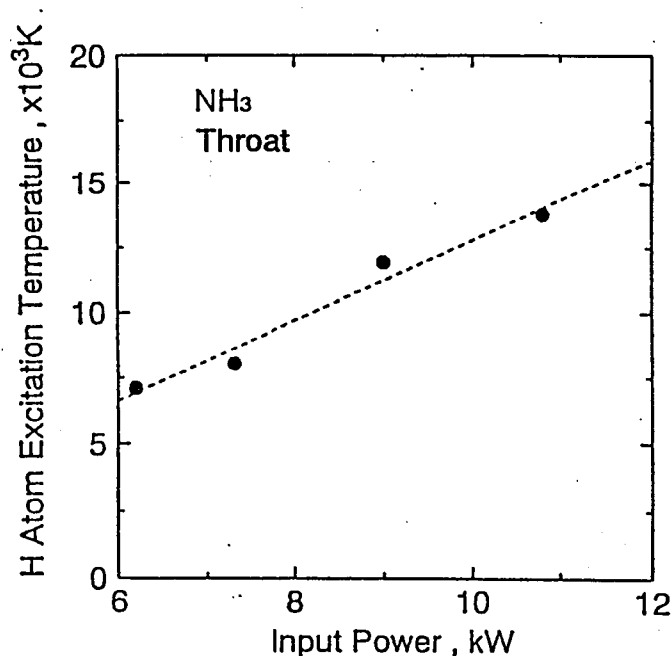


図 5-11 電子励起特性温度-投入電力特性
(作動気体 : アンモニア)

5-3-7 電子数密度の半径方向分布ならびに軸方向変化

作動気体にアンモニアおよびアンモニア模擬気体を用いたときの、スロート部での電子数密度の半径方向分布を図 5-12 に示す。スロート部では、電子数密度は中心軸上付近で約 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度となっており、半径方向に進むに従って、その値は徐々に低下していることがわかる。また、電子数密度が半径方向に 1.75 mm まで観測されていることより、この付近まで高密度なアーク柱領域が存在していると考えられる。

次に、電子数密度の軸方向変化を図 5-13 に示す。質量流量が 0.21 g/s の場合、スロート部で電子数密度は約 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。ノズル部に入り急激に減少し、Position-D では約 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となり、ノズル部出口面ではこの作動条件において電子数密度は求めることができなかった。従ってノズル部出口面においては電子数密度がそれ以下、つまり $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下になっていると推測される。一方、質量流量が

0.10 g/s の場合は、ノズル部での電子数密度の減少はさらに激しくなり、 Position-C より下流では測定ができなかった。したがって水素/窒素混合気体およびアンモニアを 作動気体として用いた場合は、作動気体に窒素を使った場合に比べてノズル部における 電離再結合反応が高い割合で進行しているものと考えられる。

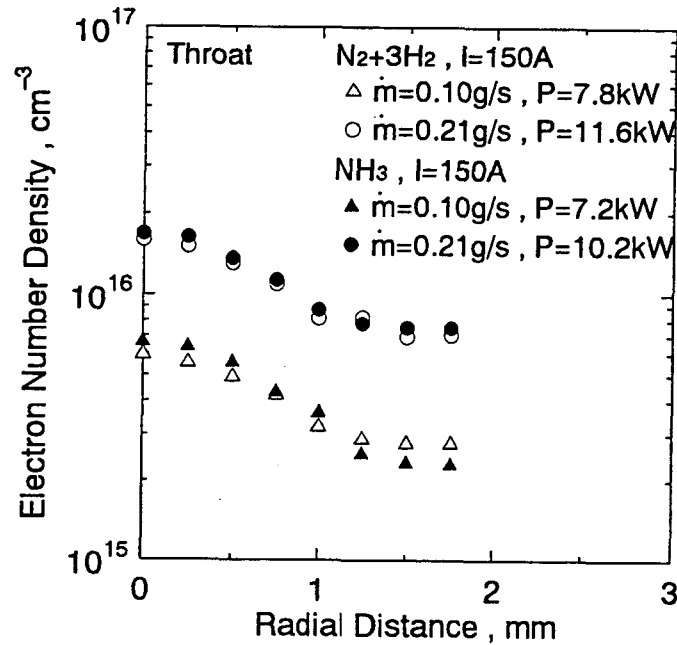


図 5-12 電子数密度の半径方向分布 (スロート部)

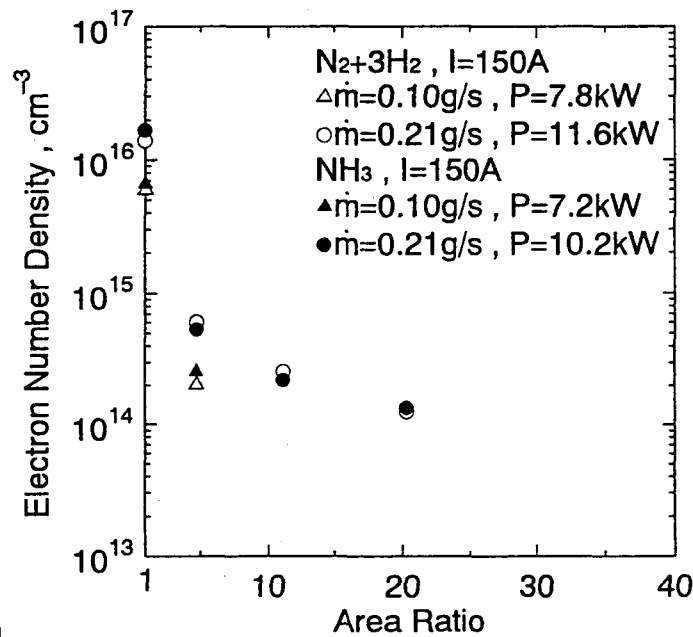


図 5-13 電子数密度の軸方向変化

5-3-8 水素原子の電子励起特性温度の半径方向分布ならびに軸方向変化

スロート部における水素原子の電子励起特性温度の半径方向分布を図 5-14 示す。中心軸上では、電子励起温度は入力の高さに従って約 8000 K から約 12000 K となっている。そして半径方向に温度のほぼ一定な領域が約 0.25 mm 存在した後、温度は外側に進むに従って徐々に減少し 1.75 mm では約 6000 K になっている。このことより、スロート部では高温、高密度なアーク柱領域が半径方向に約 1.75 mm まで存在していると推測される。また、アーク柱領域の端では全ての作動条件において温度が約 6000 K となっていることより、アーク柱のまわりに存在しているコールドガス領域の温度は、中心軸上付近ほどは作動条件の影響を受けないと考えられる。作動気体にアンモニアを用いた場合と模擬気体を用いた場合を比べると、模擬気体を用いた場合には半径方向への温度勾配が大きくなっており、温度の高い領域が狭くなっている。この理由としては、水素は熱伝導率が大きく、コールドガス領域に水素が多く存在している模擬気体の場合はアーク柱領域から熱が逃げやすくなり、熱ピンチ効果が起きていると推測される。

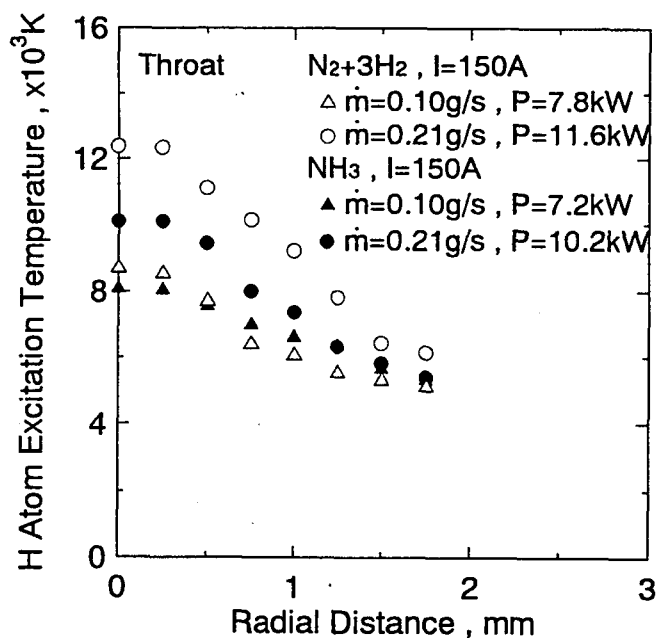


図 5-14 電子励起特性温度の半径方向分布 (スロート部)

またノズル部 (Position-B) における水素原子の電子励起特性温度の半径方向分布を図 5-15 に示す。中心軸上付近では約 5000 K から約 5600 K であった温度が、半径方向に約 3.5 mm の所では約 4000 K から約 4500 K に低下しており、分布の勾配はスロート部に比べるとかなり緩やかになっている。これによりノズル部の Position-B においては、スロート部での熱ピンチ効果の影響が残ってはいるものの、超音速膨張によりプラズマの拡散が急激に進んでいると推測される。また、模擬気体の場合の温度勾配がアンモニアの場合に比べ大きくなっていることより、模擬気体の場合にはスロート部での熱ピンチ効果の影響がより強く残っていると考えられる。

一方、Position-B より下流での温度の半径方向分布は求めることができなかった。これは、観測されるスペクトルの強度分布がなめらかな曲線を描かなくなり、アーベル変換を行うことができなくなったためである。これより Position-B より下流ではさらにプラズマの拡散が進んでいると考えられる。

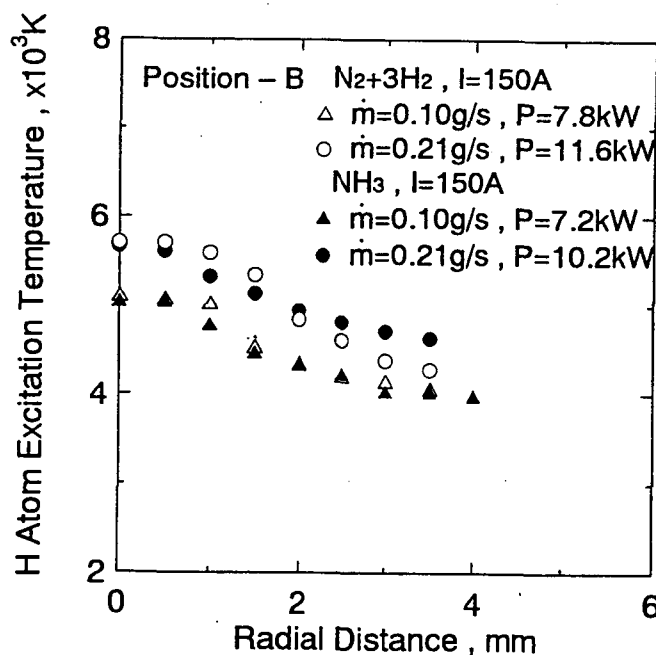


図 5-15 電子励起特性温度の半径方向分布 (ノズル部 - Position-B)

次に、水素原子の電子励起特性温度の軸方向変化を図 5-16 に示す。この図の横軸は、スロート部の断面積を 1 としたときのノズル部の断面積比を表している。電子励起特性温度は、スロート部では質量流量 0.21 g/s のとき約 11000 K、0.10 g/s のとき約 8000 K となっており、ノズル部での超音速膨張に伴って急激に減少し、ノズル部出口面ではどちらの場合も約 4000 K にまで減少していることがわかる。またスロート部では質量流量によって温度差があったのに対して、ノズル部ではその差はほとんどなくなっている

る。これにより、ノズル部における電子励起特性温度は作動条件の影響をあまり受けないと考えられる。また、ノズル部の下流付近では温度のわずかな上昇が見られる。この現象は流体力学的には説明がつかないが、同じような結果の報告例はある^{3) 4)}。これを説明するには、水素原子・バルマー系列における各遷移の放射寿命 (Radiative Lifetime) の違いが考えられる。放射寿命とは、アインシュタインの遷移確率の逆数で定義されるもので、励起された粒子がそのエネルギーを光として放出しはじめてから出し終えるまでの時間を示している⁵⁾。水素原子のバルマー系列における各遷移の放射寿命は、 H_α 線が 2.27×10^{-8} 秒、 H_β 線が 1.19×10^{-7} 秒、 H_γ 線が 3.95×10^{-7} 秒となっており、 H_α 線に比べ H_β 線、 H_γ 線の放射寿命はオーダーで1桁長くなっており、粒子の軸方向速度が非常に大きくなり、また粒子数密度が小さくなり衝突の減少により励起頻度の低下するノズル部出口面付近では、この放射寿命の影響が強くなる。分光している測定面では、 H_α 線に比べ、 H_β 線、 H_γ 線は、より上流で発光した強い放射光が測定され、ボルツマンプロットにより得られる直線の傾きが小さくなり、実際の温度よりも高くなってしまうと推測される。

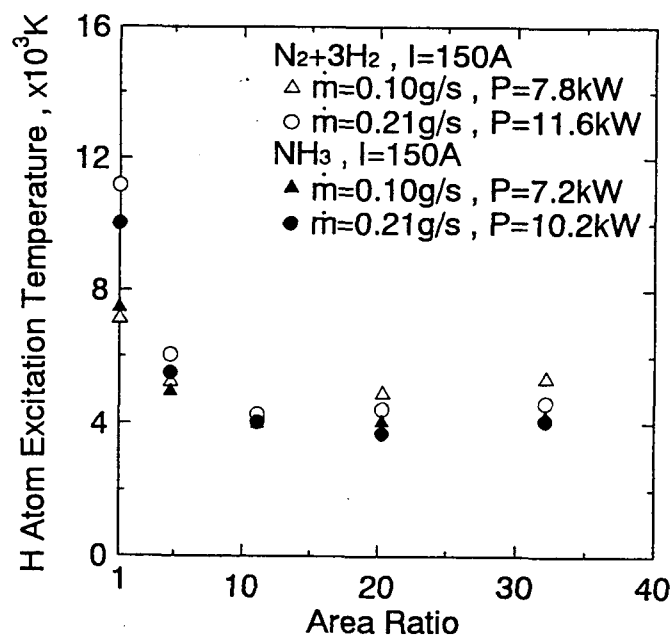


図 5-16 電子励起特性温度 (平均値) の軸方向変化

5-3-9 窒素分子の回転温度の軸方向変化

窒素分子の回転温度の軸方向変化を図 5-17 に示す。ここで、5-3-1、2 節で述べたようにスロート部では温度を求めることのできるようなスペクトル波形を得ることができなかつたので、ここではノズル部の結果のみ示す。窒素分子の回転温度はノズル部において約 500 K から約 1000 K 程度低下はしているが、全体としては約 1500 K でほぼ一定の値をとっている。また作動条件による温度の違いは、入力大きさに従っている。これらの結果は、作動気体に窒素を用いた実験結果と同じであり、ノズル部での窒素分子の回転エネルギー状態は、作動気体に水素が混入されてもほとんど影響を受けないと考えられる。

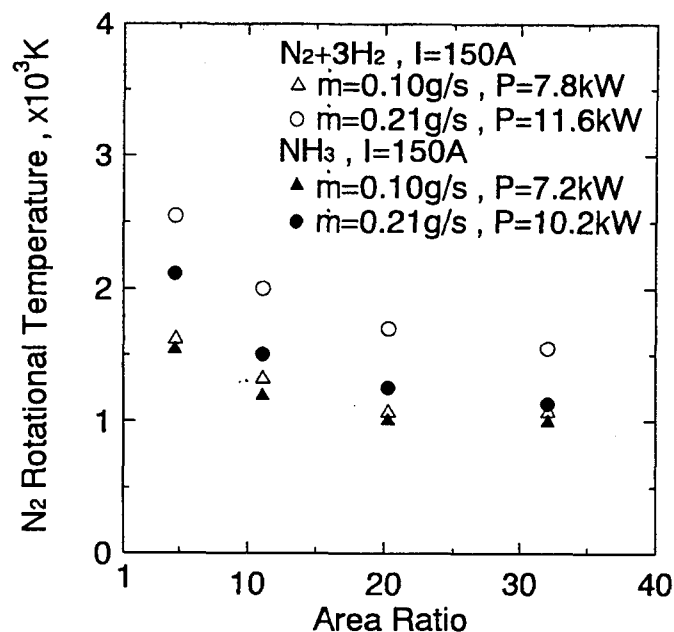


図 5-17 窒素分子の回転温度（平均値）の軸方向変化

5-3-10 NHラジカルの回転温度の軸方向変化

NH ラジカルの回転温度（平均値）の軸方向変化を図 5-18 に示す。NH ラジカルの回転温度は2つの作動気体ともに、スロート部では質量流量 0.21 g/s の場合では約 11000 K、0.10 g/s の場合は約 7000 K となっている。またノズル部では質量流量が 0.21 g/s の場合、温度は約 8000 K にまで低下して一定となっているが、0.10 g/s の場合は約 6000 K で一定となっている。作動気体にアンモニアを用いた場合に比べ模擬気体の場合は、各測定場所において数百 K 程度高くなっている。これらは、水素原子の電子励起特性温度や窒素分子の回転温度が、ノズル部で超音速膨張により大きく緩和され低下してい

る結果とは異なっている。図 5-18 に示した温度は、得られた回転スペクトル(0-0 Band)の中より図 5-19 に示すように回転の量子数が、10、14、20 の3つのスペクトルを用いて求めたものである。それぞれのボルツマンプロットは図 5-20 に示すようにほぼ直線に乗っている、つまり回転エネルギー状態はボルツマン分布に従っており、温度を定義することができると考えられる。この様な結果は、ダイヤモンド CVD プラズマジェットにおける CH ラジカルについても報告例がある^{6) 7)}。G.Raiche と J.Jeffries は、CH ラジカルの回転温度が緩和されない理由について次のように考えている。CH ラジカルは、他の粒子との回転エネルギー緩和の衝突頻度が小さく、回転温度の緩和が進行しないまま下流に流される。衝突が少ないにも関わらず強い放射光を発するのは、衝突が起これらなくても自然に発光する化学ルミネッセンス反応⁸⁾が、脱励起過程において支配的になっているためである。このことは、CH と同じように水素原子を含み極性分子となっている NH ラジカルについても言えると考えられる。つまり、スロート部において十分な衝突により励起された NH ラジカルは、ノズル部に入り回転エネルギー緩和はほとんど起これら、高エネルギー状態で凍結されたままノズル部外に排出されると推測される。脱励起衝突が急激に減少するノズル部で、スロート部と同じ様な強い発光が観測されるのは、CH ラジカルと同様、化学ルミネッセンス反応による発光が脱励起に関して支配的になるためであると考えられる。

また以上の結果より、水素/窒素混合気体を作動気体とした場合とアンモニアを作動ガスとした場合のノズル部におけるプラズマ物理量はほとんど同じであり、超音速プラズマジェット発生装置を表面処理プロセスに応用する場合には、水素/窒素混合気体とした場合にもアンモニアと同様の処理が可能であると考えられる。

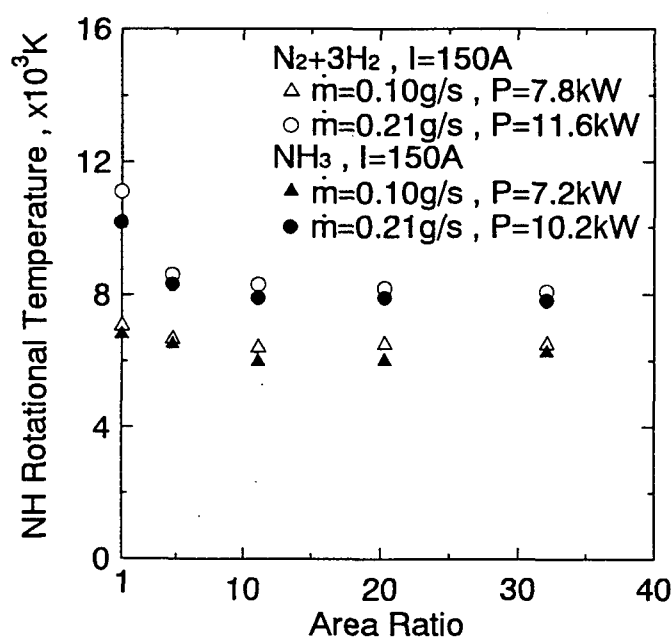


図 5-18 NH ラジカルの回転温度 (平均値) の軸方向変化

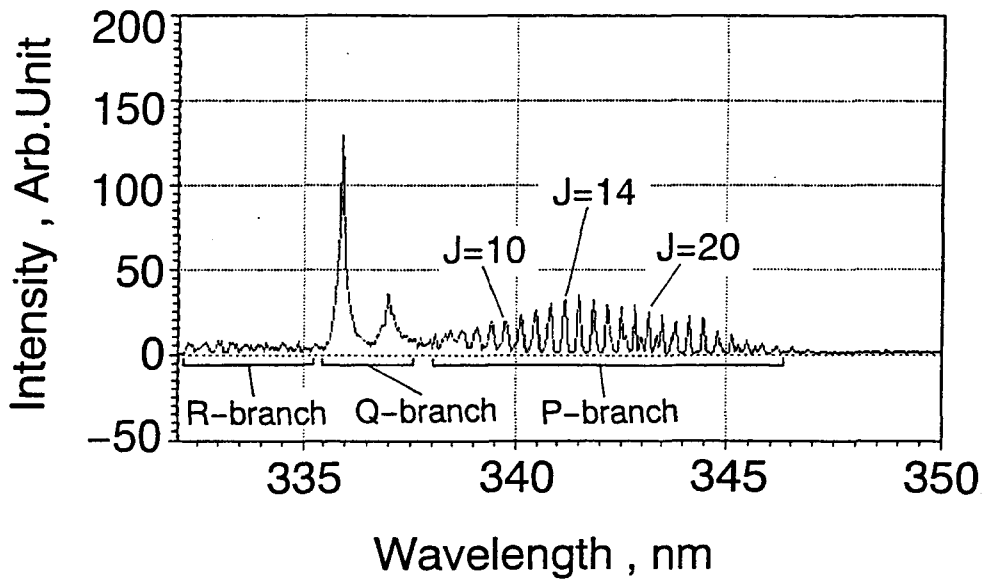


図 5-19 NH ラジカルの回転温度を求めるために用いたスペクトル

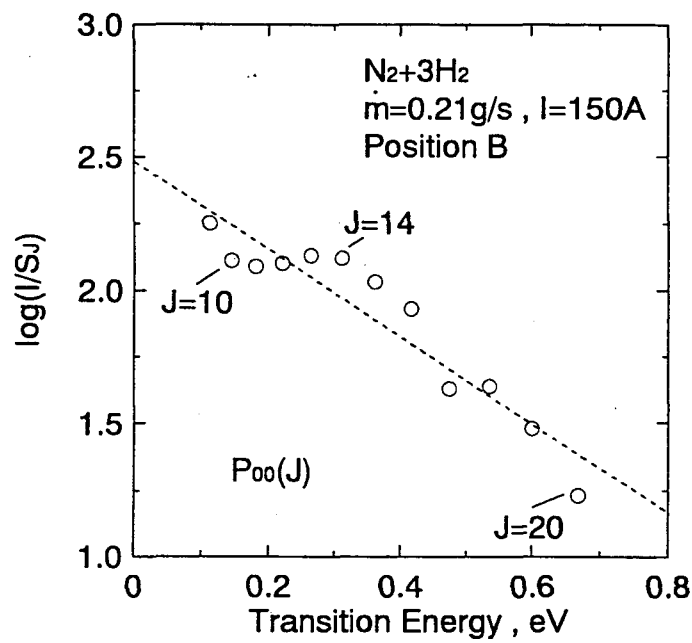


図 5-20 NH ラジカルの回転スペクトルのボルツマンプロット
(ノズル部-Position-B)

5-4 結 言

本章では、水素／窒素混合気体およびアンモニアを作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置内部の加熱流れ場の状態を、プラズマ発光分光測定により調べた。以下に、得られた主要な結果をまとめる。

- 1) いずれの作動気体の場合にも、スロート部内においては、水素原子のバルマー系列の線スペクトル、NH ラジカルの回転スペクトル、窒素原子イオンの線スペクトルが観測された。一方、ノズル部内においては、水素原子のバルマー系列の線スペクトル、NH ラジカルの回転スペクトル、窒素分子の回転スペクトルが観測された。
- 2) 超音速プラズマジェット発生装置の中心軸上付近には、高温、高密度のアーク柱領域が存在している。また、そのアーク柱領域は、熱ピンチ効果により作動気体として窒素を用いた場合に比べ細く絞られ、水素／窒素混合気体とアンモニアを比べると水素／窒素混合気体のアークがより絞られると推測される。
- 3) スロート部内においては粒子間の温度差は少なく温度平衡状態であるのに対し、ノズル部内ではいずれの粒子も超音速膨張により温度の減少が見られるものの、減少の程度は粒子種によって異なり、ノズル部では NH ラジカルの回転温度、電子温度、窒素分子の回転温度の順に温度が低くなる温度非平衡状態となっている。
- 4) NH ラジカルの回転温度はノズル内でほとんど緩和されず排出され、また水素／窒素混合気体において混合比を変化させても、スペクトル強度があまり変化しないことより、NH ラジカルと他の粒子とのエネルギー交換はあまり行われないと推測される。
- 5) 水素／窒素混合気体とアンモニアのプラズマ物理量はノズル部においてほとんど同じであった。したがって、超音速プラズマジェット発生装置を表面処理プロセスに応用する場合には、水素／窒素混合気体を作動気体とした場合にもアンモニアと同様の処理が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) Crofton, M. W., Welle, R. P., Janson, S. W. and R. B. Cohen : Temperature, Velocity and Density Studies in the 1kW Ammonia Arcjet Plume by LIF, AIAA-92-3242, July 1992.
- 2) Lents, J. M. : An Evaluation of Molecular Constants and the Transition Probabilities for the NH Free Radical, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **13**, 297 (1973).
- 3) Ruyten, W. M., Burtner, D. and Keefer, D. : Spectroscopic Investigation of a Low-Power Arcjet Plume, AIAA 93-1790, June 1993.
- 4) Manzella, D. H., Curran, F. M., Myers, R. M. and Zube, D. M. : Preliminary Plume Characteristics of an Arcjet Thruster, AIAA-90-2645, July 1990.
- 5) Loudon, R. : *The Quantum Theory of Light*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1988.
- 6) Raiche, G. A. and Jeffries, J. B. : Laser-induced fluorescence temperature measurements in a dc arcjet used for diamond deposition, *Appl. Opt.*, **32**, 24 (1993), pp.4629- 4635.
- 7) Reeve, S. W. and Weimer, W. A. : Plasma diagnostics of a direct-current arcjet diamond reactor. II. Optical emission spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2 (1995), pp. 359-367.
- 8) Gaydon, A. G. and Wolfhard, H. G. : *Flames, Their Structure, Radiation and Temperature*, 4th Ed., Wiley, New York, 1979.

第6章 プラズマジェット発生装置内部の流れ場の数値解析

6-1 緒言

前章では分光測定によりプラズマジェット発生装置内部のプラズマ状態を調べたが、分光測定では非発光の粒子の存在が確認できず、またスペクトルが観測できる粒子に関してもその数密度は求めることができない。従って超音速膨張に伴うプラズマジェット内部の凍結流の発生を確認するためには、分光測定結果と他の手段による測定結果を併用し各種プラズマ構成粒子の温度・粒子数の軸方向変化を求める必要がある。しかしながら、これらの物理量を測定する手段はほとんど確立されていないのが現状である。本章では、準一次元コア・フローモデルを用いた流れ場の数値解析により、窒素およびアンモニアを作動気体として用いた場合のプラズマジェット発生装置の内部流れ場を調べ凍結流の存在を確認した。なお窒素の場合には熱力学的に非平衡な解離・電離反応を考慮したモデルを用いたが、アンモニアの場合には衝突断面積、反応速度、エネルギー損失係数など、非平衡モデルでの計算に必要な物理量がほとんど知られていないため、熱力学的に平衡な解離・電離反応を考慮したモデルを用いた。

6-2 コア・フローモデル^{1),2)}

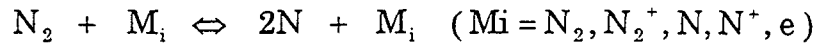
一般にプラズマジェット発生装置内部の流れ場は作動気体が解離、電離した高エンタルピー、低密度のアーク柱領域とそれを取りまく低温、高密度のコールドガス領域に分かれていると考えられている。また、アーク柱領域の流速はコールドガス領域の流速よりも大きく、この速度差はコールドガス領域からアーク柱領域に質量が流入する原因の1つとなっている³⁾。本解析では、以上のことを考慮してプラズマジェット発生装置内部の流れ場のモデル化を行った。これを図6-1に示す。コア・フローモデルとは、流れ場をアーク柱領域とコールドガス領域に分けて、両領域間での質量の移動を考えたものである。また、計算を簡単にするために以下のような仮定を行った。

- ① 作動気体は窒素およびアンモニアとし、アーク柱領域では、窒素の場合には N_2 、 N_2^+ 、 N 、 N^+ 、 e (電子) の5つの化学種を、アンモニアの場合には NH_3 、 NH_2 、 NH 、 N 、 H 、 N^+ 、 H^+ 、 e の8つの化学種を考える。
- ② アーク柱領域では電子温度、重粒子温度および N_2 の振動温度を考慮して考え(3温度モデル)、それぞれの温度は半径方向には一定とする。
- ③ コールドガス領域の温度は一定($T_2=500K$)とする。
- ④ 圧力は両領域で等しく、半径方向に一定とする。
- ⑤ 軸方向の熱伝導および粘性は無視する。
- ⑥ 外壁への熱伝導および輻射による熱損失は無視する。
- ⑦ アーク柱領域ではジュール加熱は半径方向に均一に行われ、スロート部出口より

下流では加熱されない。

- ⑧ スロート部出口でマッハ数が1になり、それより下流では超音速になる。
- ⑨ アーク柱領域で以下の化学反応を考える。

a) 窒素を作動気体とした場合



b) アンモニアを作動気体とした場合

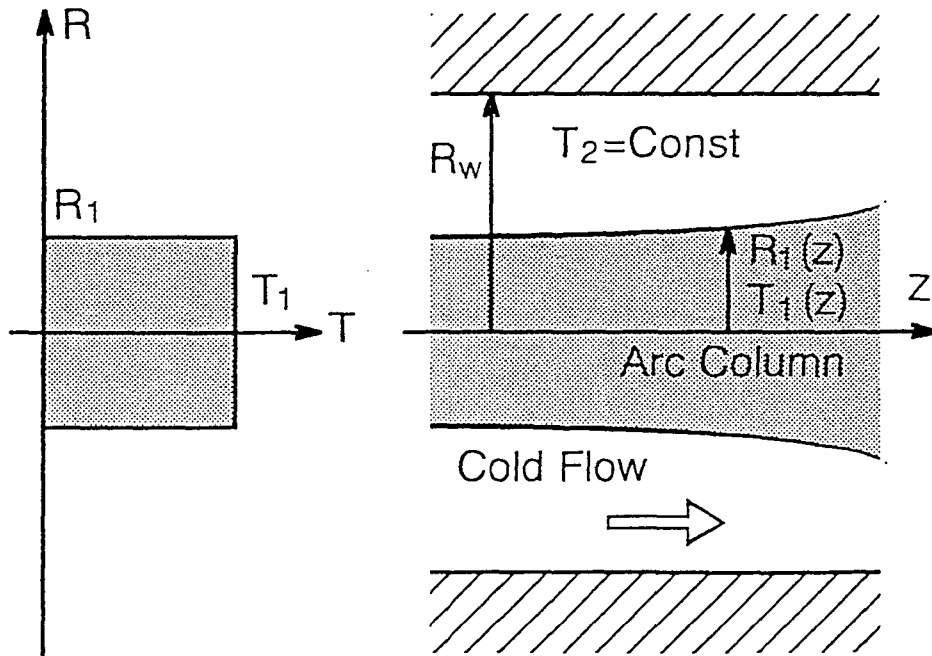
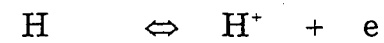
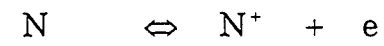
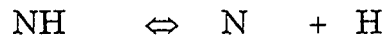
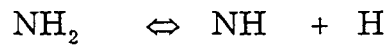
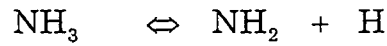


図 6-1 コア・フローモデル

6-3 窒素を作用気体とした超音速プラズマジェット発生装置の 内部流れ場の数値解析

超音速プラズマジェット内部の流れ場は、熱力学的に非平衡な電離・解離および再結合反応を伴う非常に複雑な流れになっていると考えられる。したがって窒素を作用気体とした場合には、熱力学的に非平衡な解離・電離反応を考慮したモデルを使用した。

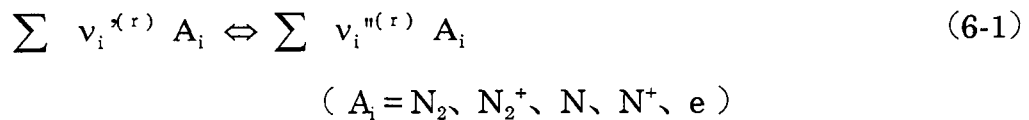
熱力学的に非平衡な状態では以下の現象が起こっていると考えられる。

- (1) 電子温度、重粒子（中性粒子、イオン）温度および窒素分子の振動温度の間の温度非平衡
- (2) 解離、電離および再結合反応が有限の時間を要することによる化学非平衡

6-3-1 化学反応速度⁴⁾

化学非平衡を扱うときには化学反応の進行度を考える必要がある。ここではその化学反応速度の求め方について述べる。

プラズマジェット発生装置内部の流れ場で起こる化学反応を一般式で表すと次のようになる。



ここで、 $\nu_i^{x(r)}$ 、 $\nu_i^{y(r)}$ はそれぞれ r 番目の素反応の化学量係数で、いずれも 0 または正の整数である。(6-1) 式の左辺をこの素反応の原系、右辺を生成系といい、原系より生成系へ進行する反応を正反応、その逆の反応を逆反応という。 A_i は気体の単位体積当たりのモル数でその種の濃度を表し、気体の均一な系の反応では質量作用の法則によりこの素反応の反応速度は濃度 $[A_i]$ の化学量係数の乗べきの積に比例する。したがって、(6-1) 式の正、逆反応の進行速度はそれぞれ $\Pi_i [A_i]^{\nu_i^{x(r)}}$ 、 $\Pi_i [A_i]^{\nu_i^{y(r)}}$ に比例する。そしてこの比例定数を上の反応速度定数と定義する。この r 番目の素反応の反応速度を気体の単位体積当たり $R^{(r)}$ と表すと次式のようなになる。

$$R^{(r)} = k_f^{(r)} \Pi_i [A_i]^{\nu_i^{x(r)}} - k_r^{(r)} \Pi_i [A_i]^{\nu_i^{y(r)}} \quad (6-2)$$

$k_f^{(r)}$ 、 $k_r^{(r)}$ はそれぞれ r 番目の素反応の正反応、逆反応の反応速度定数である。 r 番目の素反応では原系の A_i が $\{\nu_i^{y(r)} - \nu_i^{x(r)}\}$ モル生成されるから、 r 番目の素反応において反応による A_i の生成速度 $K_i(r)$ は単位体積、単位時間当たり質量の単位で次式のように表される。

$$K_i^{(r)} = W_i \left\{ v_i^{n(r)} - v_i^{s(r)} \right\} R^{(r)} \quad (6-3)$$

ここで、 W_i は化学種 i の分子量である。(6-3) 式の生成速度を化学種 i のすべての反応について集めると、化学種 i の生成速度は次式で表される。

$$K_i = \sum K_i^{(r)} \quad (6-4)$$

ここで、 K_i は化学種 i の反応系全体の生成速度である。

6-3-2 基礎方程式

基礎方程式は、アーク柱領域とコールドガス領域のそれぞれについて準1次元の質量、運動量、エネルギーの保存式と電子のエネルギー式、窒素分子の振動のエネルギー式、 N 、 N^+ 、 N_2^+ の反応方程式、状態方程式で構成される。

1) 質量、運動量、エネルギーの保存式

図 6-2 に示すようにアーク柱領域で軸方向に長さ dz の検査面を取り、そこでの質量、運動量、エネルギーの保存を考える。アーク柱領域からコールドガス領域への単位長さ当たりに流出する質量を q とすると、それぞれの領域での質量、運動量、エネルギーの保存式は次のようになる。

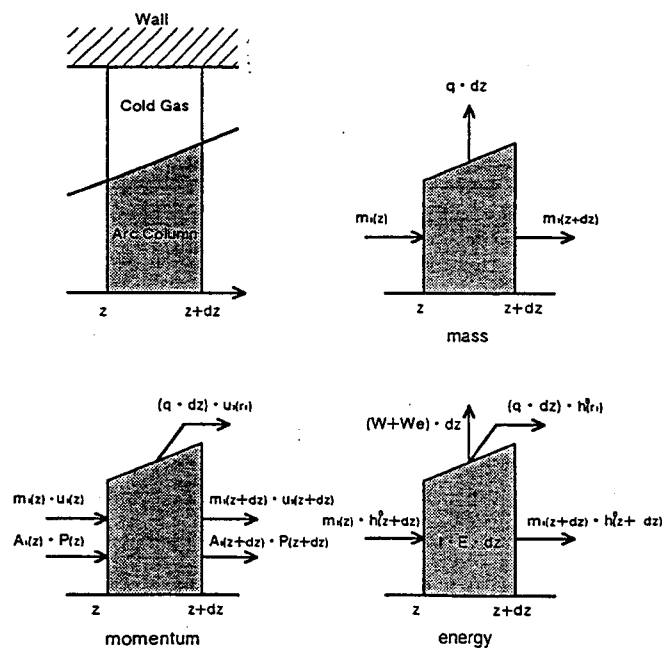


図 6-2 アーク柱領域の質量、運動量、エネルギーの保存

アーク柱領域：

$$\frac{d \dot{m}_1}{d z} = -q \quad (6-5)$$

$$\frac{d}{d z} (\dot{m}_1 u_1) - q u(r_1) = -A_1 \frac{d P}{d z} \quad (6-6)$$

$$\frac{d}{d z} (\dot{m}_1 h_1^0) - q h^0(r_1) = I E - W - W_e \quad (6-7)$$

コールドガス領域：

$$\frac{d \dot{m}_2}{d z} = q \quad (6-8)$$

$$\frac{d}{d z} (\dot{m}_2 u_2) - q u(r_1) = -A_2 \frac{d P}{d z} \quad (6-9)$$

$$\frac{d}{d z} (\dot{m}_2 h_2^0) - q h^0(r_1) = W + W_e \quad (6-10)$$

ここで、 P は圧力、 \dot{m}_i は質量流量、 u_i は軸方向（ z 方向）速度、 A_i は断面積、 h_i^0 は淀み点エンタルピー、 r_1 はアーク柱半径を表している。添字 i ($i = 1, 2$) はアーク柱領域、コールドガス領域をそれぞれ表している。 $h^0(r_1)$ 、 $u(r_1)$ はそれぞれ2つの領域の境界における淀み点エンタルピー、軸方向速度を表している。質量流量 \dot{m}_i と淀み点エンタルピー h_i^0 は次式で表される。

$$\dot{m}_i = \rho_i A_i u_i \quad (6-11)$$

$$h_i^0 = \frac{1}{2} u_i^2 + h_i \quad (6-12)$$

ここで、 ρ_i は密度、 h_i はエンタルピーである。

(6-7) 式において、 $I E$ は単位長さ当たりのジュール加熱量であり、 I は放電電流、 E は電界強度を表している。 E は電気伝導度 σ を用いて次のように表される。

$$E = \frac{I}{\sigma A_1} \quad (6-13)$$

電気伝導度 σ はカントロビッツの理論を用いて次式により求められる⁵⁾。

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \quad (6-14)$$

ここで、 σ_1 はチャプマン・カウリングの理論による弱電離気体の電気伝導度であり、 σ_2 はスピッツァの理論による完全電離気体の電気伝導度である⁵⁾。

(6-7)式、(6-10)式における W 、 W_e はそれぞれ重粒子、電子のアーク柱領域からコールドガス領域への単位長さ当たりの熱伝導量であり、熱伝導度 κ_i ($i =$ 重粒子、電子) を用いて次式のように表される^{6), 7)}。

ここで、 T_i は重粒子温度、電子温度であり、はアーク柱領域とコールドガス領域との境界での温度勾配である。

2) 電子のエネルギー式^{8), 9)}

図 6-3 にプラズマジェット発生装置内部における作動気体のエネルギーの移動を示す。まずジュール加熱により電子にエネルギーが与えられ、重粒子はその電子と衝突することによりエネルギーを受け取ると考えられる。重粒子に与えられたエネルギーは、粒子の並進エネルギー、分子の回転、振動エネルギーと窒素分子の解離エネルギーに変換される。電子と重粒子との衝突によるエネルギーの変換を並進、回転、振動についてそれぞれ $T-e$ 、 $R-e$ 、 $V-e$ カップリングと呼ぶ。

一般に粒子の並進と回転の緩和時間は非常に短いので、これらのエネルギーモードは平衡状態を保つ。しかし、超音速膨張流れのような急激な膨張をとまなう場合、窒素分子の振動の緩和時間は、並進、回転の緩和時間に対して比較的長いので、分子の振動励起モードは非平衡状態になることが予想される。そこで、本解析ではアーク柱領域での重粒子の並進温度と回転温度を等しいと考え、これを重粒子温度と定義する。そして、窒素分子の振動温度を考慮し、重粒子温度と区別している。したがって電子のエネルギー式は、並進、回転、振動のカップリングの項を考慮すると次のようになる。

ここで、 T_e は電子温度、 n_e は電子密度、 k_B はボルツマン定数、 E_a は窒素原子の電離エネルギー、 E_x は窒素分子の解離エネルギーを表している。また、 ν_{eM} は電子と窒素分子との解離衝突により単位時間、単位体積当たり生成される窒素原子の数を表している。したがって、上式のは電子と窒素分子との解離衝突により電子が失うエネルギーを表している。

(6-16) 式の Q_{T-e} 、 Q_{R-e} 、 Q_{V-e} はそれぞれ $T-e$ 、 $R-e$ 、 $V-e$ カップリングの項を表しており、次式により定義される^{8), 9)}。

$$Q_{T-e} = \sum \frac{2m_e}{m_a} v_{es} n_e \frac{3}{2} k_B (T_e - T_1) A_1 \quad (6-17)$$

($s = N_2, N_2^+, N, N^+$)

$$Q_{R-e} = \sum \frac{2m_e}{m_M} v_{eM} g_{rot,M} n_e \frac{3}{2} k_B (T_e - T_1) A_1 \quad (6-18)$$

($M = N_2, N_2^+$)

$$Q_{V-e} = \sum \frac{2 m_e}{m_{N_2}} g_{vib, N_2} n_e \frac{3}{2} k_B (T_e - T_v) A_1 \quad (6-19)$$

ここで、 T_i は重粒子温度、 T_v は窒素分子の振動温度、 m_e は電子の質量、 m_i 、 n_i はそれぞれ化学種 i の質量、粒子数密度を表している。また、 $g_{rot, M}$ はそれぞれ $R-e$ 、 $V-e$ カップリングのエネルギー損失係数である^{8) 9)}。

ν_{ei} ($i=N_2, N_2^+, N, N^+$) は電子と化学種 i との衝突頻度であり、次式で表される。

$$\nu_{ei} = \left(\frac{2 k_B T_e}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} n_i S_{ei} \quad (6-20)$$

ここで、 S_{ei} は電子と化学種 i との衝突断面積である^{8) 10)}。

(6-16) 式の IE は単位長さ当たりのジュール加熱量であり、 We はアーク柱領域からコールドガス領域への電子による単位長さ当たりの熱伝導量で、(6-15) 式によって表される。

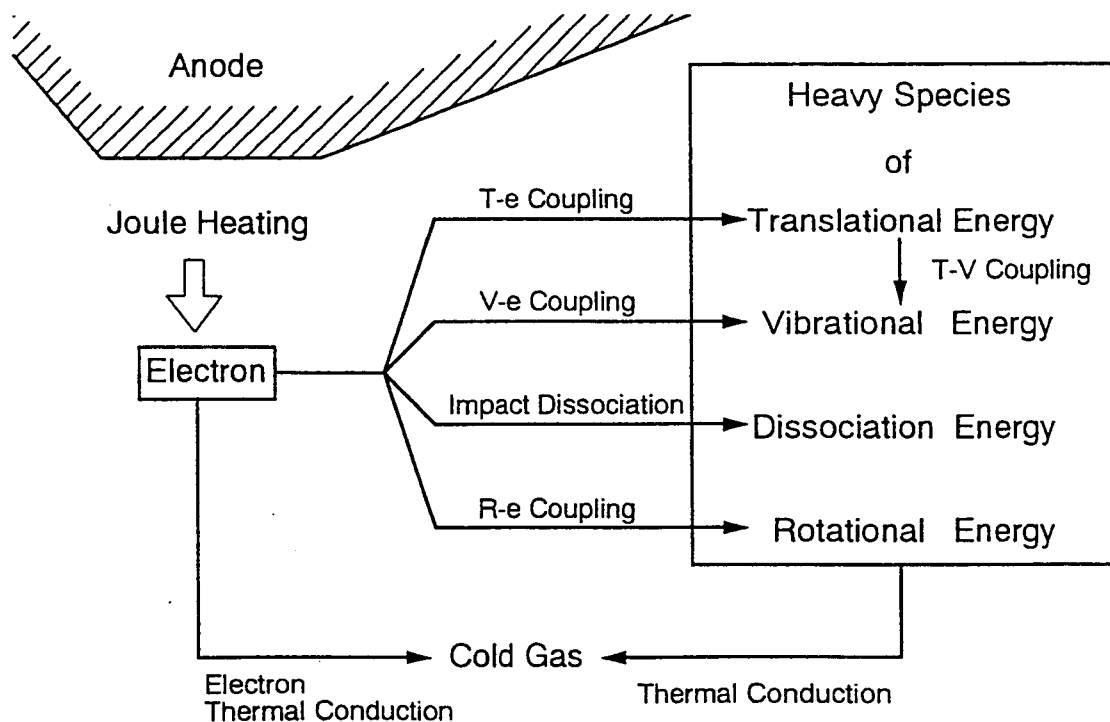


図 6-3 プラズマジェット発生装置内部における作動気体のエネルギーの移動

3) 振動のエネルギー式⁸⁾

本解析では窒素分子の振動温度を考慮している。一般に分子1個当たりの振動エネルギーは調和振動モデルを仮定すると次式で表される。

$$e_{vi}(T_i) = \frac{k_B \theta_{vi}}{\exp\left(\frac{\theta_{vi}}{T_i}\right) - 1} \quad (6-21)$$

ここで、 θ_{vi} は分子 i の振動特性温度であり、窒素分子の場合 3353K である。したがって振動のエネルギー式は、図 6-3 に示すように、窒素分子と重粒子との衝突によって重粒子の並進エネルギーが窒素分子の振動エネルギーに変換される $T-V$ カップリングと、窒素分子と電子が衝突することによって電子のエネルギーが振動エネルギーに変換される $V-e$ カップリングを考慮すると次式で表される。

$$u_1 = \frac{d e_{vN_2}(T_v)}{dz} = \frac{e_{veN_2}(T_1) - e_{vN_2}(T_v)}{\tau_{N_2}} + q_{v-e} \quad (6-22)$$

ここで、 τ_{N_2} は窒素分子の振動温度と重粒子温度の温度平衡状態における振動エネルギーを表している。 τ_{N_2} は振動エネルギーの緩和時間を表し、次に示す Millikan と White の実験式を用いた¹¹⁾。

$$\tau_{N_2} = \frac{1}{P} \exp \left\{ A_{sk} \left(T^{-\frac{1}{3}} - 0.015 \mu_{sk}^{\frac{1}{4}} \right) - 18.42 \right\} \quad (6-33)$$

ここで、 P は圧力 (atm)、 A_{sk} は定数、 μ_{sk} は換算質量を表している。

(6-22) 式の q_{v-e} は $V-e$ カップリングの項であり、(6-19) 式の Q_{v-e} を用いて次式で表される。

$$q_{v-e} = \frac{Q_{v-e}}{n_e A_1} \quad (6-24)$$

4) 反応方程式

N、N⁺、N₂⁺についての反応方程式はそれぞれ次のようになる。

$$\frac{d}{dz}(\dot{m}_1 \chi) = A_1 K_N \quad (6-25)$$

$$\frac{d}{dz}(\dot{m}_1 \alpha) = A_1 K_{N^+} \quad (6-26)$$

$$\frac{d}{dz}(\dot{m}_1 \beta) = A_1 K_{N_2^+} \quad (6-27)$$

ここで、 K_N 、 K_{N^+} 、 $K_{N_2^+}$ は(6-4)式で求められる生成速度であり、単位時間、単位体積あたりに生成される化学種の質量を表している。 χ 、 α 、 β はそれぞれアーク柱領域の窒素の解離度、電離度(N⁺、N₂⁺)であり、次式のように密度比で定義する。

$$\chi = \frac{\rho_N}{\rho_1}, \quad \alpha = \frac{\rho_{N^+}}{\rho_1}, \quad \beta = \frac{\rho_{N_2^+}}{\rho_1} \quad (6-28)$$

ここで、 ρ_1 はアーク柱領域の密度、 ρ_i ($i=N, N^+, N_2^+$)は化学種*i*の密度を表している。

5) 状態方程式とエンタルピー^{4), 5)}

気体が解離、電離したアーク柱領域の状態方程式は、前節の χ 、 α 、 β を用いて次式で表される。

$$\frac{P}{\rho_1} = \left(1 + \chi + \alpha + 2\alpha \frac{T_e}{T_1} + \beta \frac{T_e}{T_1} \right) \frac{k_B}{m_{N_2}} T_1 \quad (6-29)$$

アーク柱領域のエンタルピーは、各化学種の内部エネルギーとこの状態方程式から導くことができる。

$$h_1 = \left(\frac{7}{2} + \frac{3}{2}\chi + \frac{3}{2}\alpha + 5\alpha \frac{T_e}{T_1} + \frac{5}{2}\beta \frac{T_e}{T_1} \right) \frac{k_B}{m_{N_2}} T_1$$

$$\begin{aligned}
& + (\chi + \alpha) \frac{E_\chi}{m_{N_2}} + \beta \frac{E_\beta}{m_{N_2}} + 2\alpha \frac{E_\alpha}{m_{N_2}} + \frac{\beta}{m_{N_2}} e_{vN_2^+}(T_1) \\
& + (1 - \chi - \alpha - \beta) \frac{1}{m_{N_2}} e_{vN_2}(T_v)
\end{aligned} \tag{6-30}$$

ここで、 E_χ 、 E_α 、 E_β はそれぞれ解離エネルギー、窒素原子の電離エネルギー、窒素分子の電離エネルギーを表している。また、はそれぞれ窒素分子と窒素分子イオンの振動エネルギーを表している。は(6-21)式により求められる。また、は(6-21)式の T_i を T_1 に、を窒素分子イオンの振動特性温度(=3129K)に置き換えることによって得られる。

コールドガス領域の状態方程式とエンタルピーは次式で表される。

$$\frac{P}{\rho_2} = \frac{k_B}{m_{N_2}} T_2 \tag{6-31}$$

$$h_2 = c_{pN_2} T_2 \tag{6-32}$$

ここで、 c_{pN_2} は窒素の定圧比熱である。

6) マッハ数⁸⁾

作動気体が解離、電離したアーク柱領域のマッハ数は凍結マッハ数として次のように表される。

$$M_1 = \frac{u_1}{\left(\frac{7 + 3\chi + 3\alpha}{5 + \chi + \alpha} (1 + \chi + \alpha) \frac{k_B}{m_{N_2}} T_1 + \frac{10\alpha + 5\beta}{6\alpha + 3\beta} (2\alpha + \beta) \frac{k_B}{m_{N_2}} T_e \right)^{\frac{1}{2}}} \tag{6-33}$$

コールドガス領域のマッハ数は、比熱比 γ を用いて次式で表される。

$$M_2 = \frac{u_2}{\left(\gamma \frac{k_B}{m_{N_2}} T_2 \right)^{\frac{1}{2}}} \tag{6-34}$$

7) アーク柱領域－コールドガス領域間の境界値^{1), 2)}

6-3-1 節の式の中で、アーク柱領域とコールドガス領域との境界、すなわち半径 r_1 の位置での値を与える必要がある。本解析では、4 章、5 章の結果および文献で報告されている計算結果を参考にして以下に示すような境界値を設定した。¹²⁾

$$u(r_1) = \frac{1}{3} u_1 \quad (6-35)$$

$$h(r_1) = \frac{1}{2} h_1 \quad (6-36)$$

$$T(r_1) = \frac{1}{2} T_1 \quad (6-37)$$

$$\left(\frac{dT_i}{dr} \right)_{r_1} = -0.69 \frac{T_i}{r_1} \quad (6-38)$$

ただし、(6-38) 式の温度勾配についてはアーク柱領域の温度分布が最高温度 T_1 、境界の温度 $T_1/2$ をもつガウス分布を仮定して設定した。ここで、 T_i は重粒子温度、電子温度を表している。

6-3-3 計算方法

前節で導いた基礎方程式 (6-5) 式から (6-10) 式、(6-16) 式、(6-22) 式および (6-25) 式から (6-27) 式と (6-30) 式のエンタルピーの式を z に関して微分した式を考えると、 u_1 、 u_2 、 T_1 、 T_e 、 T_v 、 P 、 r_1 、 h_1 、 χ 、 α 、 β 、 q の 12 個の変数に対して 12 個の方程式があり、連立の常微分方程式になっている。したがって、 $z = 0$ における境界条件を与えれば軸方向下流の物理量を求めることができる。

上述の連立常微分方程式を、マトリックスを用いて表すと次式のようにになる。

$$[A_{ij}] \left[\frac{dy_i}{dz} \right] = [B_i] \quad (6-39)$$

ここで、 $[A_{ij}]$ 、 $[B_i]$ は定数マトリックスである。この式をガウスの消去法により dy_i/dz について解くと次式のようにになる。

$$\left[\frac{dy_i}{dz} \right] = [A_{ij}]^{-1} [B_i] = f(z, y_i) \quad (6-40)$$

ここで、 $[A_{ij}]^{-1}$ は $[A_{ij}]$ の逆マトリックスである。この式を用いてルンゲ・クッタ法により数値積分を行うと変数 y_i を求めることができる。

プラズマジェット発生装置内部の流れは、スロート部入口で亜音速であるが、ノズル

出口面で超音速になるために、マッハ数が1となる所が特異点となる。そこで本解析では、アーク柱領域内の質量流量 m_{10} とコールドガスの質量流量 m_{20} の比 m_{10}/m_{20} がスロート出口面でアーク柱領域のマッハ数が1になるように、数値積分を繰り返し求め決定した。つまり、プラズマジェット上流部の圧力 p_0 と真空チャンバー内の圧力の差が十分大きいと仮定し、流れ場内には流れのチョーキング条件を満たす位置（音速点）が存在し、プラズマジェットは亜音速流れから超音速流れにスムーズに接続すると考えた。

6-3-4 境界条件

本解析に用いたプラズマジェット発生装置の電極構造を図 6-4 に示す。形状は実験に使用したものと同一で、スロート部は直径 6mm、長さ 7 mm、ノズル部はコンバージェントノズルのノズル角 120° 、ダイバージェントノズルのノズル角 52° である。なお電極間距離は陰極の先端とスロート部入口との距離とし、本解析では 2 mm とした。

解析は陰極線端を開始点 ($z = 0$) とし、 $z = 0$ における境界条件は実験結果の値を用いた。本解析の境界条件を表 6-1 に示す。発生装置内部では温度平衡状態にあり重粒子温度、電子温度および窒素分子の振動温度は等しいと考え、その温度をアーク柱温度とした。また、解離度、電離度は熱力学的平衡状態における質量作用の法則により計算を行った。アーク柱領域とコールドガス領域の質量流量、は実験で得られなかったので、数値解析ではこれらの流量比をパラメータとしてスロート部出口でマッハ数が1となるように設定した。作動条件は、実験と同様作動気体の流量を 0.2 g/s から 0.8 g/s、放電電流を 120 A、150 A に設定した。

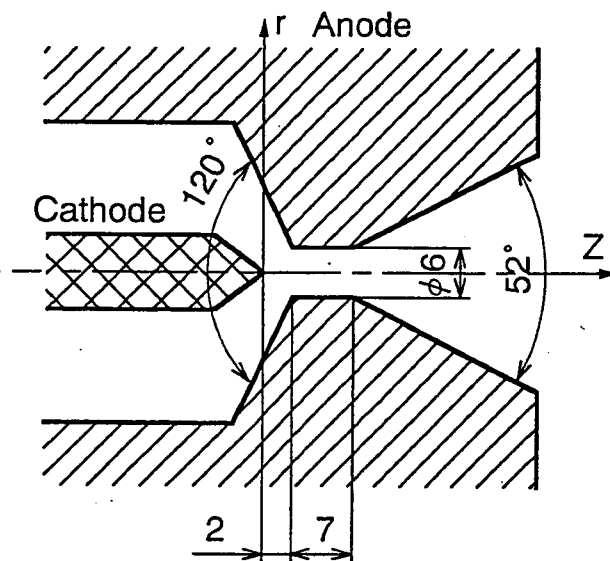


図 6-4 ノズル形状

表 6-1 境界条件

推進剤流量 (g/s)	0.2	0.4	0.6	0.8
圧力 (kPa)	25	35	45	54
アーク柱温度 (K)	10000	10000	10000	10000
アーク柱半径(mm)	3.25	3.00	2.75	2.50
解離度	0.9472	0.9543	0.9586	0.9610
電離度 (N^+)	5.107×10^{-2}	4.315×10^{-2}	3.804×10^{-2}	3.470×10^{-2}
電離度 (N_2^+)	1.469×10^{-5}	1.765×10^{-5}	2.020×10^{-5}	2.226×10^{-5}

6-3-5 計算結果と考察

1) スロート部のプラズマ状態

スロート部のアーク柱半径の軸方向変化を図 6-5 に示す。アーク柱はスロート部を通り抜けてノズル部にまで伸びていることがわかる。また、作動気体の流量の増加にともなってアーク柱半径が小さくなっており、コールドガス領域の占める割合が大きくなっている。スロート部の電子密度の軸方向変化を図 6-6 に示す。スロート部で電子密度は約 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と高密度であり、また電子はジュール加熱により高エネルギー状態になっているため、スロート部では、電子との衝突による重粒子の解離、電離が頻繁に起こっていると考えられる。

スロート部の重粒子温度、電子温度、窒素分子の振動温度の軸方向変化をそれぞれ図 6-7、図 6-8、図 6-9 に示す。重粒子温度はスロート部で約 10000 K、電子温度は約 11000 K のほぼ一定の値になっている。図 6-3 に示したように、スロート部ではジュール加熱によりまず電子にエネルギーが与えられ、そして電子との衝突により他の重粒子にエネルギーが与えられる。図 6-10 に示すように、スロート部で重粒子は主にこの電子から受け取るエネルギーとコールドガス領域へ熱伝導により失うエネルギーが釣り合うために重粒子温度がほぼ一定の値になると考えられる。また電子は図 6-11 に示すように、主にジュール加熱により与えられるエネルギーと衝突により重粒子へ与えるエネルギー、コールドガス領域へ熱伝導により失うエネルギー、窒素分子との衝突解離によるエネルギーおよび電子の圧力による仕事が釣り合うために電子温度が一定になると考えられる。スロート部で電子が重粒子に与えるエネルギーを図 6-12 に示す。この図から、電子が重粒子に与えるエネルギーは T-e カップリングによるものが最も大きく、次に衝突解離によるエネルギー、電子の熱伝導によりコールドガス領域へ失うエネルギーが比較的大きい値となっている。これに比べて R-e カップリングと V-e カップリングのエネルギーは、比較的小さい値となっている。これは、窒素分子と窒素分子イオンの数密度が小さいので、それらと電子との衝突頻度が小さいためであると考えられる。また窒素分子の振動温度は、スロート部で徐々に増加している。図 6-3 に示したように、窒素分

子の振動温度はT-VカップリングとV-eカップリングにより影響を受ける。スロート部では電子温度、振動温度、重粒子温度の順に温度は低下し、振動温度は重粒子温度と電子温度の中間の値を示している。したがって、V-eカップリングは正の値、T-Vカップリングは負の値となる。図 6-12 から、スロート部ではV-eカップリングによるエネルギーの変換がT-Vカップリングによるエネルギーの変換よりもわずかに大きくなっているために振動温度が電子温度と重粒子温度との間で徐々に増加すると考えられる。このようにスロート部では電子と重粒子とのエネルギーの変換が十分に行われることから電子温度、重粒子温度、窒素分子の振動温度との間でほぼ温度平衡状態が成立することがわかる。

スロート部の解離度、窒素原子の電離度、窒素分子の電離度の軸方向変化を図 6-13 から図 6-15 に示す。スロート部で窒素原子の電離度は徐々に増加し約 0.1 になっている。これに対して解離度はスロート部で徐々に減少しているが約 0.8 の大きな値になっている。図 6-7、図 6-8 に示すように、スロート部では電子温度、重粒子温度が非常に高く、電子密度も非常に大きいため解離、電離反応が頻繁に起こり、窒素原子の電離反応の割合が窒素分子の解離反応の割合よりもわずかに大きくなる。このためにスロート部では軸方向に電離度が徐々に増加し、解離度が徐々に減少したと考えられる。スロート部における各化学種の粒子数密度の軸方向変化を図 6-16 に示す。スロート部では化学種の中で窒素原子の数密度が最も大きく、次に電子と窒素原子イオンの数密度が大きくなっている。窒素分子の解離は、窒素分子と数密度が大きい電子、窒素原子との衝突によるものが支配的である。また電離は、窒素原子と電子との衝突によるものが支配的である。窒素分子の電離度は解離度、窒素原子の電離度に比べて非常に小さい値となっており、スロート部で徐々に減少している。

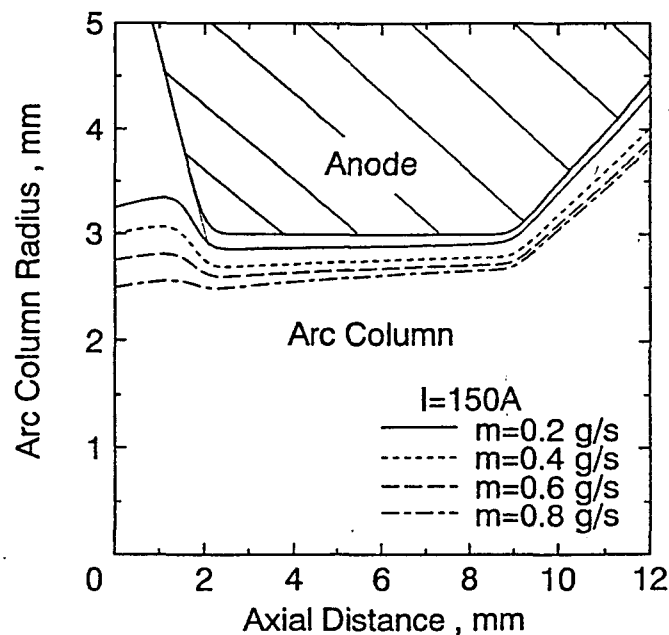


図 6-5 アーク柱半径の軸方向変化

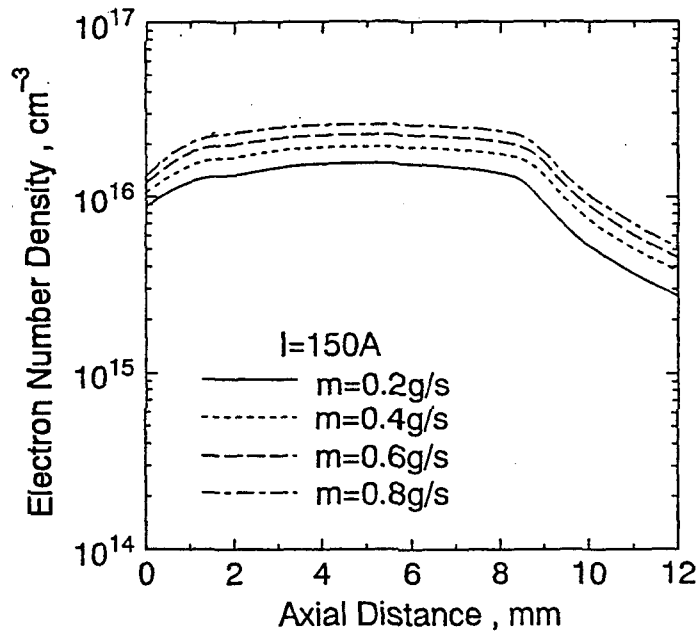


図 6-6 スロート部における電子数密度の軸方向変化

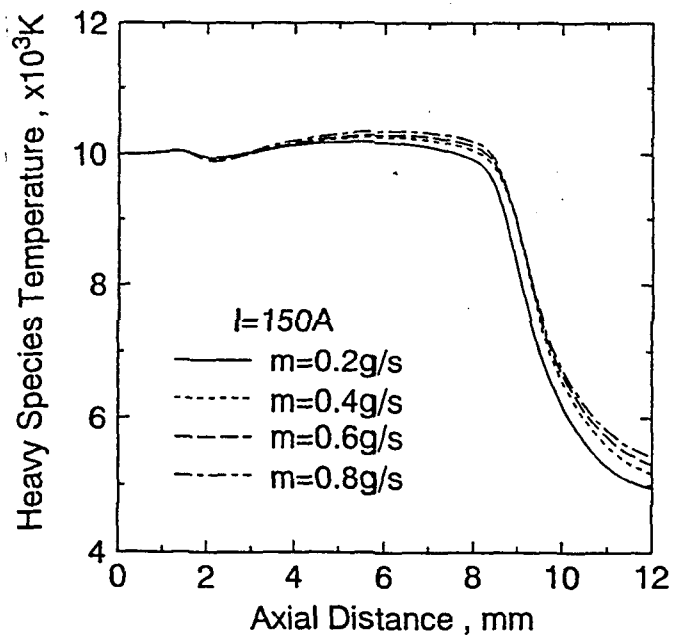


図 6-7 スロート部における重粒子温度の軸方向変化

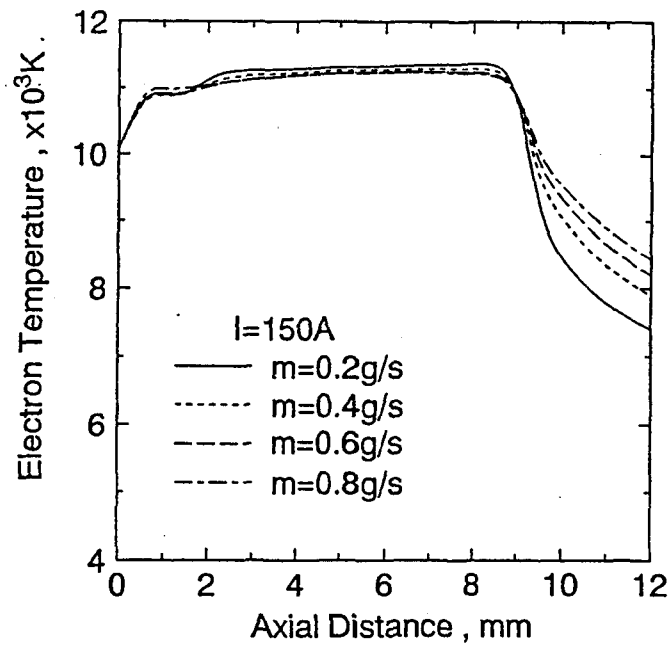


図 6-8 スロート部における電子温度の軸方向変化

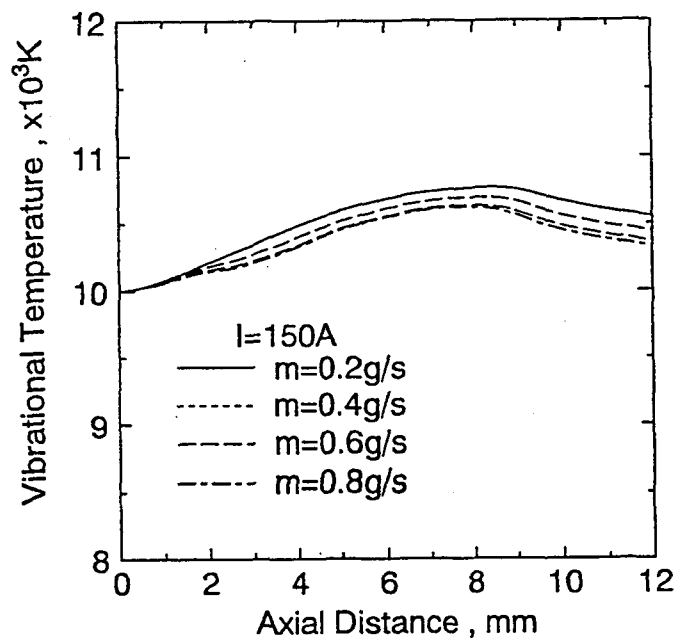


図 6-9 スロート部における窒素分子の振動温度の軸方向変化

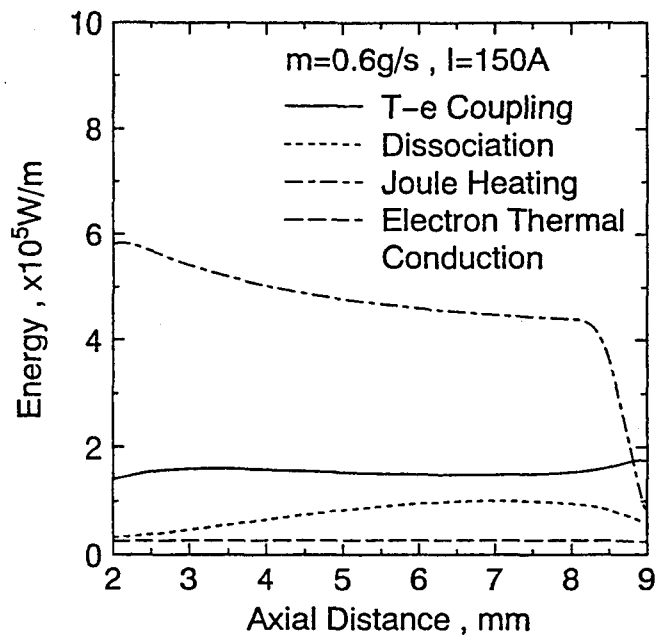


図 6-10 スロート部におけるエネルギー移動量の軸方向変化

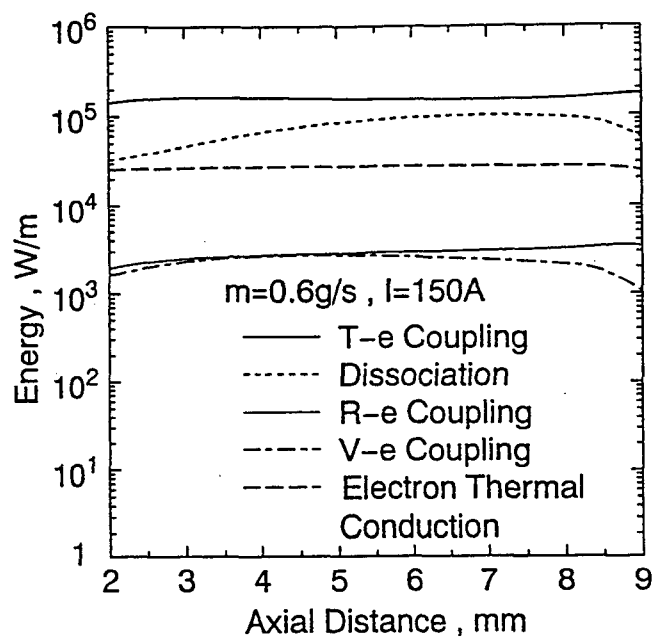


図 6-11 スロート部内における電子から重粒子へのエネルギー移動量の軸方向変化

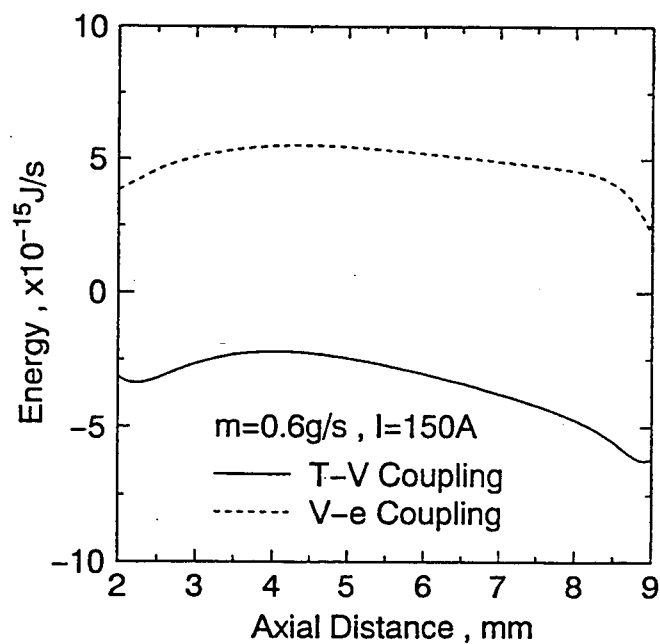


図 6-12 スロート部における窒素分子の振動励起モードへのエネルギー移動量の軸方向変化

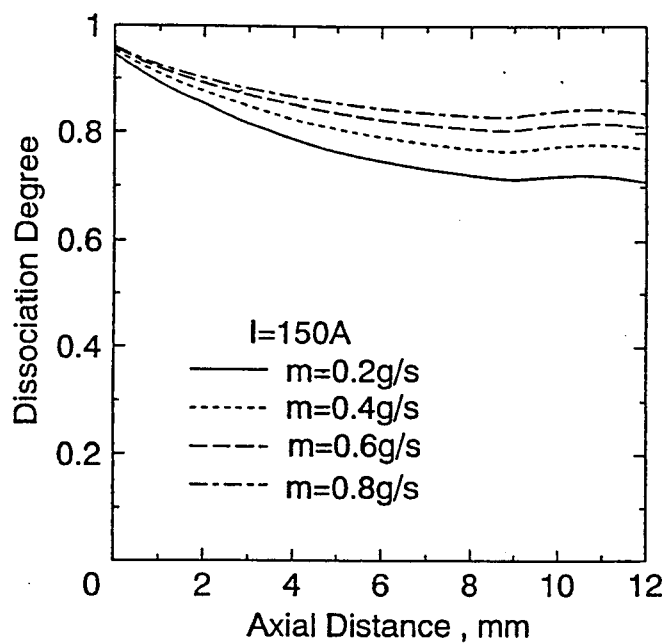


図 6-13 スロート部における解離度の軸方向変化

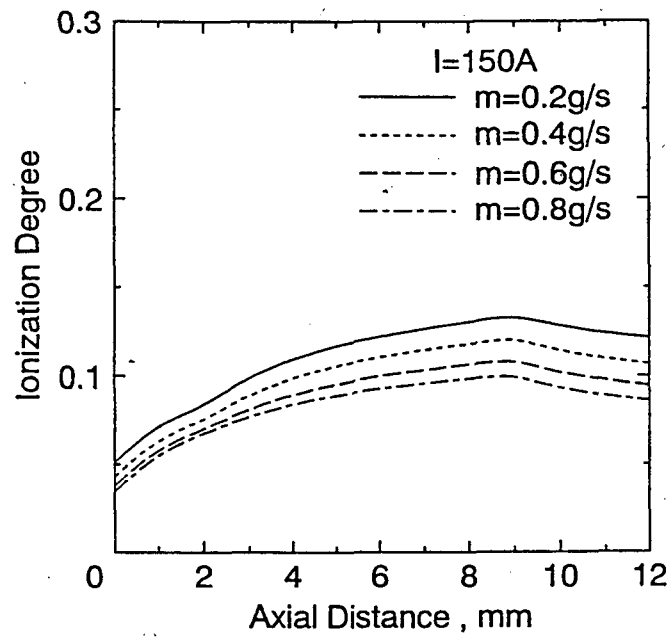


図 6-14 スロート部における窒素原子の電離度の軸方向変化

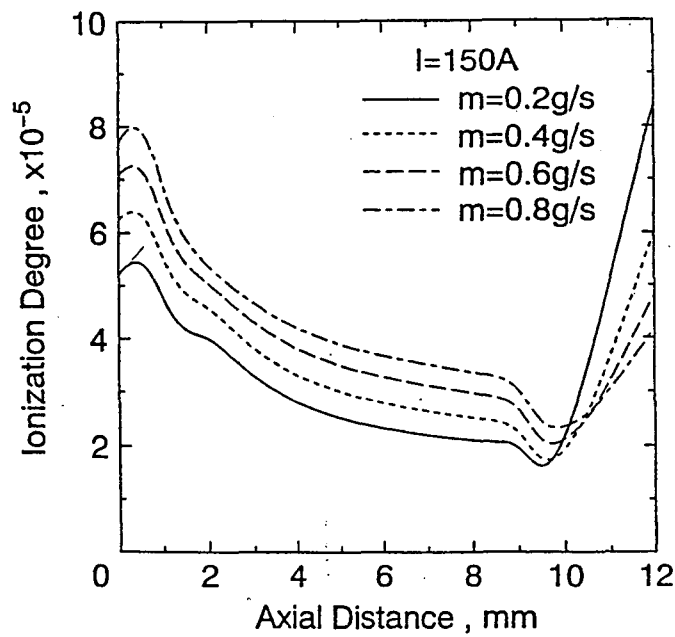


図 6-15 スロート部における窒素分子の電離度の軸方向変化

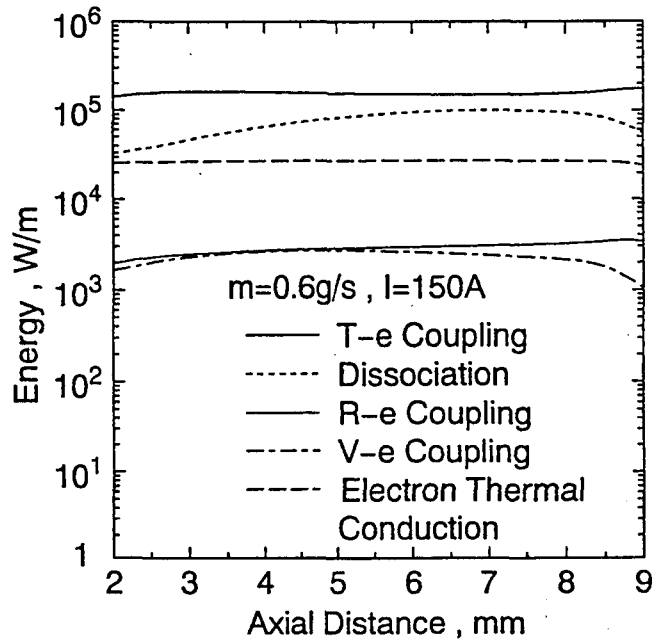


図 6-16 スロート部における各化学種の粒子数密度の軸方向変化

2) 超音速膨張ノズル部のプラズマ状態

超音速膨張ノズル部でのアーク柱領域の速度、マッハ数の軸方向変化を図 6-17、6-18 に示す。図の横軸はスロート部の断面積を 1 としたときのノズル断面積を表している。スロート部の面積比は 1 であり、ノズル出口面の面積比は 32.1 である。これらの図からノズル部で速度、マッハ数は超音速膨張にともなって急激に増加していることがわかる。そして、ノズル出口面でのアーク柱領域の速度は約 6500 m/s になっている。またアーク柱領域のマッハ数は、ノズル出口面で約 3.4、コールドガス領域のマッハ数はノズル出口面で作動気体の流量が 0.2g/s のとき約 2.8、それ以外では約 2.3 となっている。ノズル部の圧力、電子密度の軸方向変化をそれぞれ図 6-19、図 6-20 に示す。スロート部で圧力は 10^4 Pa 以上の高い値を示したが、ノズル部では作動気体の超音速膨張にともなって圧力が急激に低下し、 10^2 Pa のオーダーになっている。そして、圧力の急激な低下にともなって電子密度も急激に減少し、ノズル出口面で約 $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ になっている。

ノズル部の重粒子温度、電子温度、窒素分子の振動温度の軸方向変化をそれぞれ図 6-21、図 6-22、図 6-23 に示す。ノズル部で重粒子温度は超音速膨張によって急激に減少

し、約 4000 K になっている。また、電子温度もノズル部で急激に減少し、約 6000 K になっている。スロート部を出ると電子温度、重粒子温度が急激に減少するために図 6-24 に示すように重粒子が電子から受け取るエネルギーと熱伝導によりコールドガス領域へ失うエネルギーが急激に減少し、重粒子温度はこれらのエネルギーの移動による影響を受けず、ノズル部で重粒子温度が一定の値になると推測される。ノズル部では図 6-25、図 6-26 に示すように電子温度の急激な減少と粒子数密度の減少にともなって T-e カップリングにより電子が失うエネルギーと電子の熱伝導によりコールドガス領域に失うエネルギー、そして窒素分子との解離衝突によるエネルギーが 2 桁のオーダーで減少し、電子は解離再結合によりエネルギーを受け取るようになる。そして、電子温度が十分に緩和されないうちにこれらのエネルギーが小さくなり、これらが釣り合うために重粒子温度と電子温度との間に温度差が生じたと考えられる。これに対して窒素分子の振動温度はノズル部でわずかに減少しているが約 10000 K の高い値を示している。ノズル部の窒素分子の振動モードへのエネルギー移動量の軸方向変化を図 6-27 に示す。ノズル部では圧力の急激な減少によって窒素分子の振動緩和時間が非常に長くなり、粒子がノズル部に滞在する短い時間では T-V カップリングにより窒素分子の振動温度はほとんど緩和されない。したがって、ノズル部で振動温度がわずかに減少しているのは V-e カップリングによるものである。ノズル部で電子密度は窒素原子の数密度に比べて小さいために、電子と窒素分子との衝突頻度が少なくなる。したがって、図 6-28 に示すように V-e カップリングによるエネルギーは、T-e カップリング（主に数密度の大きい窒素原子との衝突による）によるエネルギーに比べて比較的小さくなる。重粒子温度、電子温度のようなノズル部での振動温度の急激な減少が見られないのは、振動緩和時間が非常に長いことと電子と窒素分子との衝突頻度が少ないことが原因であると考えられる。

ノズル部の解離度、窒素原子の電離度、窒素分子の電離度の軸方向変化をそれぞれ図 6-29、図 6-30、図 6-31 に示す。スロート部出口直後で解離度が減少し、窒素原子の再結合反応が進行するが、ノズル出口面では解離度がほぼ一定の値を示しており、解離再結合が凍結した状態であることがわかる。また、窒素原子の電離度はノズル部で約 0.1 の一定の値を示している。窒素原子の電離度はスロート部出口直後に再結合反応が進行するが、ノズル部ではほぼ一定の値になっているので、電離再結合反応が凍結した状態であることがわかる。

ノズル部でのアーク柱領域のエンタルピーの軸方向変化を図 6-32 に示す。スロート部でアーク柱領域のエンタルピーはジュール加熱によって増加し、スロート部出口で最大値、約 58MJ/kg となった。ノズル部ではこのエンタルピーが減少し、ノズル出口面で約 40MJ/kg になっている。本計算ではモデル化のために電極への熱損失を無視しているので、入力エネルギーの全てが作動気体に与えられることになる。したがって、作動気体のエンタルピーと運動エネルギーとの関係は次式のようなになる。

$$\sum \dot{m} \left(h_i^0 + \frac{1}{2} u_i^2 \right) = \text{const} \quad (6-41)$$

ここで、 \dot{m}_i は質量流量、 h_i^0 は淀み点エンタルピー、 u_i は軸方向速度である。また添字 i ($i=1, 2$) はアーク柱領域、コールドガス領域をそれぞれ表している。この式からエンタルピーが小さくなればなるほど運動エネルギーが大きくなり、プラズマジェット発生装置のプラズマ加速性能が向上することになる。コールドガス領域の運動エネルギー、エンタルピーはアーク柱領域の速度、エンタルピーと比べて比較的小さい。図 6-32 においてノズル部でのアーク柱領域のエンタルピーが約 20 MJ/kg 減少していることからこれとほぼ同じエネルギーが運動エネルギーに変換されていると考えられる。これは図 6-33 に示すように、窒素原子イオンの電離再結合、窒素原子の解離再結合による運動エネルギーの増加とノズル部での温度の減少による粒子の熱エネルギーの運動エネルギーへの変換によるものであると考えられる。

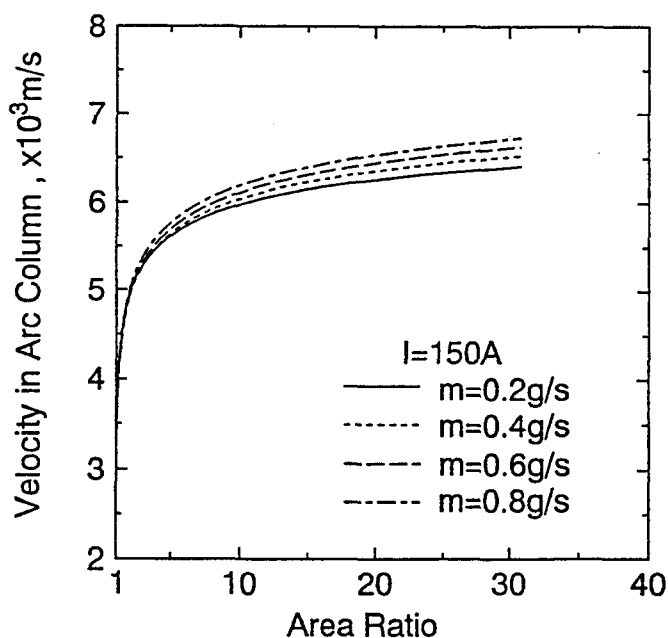


図 6-17 ノズル部におけるアーク柱領域の速度の軸方向変化

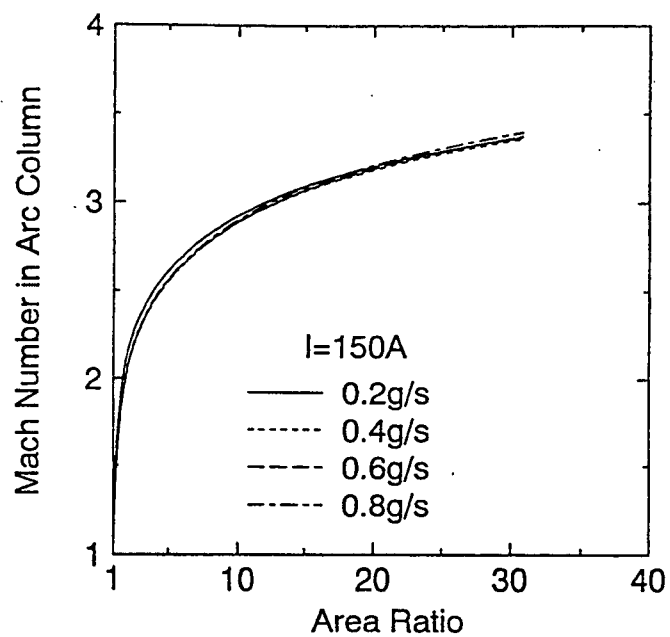


図 6-18 ノズル部におけるアーク柱領域のマッハ数の軸方向変化

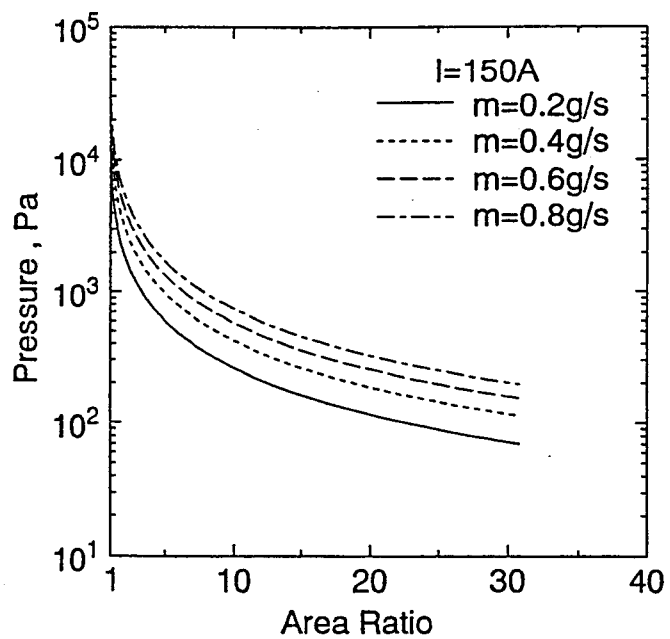


図 6-19 ノズル部における圧力の軸方向変化

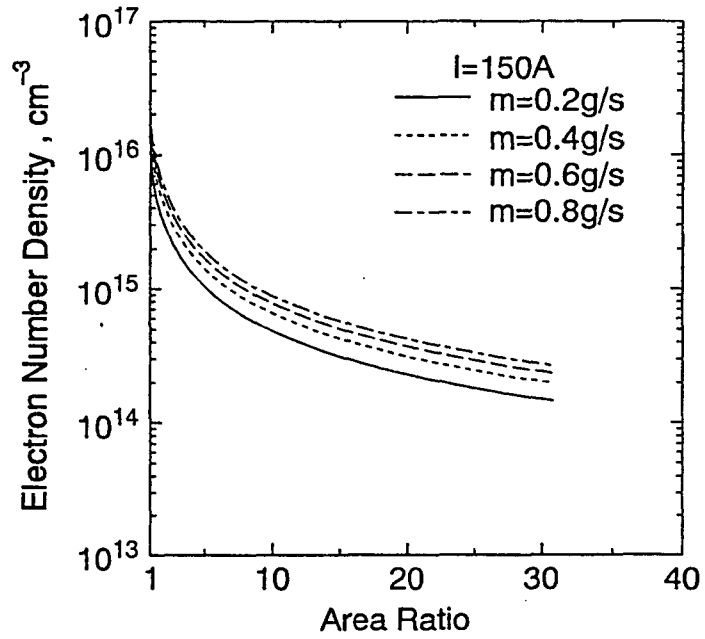


図 6-20 ノズル部における電子数密度の軸方向変化

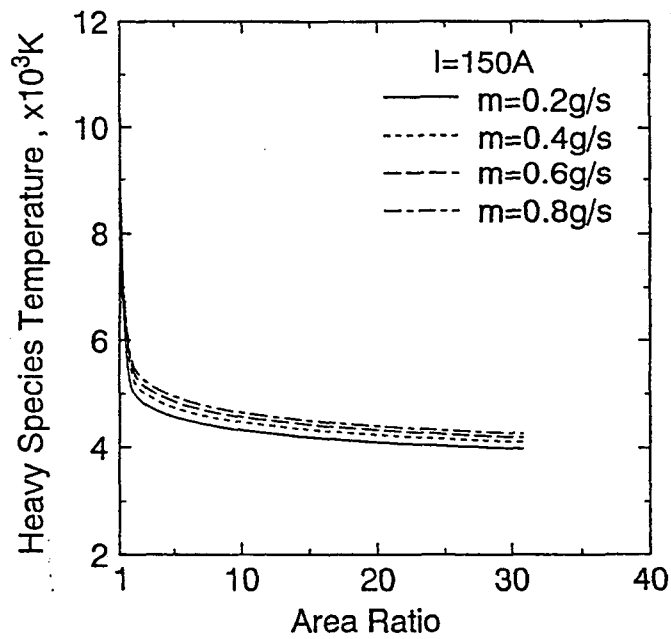


図 6-21 ノズル部における重粒子温度の軸方向変化

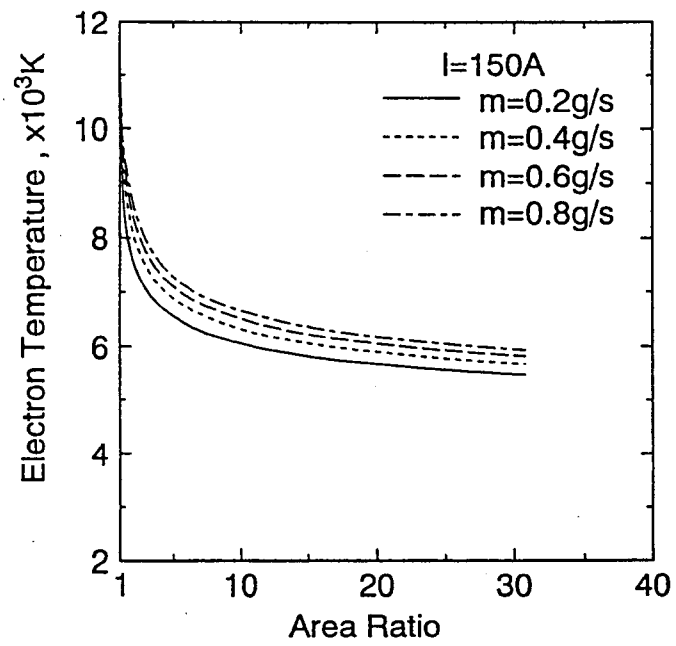


図 6-22 ノズル部における電子温度の軸方向変化

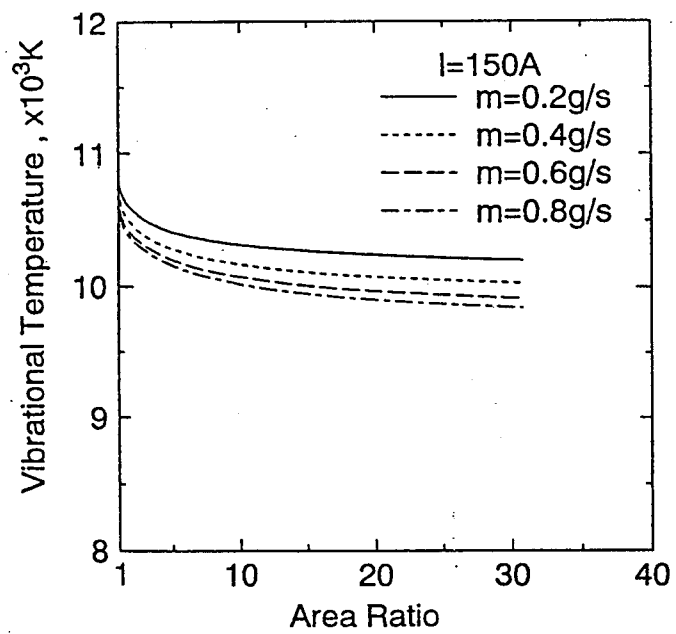


図 6-23 ノズル部における窒素分子の振動温度の軸方向変化

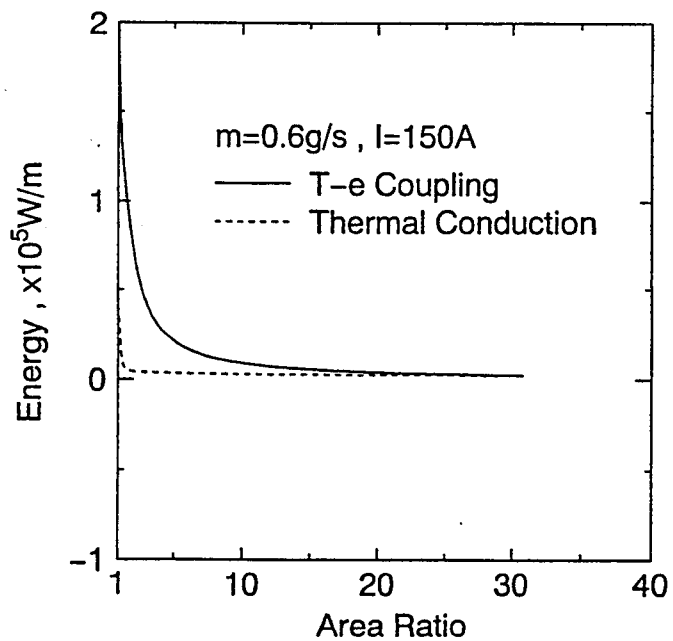


図 6-24 ノズル部における重粒子へのエネルギー移動量の軸方向変化

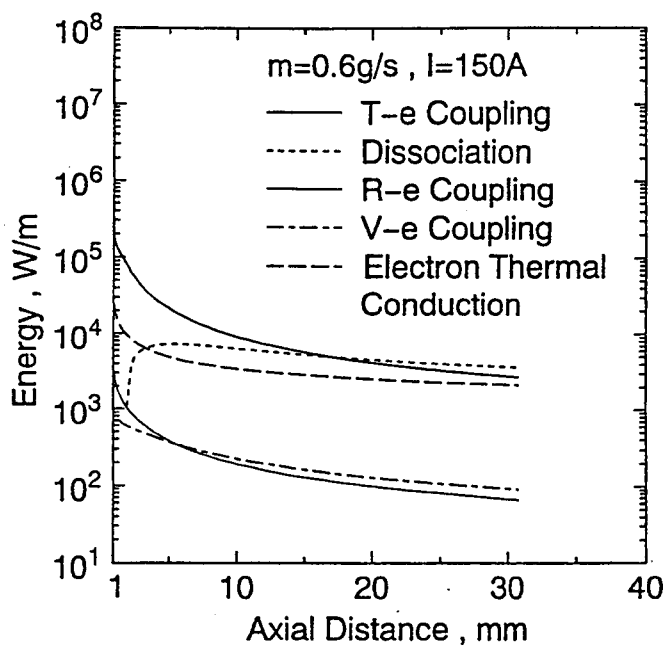


図 6-25 ノズル部における電子から重粒子へのエネルギー移動量の軸方向変化

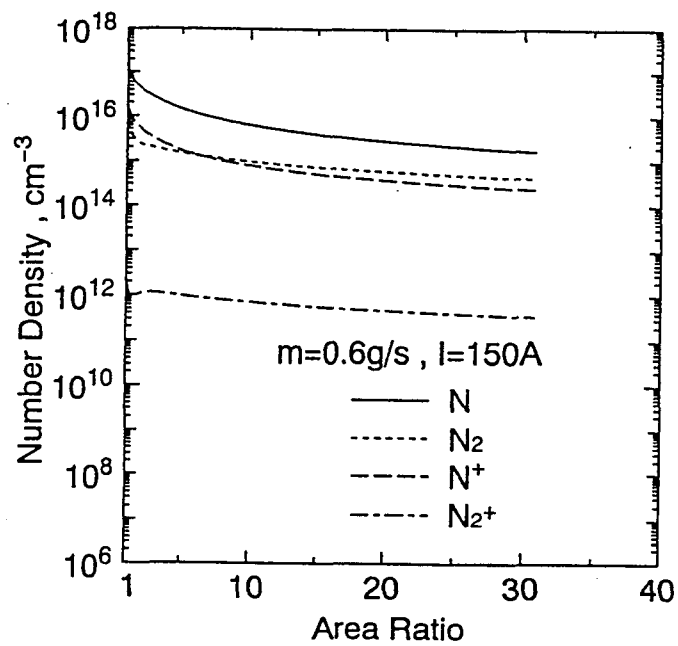


図 6-26 ノズル部における化学種の粒子数密度の軸方向変化

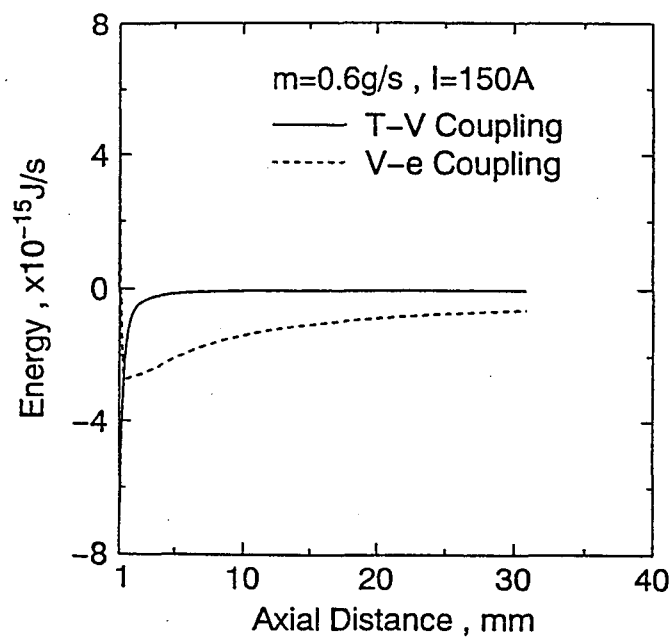


図 6-27 ノズル部における窒素分子の振動励起モードへのエネルギー移動量の軸方向変化

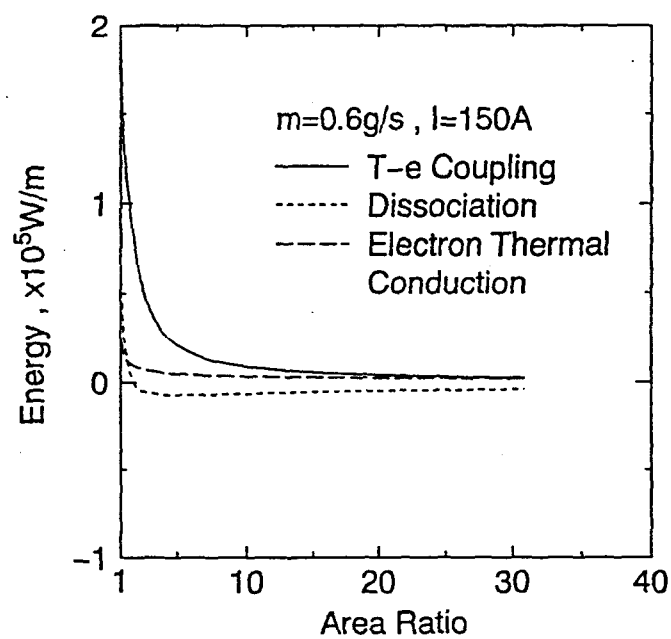


図 6-28 ノズル部における電子からのエネルギー移動量の軸方向変化

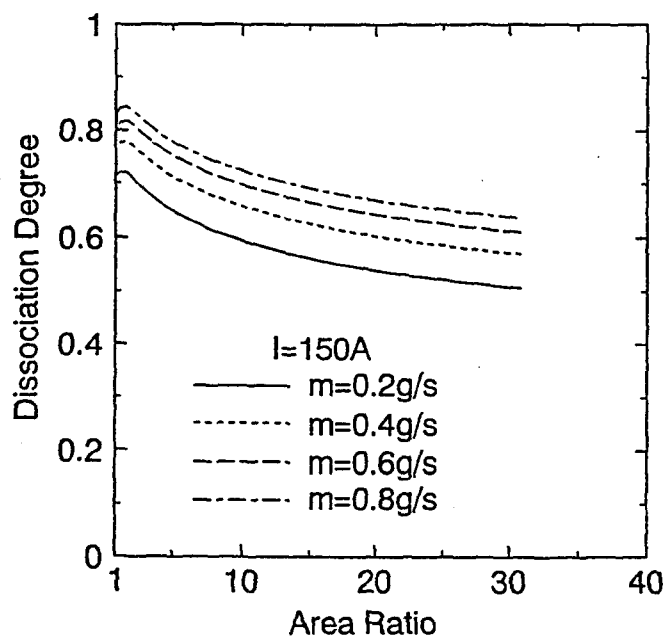


図 6-29 ノズル部における解離度の軸方向変化

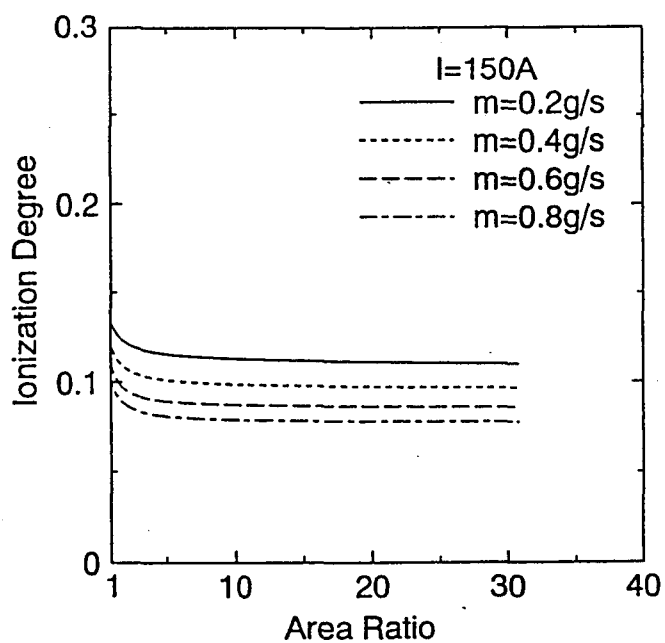


図 6-30 ノズル部における窒素原子の電離度の軸方向変化

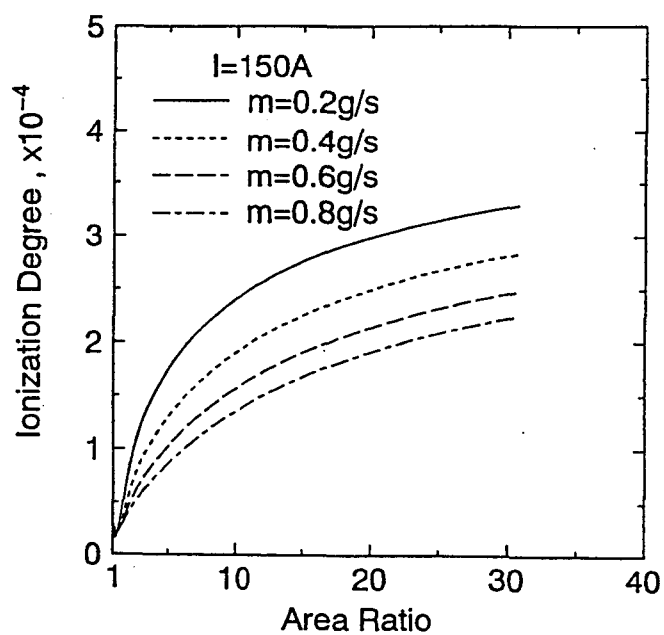


図 6-31 ノズル部における窒素分子の電離度の軸方向変化

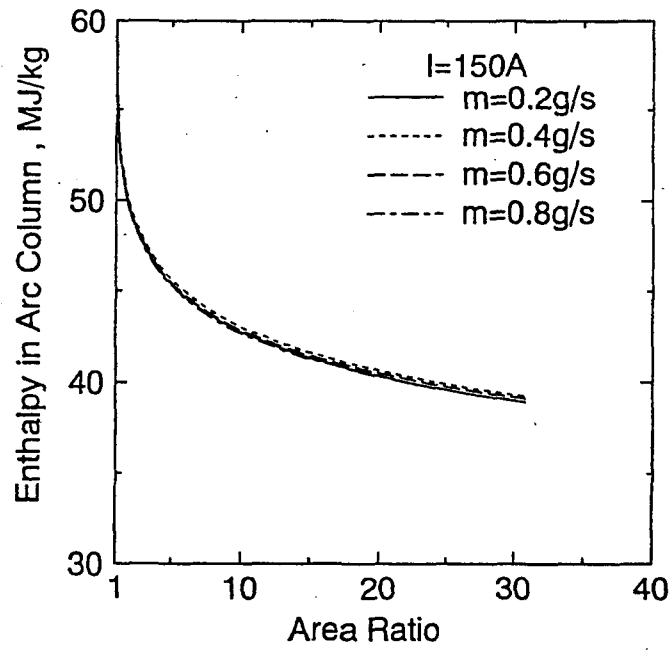


図 6-32 ノズル部におけるアーク柱領域のエンタルピーの軸方向変化

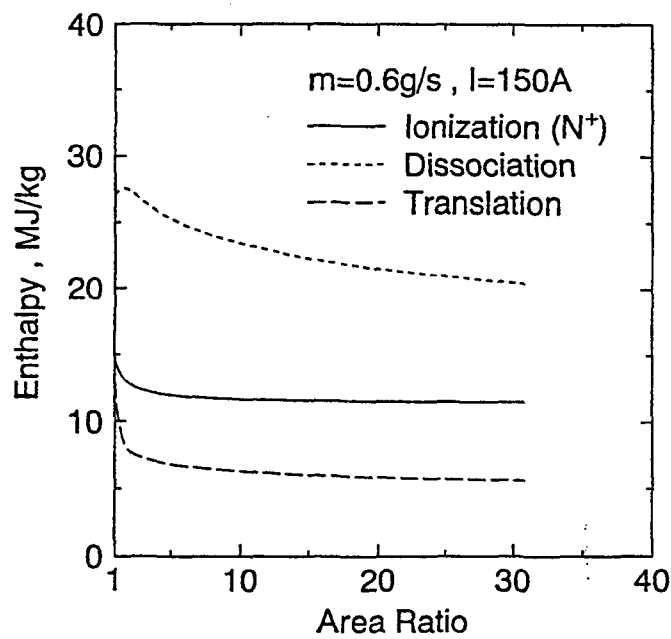


図 6-33 ノズル部におけるアーク柱領域における各種エンタルピーの軸方向変化

6-4 アンモニアを作動気体とした超音速プラズマジェット発生装置の内部流れ場の数値解析

窒素を作動ガスとした場合と同様、アンモニアを作動ガスとした場合についても、超音速プラズマジェット発生装置内部の流れ場の数値解析を行った。

しかしながら窒素を作動ガスとした場合は、熱力学的に非平衡な内部流れ場の解析を行うことができたが、アンモニアは窒素原子と水素原子の2種類の原子から構成されているため内部流れ場はさらに複雑になり、非平衡モデルでの解析は非常に困難である。したがって本解析では、アンモニアを作動気体としたときのプラズマジェット内部流れ場の数値解析は、温度・化学平衡モデルを用いて行った。

6-4-1 計算の仮定

計算の仮定は、6-2節で説明したとおりであるが、本解析では NH_2 、 NH 、 N の解離エネルギーは等しいものとし、また各粒子の振動エネルギーは無視する。

6-4-2 分配関数 ^{4),13),14)}

分子は一連のエネルギー準位のどれかにあり、系の平衡状態を決定するのは、これらのエネルギー準位への分子の分布である。種々のエネルギー準位にある相対的な分子数はボルツマン分布則によって与えられる。i番目のエネルギー準位 ϵ_i にある分子Aの数 n_i は

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (6-41)$$

で与えられる。ここで α は定数、 k_B はボルツマン定数である。しかし、エネルギー準位 ϵ_i に対応する状態が2つ以上存在することがあり、そのような場合準位は縮重しているといわれ、重複している準位の数に等しい統計的重み g_i をつけなければならない。したがって、分布則を一般的な形で表すと次のようになる。

$$n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (6-42)$$

以上の式から、Aの全分子数は次のように表される。

$$n = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (6-43)$$

この式に含まれる和の形

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (6-44)$$

は分配関数と呼ばれる。

分子のエネルギーは、各種エネルギーの和であり、次のように表される。

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec} \quad (6-45)$$

ここで、 ε_{tr} 、 ε_{rot} 、 ε_{vib} 、 ε_{elec} はそれぞれ分子の持つ並進、回転、振動、電子励起エネルギーである。

(6-45) 式を (6-44) 式に代入すると

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-(\varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec}) / k_B T} \\ &= \sum e^{-\varepsilon_{tr} / k_B T} \sum e^{-\varepsilon_{rot} / k_B T} \sum e^{-\varepsilon_{vib} / k_B T} \sum e^{-\varepsilon_{elec} / k_B T} \\ &= Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib} Z_{elec} \end{aligned} \quad (6-46)$$

となる。ここで、 Z_{tr} 、 Z_{rot} 、 Z_{vib} 、 Z_{elec} はそれぞれ並進、回転、振動、電子励起の分配関数である。

今、分子運動の空間を1辺 a の立方体と考えると、量子力学から分子の持つ並進、回転、振動のエネルギーはそれぞれ次式で表される。

$$\varepsilon_{tr} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6-47)$$

$$\varepsilon_{rot} = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (6-48)$$

$$\varepsilon_{vib} = v h \nu \quad (6-49)$$

となる。ここで h はプランク定数、 m は分子の質量、 ν は振動周波数、 I は分子の質心まわりの慣性モーメントである。また、 n_i ($i = x, y, z$)、 j 、 v はそれぞれ並進、回転、振動エネルギーモードに対する量子数で、正整数で表される。

(6-47) 式を (6-44) 式に代入すると

$$Z_{tr} = \sum_{n_x} \exp\left(-\frac{h^2}{8ma^2} n_x^2\right) \sum_{n_y} \exp\left(-\frac{h^2}{8ma^2} n_y^2\right) \sum_{n_z} \exp\left(-\frac{h^2}{8ma^2} n_z^2\right)$$

$$\begin{aligned}
&= (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{a}{h}\right)^3 \\
&= \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} a^3 \qquad (6-50)
\end{aligned}$$

となる。

(6-48) および (6-49) 式についても同様にすると Z_{rot} 、 Z_{vib} が得られる。

$$\begin{aligned}
Z_{\text{rot}} &= \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{rot}}}{k_B T}\right) \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{j(j+1) h^2}{8\pi^2 I k_B T}\right) \\
&= \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{j(j+1) h^2}{8\pi^2 I k_B T}\right) \\
&= \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \\
&= \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \qquad \left(\theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}\right) \qquad (6-51)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z_{\text{vib}} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu h \nu}{k_B T}\right) \\
&= 1 + e^{-\frac{h \nu}{k_B T}} + e^{-\frac{2h \nu}{k_B T}} + e^{-\frac{3h \nu}{k_B T}} + \dots \\
&= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h \nu}{k_B T}\right)} \\
&= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \qquad \left(\theta_{\text{vib}} = \frac{h \nu}{k_B}\right) \qquad (6-52)
\end{aligned}$$

多原子分子では、3種類の異なる慣性モーメントを持つので回転の分配関数は以下のようになる。

$$Z_{\text{rot}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_a \theta_b \theta_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-53)$$

ここで σ は対称因子と呼ばれるものである。

最後に、電子励起エネルギー準位 ε_0 、 ε_1 、 ε_2 ……における縮退数をそれぞれ g_0 、 g_1 、 g_2 ……と表すと電子励起分配関数は次式で表される。

$$Z_{\text{elec}} = g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) + \dots \quad (6-54)$$

基底状態に近い低電子励起準位 ($\varepsilon_0 / k_B \geq 1$) では

$$Z_{\text{elec}} = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) \quad (6-55)$$

となる。

6-4-3 基礎方程式

基礎方程式は、アーク柱領域とコールドガス領域のそれぞれについて準1次元の質量、運動量、エネルギーの保存式と NH_3 、 NH_2 、 NH の解離平衡式、 N 、 H の電離平衡式、粒子数の保存式、状態方程式から構成される。

1) 質量、運動量、エネルギーの方程式

5章で述べたように、アーク柱領域で軸方向に長さ dZ の検査面を取り、そこでの質量、運動量、エネルギーの保存を考える。それぞれの領域での質量、運動量、エネルギーの保存式は式(6-5)～(6-10)に示す。

2) 粒子数の保存式

アーク柱領域の各断面で、単位体積当たりの窒素原子の数 n_{Ntotal} 、水素原子の数 n_{Htotal} はそれぞれ次式で表される。

$$n_{\text{Ntotal}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{NH}_2} + n_{\text{NH}} + n_{\text{N}} + n_{\text{N}^+} \quad (6-56)$$

$$n_{\text{Htotal}} = 3n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{NH}_2} + n_{\text{NH}} + n_{\text{H}} + n_{\text{H}^+} \quad (6-57)$$

ここで、 n_s ($s = \text{NH}_3$ 、 NH_2 、 NH 、 N 、 H 、 N^+ 、 H^+) はそれぞれ化学種 s の数密度を表している。

コールドガス領域にはアンモニア分子のみが存在し、アーク柱領域の窒素原子、水素原子の数について次式が成立すると仮定する。

$$3n_{N_{\text{total}}} = n_{H_{\text{total}}} \quad (6-58)$$

3) 反応平衡式^{4),5)}

アンモニア分子が解離平衡状態にあるとき、平衡条件式は次のように表される。

$$\frac{n_{\text{NH}_2} n_{\text{H}}}{n_{\text{NH}_3}} = \frac{Z_{\text{NH}_2} Z_{\text{H}}}{Z_{\text{NH}_3}} \exp\left(-\frac{E_x}{k_B T_1}\right) \quad (6-59)$$

NH₂、NH の解離、N、H の電離についても同様に平衡条件式は次のようになる。

$$\frac{n_{\text{NH}} n_{\text{H}}}{n_{\text{NH}_2}} = \frac{Z_{\text{NH}} Z_{\text{H}}}{Z_{\text{NH}_2}} \exp\left(-\frac{E_x}{k_B T}\right) \quad (6-60)$$

$$\frac{n_{\text{N}} n_{\text{H}}}{n_{\text{NH}}} = \frac{Z_{\text{N}} Z_{\text{H}}}{Z_{\text{NH}}} \exp\left(-\frac{E_x}{k_B T}\right) \quad (6-61)$$

$$\frac{n_{\text{N}^+} n_e}{n_{\text{N}}} = \frac{Z_{\text{N}^+} Z_e}{Z_{\text{N}}} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T_1}\right) \quad (6-62)$$

$$\frac{n_{\text{H}^+} n_e}{n_{\text{H}}} = \frac{Z_{\text{H}^+} Z_e}{Z_{\text{H}}} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T_1}\right) \quad (6-63)$$

ここで、 Z_s ($s = \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}, \text{N}^+, \text{H}^+, e$) はそれぞれ化学種 s の分配関数を表している。また、 E_x, E_1, E_2 はそれぞれ解離エネルギー、窒素原子、水素原子の電離エネルギーを表している。

4) 状態方程式とエンタルピー^{4),5)}

アーク柱領域の状態方程式は次式で表される。

$$\frac{P}{\rho_1} = \left\{ x_{\text{NH}_3} R_{\text{NH}_3} + x_{\text{NH}_2} R_{\text{NH}_2} + x_{\text{NH}} R_{\text{NH}} + (x_{\text{N}} + 2\alpha_{\text{N}^+}) R_{\text{N}} + (x_{\text{H}} + 2\alpha_{\text{H}}) R_{\text{H}} \right\} T_1 \quad (6-64)$$

ここで、 R_s ($s = \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}, \text{N}^+, \text{H}^+$) は各化学種の質量 m_s を用いて次のように表される。

$$R_s = \frac{k_B}{m_s} \quad (6-65)$$

また、 x_s ($s = \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}$)、 α_k ($k = \text{N}^+, \text{H}^+$) はアーク柱領域の全密度に対する化学種 s の密度の割合であり、次のように表される。

$$x_s = \frac{\rho_s}{\rho_1}, \quad \alpha_k = \frac{\rho_k}{\rho_1} \quad (6-66)$$

ここで、 ρ_1 はアーク柱領域の密度、 ρ_s 、 ρ_k はそれぞれ化学種 s 、 k の密度を表しており、 x_s 、 α_k の間には次の関係が成立する。

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{NH}_2} + x_{\text{NH}} + x_{\text{N}} + x_{\text{H}} + \alpha_{\text{N}^+} + \alpha_{\text{H}^+} = 1 \quad (6-67)$$

アーク柱領域のエンタルピーは、各化学種の内部エネルギーと状態方程式から導くことができる。

$$\begin{aligned} h_1 = & \left\{ 4x_{\text{NH}_3} R_{\text{NH}_3} + 4x_{\text{NH}_2} R_{\text{NH}_2} + \frac{7}{2} x_{\text{NH}} R_{\text{NH}} + \left(\frac{5}{2} x_{\text{N}} + 5\alpha_{\text{N}^+} \right) R_{\text{N}} \right. \\ & \left. + \left(\frac{5}{2} x_{\text{H}} + 5\alpha_{\text{H}^+} \right) R_{\text{H}} \right\} T_1 + \frac{E_x}{2m_{\text{NH}_2}} x_{\text{NH}_2} + \frac{E_x}{m_{\text{NH}}} x_{\text{NH}} + \frac{3}{2} \frac{E_x}{m_{\text{N}}} x_{\text{N}} \\ & + \frac{1}{2} \frac{E_x}{m_{\text{H}}} x_{\text{H}} + \frac{3E_x + 2E_1}{2m_{\text{N}}} \alpha_{\text{N}^+} + \frac{E_x + 2E_2}{2m_{\text{H}}} \alpha_{\text{H}^+} \end{aligned} \quad (6-68)$$

コールドガス領域の状態方程式とエンタルピーは次式で表される。

$$\frac{P}{\rho_2} = R_{\text{NH}_3} T_2 \quad (6-69)$$

$$h_2 = c_{p_{\text{NH}_3}} T_2 \quad (6-70)$$

ここで、 $c_{p_{\text{NH}_3}}$ はアンモニアの定圧比熱である。

5) マッハ数⁸⁾

作動気体が解離、電離したアーク柱領域のマッハ数は凍結マッハ数として表される。

(6-68) 式から、アーク柱領域の作動気体の定圧比熱 c_{p1} は次のように表される。

$$c_{p1} = 4x_{\text{NH}_3}R_{\text{NH}_3} + 4x_{\text{NH}_2}R_{\text{NH}_2} + \frac{7}{2}x_{\text{NH}}R_{\text{NH}} + \left(\frac{5}{2}x_{\text{N}} + 5\alpha_{\text{N}^+}\right)R_{\text{N}} \\ + \left(\frac{5}{2}x_{\text{H}} + 5\alpha_{\text{H}^+}\right)R_{\text{H}} \quad (6-71)$$

また、(6-64) 式からアーク柱領域の気体定数 R_1 は次のように表される。

$$R_1 = x_{\text{NH}_3}R_{\text{NH}_3} + x_{\text{NH}_2}R_{\text{NH}_2} + x_{\text{NH}}R_{\text{NH}} + (x_{\text{N}} + 2\alpha_{\text{H}^+})R_{\text{N}} \\ + (x_{\text{H}} + 2\alpha_{\text{H}^+})R_{\text{H}} \quad (6-72)$$

したがって、アーク柱領域の作動気体の比熱比 γ_1 は次式で表される。

$$\gamma_1 = \frac{c_{v1}}{c_{p1}} = \frac{c_{p1} - R_1}{c_{p1}} \quad (6-73)$$

以上の式からアーク柱領域の作動気体のマッハ数 M_1 は次のようになる。

$$M_1 = \frac{u_1}{(\gamma_1 R_1 T_1)^{\frac{1}{2}}} \quad (6-74)$$

コールドガス領域の作動気体のマッハ数 M_2 はアンモニアの比熱比 γ_2 を用いて次のように表される。

$$M_2 = \frac{u_2}{(\gamma_2 R_{\text{NH}_3} T_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (6-75)$$

6) アーク柱領域－コールドガス領域間の境界値

アーク柱領域とコールドガス領域との境界値については、6-3節と同様の(6-35)～(6-38)に示す値に設定した。

6-4-4 計算方法

基礎方程式(6-5)式から(6-10)式、(6-58)式、(6-59)式から(6-63)式および(6-67)式と(6-68)式を Z に関して微分した式を考えると、 T_1 、 u_1 、 u_2 、 ρ 、 h_1 、 r_1 、 q 、 x_{NH_3} 、 x_{NH_2} 、 x_{NH} 、 x_{N} 、 x_{H} 、 α_{N^+} 、 α_{H^+} の14個の変数に対して14個の連立常微分方程式をたてることができ、 $z=0$ における初期条件を与えることにより軸方向下流の物理量を求めることができる。

6-4-5 境界条件

本解析では陰極先端を $z = 0$ とし、そこでの初期値は以下の方法で決定した。アンモニアをある閉じた系に入れたときの反応を考える。状態方程式は次式で表される。

$$P = \sum_s n_s k_B T \quad (6-76)$$

$$(s = \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}, \text{N}^+, \text{H}^+)$$

また、質量は一定であるから (6-77) 式が成立し、電子数密度は (6-78) 式のようになる。

$$\sum_s m_s n_s = \text{const.} \quad (6-77)$$

$$n_e = n_{\text{N}^+} + n_{\text{H}^+} \quad (6-78)$$

(6-76) 式から (6-78) 式および (6-59) 式から (6-63) 式までの平衡条件式を用いると、各化学種 s の数密度は温度 T と圧力 P の関数で表される。過去の実験から、初期値として温度 T と圧力 P を与えると各化学種の数密度が求められ、それらから各化学種の密度比を求めることができる。アーク柱半径は過去の実験および計算を参考に決定した。以上の方法から求められた本解析の初期条件を表 6-2 に示す。アーク柱領域とコールドガス領域の質量流量 \dot{m}_1 、 \dot{m}_2 は実験で得られなかったため、数値解析ではこれらの質量比 \dot{m}_1 / \dot{m}_2 をパラメータとしてスロート部出口でマッハ数が 1 になるように設定した。また、10 kW 級プラズマジェット発生装置の実験の作動条件とほぼ同じになるように作動気体流量を 0.2 g/s から 0.8 g/s、放電電流を 150 A に設定した。

表 6-2 初期条件

作動気体流量 (g/s)	0.2	0.4	0.4	0.8
アーク柱温度 (K)	8000	8000	8000	8000
圧力 (kPa)	35	45	55	65
アーク柱半径(mm)	3.25	3.00	2.75	2.50
NH ₃ 密度比	0.1398×10^{-13}	0.4690×10^{-13}	0.1301×10^{-13}	0.2212×10^{-13}
NH ₂ 密度比	0.3845×10^{-9}	0.8796×10^{-9}	0.1634×10^{-9}	0.2573×10^{-9}
NH 密度比	0.2160×10^{-4}	0.3490×10^{-4}	0.4543×10^{-4}	0.5696×10^{-4}
N 密度比	0.7665	0.7706	0.7747	0.7796
H 密度比	0.1677	0.1693	0.1704	0.1711
N ⁺ 密度比	0.05595	0.05180	0.04769	0.04284
H ⁺ 密度比	0.009826	0.008218	0.007187	0.006471

6-4-6 計算結果および考察

1) スロート部のプラズマ状態

図 6-38 にアーク柱半径の軸方向変化を示す。斜線部で示しているのは陽極で、 $z = 2 \sim 9 \text{ mm}$ までの部分をスロート部という。アーク柱はコンバージェントノズル部から急激に絞られてスロート部に入り、その後スロート部を進むにしたがって半径が少しずつ大きくなっている。また、作動気体流量が大きいほどアーク柱半径が小さくなっている。

NH_3 、 NH_2 、 NH 、 N 、 H および N^+ 、 H^+ の密度比の軸方向変化をそれぞれ図 6-39 から図 6-41 に示す。また、 N^+ 、 H^+ の数密度の軸方向変化をそれぞれ図 6-42、図 6-43 に示す。スロート部で NH_3 、 NH_2 、 NH 、 N 、 H の密度比は徐々に減少し、 N^+ 、 H^+ の密度比は増加しており、解離、電離反応が進んでいることがわかる。 NH_3 、 NH_2 、 NH 分子が解離すると水素原子が生成されるため、水素原子の密度比は増加するはずであるが減少し、水素原子イオンの密度比は増加している。したがって、水素原子が生成される速度よりも水素原子イオンの生成速度の方が大きいと考えられる。また、窒素原子についても同様のことがいえる。したがって、スロート部で N^+ 、 H^+ の生成速度は、それぞれ N 、 H の生成速度よりも大きいと考えられる。実際のプラズマジェットでは、スロート部を通過するとノズル部で解離・電離再結合反応が起こるため N^+ 、 H^+ の密度比は減少するはずであるが増加している。これは、ノズル部では非平衡状態になっているため、本解析で用いた平衡モデルが成り立たなくなるからであると考えられる。しかし、図 6-42、図 6-43 を見ると、ノズル部で N^+ 、 H^+ の密度比は減少していないので各粒子の数は減少していないが、超音速膨張しているために体積が大きくなり、数密度が減少するためである。

図 6-44 に電子数密度の軸方向変化を示す。この図からも、スロート部では電離反応が進行し、ノズル部では超音速膨張が進んでいることが確かめられる。

図 6-45 にアーク柱領域の重粒子温度の軸方向変化を示す。アーク柱領域の重粒子は陰極先端からスロート部出口までジュール加熱により温度が上昇している。しかし、 $z = 3 \text{ mm}$ 付近までは温度上昇が大きいのにに対し、それより後方で温度はあまり上昇しない。これは、 $z = 3 \text{ mm}$ 付近からアーク柱領域の作動気体が大きく加速され、ジュール加熱により与えられたエネルギーの大部分が作動気体の軸方向の運動エネルギーに変換されているからであると考えられる。一方、ジュール加熱の行われなくなったノズル部では温度が急激に低下している。

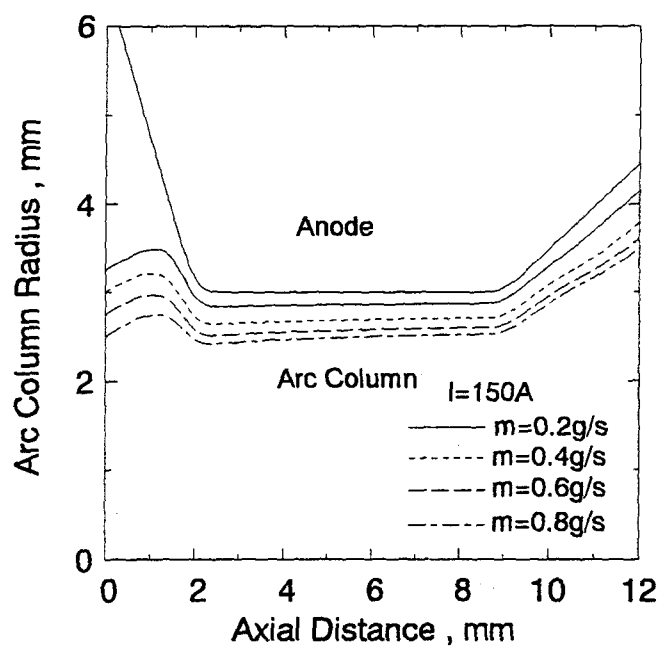


図 6-38 アーク柱半径の軸方向変化

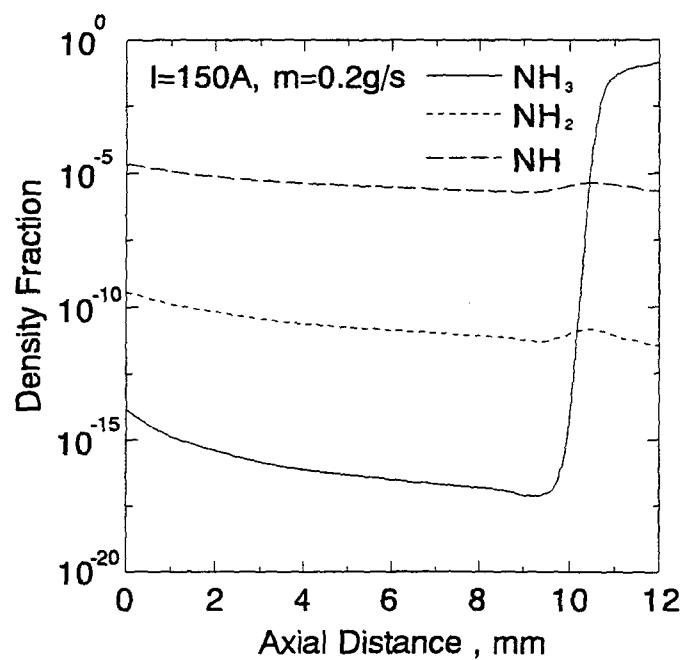


図 6-39 NH_3 、 NH_2 、 NH の密度比の軸方向分布

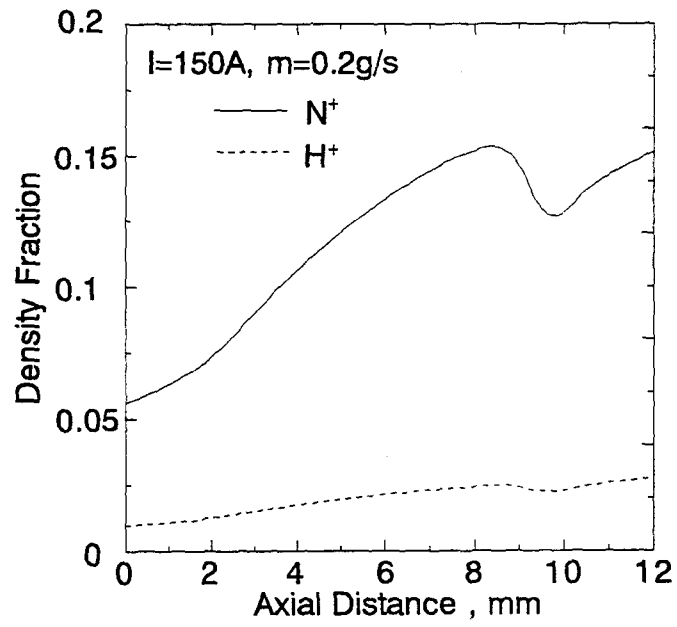


図 6-40 N^+ 、 H^+ の密度比の軸方向分布

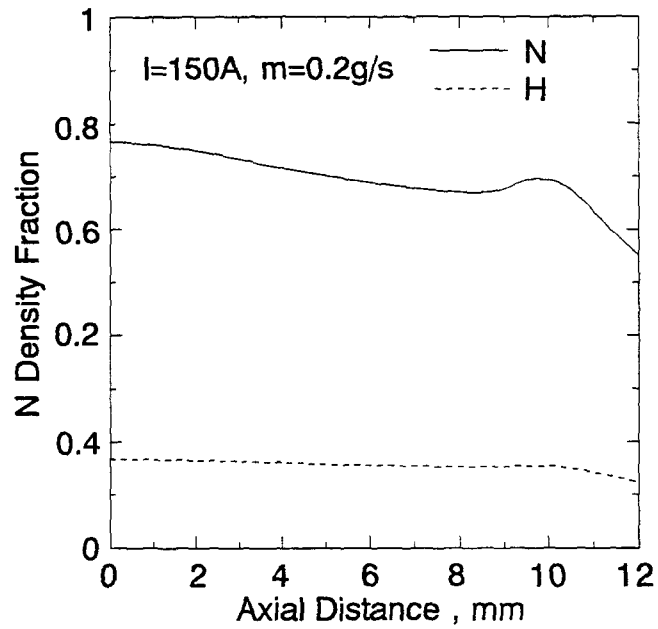


図 6-41 N 、 H の密度比の軸方向分布

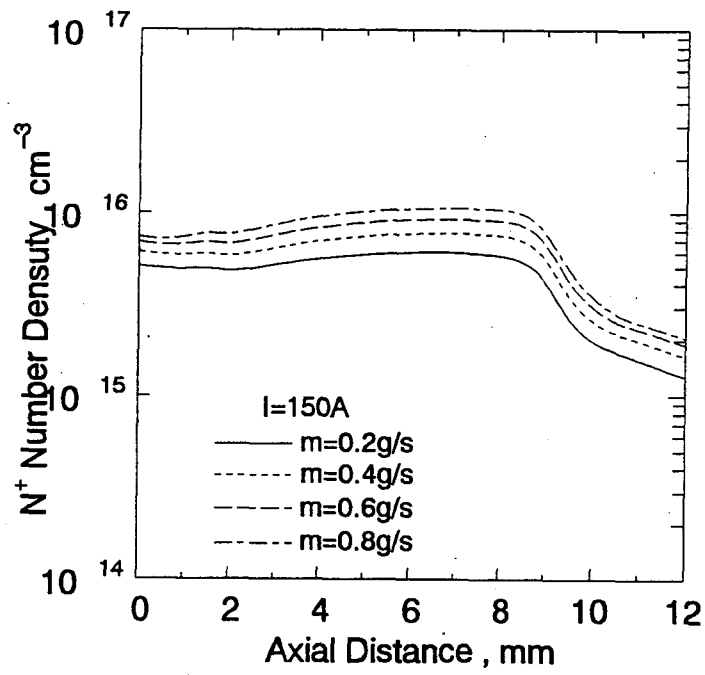


図 6-42 窒素原子イオンの数密度の軸方向変化

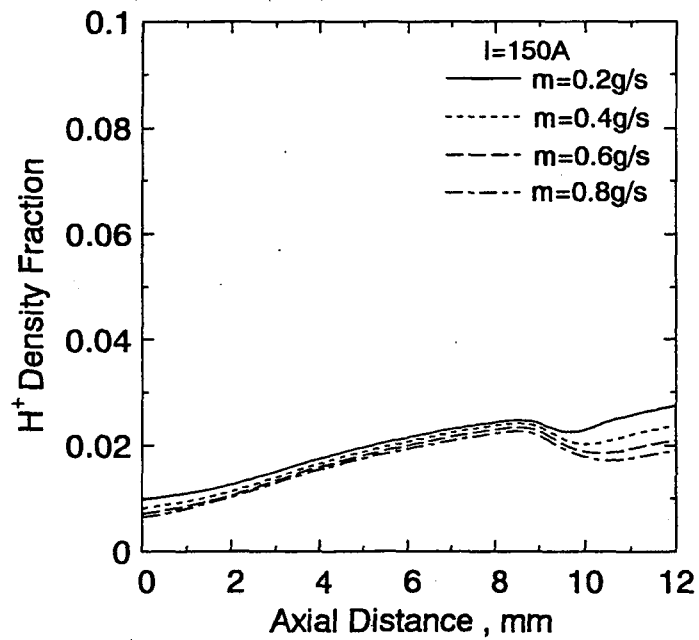


図 6-43 水素原子イオンの数密度の軸方向変化

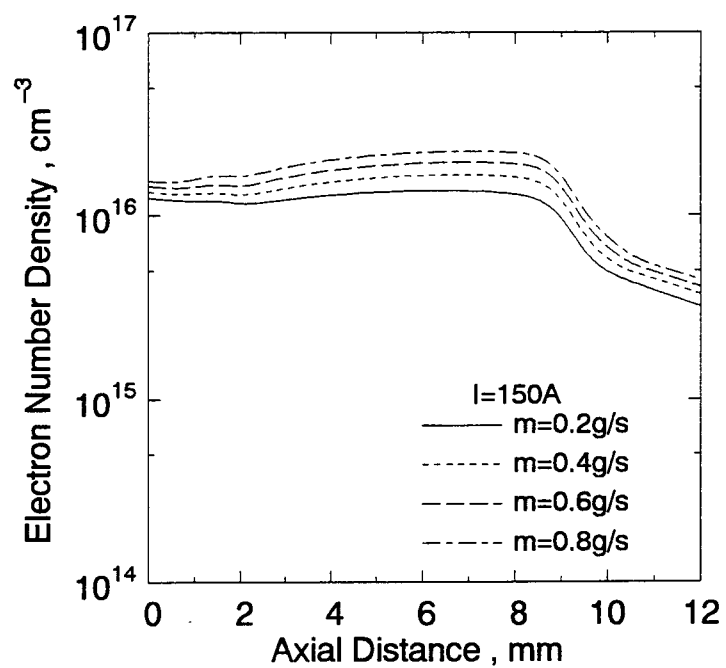


図 6-44 電子数密度の軸方向変化

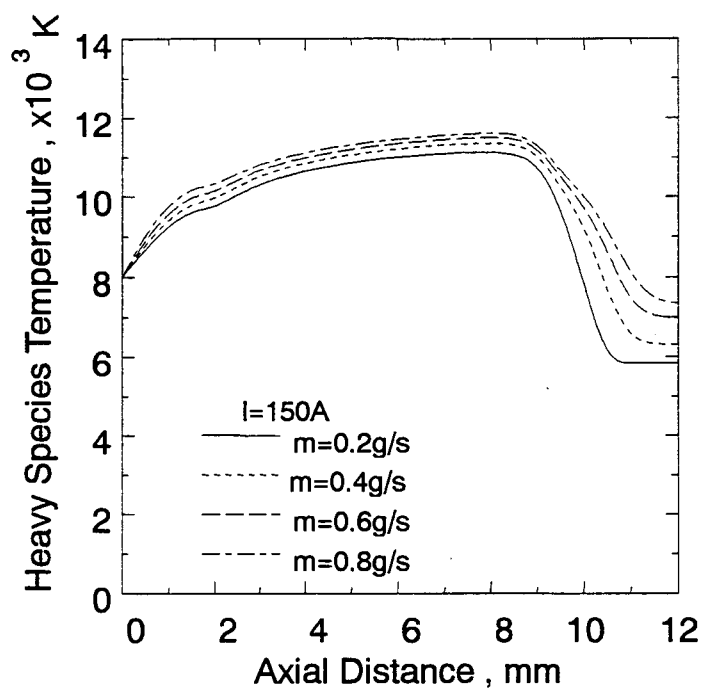


図 6-45 重粒子温度の軸方向変化

2) 超音速ノズル部のプラズマ状態

図 6-46、47 にアーク柱領域の流速およびマッハ数の軸方向変化をそれぞれ示す。これらからアーク柱領域に存在する作動気体はスロート部出口でマッハ数が1になり、ノズル部で超音速膨張していることがわかる。また、作動気体流量が大きいほど流速は大きくなっている。

NH_3 、 NH_2 、 NH 、 N 、 H および N^+ 、 H^+ の密度比をそれぞれ図 6-48 から図 6-50 に示す。 NH_2 、 NH 、 N 、 H の密度比はノズル部に入ると急激に減少しているのに対し、 NH_3 の密度比は急激に増加している。また、 N^+ 、 H^+ の密度比はノズルに入るとしばらくは増加するが、その後はほぼ一定の値になっている。これらから、ノズル部では解離再結合反応は進んでいるが、電離再結合反応は凍結した状態であるといえる。

次に電子数密度の軸方向変化を図 6-51 に示す。上に述べたように電離再結合反応はノズル部で凍結した状態であり、アーク柱半径が大きくなり体積が増加したために電子数密度は減少していると考えられる。

図 6-52 にアーク柱領域の重粒子温度の軸方向変化を示す。重粒子温度はノズル部に入った直後、急激に低下している。これは、図 6-46 が示すようにノズル部に入るとプラズマが急激に加速していることからわかるように、熱エネルギーが軸方向の運動エネルギーに変換されたからである。

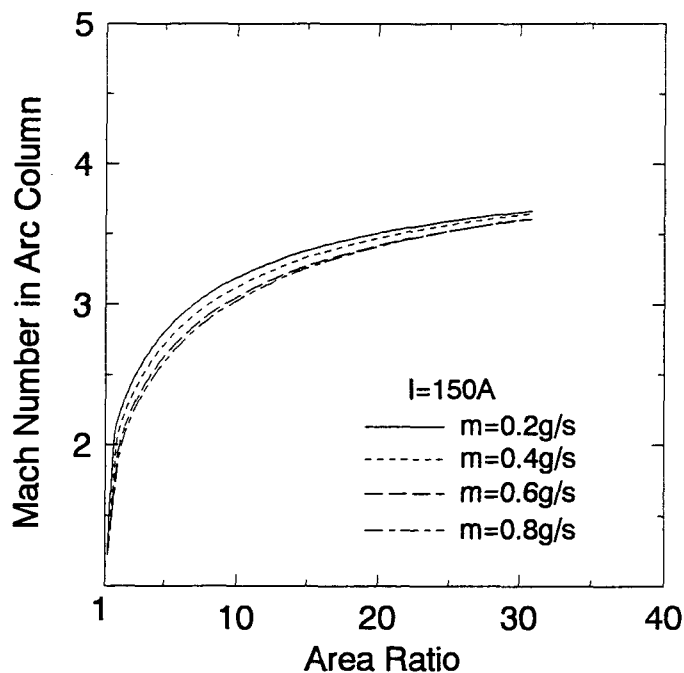


図 6-46 アーク柱領域における流速の軸方向変化

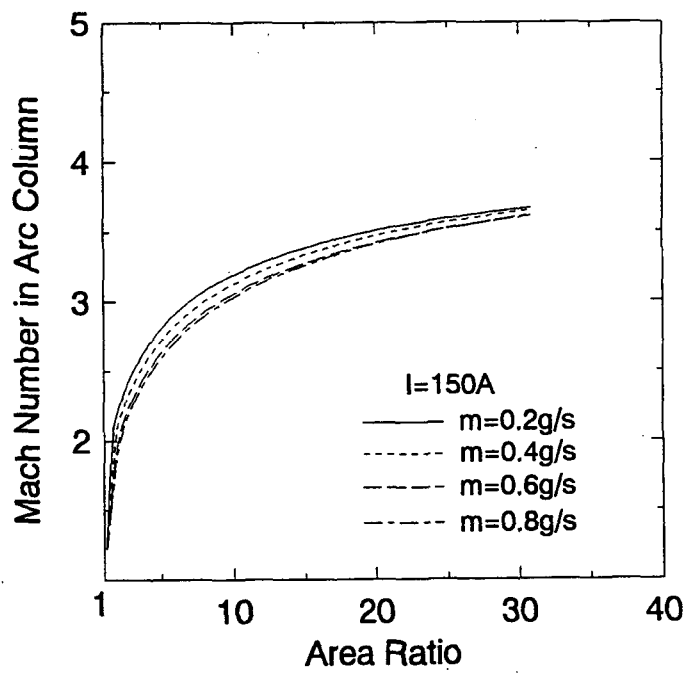


図 6-47 アーク柱領域におけるマッハ数の軸方向変化

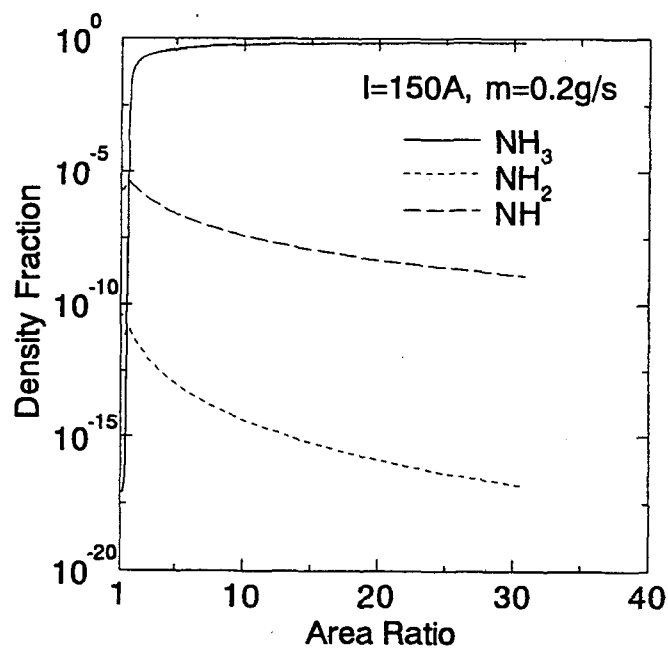


図 6-48 NH_3 、 NH_2 、 NH の密度比の軸方向分布

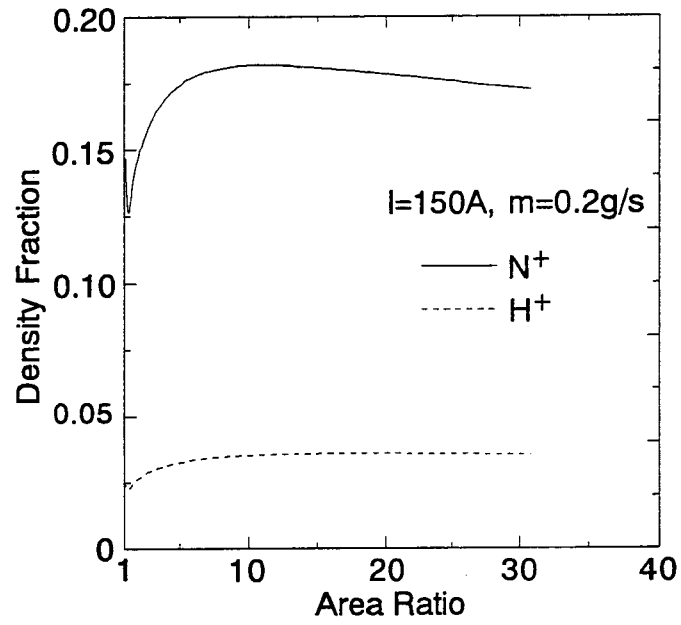


図 6-49 N^+ 、 H^+ の密度比の軸方向分布

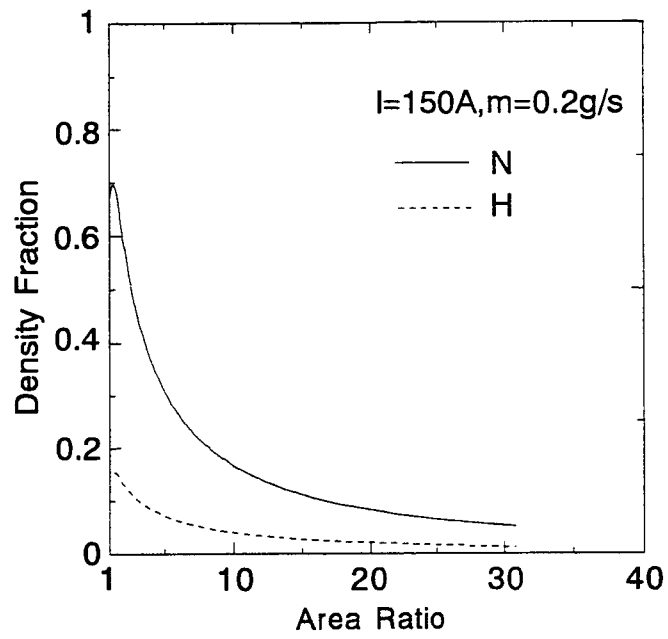


図 6-50 N 、 H の密度比の軸方向分布

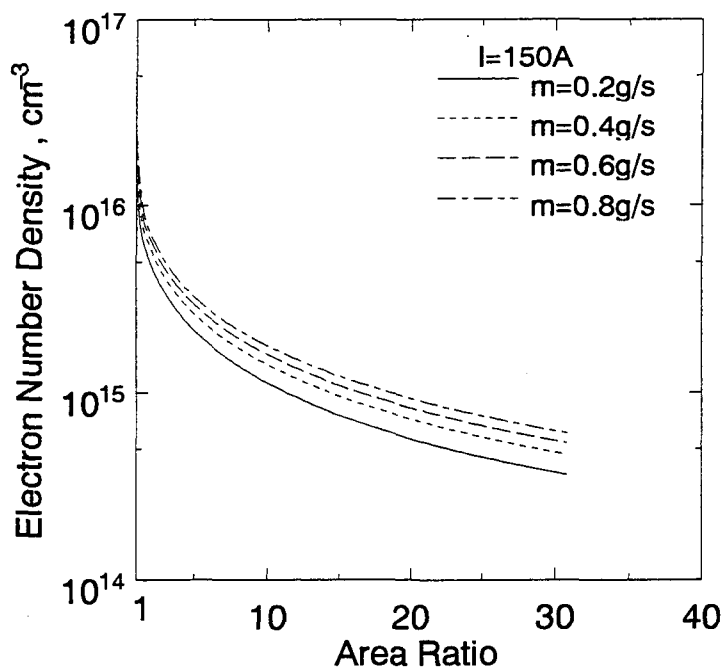


図 6-51 電子数密度の軸方向変化

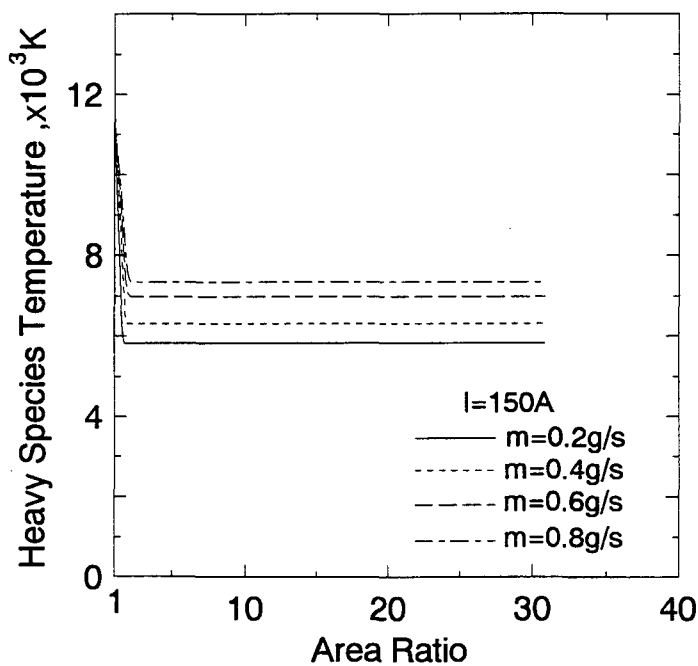


図 6-52 重粒子温度の軸方向変化

6-4-7 実験結果との比較による数値計算モデルの妥当性の検討

本節では、数値計算結果を 10 kW 級プラズマジェット発生装置を用いた実験の結果と比較し、モデルの妥当性について検討する。実験で用いたプラズマジェットの電極形状は数値計算で用いたものと同じである。また、作動気体はアンモニアとし、流量は 0.21 g/s で実験を行った。図 6-53 にノズル部における温度の軸方向変化の数値計算結果と実験結果を示す。実験結果で、スロート部ではNHの回転温度と電子温度はほぼ等しく温度平衡状態になっているが、ノズル部ではNHの回転温度、電子温度、窒素分子の回転温度には大きな差があり温度非平衡状態になっていると考えられる。本解析では熱力学的平衡状態を仮定したモデルを用いたため、重粒子温度・電子数密度共、スロート部においては計算値と実験値は近い値を示したが、ノズル部においては実験値と計算値との間には大きな開きがあった。しかしながら、ノズル部における重粒子温度および電子数密度の定性的な変化は実験値、計算値共同じ様な傾向が見られた。従って熱力学的平衡状態を仮定したモデルを用いた場合でも、アンモニアを作動ガスとした超音速プラズマジェットの、発生装置内部の定性的な挙動を説明することができる。

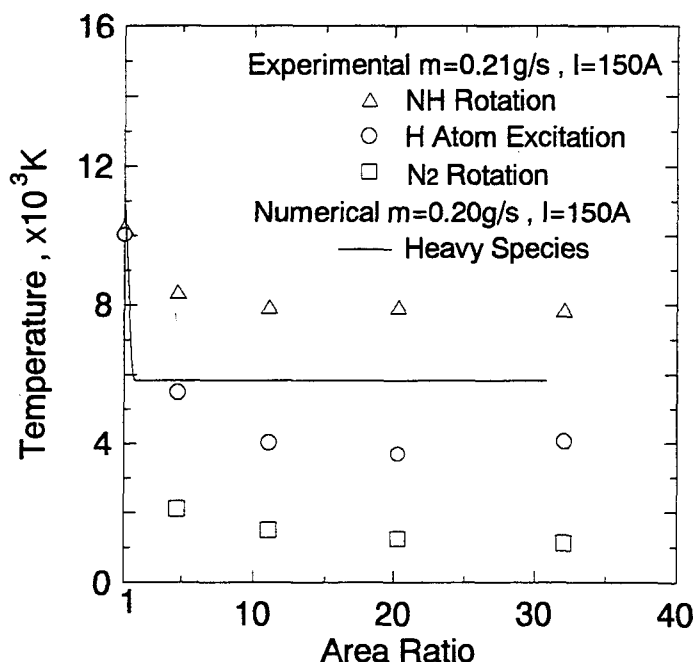


図 6-53 各温度の軸方向変化

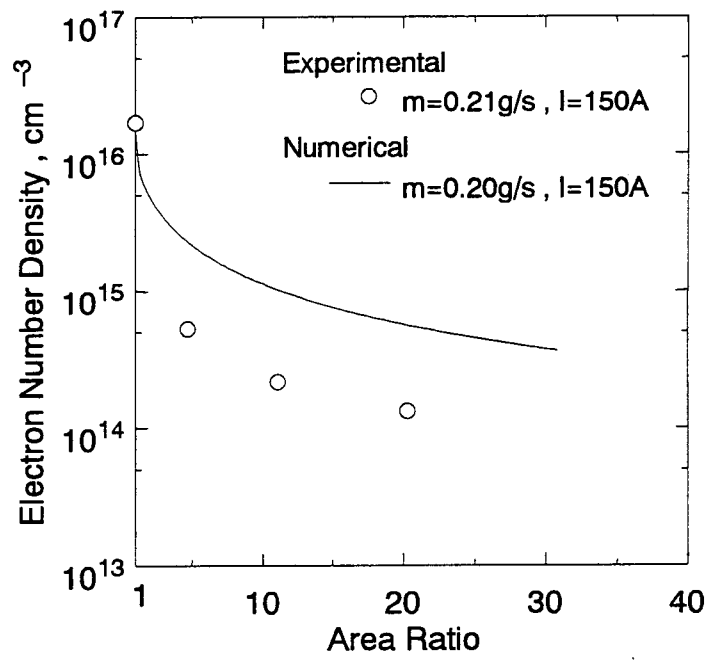


図 6-54 電子数密度の軸方向変化

6-5 結 言

準一次元コアフローモデルを用いた計算モデルにより、超音速プラズマ発生装置の内部の流れ場を解析した結果以下のような知見が得られた。

まずは窒素ガスを作動ガスとした場合の、温度・化学非平衡解離・電離反応を考慮したモデルによる計算結果を示す。

- 1) スロート部における重粒子温度は約 10000 K、電子温度は約 11000 Kでほぼ一定である。従ってスロート部内では電子と重粒子とのエネルギーの交換が十分に行われることから、電子励起特性温度、重粒子温度、窒素分子の振動温度との間ではほぼ温度平衡状態が成立すると推定される。また電子数密度は約 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、いずれの値も分光測定結果と良好な一致を見た。
- 2) 窒素原子の解離度は約 0.1、窒素分子の解離度は約 0.8、窒素分子の電離度は 10^{-5} のオーダーであることから、アーク柱領域内ではほとんど窒素原子であるといえる。
- 3) ノズル部において電子励起特性温度、重粒子温度は、超音速膨張により急激に低下し、それぞれノズル出口部で約 6000 K、4000 Kとなるのに対し、窒素分子の振動温度はわずかに減少するもののノズル出口部でも約 10000 Kと高い値を示した。これは、ノズル内部での圧力の急激な減少によって振動緩和時間が長くなる上に電子との衝突頻度が小さくなるためと考えられる。また電子数密度も超音速膨張により減少し、ノズル出口部では約 $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となった。
- 4) 分光測定結果と比較して、電子密度はほぼ良好な一致を見たが、重粒子温度が回転温度に相当すると考えると、振動温度、回転温度はいずれも測定結果より 2000 K程度高い値を示した。しかし、実験ではアークの付着による陽極壁面への熱伝導やアーク付着点付近でコールドガスとの接触によるアーク柱領域の冷却が起こることを考えると、本計算コードによりプラズマジェット発生装置内部のプラズマ物理量特性を十分に予測できるといえる。
- 5) なお、分光測定では求められない電離度・解離度を数値計算により求めた結果、ノズル内では解離反応の凍結が認められ、低圧下では活性な原子状ラジカルが下流まで輸送されているものと考えられる。

次にアンモニアを作動ガスとした場合の、温度・化学平衡解離・電離反応を考慮したモデルによる計算結果を示す。

- 6) スロート部では $\text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}$ の密度比（個々の化学種の密度と総密度の比）が徐々に減少しているのに対し、 N^+, H^+ の密度比が増加しており、解離・電離反応が進んでいることがわかる。
- 7) また、 $\text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}$ の密度比はノズル部内で急激に減少したのに対し、 NH_3

の密度比は急激に増加した。また、 N^+ 、 H^+ の密度比はノズル部に入るとしばらくは増加するが、その後ほぼ一定の値になる。これらから、ノズル部では解離再結合反応は進行するが、電離再結合反応は凍結しているといえる。

- 8) 本解析では熱力学的平衡を仮定したモデル(平衡モデル)を用いたため、重粒子温度・電子数密度の計算値は、スロート部内においては分光測定による実験値に近い値を示したが、超音速膨張により温度非平衡状態となるノズル部では、実験値とは大きな開きを生じた。しかしながら定性的な変化はノズル部においても実験値と同じ傾向が認められ、平衡モデルを用いた場合でも発生装置内部のプラズマ状態を定性的に知ることができる。

参考文献

- 1) Tahara,H., Sakakibara,T., Onoe,K. and Yoshikawa,T.: Proc. 22nd Int. Electric Propulsion Conf., (1991), paper No.IEPC-91-015.
- 2) Glocker,B., Schrade,H.O. and Auweter-Kurtz : Proc. 23rd Int. Electric Propulsion Conf., (1993), pp.1720- 1732.
- 3) Herman,W., Kogelechatz,V., Niemeyer,L., Ragaller,K. and Schade,E., J.Phys.D, 7 (1974), pp.1703- 1722.
- 4) 神元 五郎, 高速流動, コロナ社, 東京, 1971.
- 5) キャンベル, 'プラズマ物理学と電磁流体力学, 好学社 ,東京, 1966.
- 6) Asinovsky,E.I., Kirillin,A.V. and Shavashoy,V.I.: Thermal Conductivity, (1968), pp.283- 293.
- 7) Miller,S. and Martinez-Sanchez,M.: Viscous and Diffusive Effects in MPD Flows, AIAA Paper 90-2606, 1990.
- 8) Matsuzaki,R.: Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci.,30,90 (1988), pp.243- 258.
- 9) Lee,J.H. : Proc. American Inst. Aeronautics and Astronautics, 19th Thermophysics Conference,(1984), AIAA84-1729.
- 1 0) 電気学会編 : 電離気体論, オーム社,東京, PP24-27.
- 1 1) Millikan,R.C. and White,D.R.: J. Chem. Phys., 39, 12 (1963), pp.3209- 3213.
- 1 2) Herman,W., Kogelechatz,V., Niemeyer,L., K.Ragaller and Schade,E.: J. Phys. D, 7, (1974), pp.607- 619.
- 1 3) アルバーティー : 物理化学 (下) , 東京化学同人, 東京, 1991.
- 1 4) JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed., Pt. II, pp.1211- 1531.

第7章 窒素および水素／窒素混合気体を作動気体とした 超音速プラズマジェット発生装置の窒化処理への応用

7-1 緒言

7-1-1 目的

前章までの分光測定および数値解析の結果より、超音速プラズマジェットは、ノズル出口面においてイオンやラジカルなど活性な粒子を高密度に有するプラズマであり、窒化処理など処理に数時間要する表面処理プロセスの高速化を図る手段として応用できるものと考えられる。

そこで本章では、超音速プラズマジェットの表面処理プロセスへの応用を目指し、窒素および水素／窒素混合気体を作動気体とした超音速プラズマジェットによる、チタンおよび炭素鋼基材の窒化処理を行った。

チタンは比強度が高く、生体に無害である等の特徴を持つことから、構造材料、生体材料への応用が期待されている。特に近年は、その価格の低下にともない工業用材料として適用されるケースが増加している。また炭素鋼は構造材料として広く使用され、古くから耐摩耗性の向上を目的として窒化処理が行われてきた材料である。

本研究の窒化処理は、試料をプラズマジェットの熱で急速に加熱する方法および、試料をさらにプラズマジェットの下流に設置し、プラズマジェットの熱で長時間定常的に加熱する方法の2種類の方法により行った。本論文では前者を「急速プラズマ加熱法」、後者を「定常プラズマ加熱法」とあらわす。以下に急速プラズマ加熱法および定常プラズマ加熱法の研究の過程と本研究との関連について説明する。また従来の窒化処理の研究において提唱されている窒化層形成機構について説明し、本研究の窒化処理が窒化層を高速に成長させる上で有効である点を指摘する。

7-1-2 急速プラズマ加熱法

プラズマジェットを用いた窒化処理は、これまで主としてプラズマジェット発生装置の至近距離に設置した試料をプラズマジェットからの入熱により瞬時に融点近傍まで加熱する方法（以下、急速プラズマ加熱法）で行われてきた。急速プラズマ加熱法は1979年には李・有安らが炭素鋼・チタン・タンタルなどの窒化処理¹⁾において、急速加熱を繰り返し行うことよりの照射時間5分という短時間で100 μm 程度の窒素化合物層の形成に成功している。また近年でも小林らによるガストネル型プラズマジェット発生装置を用いたチタンの窒化処理²⁾において、12秒で9 μm の窒素化合物層の形成に成功している。この急速加熱法による窒化処理は、従来の100倍程度の窒化層形成速度を有することから、高融点材料を対象とした窒化法として研究が進められている。超音速プラズマジェットは、凍結流により従来のプラズマジェットに比べ活性な粒子を高

密度に有しており、この急速プラズマ加熱法への応用は非常に有効であると考えられる。しかしながら、前章までの分光測定の結果、チャンバー圧力を 30Pa に設定して発生させたプラズマジェットの高粒子温度は、スロート部では 10000K 程度であるが、ノズル部においてプラズマジェットの膨張により、ノズル出口部では窒素分子イオン・ラジカルの振動温度は 6000K、回転温度（≒並進温度）は 2000K まで低下する。この値は、従来のプラズマ溶射や熱プラズマ CVD（チャンバー圧力約 20 kPa）で用いられているプラズマジェットの、ノズル出口部における高粒子の並進温度（約 8000K³⁾）に比べ著しく低い。また低圧下では、プラズマジェットの半径方向への膨張によりプラズマ密度が低下するため、プラズマジェットの反応性および加熱能力は著しく低下すると考えられる。そこで、低圧下で超音速膨張させたプラズマジェットを用いた急速プラズマ加熱法によるチタン基材の窒化処理を試み、その実用性について検討を行った。

7-1-3 定常プラズマ加熱法

以上のように急速プラズマ加熱法による窒化処理は、これまで数時間要した金属材料の表面硬化を数十秒～数分で行うことができ、高速表面硬化法としての応用が期待される。しかしながら急速プラズマ加熱法は、非定常加熱状態での窒化処理であるため処理条件を厳密に制御することが難しく、現在に至るまで実用化が進んでいない。そこで本研究では試料を急速プラズマ加熱法の場合より下流に設置し、従来のグロー放電などの非平衡プラズマを用いた窒化処理と同様、プラズマを試料に連続的に長時間照射する定常プラズマ加熱法による窒化処理も試みた。この定常プラズマ加熱法による窒化処理は、1994 年に福本⁴⁾により ICP（高周波誘導プラズマ）により生成した熱プラズマを用いて行われており、従来の非平衡プラズマによる窒化処理^{5) 6)}と同程度の低い処理温度（1310K（1033℃））でありながら、10 分間の処理で 50 μm 程度の窒化層の形成に成功している。特に超音速プラズマジェットは、イオンやラジカルなどの化学的に活性な粒子を高密度に有しており、この定常プラズマ加熱法による低温・高速窒化処理が期待される。

7-1-4 窒化層形成機構

窒化法は、金属材料の表面硬化を行うために施される表面処理法であり、試料表面に吸蔵させた窒素を内部に熱拡散させる方法⁷⁾である。試料表面に窒素を吸蔵させる方法としては、イオンによりスパッタされた試料表面原子を過飽和窒化物にした後表面へ再堆積させる方法、雰囲気中の化学的に活性な中性粒子と試料表面原子とを直接反応させる方法が考えられている¹⁷⁾。プラズマ窒化では後者が主でありイオン窒化の場合には試料の材質により前者と後者に分けられるとされている。これらのプロセスでは、プラズマを使用しないガス窒化法に比べ反応性の高いイオンやラジカルを多く含むため、試料はガス窒化法の場合よりも多くの窒素を表面に吸蔵する。そのため試料表面と試料内部との化学ポテンシャル勾配が大きくなり、内部への熱拡散が促進され窒化層の成長が速く

なる⁸⁾。プラズマ窒化において、窒素を作動気体に用いた場合には原子状窒素が、水素を添加した場合にはNHラジカルが表面への窒素の吸蔵に寄与するものと考えられている。またプラズマを用いたこれらのプロセスでは、中性的な窒素-空孔対や窒素イオン-空孔対が形成され、これらが表面のプラズマ損傷部から母材内部へと動くことにより窒素の熱拡散が促進される。なお水素を混合した場合には、窒素-空孔対よりも形成が容易な水素-空孔対を介して窒素-空孔対が形成されるため、窒素-空孔対の密度が高くなり窒素の熱拡散が更に促進される⁹⁾。

超音速プラズマジェットでは、作動気体とした場合には原子状窒素を、水素を混合した場合にはNHラジカルを高密度に有しているため、これらの活性種を高いフラックスで試料表面に供給することができる。従って超音速プラズマジェットを用いた窒化処理は、低温においても窒化層を高速に成長させることができるものと考えられる。

7-2 実験方法

7-2-1 プラズマ窒化装置

1) プラズマ窒化装置

実験に使用したプラズマ窒化装置の概要を図7-1に示す。装置は分光測定で使用したものと同一ものを使用している。プラズマジェットの下游に被処理材を設置できるように、ノズル出口-試料表面間距離（以下、照射距離）が調整できる機能を備えた試料ホルダーを設置しており、減圧プラズマ溶射装置に準じた構造となっている。

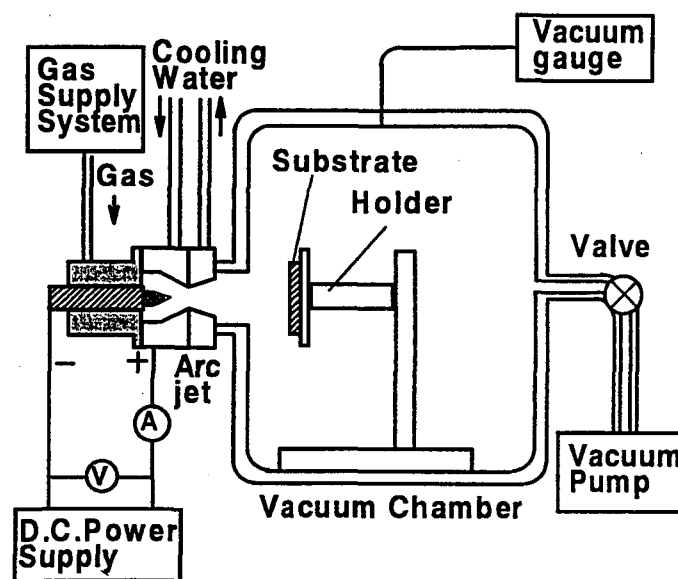


図7-1 プラズマ窒化装置の概略図

2) 10 kW 級超音速プラズマジェット発生装置

本実験で使用した 10 kW 級超音速プラズマジェット発生装置を図 7-2 に示す。超音速プラズマジェット発生装置は、真空チャンバーのフランジ部に外側から取り付けられており、陰極は 2wt%酸化トリウム入りタングステン製、陽極は銅製であり、トーチ先端には銅製の超音速膨張ノズルを取り付けている。基本的には分光測定に使用したものと同一であるが、陽極にはプラズマ放射光を外部に導くスリットを設けていない。この超音速膨張ノズルは、チャンバー圧力に応じて適切なものに交換が脱着可能である。

3) 超音速膨張ノズル

プラズマジェットを成膜プロセスに利用する場合には、プラズマジェットにより輸送される粉末や反応性気体を効率よく下流まで輸送する必要があり、また拡散浸透プロセスに用いる場合には、プラズマを効率よく試料表面に供給する必要がある。したがってプラズマジェットをスムーズに膨張させ効率よく加速することは重要である。

超音速プラズマジェットは、発生装置のノズル部内において作動気体プラズマが膨張し、超音速流として放出されることにより形成される。それゆえ、従来の溶射ガンのような直線ノズルを取り付けたプラズマジェット発生装置を使用した場合には、プラズマジェットは著しい不足膨張状態でノズル出口より放出されるため、発生装置下流に衝撃波が発生しプラズマジェットの加速はスムーズに行われなくなるものと考えられる⁹⁾。またプラズマジェットを過膨張させた場合についてもノズル内に衝撃波が発生しプラズマジェットの加速は妨げられる。そこで本研究では、気体力学的観点から、プラズマジェットを適正に膨張させ衝撃波の発生を抑えるのに有効であると考えられるラバルノズル（以下、超音速膨張ノズル）を発生装置の先端に取り付けた。

超音速膨張ノズルの設計概念は以下の通りである。

理想的な準一次元等エントロピー流は、ノズルを通る際に以下の関係が成り立つ¹⁰⁾。

$$\frac{A_a}{A_b} = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}$$

ここで、 p_a が一定ならば、

$$\frac{A_a}{A_b} = f(P_b) \longrightarrow P_b = f^{-1}\left(\frac{A_a}{A_b}\right)$$

つまり、ノズル出口部の圧力は、断面積比 (Area Ratio; A_a / A_b) のみの関数として表される。従って、ノズル出口圧力がチャンバー圧力と等しくなるように断面積比を決定すれば、衝撃波が発生せず作動気体を効率よく加速することができる。

しかしながら、超音速膨張を伴うプラズマジェットは流れ場の中で電離・解離・再結

合などが生じる上、各種重粒子温度と電子温度が異なるため、上述の単純モデルの結果は適用できない。そこで、本研究で用いたノズルの断面積比は前章で述べた温度非平衡・化学非平衡を考慮に入れた準一次元コアフローモデルを用いた数値計算により求めた。図 7-3 に数値計算結果およびマンメーターによる圧力測定結果より求めた断面積比と圧力との関係を示す。数値計算結果は実測値とほぼ一致している。本実験ではこの結果に基づき、図 7-2b)、c)、d)に示す、チャンバー圧力 100 Pa 以下で使用する Nozzle1(断面積比 32.1)、800 Pa 用の Nozzle2(断面積比 4)及び従来のプラズマ溶射ガンを模擬した Nozzle3 (断面積比 1)を作製し、超音速膨張ノズルの窒化処理におよぼす効果について調べた。

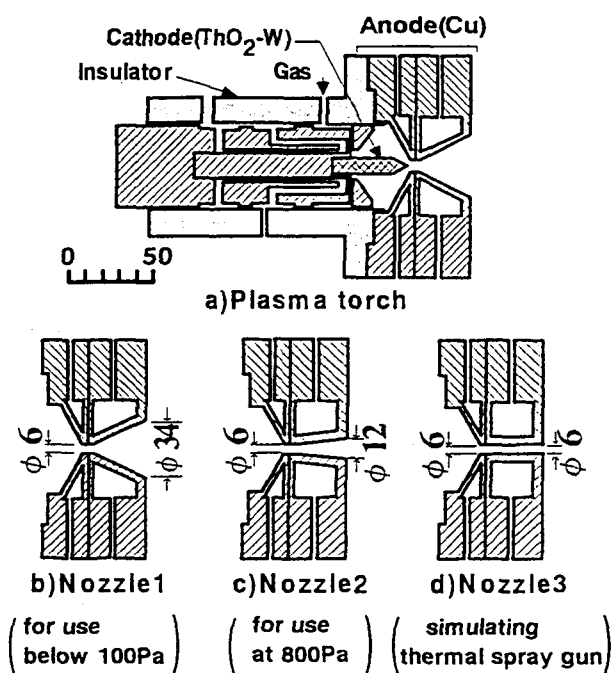


図 7-2 10 kW 級超音速プラズマジェット発生装置
および超音速膨張ノズルの断面図

3) 試料ホルダー

窒化処理における照射距離の調整は、試料ホルダーを軸方向に動かすことによって行われた。そこで、試料を軸方向に移動することのできる試料ホルダーを作製し、実験に供した。

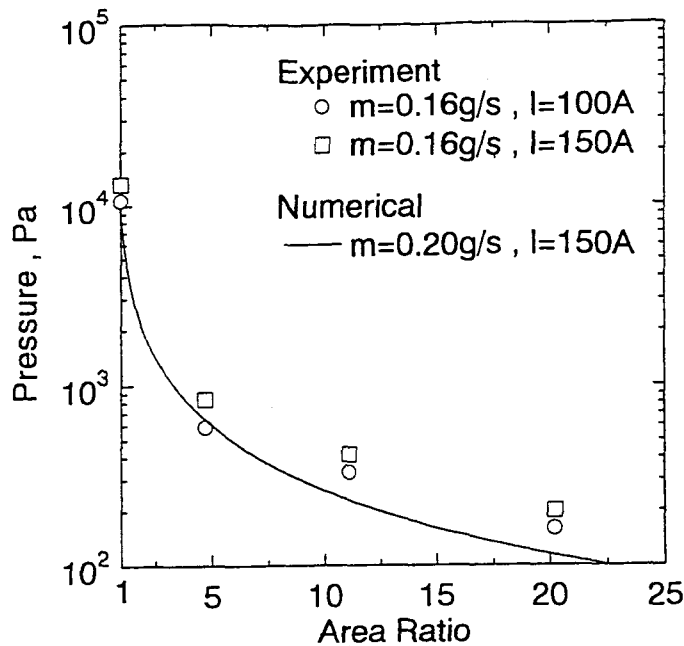


図 7-3 ノズル部の圧力の軸方向変化
(計算値と測定値の比較)

7-2-2 窒化方法

窒化処理は、以下の手順で行った。

- ① チャンバー内の試料を所定の照射距離になるように設置する。
- ② チャンバー内を 10^{-1} Pa 以下に減圧する。
- ③ 作動気体をチャンバー内に導入すると同時に排気系バルブ(図 7-1 の V1)を絞り、チャンバー内部が所定の圧力で平衡となるように設定する。
- ④ プラズマジェット発生装置によって生成された窒素プラズマジェットを、試料に 5 分間照射する。

なお、窒化処理中の試料の温度は、基材裏面に CA 熱電対を設置して測定し、以下この温度を試料温度と示す。

7-2-3 試料

試料は、急速プラズマ加熱法による窒化処理実験では $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}^t$ のチタン平板を、定常プラズマ加熱法による窒化処理実験では $70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}^t$ のチタンおよび炭素鋼 (S40C) 平板を基材として使用した。これらの試料は #1500 エメリーペーパーにより表面研磨後、アセトンで洗浄し乾燥後実験に供した。

7-2-4 窒化処理条件

窒化処理条件は、作動気体に窒素には、表 7-1 に示すように分光測定の場合と同様、作動気体に窒素、作動ガス流量 0.2 g/sec、放電電流・電圧 150 A・40 V、チャンバー圧力 30 Pa に設定して行った。また作動気体に窒素/水素混合気体を用いた場合も、表 7-2 に示すように分光測定の場合と同様の条件で行った。なお、本実験では「急速プラズマ加熱法」、「定常プラズマ加熱法」による窒化処理を行い、処理条件はそれぞれの方法によって異なる。従って窒化処理条件の詳細はそれぞれの実験の節で説明する。

本章では、チャンバー圧力を従来のプラズマ溶射条件の最下限値¹¹⁾と考えられる 3kPa 以下とし、窒化処理は 30 Pa、800 Pa、3 kPa に設定して行った。

表 7-1 窒素を作動気体とした場合の作動条件

作動気体	N ₂
N ₂ 流量	0.2 g/s
放電電流	150 A
放電電圧	40 V
チャンバー圧力	30Pa, 800Pa, 3kPa

表 7-2 水素/窒素混合気体を作動ガスとした場合の作動条件

作動気体	N ₂
N ₂ 流量	0.2 g/s
水素/窒素モル混合比	0, 1/3, 1/2, 1, 2, 3
放電電流	150 A
放電電圧	40~80 V
チャンバー圧力	30~80 Pa

7-2-5 窒化物層の評価

プラズマ窒化により形成された窒化物層について、次の評価を行った。

1) X線回折法

試料表面の組成はX線回折により同定した。測定条件は、線源及び線質 CuK α 、電圧 40kV、電流 30mA である。

2) 硬さ測定

窒化物層の硬さは、試料表面及び断面について、ビッカース硬さ計を用いて測定した。測定条件は、表面硬さを測定する場合の荷重は 25 gf、断面の深さ方向の硬さ分布を測

定する場合の荷重は 10 gf とし、圧下時間は 15 sec とした。

3) 顕微鏡による組織観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) および光学顕微鏡による組織観察を行った。なお、光学顕微鏡観察を行う場合、チタン材はあらかじめフッ化水素酸溶液 (フッ化水素酸(48%) 2 cc、水 98 cc) にて窒化物が形成されなかった部分を腐食させた。

7-3 実験結果および考察

7-3-1 急速プラズマ加熱法によるチタン基材の窒化処理

真空チャンバー圧力を分光測定の時と同じ 30 Pa、照射距離を 100 mm に設定してチタン基材にプラズマジェットを照射したところ、約 2 分で試料はプラズマからの入熱により熔融し、低圧下で超音速膨張させたプラズマジェットにおいても、急速プラズマ加熱法による窒化処理が可能であることがわかった。

急速プラズマ加熱法によるチタン基材の窒化処理は、チャンバー圧力を 30 Pa、および従来のプラズマ溶射における処理圧力の最低値³⁾と考えられる 3kPa に設定した。また、照射距離はいずれの圧力の場合にも 100mm に設定し、プラズマジェット発生装置は超音速膨張ノズル Nozzle1 を取り付けたものを用いた。なお、窒化処理時間つまりプラズマ照射時間については、李・有安らの報告¹⁾と同様、試料温度が 1300℃程度に達したときに照射を止めて冷却し、再び 1300℃に達するまで照射する作業を、延べ照射時間が5分に達するまで繰り返し行った。

1) 処理圧力と試料中心部の硬化層深さとの関係

図 7-4 に試料中心部 (プラズマの軸中心部に照射された部分) におけるビッカース硬さの深さ方向分布を示す。窒化処理後の試料表面硬さは、30 Pa、3 kPa の場合共に 1000Hv 以上であり、いずれの場合も 500 μm 以上の硬化層を有していることがわかった。また、図 7-5 に示す試料表面の X線回折パターンより、30Pa の場合には TiN+Ti₂N 混層、3 kPa の場合には TiN 単相と、いずれの表面層も完全に化合物層となっている。したがって、低圧下で超音速膨張させたプラズマジェットを使用した場合にも、急速プラズマ加熱法により 5 分間の処理でチタン材に 500 μm 以上の硬化層が形成され、従来の窒化法の 10 倍以上の高速窒化処理が可能であることがわかった。しかしながら、照射距離および試料の最高到達温度が同じであるにもかかわらず、30 Pa の場合の試料中心部における窒化の進行は 3 kPa の場合に比べ低下した。これは、圧力の低下に伴い試料中心部の昇温速度も低下することから、30 Pa ではプラズマの膨張に伴う密度の低下により、窒化反応に寄与する高エネルギー粒子の供給量が低下したためと考えられる。なお、それぞれの試料表面を SEM により観察した結果、図 7-6 に示すように 30 Pa の場合には、網目状の組織が形成されていたものの、処理前の研磨傷が認められるなど処理前の表面形態が保持されていたのに対し、3 kPa の場合には処理前の表面形態をほと

んどとどめておらず、多孔質な表面層が形成されていることがわかった。この多孔質層は厚さ $15\mu\text{m}$ 程度で、わずかな荷重で破壊されるほど脆い層であった。30 Pa の試料における網目状組織については、ICP（高周波誘導プラズマ）により生成した低温プラズマによるチタン材の窒化処理（試料温度 580°C ）の場合においても確認されている¹²⁾が、その形成機構については明らかにされていない。また、3 kPa の試料における多孔質層についても、ICP により生成した熱プラズマによるチタン合金の窒化処理（試料温度 1043°C ）の報告⁴⁾でも確認されているが、その形成機構については不明である。金属材料を高温にするとその結晶粒界が溶けだして液相になるという現象が起こる¹³⁾ことから、網目状組織については試料表面がプラズマにさらされて高温になったため結晶粒界が熔融し、熔融金属中に窒素原子が過飽和に溶解することにより、チタン窒化物が網目状に析出したものと推測される。一方多孔質層については、網目状組織の形成が進行したものなのか、プラズマ中の高エネルギー粒子の衝突、あるいはプラズマ中の化学的に活性な粒子によるものか、現段階において推測は困難である。しかし、多孔質層が形成された場合には硬質層形成速度が飛躍的に向上することから、多孔質層の形成が液相を伴わない固相-気相反応によるものならば、この形成機構の解明が超音速プラズマジェットでの窒化処理への応用に有益な知見をもたらすものと考えられる。

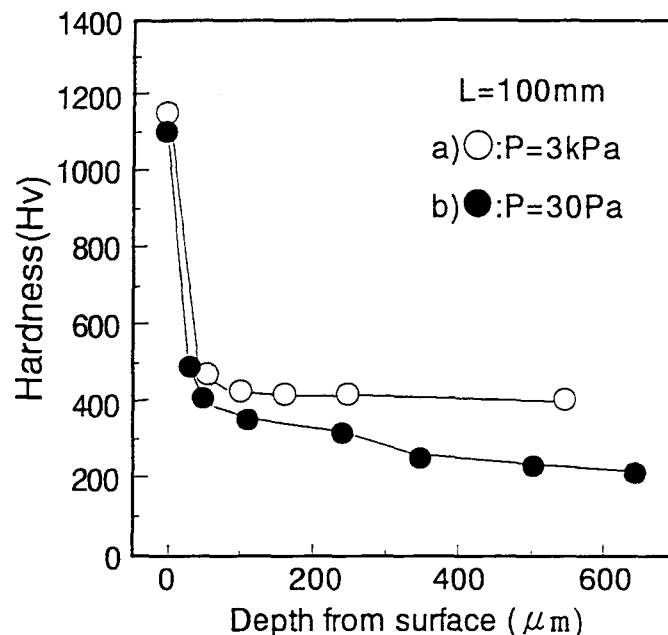
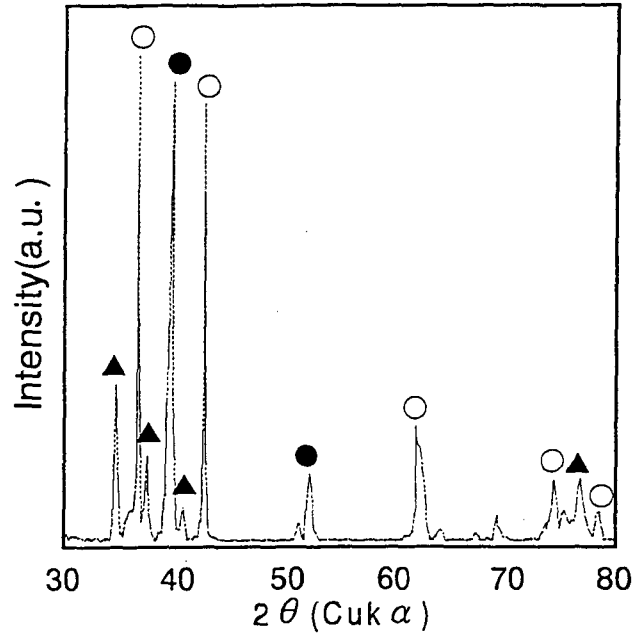
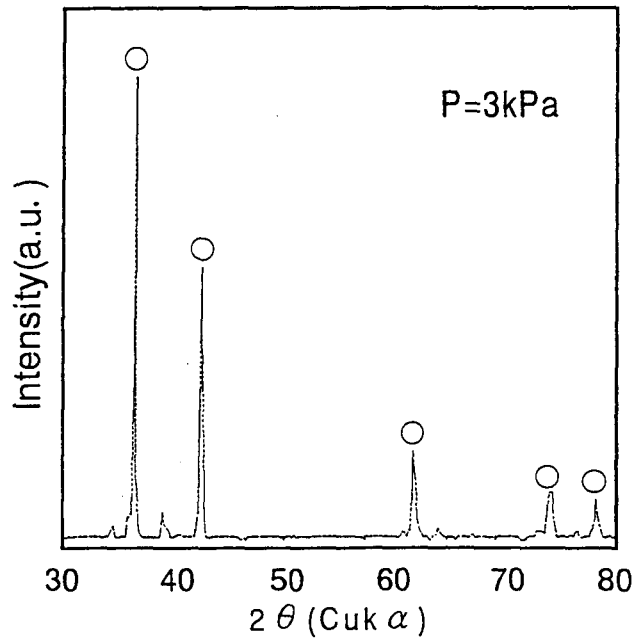


図 7-4 窒化処理を行ったチタン基材のビッカース硬さの深さ方向分布

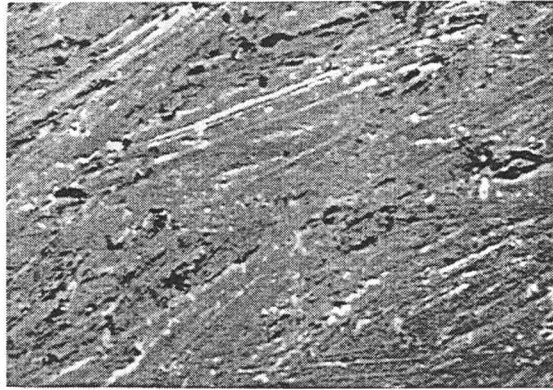


a) チャンバー圧力30 Pa

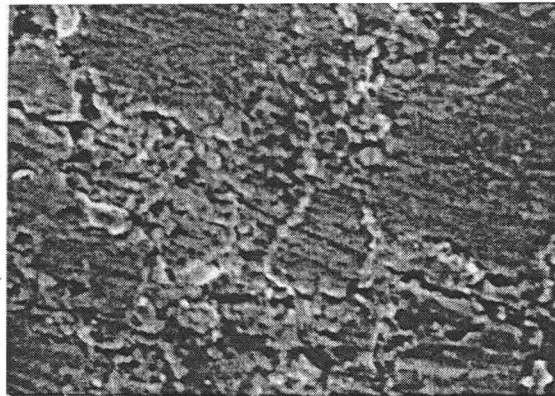


b) チャンバー圧力3 kPa

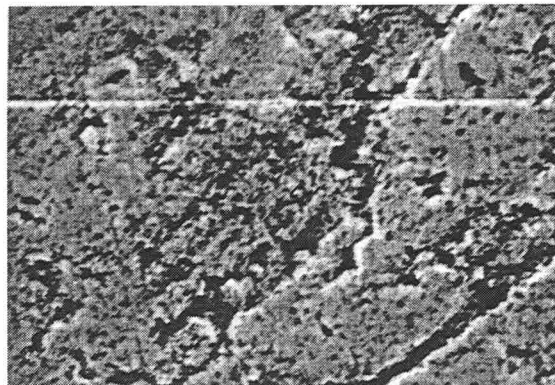
図 7-5 窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折パターン
(試料中心部, ○: TiN, ●: Ti₂N, ▲: Ti)



a) 未処理材



b) チャンバー圧力30Pa



c) チャンバー圧力3kPa

20 μ m

図 7-6 各圧力下で窒化処理を行ったチタン基材表面の走査型電子顕微鏡像（試料中心部）

2) 処理圧力と試料の硬化層形成領域との関係

超音速プラズマジェットを用いた急速プラズマ加熱法においても、従来他のプラズマジェット同様、急速加熱法により短時間のプラズマ照射で硬質窒化層の形成が可能であることが明らかとなったが、試料中心部においてはチャンバー圧力の低下にともない窒化の進行も遅くなることがわかった。しかしながら、チャンバー圧力の低下にともなってプラズマは半径方向に拡散するため、窒化処理面積は拡大するものと考えられる。そこで、チャンバー圧力の低下に伴う窒化処理領域の変化を調べるため、それぞれの試料の試料中心部からの距離 $r = 10, 20, 30$ mm の部分について、表面のビッカース硬さおよびX線回折の測定を行った。図 7-7、7-8 に窒化処理後の試料表面の中心部から 30 mm 離れた部分のX線回折パターンおよびビッカース硬さの半径方向分布を示す。中心部から 30 mm 離れた部分については、30 Pa のものが中心部とほぼ同様の $Ti + Ti_2N + TiN$ 混合層で硬さも 1000 Hv であるのに対し、3 kPa のものは中心部では検出されなかった Ti_2N や Ti が検出され硬さも 370 Hv にまで低下し、窒化物が形成される領域が著しく増大した。従って低圧下でのプラズマジェットを用いた処理は、中心部の反応性は低下すると考えられるものの反応性の高い領域が増大することから、大面積処理を行う上で有効であると考えられる。

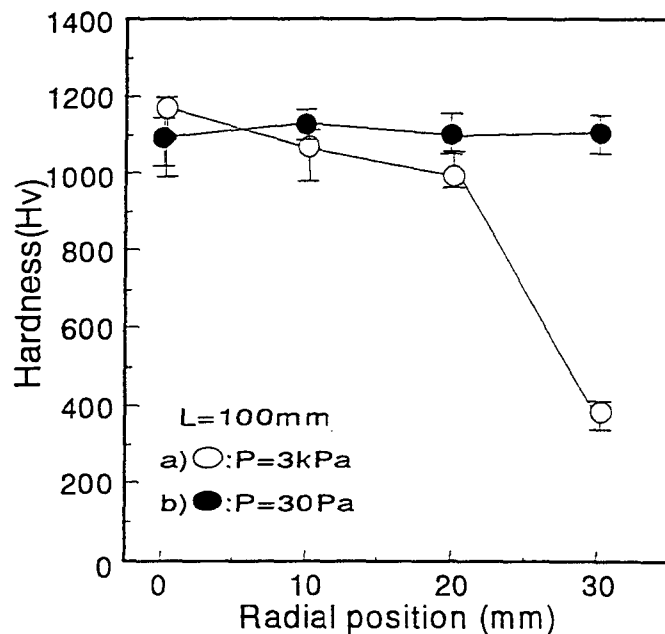
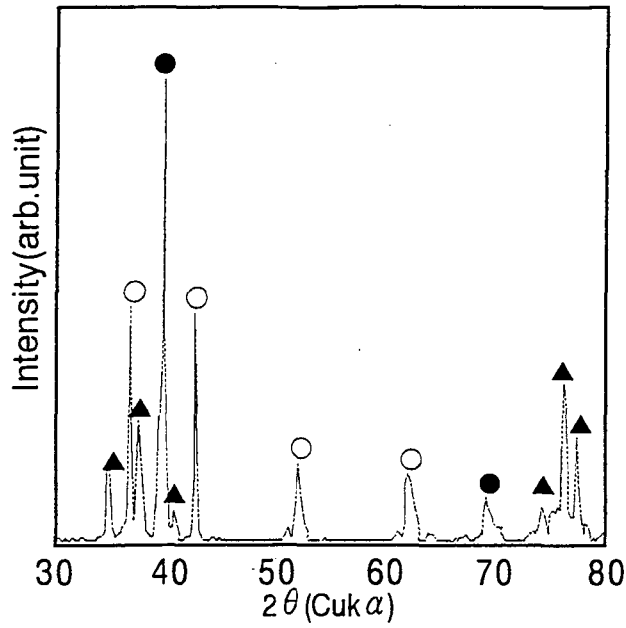
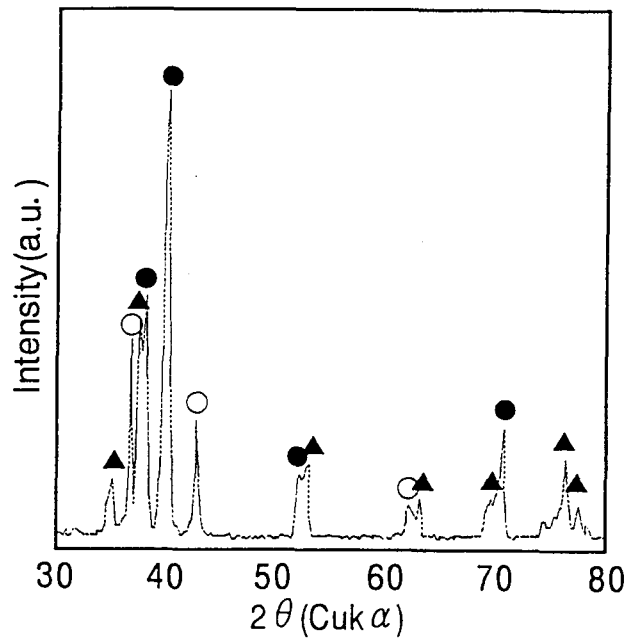


図 7-7 窒化処理を行ったチタン基材表面のビッカース硬さの半径方向分布



a) チャンバー圧力30Pa



b) チャンバー圧力3kPa

図 7-8 窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折パターン
(試料中心部, ○: TiN, ●: Ti₂N, ▲: Ti)

7-3-2 定常プラズマ加熱法による窒素を作動気体とした場合の

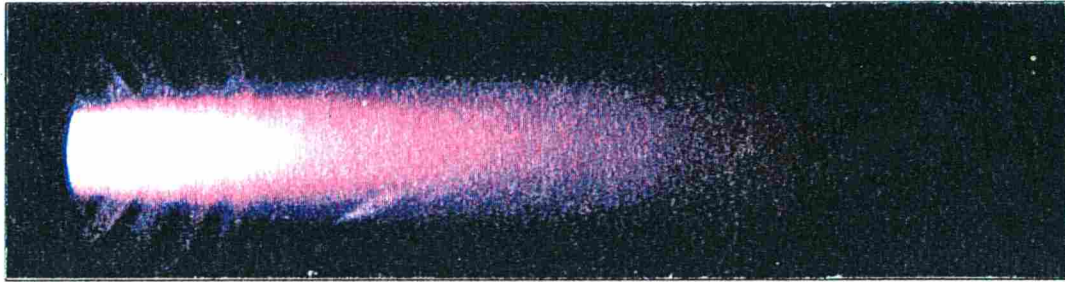
チタン基材の窒化処理

前節の結果より、超音速プラズマジェットを使用した場合においても、急速加熱法により高速に窒化処理を行うことができることがわかった。次に、定常プラズマ加熱法により窒化処理を行った結果について述べる。定常加熱法の実験では、気体力学的観点よりプラズマジェットをスムーズに加速させ、下流まで効率よく輸送するのに有効であると考えられる超音速膨張ノズルの、窒化処理におよぼす効果についても調べた。まずはその結果について述べる。なお窒化処理は、チャンバー圧力を 30 Pa、800 Pa および 3 kPa に設定し、それぞれの圧力下で行った。

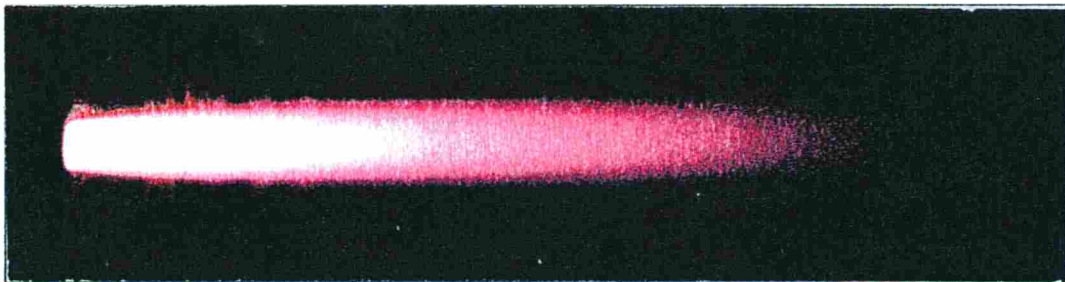
1) 超音速膨張ノズルのプラズマ加速におよぼす効果

Nozzle2 を使用した場合にプラズマジェットが適正膨張すると考えられる圧力 800 Pa にチャンバー圧力を設定し、それぞれのノズルを発生装置に取り付けて、プラズマジェットを発生させた。図 7-9 に、それぞれのノズルを用いた場合の、プルームの状態を写真撮影した結果を示す。Nozzle1、Nozzle3 を用いた場合には、プラズマジェットは各々過膨張、不足膨張となり、プラズマが適正膨張するように設計された超音速膨張ノズル (Nozzle2) を用いた場合に比べてプラズマが効率よく加速されずプルーム長が短くなっていることがわかる。特に溶射ガンを模擬した Nozzle3 を用いた場合には、プルーム中にショックダイヤモンドが発生し、他のノズルを使用した場合に比べてプルーム長が著しく短くなった。なおチャンバー圧力 3 kPa、30 Pa の場合においても、Nozzle3 を取り付けたプラズマトーチを用いた場合にはプルーム中にショックダイヤモンドが発生し、他のノズルを使用した場合に比べプルーム長は著しく短くなった。

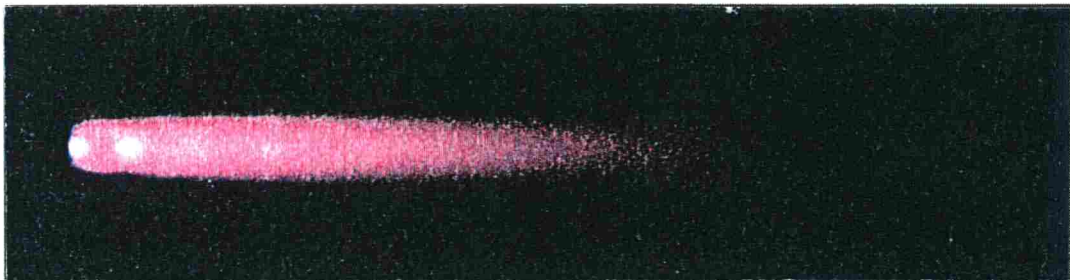
以上の結果より、不適正な断面積比を持つノズルを取り付けた発生装置を使用した場合、超音速プラズマジェットは過膨張あるいは不足膨張状態で真空チャンバー内に放出されるため、衝撃波が発生しプルームは短くなる。特に従来の溶射ガンのような直線ノズルを取り付けた発生装置を使用した場合には、ショックダイヤモンドの発生によりプルームは著しく短くなることがわかった。したがってチャンバー圧力に応じた超音速膨張ノズルの使用は、超音速プラズマジェットを効率よく加速し下流まで輸送するのに有効であることがわかった。実際にチャンバー圧力を 800 Pa に設定し、上述の 3 種類のノズルを取り付けた超音速プラズマジェット発生装置を使用して定常加熱法による窒化処理を行った結果、図 7-10 に示すように適正なノズルを取り付けた発生装置を用いた場合が最も下流までプラズマが輸送され、窒化反応も最も進行した。



a)Nozzle1 (over expansion)



b)Nozzle2 (correct expansion)



c)Nozzle3 (under expansion)

100mm

図 7-9 各超音速膨張ノズルを取りつけたプラズマジェット発生装置により発生させたプラズマジェットの写真 (チャンバー圧力 800Pa)

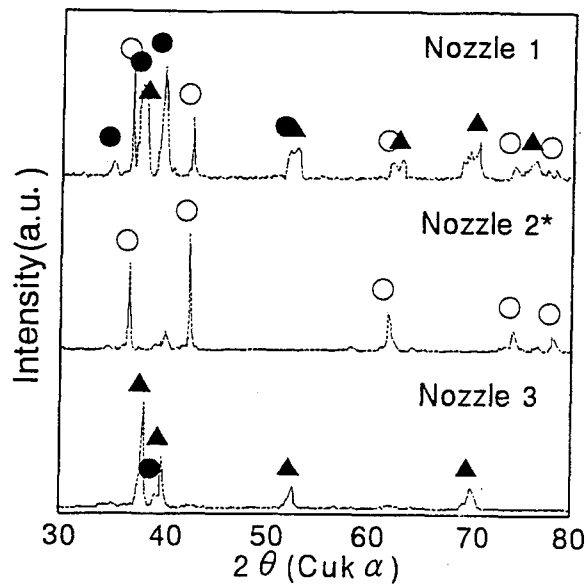


図 7-10 窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折パターン
 (チャンバー圧力 800Pa, ○: TiN, ●: TiN₂, ▲: Ti,
 * 適正な超音速膨張ノズル)

2) 処理圧力と試料中心部の硬質窒化層深さとの関係

a) 最適照射距離の設定

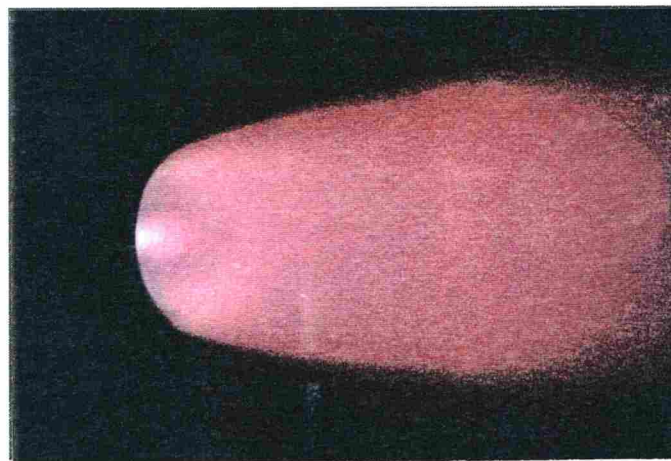
本法では、試料にプラズマを連続的に照射し、試料を定常的に加熱する方法である。プラズマジェットは軸方向に温度、速度等の大きな分布を持つため、放電電流・電圧を固定した場合には照射距離が試料を定常加熱する条件を決定する重要なパラメーターとなる。そこでまず試料を定常加熱する条件を決定するため、照射距離を変えて試料にプラズマジェットを連続5分間照射する実験を行った。超音速膨張ノズルはプラズマを適正膨張させるよう、30 Pa の場合には Nozzle1、800 Pa、3 kPa の場合には Nozzle2 を使用した。また、試料が溶融した場合にはその時点で照射を中止した。その結果、チャンバー圧力 3 kPa、800 Pa、30 Pa の場合、照射距離を各々 100 mm、260 mm、120 mm に設定したときに試料はプラズマ照射中に溶融した。なお、30 Pa、3 kPa の場合の照射距離が 800 Pa よりも短くなった理由としては、以下のことが考えられる。つまり図 7-11 に示すように、チャンバー圧力の低下に伴い、プラズマジェットは軸方向に伸長しプラズマはさらに下流まで輸送される反面、半径方向にも膨張するためにプラズマ密度が低下する (図 7-11)。それゆえ 800 Pa と同じ照射距離に設定した場合、3 kPa の場合にはプラズマが試料表面まで輸送されないため試料はほとんど加熱されないのに



a) チャンバー圧力3 kPa



b) チャンバー圧力800 Pa



c) チャンバー圧力30 Pa

図 7-11 各圧力下で発生させたプラズマジェットの写真

対し、30 Pa の場合にはプラズマは試料表面まで到達していたがプラズマ密度が低くなり、800 Pa の場合に比べ試料は加熱されなくなるため、30 Pa、3 kPa いずれの場合も800 Pa より照射距離が短くなった。

以上の結果より3 k、800 Pa、30 Paそれぞれのチャンバー圧力において、試料を定常加熱する最短照射距離を各々、110 mm、270 mm、130 mm とし、本項の実験では、照射距離をこの値に設定して行った。なおこれらの距離に設定した条件は、試料を定常加熱する条件の中で最も高エネルギー・高密度のプラズマを照射し最も窒化反応を進行させる条件と考えられるので、以下これらの距離を最適照射距離と称する。

b) 処理圧力と試料中心部の硬質窒化層深さとの関係

窒化処理後の試料中心部の、表面のX線回折結果及び深さ方向の硬さ分布を図7-12、7-13 に示す。いずれのチャンバー圧力で形成した試料も、5分間のプラズマ照射で表面硬さ 1000 Hv 以上の硬質窒化層が形成されており、急速プラズマ加熱法に比べて試料を下流に設置する定常プラズマ加熱法に用いた場合でも、超音速プラズマジェットは高速窒化処理を行えるだけの高い反応性を有していることが明らかとなった。また図7-14 に示す試料断面の光学顕微鏡観察結果からも、表面の数ミクロンに化合物層、また硬化層に対応する部分に窒素拡散層が形成されていることがわかる。しかしながら、チャンバー圧力3 kPa 及び800 Pa の圧力下で形成された試料は、表面がTiN単相である上、有効硬化層深さ（母材硬さより50Hv以上高い領域¹⁴⁾も500 μ m以上有するのに対し、30 Pa の場合には表面がTiNと低次の窒素化合物であるTi₂Nとの混相で、硬化層硬さも400Hvと低い上に有効硬化層深さも150 μ m程度と、窒化の進行が3 kPa、800 Pa の場合に比べて遅くなり、急速プラズマ加熱と同様の傾向が見られた。本実験の条件では、窒化処理中における試料中心部の最高到達温度がチャンバー圧力によって異なる（3 kPa、800 Pa、30 Pa の場合、各々約1210 $^{\circ}$ C、1180 $^{\circ}$ C、1120 $^{\circ}$ C）ため温度の影響も考慮に入れなければならないが、その温度差は100 $^{\circ}$ C未満であり窒素化合物層の成長速度を2倍以上に促進する要因とは考えにくい。また、それぞれの試料のSEMによる表面観察を行った結果、図7-15に示すように30 Pa の場合には表面に網目状の亀裂が発生し多孔質な部分も存在しているものの、処理前から存在していた研磨傷も残存し、処理前の表面形態を保っている部分が観察されたのに対し、800 Pa、3 kPa の場合には表面に多孔質層が形成されていた。これは、急速プラズマ加熱法と同様の傾向を示しており、試料温度以外の要因が窒化反応に寄与している可能性が高いと考えられる。なおチャンバー圧力が高いほど最高到達温度が上昇したのは、チャンバー圧力が高くなるに従って試料中心部におけるプラズマから表面への入熱量が基材裏面からの放熱量に比べて高くなり、試料中心部の軸方向の温度勾配が小さくなるためであると考えられる。

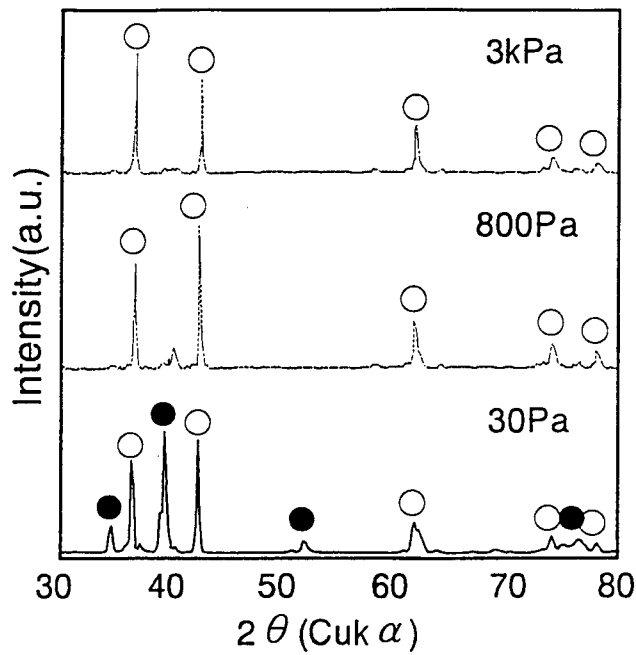


図 7-12 各チャンバー圧力下で窒化処理を行ったチタン基材表面の X線回折パターン (○: TiN, ●: Ti₂N, ▲: Ti)

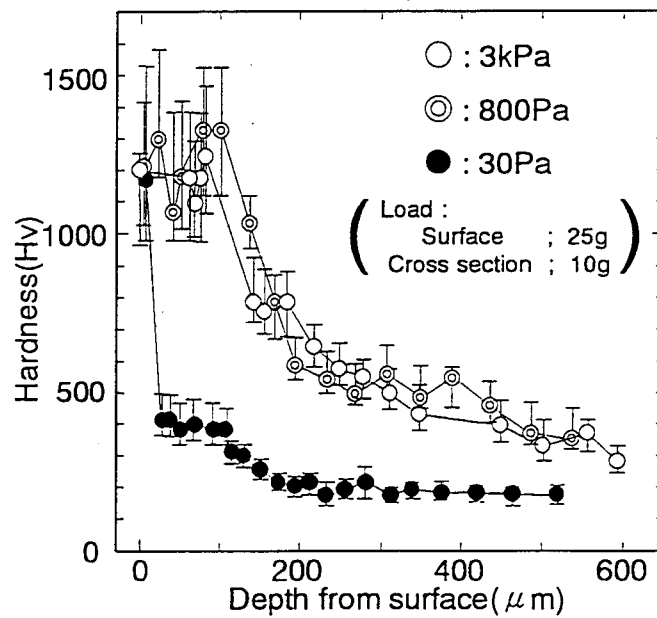


図 7-13 各チャンバー圧力下で窒化処理を行ったチタン基材の ビッカース硬さの深さ方向分布 (試料中心部)

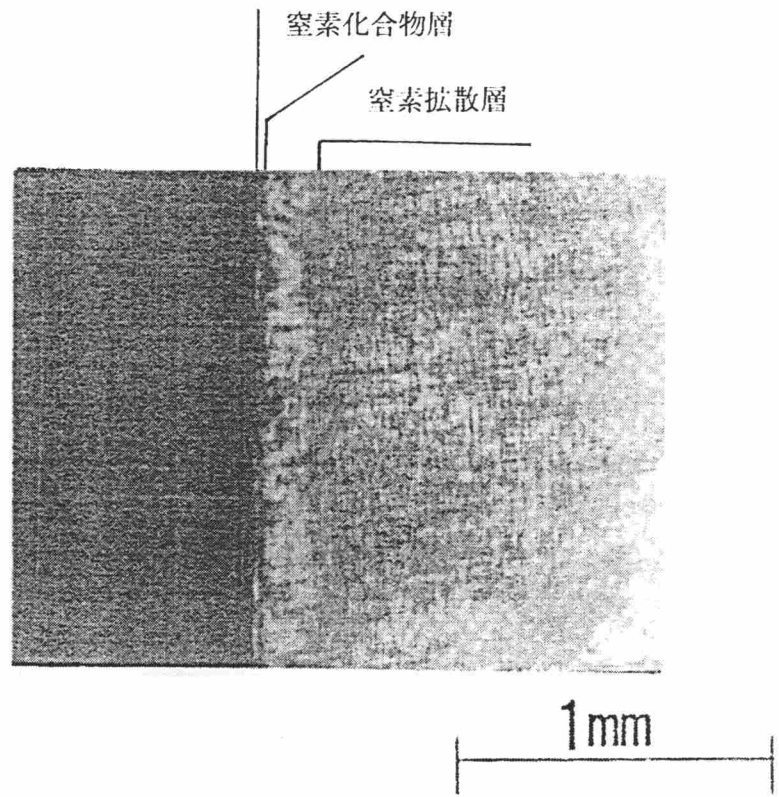
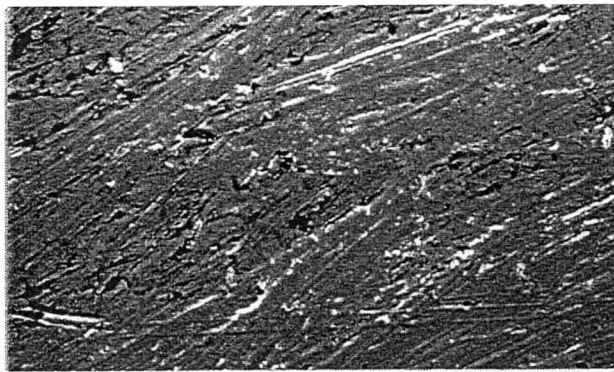
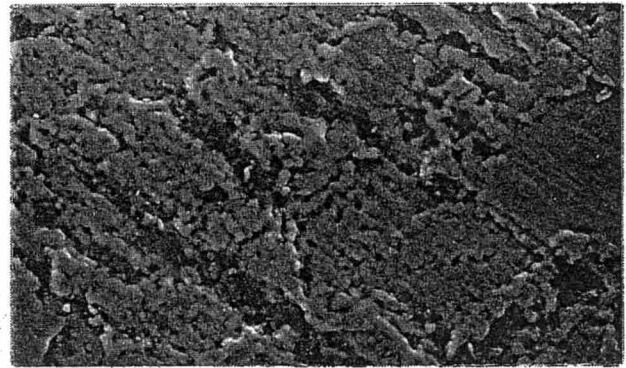


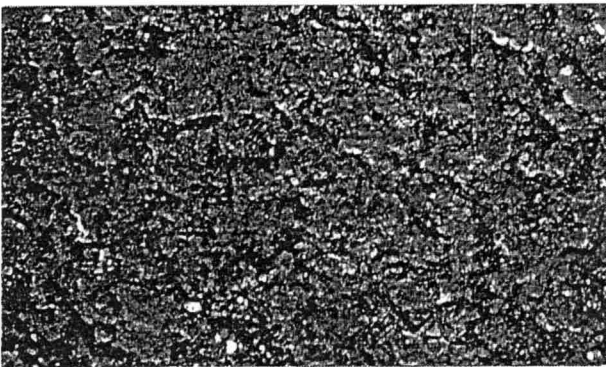
図 7-14 窒化処理を行った試料断面の光学顕微鏡像
(試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa, 照射距離 130 mm,
照射時間×繰り返し回数 5 min×1)



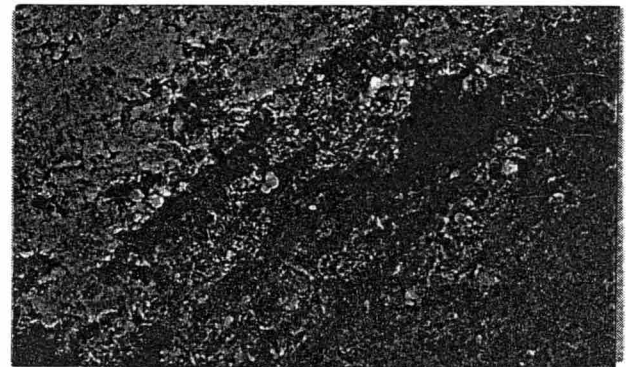
a) Ti substrate



b) 30 Pa



c) 800 Pa



d) 3 kPa

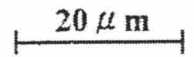


図 7-15 各圧力下で窒化処理を行ったチタン基材表面の走査型電子顕微鏡像
(試料中心部)

3) 処理圧力と試料の硬質窒化層領域との関係

前章と同様にチャンバー圧力の低下に伴う窒化処理領域の変化を調べるため、それぞれの試料の試料中心部からの距離 $r = 10, 20, 30, 40, 50$ mm の部分について、表面のビッカース硬さ及びX線回折測定を行った。図 7-16、7-17 にビッカース硬さの半径方向変化及び、それぞれの圧力下で処理を行った試料の、 $r = 30$ mm、 $r = 50$ mm 部のX線回折パターンを示す。試料中心部においては、低圧になるに従い窒化速度は低下したが、高圧で処理した試料ほど半径方向外側に進むに従って窒化速度が急激に低下し、3 kPa では $r = 30$ mm 部で、800 Pa では $r = 50$ mm 部でほとんど窒化物が形成されなくなり、それぞれ 200 Hv、300 Hv にまで表面硬さが低下した。一方 30 Pa の場合は、 $r = 40$ mm 部においても 1000 Hv 以上、 $r = 50$ mm 部においても 900 Hv 程度の表面硬さを有しており、半径 50 mm の領域にわたって 900 Hv 以上の表面硬さを持つ窒素化合物層が形成されていることがわかった。この結果より、低圧下で発生させた超音速プラズマジェットを用いた処理は、定常プラズマ加熱法においても大面積に行う上で有効な手段になるものと考えられる。

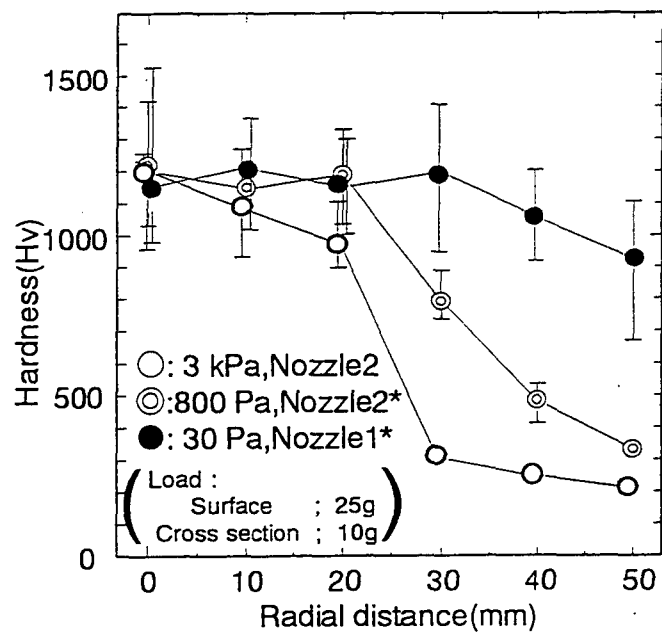


図 7-16 各チャンバー圧力下で窒化処理を行ったチタン基材のビッカース硬さの半径方向分布

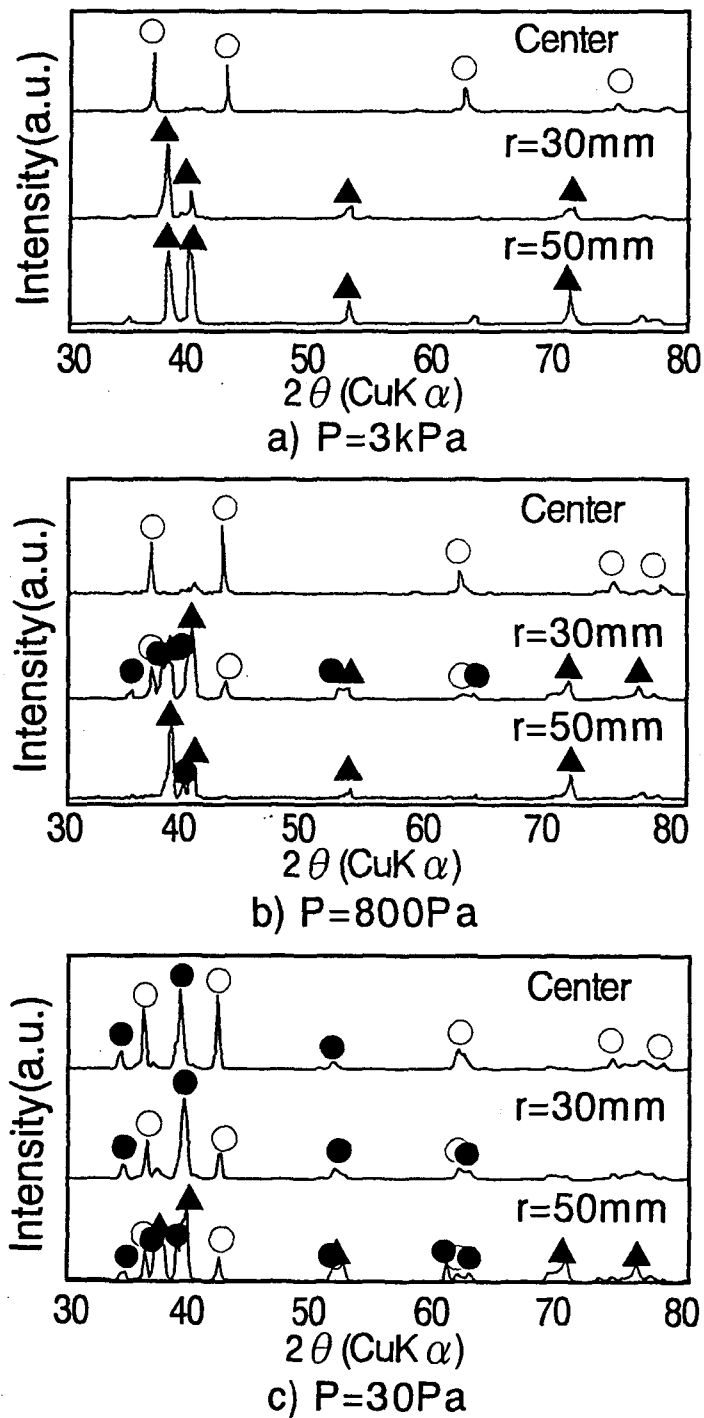


図 7-17 各圧力下で窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折パターン
 (○ : TiN, ● : Ti₂N, ▲ : Ti)

4) 照射距離と試料中心部の硬質窒化層深さとの関係

以上の結果より 30 Pa のチャンバー圧力下で発生させた超音速プラズマジェットを用いて窒化処理を行った場合には、3 kPa や 800 Pa の場合に比べると試料中心部における窒化速度は低くなるものの、窒化処理領域が著しく拡大し半径 50 mm に領域にわたって窒素化合物層が形成され、また従来の窒化プロセスの 10 倍以上の処理速度での窒化が可能であり、超音速プラズマジェットが表面処理プロセスに十分応用できることがわかった。そこで本項では、チャンバー圧力 30 Pa で発生させた超音速プラズマジェットを用いた窒化処理を、更に低温で行うことを目的として、基材をさらにプラズマジェットの下流部に設置して窒化処理を行った。図 7-18 に照射距離を 130, 140, 150, 160, 180 mm に設定した場合の、窒化処理中の試料中心部の最高到達温度を示す。最高到達温度は照射距離が長くなるに従って低くなり、照射距離 130 mm の場合には約 1120°C であるのに対し、180 mm の場合には約 900°C と 200°C 以上も低くなった。

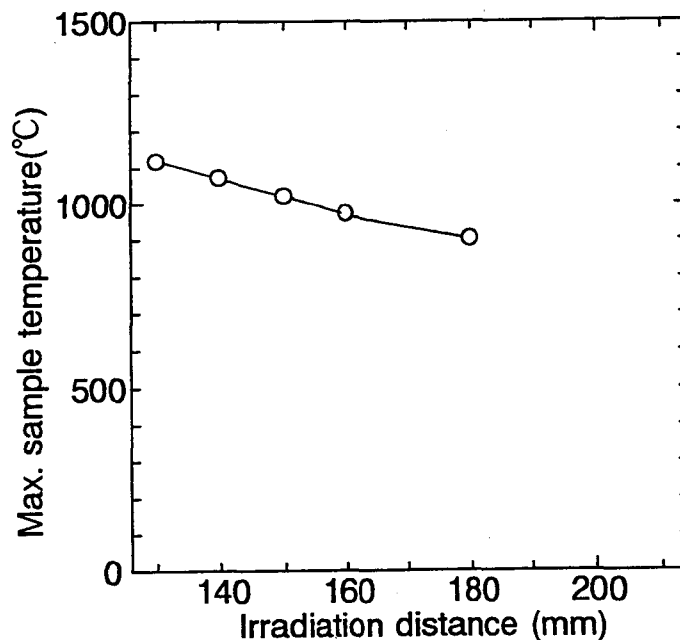


図 7-18 各照射距離で窒化処理を行ったチタン基材の
処理中における最高到達温度
(試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa)

図 7-19、7-20 に、各照射距離に設定して窒化処理を行った試料中心部の、X線回折パターン及び深さ方向の硬さの変化を示す。温度測定結果およびSEMによる表面組織観察結果から、照射距離を長くする、つまり試料を下流に設置するほど処理中の試料温

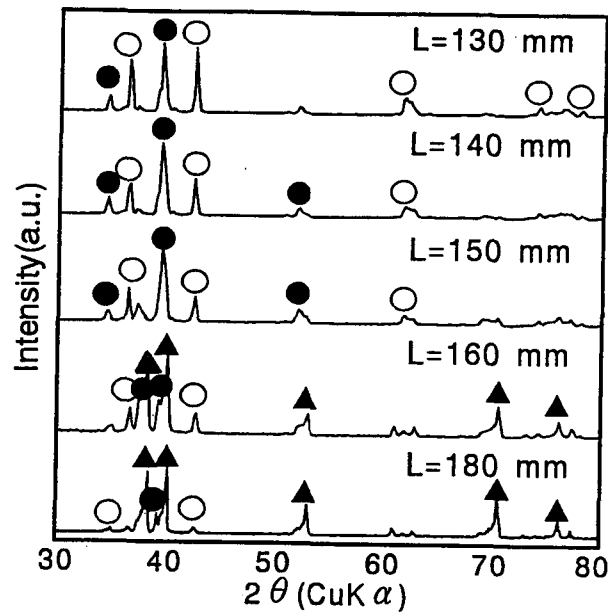


図 7-19 各照射距離で窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折パターン (試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa, ○: TiN, ●: Ti₂N, ▲: Ti)

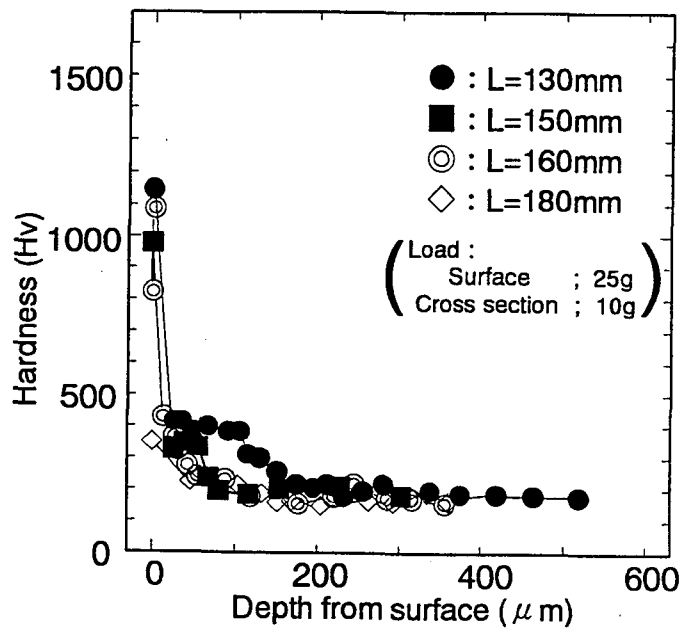


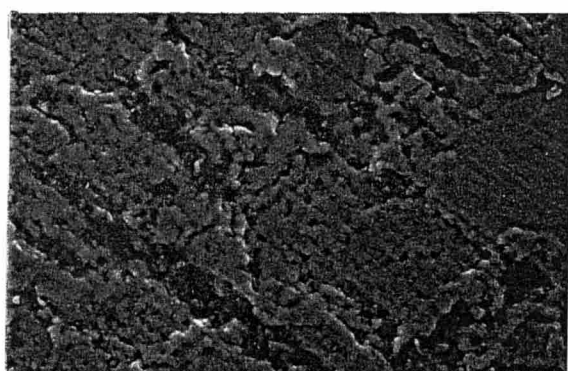
図 7-20 各照射距離で窒化処理を行ったチタン基材のビッカース硬さの深さ方向分布 (試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa)

度は低温となり、また表面も処理前の形態を維持できるようになることがわかったが、一方では照射距離を長くするほど窒化の進行も遅くなり、照射距離 130 mm の試料の表面は完全な窒化層となっていたのに対し、照射距離 150 mm では試料表面にも未反応チタンの存在が確認され、照射距離 160 mm 以上では、ほとんどが未反応チタンであり窒素化合物の形成はわずかであった。また硬化層深さについても、照射距離 130 mm の場合には 100 μm 以上の硬質層が形成されているのに対し 150 mm の場合には 50 μm 程度、180 mm の場合にはわずかな硬化層が認められたのみであった。

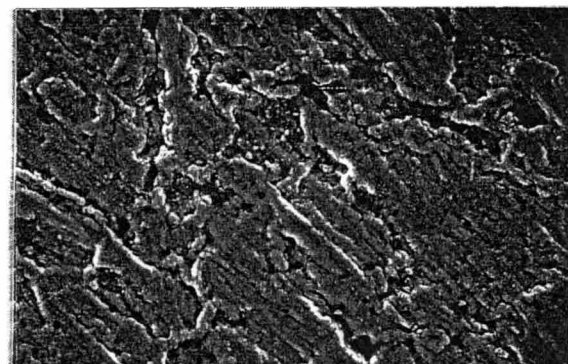
次に、試料中心部の SEM による表面観察結果を図 7-21 に示す。照射距離 150 mm に設定して窒化処理を行った試料では、130 mm, 140 mm の試料で網目状の亀裂となっていた部分が隆起した組織として存在していた。この隆起した組織は照射距離を長くするに従って小さくなって行き、照射距離 180 mm の試料ではわずかに認められる程度であった。また網目状の亀裂もしくは隆起した組織に囲まれた部分については、照射距離 130 mm の場合には一部処理前の表面形態を維持していたものの、ほとんどが起伏の激しい多孔質状の組織となっていたのに対し、照射距離を長くするに従って処理前の表面形態を維持している部分の割合が高くなった。照射距離を短くするに従って試料表面の起伏が大きくなる原因についてはまだ明らかではないが、以下のようにして形成されたものと考えられる。網目状の隆起に関しては 7-3-1 節 1) に示したように、結晶粒界が溶融するなどして雰囲気中の窒素原子を過飽和に溶解することにより生じたものと考えられる。網目状の隆起に囲まれた部分については、処理前の表面状態が維持されていることから溶融しているとは考えにくく、イオンやラジカルなどの活性粒子が高いフラックスで試料表面に供給されたため、表面は固相状態のまま過飽和に窒素原子を吸蔵し隆起したものと考えられる。また網目状に隆起した部分が亀裂状になり、網目状の隆起および亀裂に囲まれた部分の多孔質化が進んだ理由についてもまだ明らかではない。なお、移行性アークによる窒素プラズマでチタンを溶解させた場合には、チタン中に過飽和に溶解した窒素が非アーク気相に向かってチタン窒化物の強制蒸発を誘起する¹⁵⁾という現象が報告されている。本研究では非移行性アークのプラズマジェットを使用しており、また窒化処理後の試料表面に溶融の痕跡は認められなかったが、上述の報告と同様の現象、つまり固相チタン中に過飽和に固溶した窒素が表面を隆起させ、その後強制蒸発を誘起してチタン窒化物が表面から脱離するという現象が起こっているものと考えられる。

以上の結果より、照射距離の変化が窒化処理中の試料温度の変化を引き起こし、窒化反応および拡散性の違いをもたらすものと考えられる。しかしながら、照射距離を 180mm に設定した場合には、表面は処理前の表面形態を維持しながらも数十 μm の硬化層を形成している。従って本プロセスでは、試料のプラズマによる加熱を少なくすることにより、低温の窒化処理を高速に行うことができるものと考えられる。

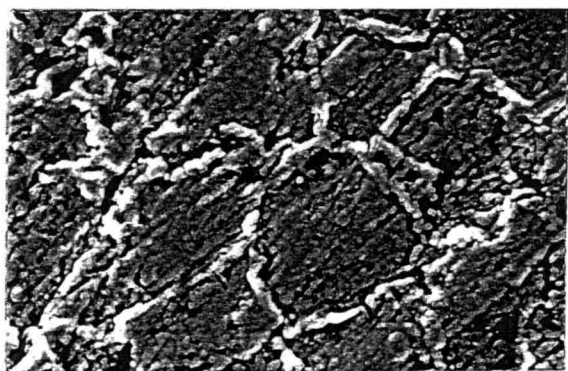
そこで、照射距離を 180 mm に設定し、5 分間の定常プラズマ加熱法による窒化処理を 1、2、4 回繰り返し行い、低温処理の可能性について検討した。



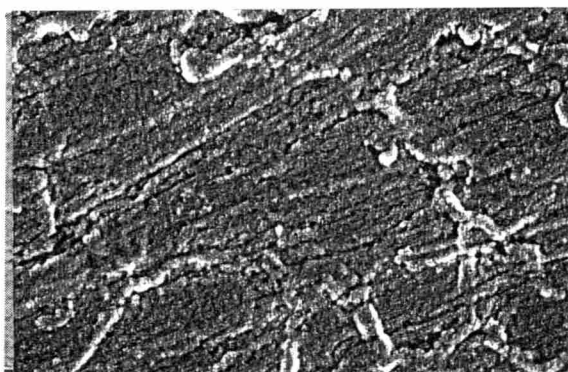
a)L=130mm



b)L=140mm



c)L=150mm



d)L=160mm

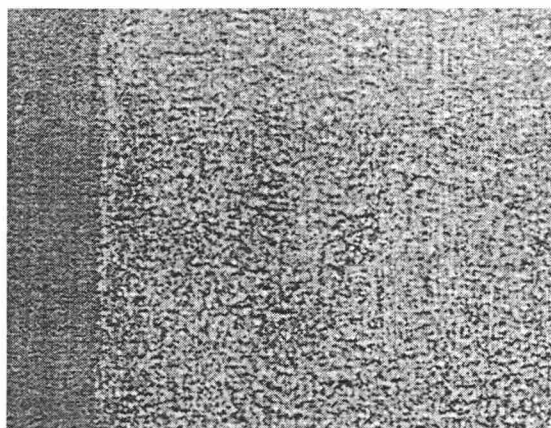


e)L=180mm

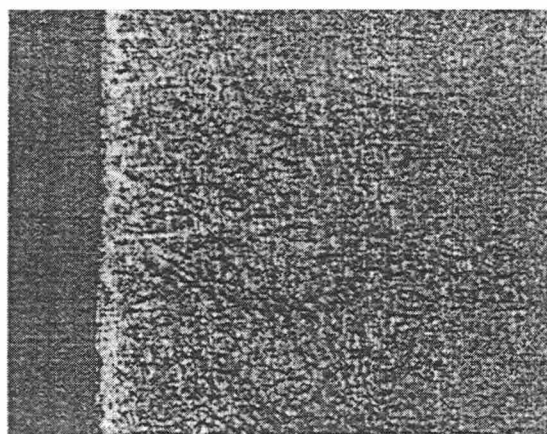
20 μ m

図 7-21 各照射距離で窒化処理を行ったチタン基材表面の走査型電子顕微鏡像（試料中心部，チャンバー圧力 30 Pa）

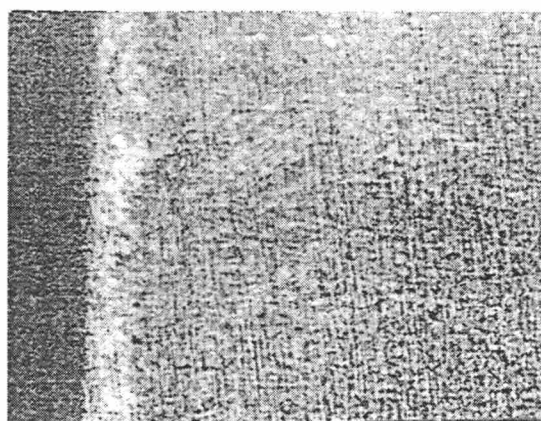
図 7-22 に、照射距離を 180 mm に設定し、5 分間の定常プラズマ加熱法による窒化処理を 1、2、4 回繰り返し行った試料の中心部断面の光学顕微鏡観察結果を、図 7-23 に窒化処理の繰り返し回数と窒素拡散層厚さとの関係を示す。



a) 5 min



b) 5 min × 2



c) 5 min × 4

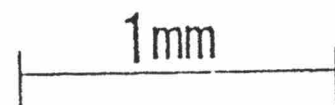


図 7-22 各窒化処理回数で形成した窒化層断面の光学顕微鏡像 (試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa)

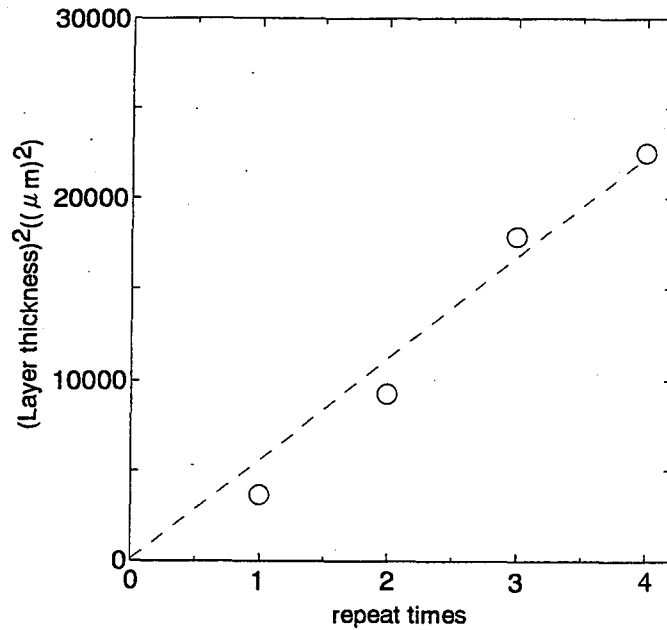


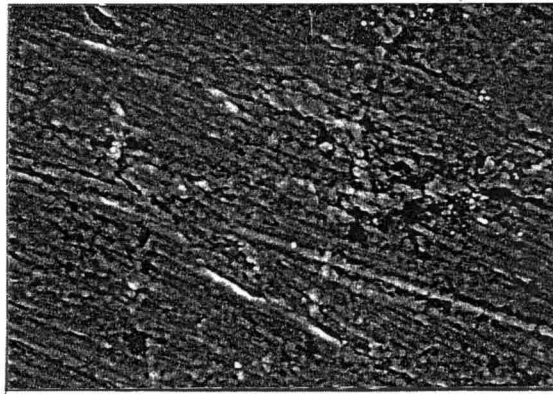
図 7-23 窒化層厚さの 2 乗と窒化処理回数との関係

1 回の処理ではわずかに窒化が進行した程度であった照射距離 180 mm の場合においても、繰り返し窒化処理を行うことにより窒素拡散層は成長し、繰り返し回数 4 回で、照射距離 130 mm、(処理時間 5 分間) × (繰り返し回数 1 回) の場合と同じ厚さの拡散層が得られた。また窒素拡散層の成長速度が放物線則に従っていることから、本プロセスにおける窒化処理は拡散律速であることがわかった。

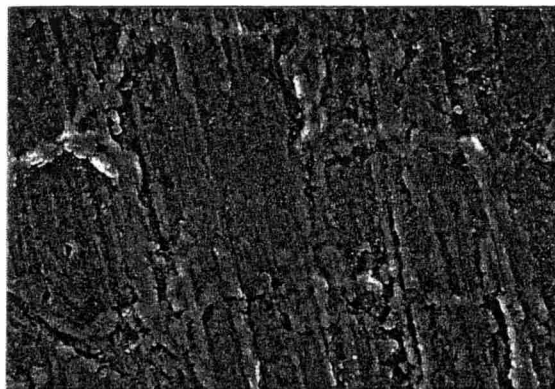
図 7-24、7-25 に各試料の表面の SEM 観察結果および X 線回折パターンを示す。窒化処理を繰り返すことにより、表面の網目状組織は成長し、また表面における化合物形成も進むことがわかった。しかしながら、繰り返し回数 4 回で、照射距離 130 mm、(処理時間 5 分間) × (繰り返し回数 1 回) 場合と同じ厚さの拡散層が得られたにもかかわらず、表面形態は照射距離 130 mm で形成された試料に比べ窒化処理前の形態を維持している。また表面組成についても依然未反応チタンの存在が確認されており、化合物形成を進行させることなく拡散層が成長していることがわかった。以上の結果より超音速プラズマジェットを用いた本プロセスにおいても、試料を下流に設置し試料温度を低くすることによって、処理前の表面形態を維持し化合物形成を抑えた窒化処理が可能であることがわかった。近年、窒化層表面にイオンプレーティング等により蒸着されたセラミックス膜を形成する「複合表面高機能化処理」⁷⁾が、鉄鋼材料等の機械的性質を飛躍的に向上させる方法として注目されるようになったため、セラミックス膜の剥離の原因となる脆い化合物層を形成しない窒化処理法の開発が望まれている。従って上記の結果より、本プロセスは「複合表面高機能化処理」に応用できるものと考えられる。



a) 5 min. $\times 1$



b) 5 min. $\times 2$



c) 5 min. $\times 4$

図 7-24 各処理回数窒化処理を行ったチタン基材表面の走査型電子顕微鏡像 (試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa)

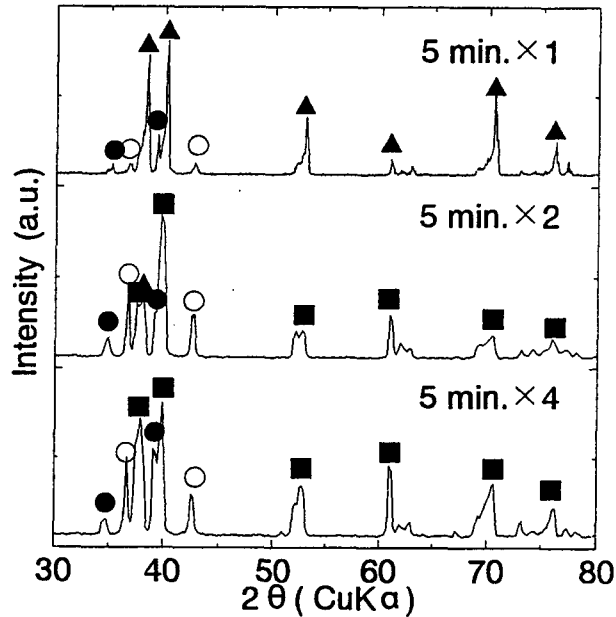


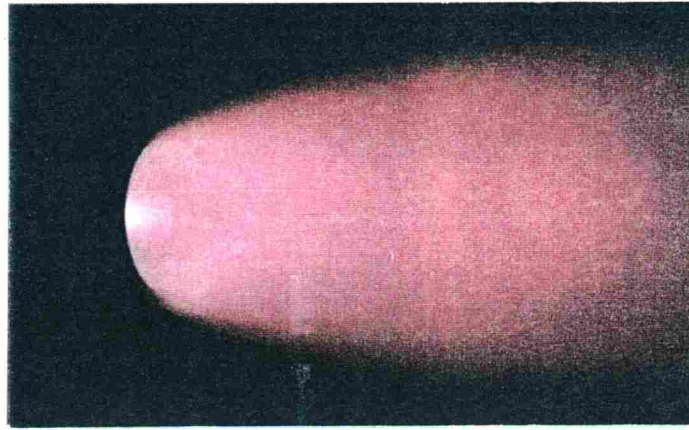
図 7-25 各処理回数窒化処理を行ったチタン基材表面の X線回折パターン (試料中心部, チャンバー圧力 30 Pa)
(○ : TiN, ● : Ti₂N, ■ : Ti_{0.3}N, ▲ : Ti)

7-3-3 定常プラズマ加熱法による水素/窒素混合気体を作動気体とした場合のチタン基材および炭素鋼基材の窒化処理

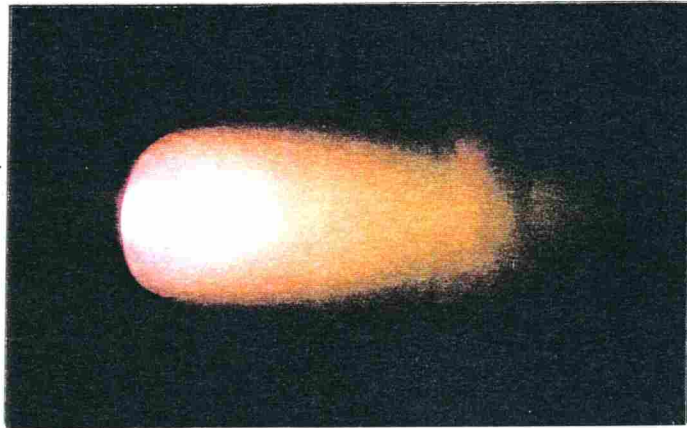
5章の分光測定の結果より、水素を混合することにより窒化処理に関与する NH ラジカルが形成されることが明らかとなり、超音速プラズマジェットを用いた本プロセスにおいても従来のプラズマ窒化法同様、水素混合による窒化速度の向上が見込まれる。そこで本章では水素/窒素混合気体を作動気体とした場合のチタン基材および炭素鋼基材の窒化処理を行い、水素混合による窒化の促進効果について調べた。

1) チタン基材における水素混合量の増加に伴う硬質窒化層深さの変化

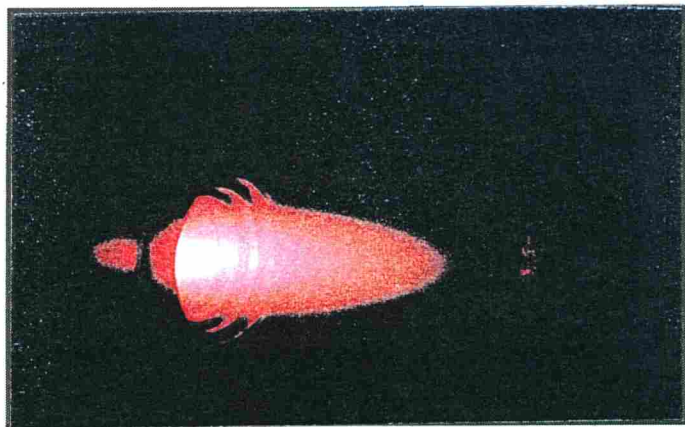
水素/窒素混合気体のモル混合比を 0 ~ 3 に変化させてチタン基材の窒化処理を行った。実験条件は表 7-2 に示す通りであり、水素混合量の増加に伴い放電電圧 (放電電流は 150 A に固定) およびチャンバー圧力は増加した。ガス混合比 H₂/N₂ = 0、1/2、2/1 に設定した際のプルームの写真を図 7-26 に示す。本実験は照射距離 L = 160 mm に固定して行ったが、水素混合量の増加に伴い、水素原子の再結合反応によりプラズマからの発熱が増加する反面、再結合した水素は熱伝導率が高いためにプラズマの熱を奪



a) N_2



b) $H_2/N_2 = 1/3$



c) $H_2/N_2 = 3/1$

図 7-26 各混合比の水素/窒素混合気体を作動気体としたプラズマジェットの写真

いながらコールドガス領域へ拡散されプルームは著しく収縮する。従って窒化処理中の試料の最高到達温度は、図 7-27 に示すように水素／窒素混合比が 1/3、1/2 の場合では窒素を作動ガスとした場合とほぼ同じであり、またいずれの混合比の気体を作動気体とした場合にも基材は溶融せず定常的に加熱された。窒化処理後の試料中心部および中心部より 50 mm 離れた部分（以下、端部）の X 線回折結果を図 7-28 に示す。水素混合量の増加に伴い試料中心部の窒化の進行は速くなり、水素／窒素混合比が 3/1 の場合では試料中心部において TiN 単層が形成されていた。また、図 7-29 に示すようにビッカース硬さの深さ方向分布を調べた結果から硬質層も厚くなっていることがわかった。さらに、中心部のみならず端部においても水素混合量の増加に伴い窒化の進行が速くなり、水素／窒素混合比が 3/1 の場合では半径 50 mm 領域において表面には窒素の化合物層が形成されており、窒素プラズマジェットに水素を添加するとプルームは軸方向・半径方向に収縮するが、低圧下での処理は依然大面積処理を行う上で有効な手段であることがわかった。しかしながら、試料表面は水素混合量の増加に伴い表面の多孔質化が進行しており、水素／窒素混合比が 3/1 の場合では図 7-30 に示す試料表面の SEM 観察結果からもわかるように多孔質層は 20 μm に成長していた。

水素／窒素混合比 1/1 以上の場合については、窒素を作動ガスとした場合に比べて処理中の試料温度も高く、試料温度の上昇も窒化を促進させた要因と考えられる。しかし、窒素を作動ガスとした場合とほぼ同じ試料温度である水素／窒素混合比 1/3、1/2 の場合でも、窒素を作動ガスとした場合に比べて窒化は進行していたことから、5 章の分光測定で明らかにした水素混合によるプラズマ状態の変化が、窒化の促進に有効に働いているものと考えられる。

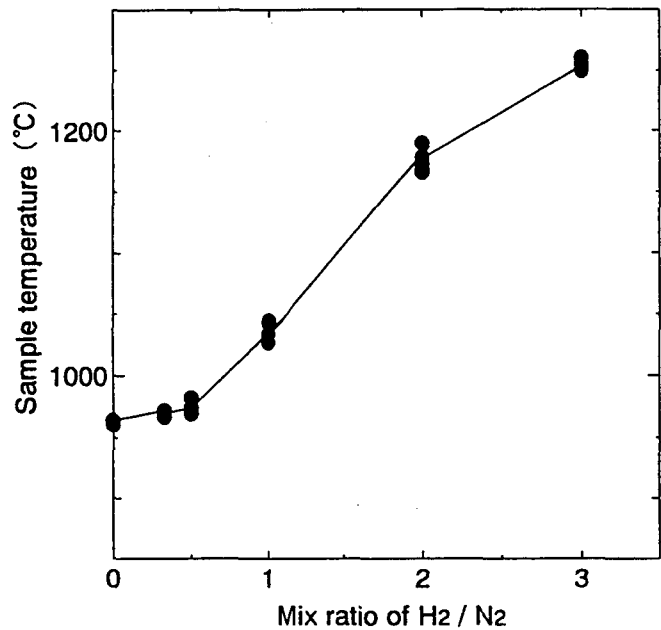
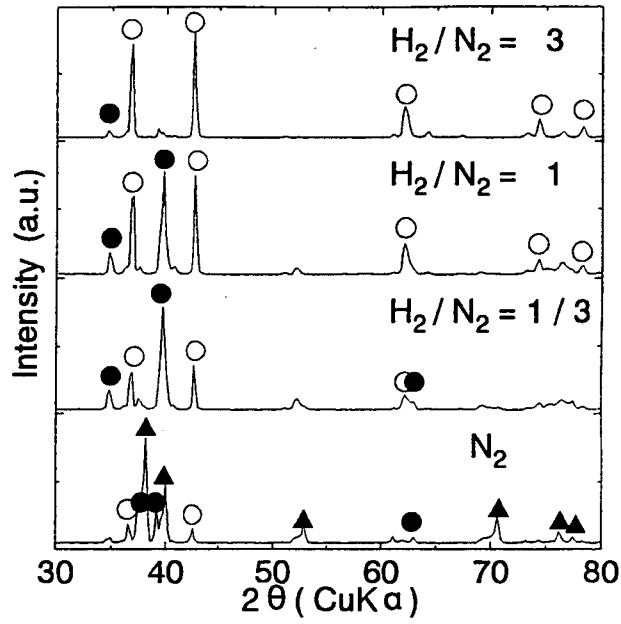
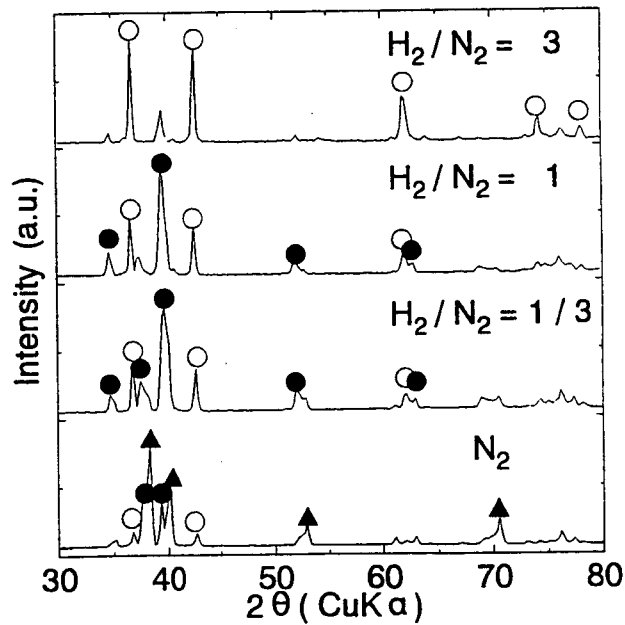


図 7-27 各混合比の水素／窒素混合気体を作動気体としたプラズマジェットを用いた場合の処理中における試料の最高到達温度（試料中心部）



a) 試料中心部



b) $r = 50$ mm

図 7-28 各混合比の水素/窒素混合気体を作動気体とした
プラズマジェットによる窒化処理を行ったチタン基材表面のX線回折結果
(○: TiN , ●: Ti_2N , ▲: Ti)

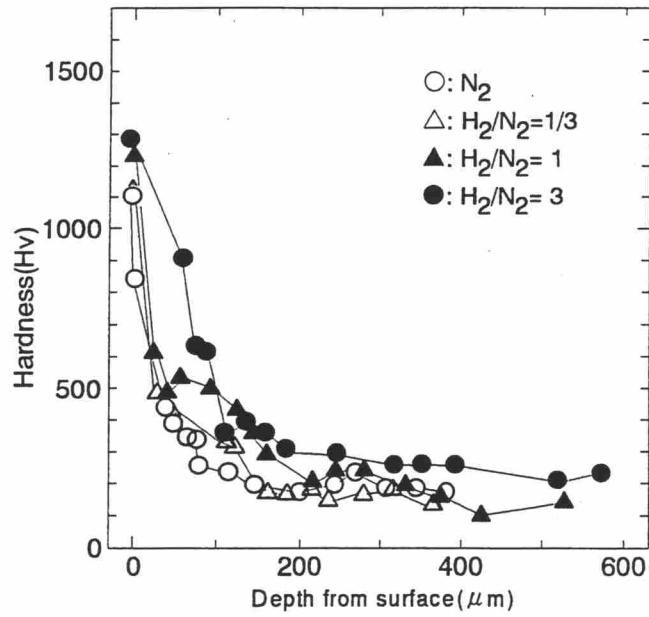


図 7-29 各混合比の水素／窒素混合気体を作動気体としたプラズマジェットを用いて窒化処理を行ったチタン基材のビッカース硬さの深さ方向分布 (試料中心部)

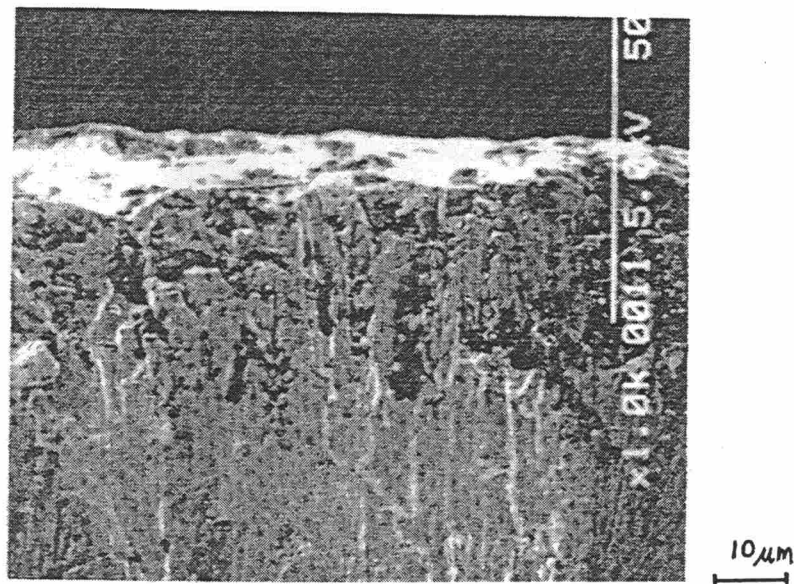


図 7-30 混合比 3 / 1 の水素／窒素混合気体を作動気体としたプラズマジェットを用いて行った窒化処理を行ったチタン基材の断面の走査型電子顕微鏡像

2) 炭素鋼基材における水素混合量の増加に伴う硬質窒化層深さの変化

炭素鋼の窒化処理は、水素/窒素混合比を0、1/3、1/1とした場合について行い、その他の条件はチタン材の場合と同じ条件に設定した。但し試料温度は、チタン材と同じ照射距離に設定したにもかかわらず、いずれの場合もチタン材の時に比べ約100℃低い値を示した。これは、炭素鋼の熱容量がチタンのそれに比べて高くまた熱伝導率も高いためと考えられる。またいずれの場合にも、窒化の進行を阻むと考えられる鉄の表面に形成される薄い酸化層¹⁰⁾を除去するため、他の研究例¹⁰⁾にならい、窒化処理を行う前にアルゴン/水素混合気体(混合比1/1)を作動気体としたプラズマジェットを照射した。なお、照射時間は1分間とした。

図7-31に、試料中心部表面のX線回折パターンを示す。窒素を作動気体とした場合には全く窒化が進行しなかったのに対し、水素を混合することにより窒化物が形成され、水素混合量の増加に伴い窒化が促進された。また硬化層深さについては、図7-31に示すように水素/窒素混合比1/1の場合には硬化層が確認されたが、水素/窒素混合比1/3の場合には表面に窒化物が確認されたにもかかわらず硬化層は確認されず、表面硬さも処理前と同様であった。なお、これらの試料の表面形態は図7-32のSEMによる表面観察結果からも確認できるように、いずれの場合も表面は非常に荒れている。窒素を作動気体とした場合には全く窒化が進んでいなかったため、窒素原子が過飽和に溶解したためとは考えられず、高エネルギー粒子の衝突により表面に損傷が生じたものと推測される。

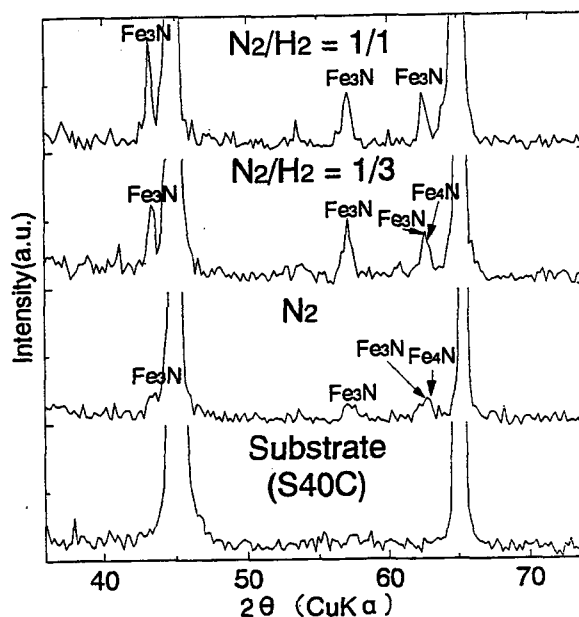


図7-31 窒化処理後の炭素鋼(S40C)基材表面のX線回折パターン
(チャンバー圧力30Pa, 照射距離160mm)

以上の結果より本プロセスは、水素/窒素混合気体を作動気体とすることにより、炭素鋼基材の窒化処理も高速に行うことが可能であることが明らかとなった。

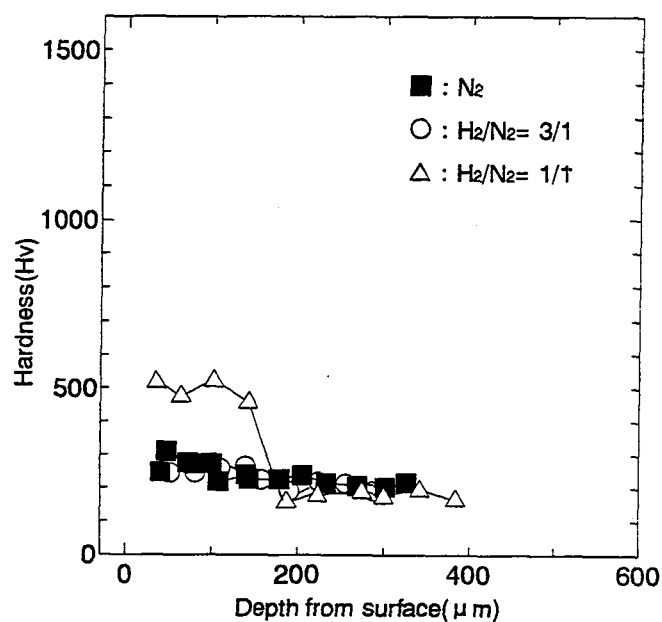
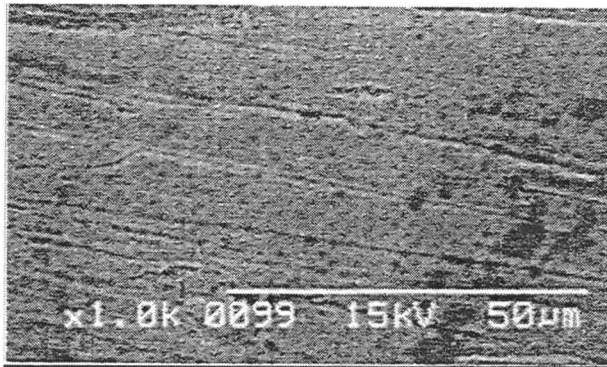
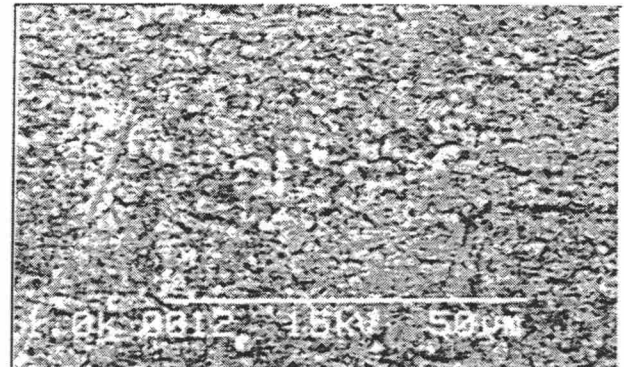


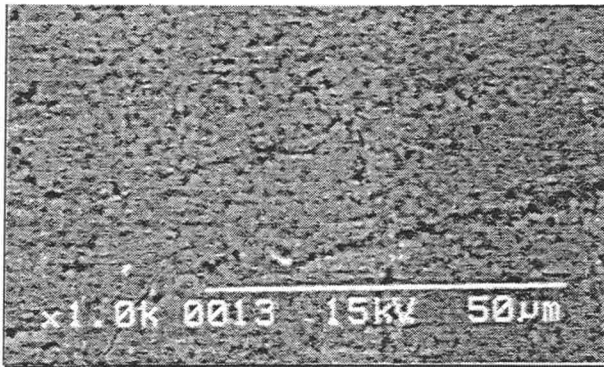
図 7-32 窒化処理後の炭素鋼 (S40C) 基材のビッカース硬さの深さ方向分布 (チャンバー圧力 30 Pa, 照射距離 160 mm)



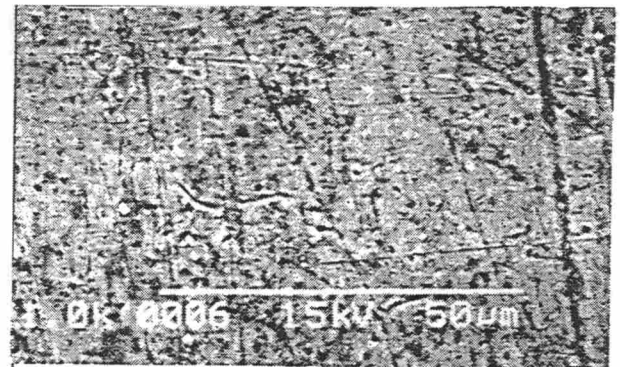
a) 未処理材



b) 作動ガス：窒素



c) 作動ガス：水素／窒素混合
(1／3)



d) 作動ガス：水素／窒素混合
(1／1)

20 μm

図 7-33 炭素鋼 (S40C) 基材表面の走査型電子顕微鏡像

7-3-4 定常プラズマ加熱法による水素／窒素混合気体を 作動気体とした場合の窒化用鋼 (SACM-1) の窒化処理

水素／窒素混合比を 3/1、照射距離 150 mm、チャンバー圧力 3 kPa に設定し、窒化用鋼 (SACM-1) の窒化処理を行った際に特異な現象が認められたので、その結果について述べる。処理条件は表 7-3 に示すとおりであり、図 7-34 に試料の配置図を示す。

表 7-3 処理条件

作動気体	N_2+3H_2
N_2 流量	0.2 g/s
照射距離	150mm
放電電流	150A
放電電圧	80V
チャンバー圧力	3 kPa

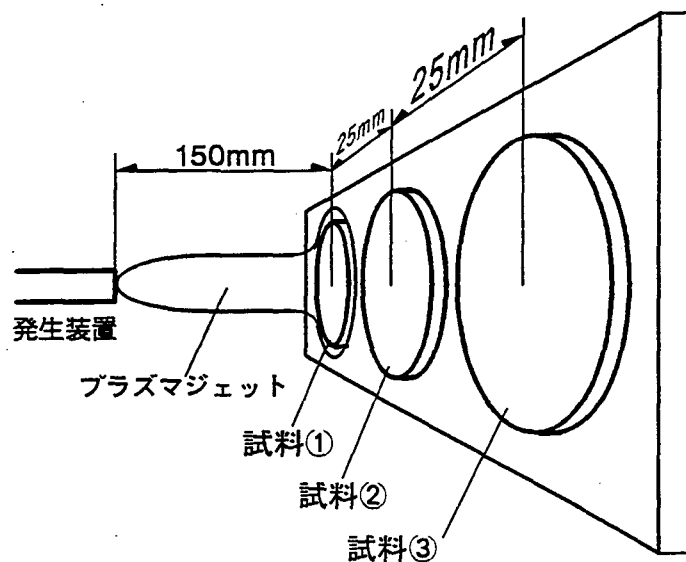
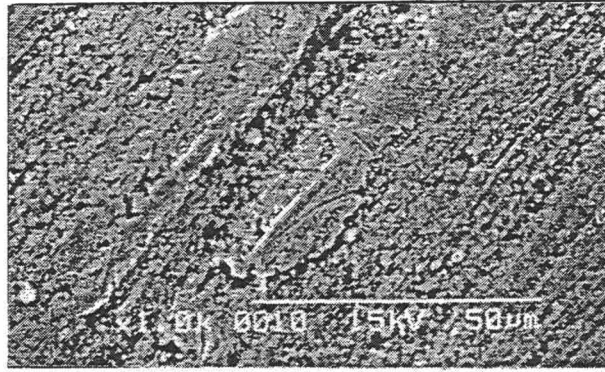
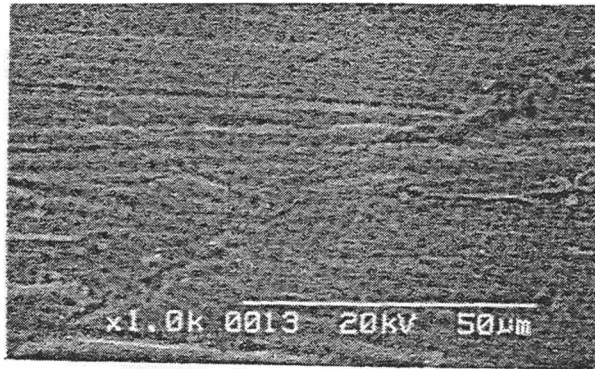


図 7-34 SACM-1 基材の配置図

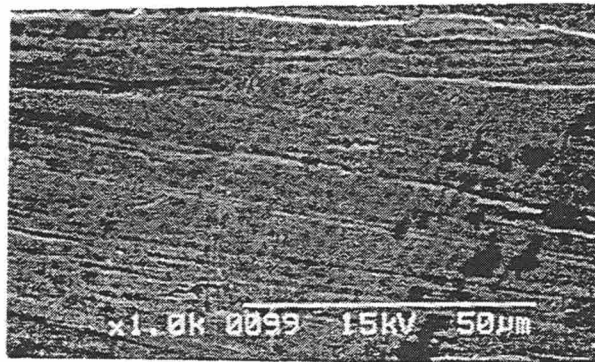
試料は $\phi 20\text{mm} \times 3\text{mm}^t$ のコイン状であるため、図のようなホルダーに固定し窒化処理を行った。なお、チャンバー圧力 3kPa で発生させたプラズマジェットは図 7-11 に示したように半径方向の膨張が抑えられているので、プラズマの発光領域は中心部の試料 1 のみが照射された。図 7-35 にそれぞれの試料表面の SEM による表面観察結果を示す。プラズマの発光部分が照射された試料 1 では前節の炭素鋼の場合と同様の荒れた表面形態を示したのに対し、試料 2 および 3 は処理前と同様の表面形態であった。また、図 7-35 に示すそれぞれの試料表面の X 線回折結果からわかるように、Fe のピーク以外では試料 1 および 3 で Fe_4N のピークが、試料 2 で Fe_3N のピークがわずかに観察されるのみで、いずれの試料もほとんど窒素化合物は形成されていなかった。しかしながら、試料のビッカース硬さの深さ方向変化を測定した結果、図 7-36 に示すように荒れた表面形態を示した試料 1 が表面硬さ 400Hv 程度、硬化層深さも $20\ \mu\text{m}$ 程度とわずかな硬化しか起こらなかったのに対し、処理前の表面形態を維持していた試料 2 が 1000Hv 以上の表面硬さを示し $40\ \mu\text{m}$ の厚さの硬化層が形成されていた。このように、処理前の表面形態を維持したまま化合物層を形成することなく拡散層のみが成長する現象は、従来のイオン窒化¹⁷⁾やプラズマ窒化¹⁸⁾でも報告されており、いずれ窒化法でも水素を混合した場合にのみ起こるため、低エネルギーで反応性の高い NH ラジカルが要因と考えられている。従って本プロセスで水素の混合により生成された NH ラジカルは、高密度を保ったまま基材まで輸送され、窒化反応に寄与するものと考えられる。



a) 試料①



b) 試料②



c) 試料 ③

図 7-35 窒化処理後の SACM-1 基材の走査型電子顕微鏡像

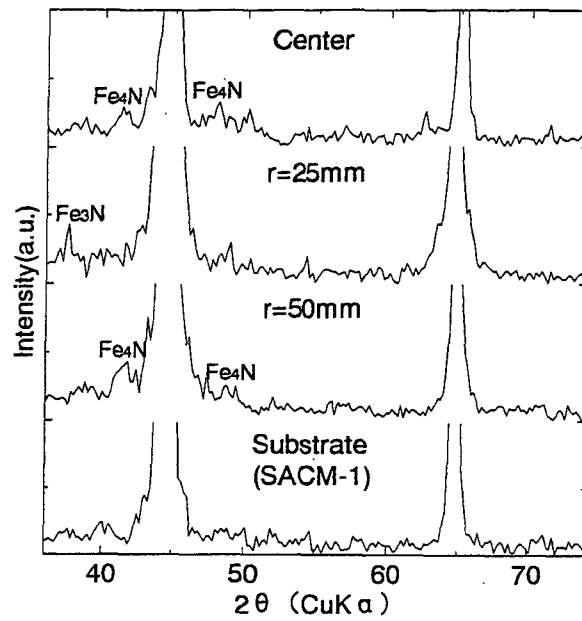


図 7-36 窒化処理後の SACM-1 基材表面の X 線回折パターン
(チャンバー圧力 3 kPa, 照射距離 150 mm)

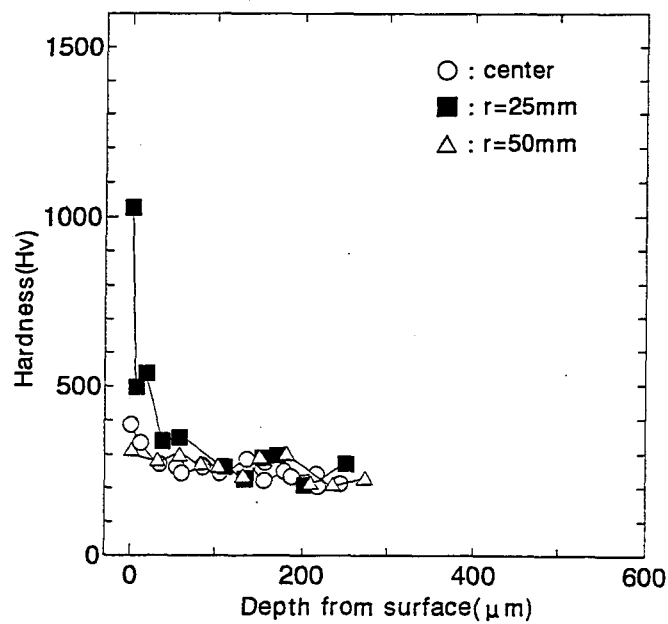


図 7-37 窒化処理後の SACM-1 基材のビッカース硬さの深さ方向分布

7-4 結 言

以上の結果に基づき、窒素および水素／窒素混合ガスを作動ガスとしてチタンおよび炭素鋼（S40C）基材の窒化処理への応用を試みた結果、以下のような知見が得られた。

まず、過去のプラズマジェットによるプラズマ窒化の研究例と同じ「繰り返し高速加熱法」によるチタン基材の窒化処理を、窒素を作動気体とした超音速プラズマジェットを用いて行った結果について示す。

- 1) 試料をプラズマジェット発生装置の至近距離に置き、プラズマジェットによるチタン基材の加熱を行った。その結果、数分間のプラズマ照射でチタン基材は熔融し、低圧下で発生させ超音速膨張させたプラズマジェットも、チタンのような高融点金属を数分で熔融するだけの加熱能力を有することがわかった。
- 2) 過去の研究例に従い、試料をプラズマジェット発生装置の至近距離に置きプラズマジェットによる試料の急速加熱を繰り返す「急速プラズマ加熱法」を試みた結果、チタン基材においては窒素ガスを作動ガスとした場合においても5分間のプラズマ照射で表面硬さ 1000 Hv 以上、500 μm 以上の硬質層が形成され、プラズマジェットは低圧下で超音速膨張させた場合においても依然高い反応性を持っていることがわかった。
- 3) また低圧になるに従い、試料中心部の窒化速度は低くなるものの窒化硬化層形成領域は拡がり、チャンバー圧力 30 Pa の場合には半径 50 mm 以上の領域で窒素化合物層が形成された。従って、低圧下での処理は等価的な大面積処理を高速に行う上での有効性を示唆する結果が得られた。

次に従来のプラズマ窒化同様、プラズマを連続的に試料に照射し試料を定常的に加熱する「定常プラズマ加熱法」によるチタン材の窒化処理を行った結果を示す。

- 4) チャンバー圧力を 800Pa に設定し超音速膨張ノズルの効果について検討した結果、従来の溶射ガンタイプの直線ノズルである Nozzle3 を使用した場合にはプラズマ中に衝撃波が発生しプラズマジェットはスムーズに加速されなかったのに対し、プラズマジェットを適正膨張させるように設計した Nozzle2 を使用した場合にはプラズマ中に衝撃波は発生せずプラズマジェットはさらに下流まで輸送された。
- 5) また Nozzle1 を使用した場合には、プラズマジェットは過膨張状態でノズル出

口面より放出され、Nozzle2 を使用した場合ほどプラズマジェットはスムーズに加速されなかった。それぞれのノズルを取り付けた発生装置を用いて、同一条件で窒化処理を行ったところ、適正なプラズマを用いた場合が最も基材の加熱速度が高く、また最も TiN 改質層の形成が進んだ。

- 6) それぞれのノズルを取り付けた発生装置を用いて、同一条件で窒化処理を行ったところ、適正なノズルを取り付けた場合が最も窒化層の成長が進んだ。
- 7) チャンバー圧力を 30 Pa、800 Pa、3 kPa（照射距離は各々 130 mm、270 mm、110 mm）に設定し、それぞれの圧力下で適正膨張させたプラズマジェットを用いて「定常プラズマ加熱法」によるチタン基材の窒化処理を行った結果、「定常プラズマ加熱法」の場合にも5分間のプラズマ照射で表面 1000 Hv 以上、硬化層（400 Hv 以上）の厚さが 100 μm 以上の窒化層が形成された。特に 3 kPa, 800 Pa の場合には硬化層厚さが 500 μm に達した。
- 8) 「定常プラズマ加熱法」の場合も「急速プラズマ加熱法」の場合と同様、低圧になるに従いプラズマは、軸中心部の窒化速度は低くなると考えられるものの、処理面積は著しく拡大し、チャンバー圧力 30 Pa の場合には半径 50 mm 以上の領域で化合物を含む硬質窒化層が形成された。従って、低圧下での処理の大面积処理を高速に行う上での有効性を示唆する結果が得られた。
- 9) チャンバー圧力を 30 Pa に設定し、照射距離を 130 mm から 180 mm まで変化させて定常プラズマ加熱法により窒化処理を行った結果、照射距離が長くなるに従い窒化処理後の試料表面は、起伏が少なくなり処理前の表面形態が維持されることがわかった。しかしながら、照射距離が長くなるにしたがい窒化速度は低下し、照射距離が 160 mm より長い場合には表面に未反応チタンが検出された。
- 10) また、照射距離を 180 mm の場合も窒化処理を繰り返すに従って表面の網目状の組織が成長し、起伏も大きくなった。ただし、繰り返し回数4回で照射距離 130 mm で1回処理を行った場合と同じ窒化層厚さが得られたにもかかわらず、表面形態は 130 mm の場合よりも処理前に近い状態を維持しており、表面の化合物形成が抑えられていることがわかった。
- 11) なお照射距離 180 mm の場合には、照射回数－窒化層厚さの関係は放物線則に従うことから、本実験での窒化反応は拡散律速過程であることがわかった。

作動気体に水素／窒素混合気体を使用した超音速プラズマジェットを用いてチタンおよび炭素鋼基材の窒化処理を行った結果を示す。なお照射距離は、チタン基材、炭素鋼

基材共、160 mm に設定した。

- 1 2) 水素／窒素混合ガスを作動気体として使用した場合には、チタン、炭素鋼共に窒化は促進された。特に炭素鋼の場合は水素を混合したときのみ表面硬化が認められた。
- 1 3) 窒化処理中の試料の最高到達温度が窒素の場合とほぼ同じである、作動ガスの水素／窒素モル混合比が 1/3、1/2 の場合も、窒素の場合に比べて窒化が促進されており、水素混合による窒化の促進は、プラズマ状態の変化に起因することを示唆する結果が得られた。
- 1 4) また、窒化用鋼 (SACM-1) 基材の場合には、チャンバー圧力 3kPa、水素／窒素混合比を 3 / 1、照射距離 150 mm とした際に、同じ5分間の照射で表面に化合物層を形成することなく表面硬さ 1000 Hv 以上深さ約 40 μ m 程度の拡散硬化層を形成する領域が存在した。このような現象は、従来の窒化処理では NH ラジカルの窒化反応への寄与が要因と考えられている。従って本プロセスにおいて水素の混合により生成された NH ラジカルは、高密度を保ったまま基材まで輸送され、窒化反応に寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) 李 生雨, 有安富雄 : 高温学会誌, 5, 4 (1979), pp.185- 193.
- 2) 小林 明 : プラズマ応用科学, 3, (1995), pp.25- 32.
- 3) Matsumoto, F., Kato,S. and Tomii,Y. : Proc. ISTC'95, Kobe (May, 1995) , pp.821- 826.
- 4) 福本昌宏, 伊藤省吾, 岡根 功 : 日本金属学会誌, 58, 11 (1994), pp.1337- 1342.
- 5) Rolinski, E. : Surf. Eng., 2, 1 (1986), pp.35- 42.
- 6) Metin, E. and Inal,O.T. : Met. Trans., 20A, (1989), pp.1819- 1832.
- 7) 安丸尚樹 : まてりあ, 35, 9 (1996), pp.969- 975.
- 8) 日本金属学会編 : 冶金物理化学, 日本金属学会, 仙台, (1982).
- 9) Szasz,A., Fabian,D.J., Hendry,A. and Szaszne-Csih,Z. : J. Appl. Phys., 66, 11 (1989), pp.5598- 5601.
- 1 0) 佐貫亦男 : ロケット工学, コロナ社, 東京, 1970.
- 1 1) 小林忠彦, 奥宮正洋, 恒川好樹 : 日本溶射協会第 58 回全国大会講演論文集 (1993-11), pp.58- 61.
- 1 2) 佐藤貴康, 明石和夫 : 軽金属学会, 42, 11 (1992), p.650.
- 1 3) 大津雅亮, 森謙一郎, 小坂田宏造 : 日本機械学会論文集, 63, 609 (1997), pp.1089- 1095.
- 1 4) 石井芳朗 : 住友金属鉱山・中研所報, 10, 2 (1995), pp.13- 19.
- 1 5) 大野 悟, 宇田雅広 : 日本金属学会誌, 48, 6 (1984), pp.640-646.
- 1 6) 佐原正人, 佐藤貴康, 伊藤 滋, 明石和夫 : 表面技術協会第 93 回講演大会講演概要 (1996-3), p.81
- 1 7) 山中久彦 : イオン窒化法, 日刊工業新聞社, 東京, 1976.
- 1 8) 石井芳朗, 玉本圭司 : 鑄鍛造と熱処理, 559 (1994-6), pp.11-16.

第8章 総括

本研究は、プラズマジェットが超音速膨張する際に発生する凍結流を利用した、反応性の高いプラズマの生成を目的とし、この超音速プラズマジェット発生装置内部のプラズマ状態および流れ場の構造を調べた。また、この超音速プラズマジェットを用いてチタンおよび炭素鋼基材の窒化処理を試みた。以下に結果を総括する。

4章では、窒素を作動気体としたプラズマジェットの分光測定を行い、プラズマジェット発生装置内部のプラズマ状態を調べた。

- 1) 窒素を作動気体として用いた場合のプラズマジェットは、スロート部では重粒子温度・電子温度（水素原子・拘束電子の励起特性温度）共 10000 K程度であり、温度平衡状態にある。しかしながらノズル部では、超音速膨張が起こるため、重粒子温度はノズル出口部で著しく低下する上、粒子種によって温度低下の程度が異なるためノズル部では窒素分子イオン・ラジカルの振動温度は 6000 K、回転温度 2000 K、電子温度 4000 Kと各粒子の温度が異なる温度非平衡状態となる。
- 2) なお温度の低下は、励起状態からの緩和時間が短い回転温度が最も激しく、続いて電子励起特性温度、振動温度の順であった。
- 3) 電子数密度もスロート部では約 10^{16}cm^{-3} であったのに対し、ノズル出口部では 10^{14}cm^{-3} と、ノズル部において超音速膨張により著しく低下するが、この値は同程度の圧力下で使用する高周波プラズマやマイクロ波プラズマの 10 倍以上であり、プラズマは依然高密度の状態真空チャンバー内に排出されることがわかった。

5章では、水素／窒素混合ガスを作動気体としたプラズマジェットの分光測定を行った。

- 4) 水素／窒素混合ガスおよびアンモニアを作動ガスとして用いた場合、スロート部の電子励起特性温度や電子数密度は、窒素ガスを作動ガスとした場合に比べて中心部は高温になる反面、半径方向の温度、数密度の低下は激しい。これは、水素は熱伝導率が高いため熱ピンチ効果が起こりアーク柱が細く絞られるためであると考えられる。
- 5) また水素／窒素混合ガスを用いた場合にも NH ラジカルの発光スペクトルが確認された。従って窒化処理に有効であると考えられている NH ラジカルは、解離・電離反応のみならず、再結合によっても形成される。

- 6) ノズル部において各種粒子温度の著しい低下が認められたが、NH ラジカルは超音速膨張による温度低下や衝突による緩和を伴わず、約 8000 K という高い回転温度を持ったままノズル出口部から放出されていることが確認された。
- 7) 電子数密度のノズル内での低下は窒素の場合よりも激しく、ノズル出口部では 10^{14}cm^{-3} 以下になっているものと思われる。

第6章では、準一次元コアフローモデルを用いた計算モデルにより、超音速プラズマ発生装置内部のプラズマ構造を解析した。

まずは窒素ガスを作動ガスとした場合の、温度・化学非平衡解離・電離反応を考慮したモデルによる計算結果を示す。

- 8) スロート部における重粒子温度は約 10000 K、電子温度は約 11000 K でほぼ一定である。振動温度は重粒子温度と電子温度の中間の値とを示しているが、V-e カップリングや T-V カップリングによりスロート部内で徐々に増加している。従ってスロート部内では電子と重粒子とのエネルギーの交換が十分に行われることから、電子励起特性温度、重粒子温度、窒素分子の振動温度との間でほぼ温度平衡状態が成立すると推定される。また電子数密度は約 2.0×10^{16} であり、いずれの値も分光測定結果と良好な一致を見た。
- 9) 窒素原子の解離度は約 0.1、窒素分子の解離度は約 0.8、窒素分子の電離度は 10^{-5} のオーダーであることから、アーク柱領域内ではほとんど窒素原子であるといえる。
- 10) 分光測定結果と比較して、電子数密度はほぼ良好な一致を見たが、重粒子温度が回転温度に相当すると考えると、振動温度、回転温度はいずれも測定結果より 2000 K 程度高い値を示した。しかし、実験ではアークの付着による陽極壁面への熱伝導やアーク付着点付近でコールドガスとの接触によるアーク柱領域の冷却が起こることを考えると、本計算コードによりプラズマジェット発生装置内部のプラズマ物理量特性を十分に予測できるといえる。
- 11) なお、分光測定では求められない電離度・解離度を数値計算により求めた結果、ノズル内では解離反応の凍結が認められ、低圧下では活性な原子状ラジカルが下流まで輸送されているものと考えられる。

次にアンモニアを作動ガスとした場合の、温度・化学平衡解離・電離反応を考慮したモデルによる計算結果を示す。

1 2) スロート部では $\text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}$ の密度比（個々の化学種の密度と総密度の比）は徐々に減少し、 N^+, H^+ の密度比が増加しており、解離・電離反応が進んでいることがわかる。なお密度比の変化は初期条件と同じオーダーでの変化であった。

1 3) また、 $\text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{H}$ の密度比はノズル部内で急激に減少したのに対し、 NH_3 の密度比は急激に増加した。また、 N^+, H^+ の密度比はノズル部に入るとしばらくは増加するが、その後ほぼ一定の値になる。これらから、ノズル部では解離再結合反応は進行するが、電離再結合反応は凍結しているといえる。

1 4) 本解析では熱力学的平衡を仮定した計算モデルを用いたため、重粒子温度および電子数密度の計算値は、スロート部においては分光測定による実験値と近い値を示した。しかしながら超音速膨張により温度非平衡状態となるノズル部では、実験値とは大きな開きがあった。しかしながら超音速膨張に伴う温度・電子数密度の低下の挙動が実験値をよく反映していた。従って熱力学的平衡を仮定したモデルを用いた場合でも、超音速プラズマジェット発生装置内部の定性的なプラズマ状態を知ることができる。

以上の結果より、低圧下で超音速膨張させたプラズマジェットは、プラズマの低温化が進む一方で、凍結流の発生やラジカルの生成などが起こり化学的に活性なプラズマになっていることがわかった。そこで窒素および水素／窒素混合ガスを作動ガスとしたプラズマジェットを用いてチタンおよび炭素鋼（S40C）基材の窒化処理を試みた。その結果以下のような知見が得られた。

まず、過去のプラズマジェットによるプラズマ窒化の研究例と同じ「急速プラズマ加熱法」によるチタン基材の窒化処理を、超音速膨張させたプラズマジェットを用いて試みた結果について示す。なお、チャンバー内圧力を 30Pa、3kPa に設定し、照射距離はいずれの圧力の場合も 100mm に設定した。

1 5) 試料をプラズマジェット発生装置の至近距離に置き、プラズマジェットの熱エネルギーによるチタン基材の加熱を行った。その結果、数分間のプラズマ照射でチタン基材は熔融し、3kPa 以下の低圧下で発生させ超音速膨張させたプラズマジェットも、チタンのような高融点金属を数分で熔融するだけの加熱能力を有している事がわかった。

16) 過去の研究例に従い、試料をプラズマジェット発生装置の至近距離に置きプラズマジェット熱エネルギーにより試料の高速加熱を繰り返す「繰り返し高速加熱法」を試みた結果、チタン基材においては窒素ガスを作動ガスとした場合においても5分間のプラズマ照射で表面硬さ1000Hv以上、400Hv以上の硬質層の厚さが100 μ m以上の窒化層が形成され、プラズマジェットは低圧下においても依然高い反応性を持っていることがわかった。

17) また低圧になるに従い、軸中心部の窒化物形成能は低くなるものの窒化硬化層形成領域は拡がり、チャンバー内圧力30Paの場合には半径50mm以上の領域でほぼ均一な硬質窒化層が形成された。従って、低圧下での処理は等価的な大面積処理を高速に行う上での有効性を示唆する結果が得られた。

次に従来のプラズマ窒化同様、プラズマを連続的に試料に照射し試料を定常的に加熱する「定常プラズマ加熱法」を試みるため、チャンバー内圧力30Pa、800Pa、3kPaの場合に照射距離をそれぞれ130mm、270mm、110mmに設定し窒化処理を行った結果を示す。

18) まず、超音速膨張ノズルの効果について検討した結果、従来の溶射ガンを使用した場合には不足膨張となりフレーム中にショックダイヤモンドが発生するのに対し、プラズマを適正膨張させるノズルを使用した場合にはショックダイヤモンドは消滅しプラズマはさらに下流まで輸送された。その結果、同一条件で窒化処理を行ったところ、適正なプラズマを用いた場合が最も基材の加熱速度が高く、また最もTiN改質層の形成が進んだ。

19) その結果、「定常加熱法」の場合にも5分間のプラズマ照射で表面1000Hv以上、硬化層(400Hv以上)の厚さが100 μ m以上の窒化層が形成された。特に3kPa、800Paの場合には硬化層厚さが500 μ mに達した。

20) 「定常加熱法」の場合も「繰り返し加熱法」の場合と同様、低圧になるに従いプラズマは、軸中心部の反応性は低くなるものの処理面積は著しく拡大し、チャンバー内圧力30Paの場合には半径50mm以上の領域で硬質窒化層が形成され、低圧下での処理は大面積処理を行う上での有効であると考えられる。

21) 処理圧力を30Paに設定し、照射距離を180mmに固定して、定常加熱法による窒化処理を1~4回繰り返し行った結果、繰り返し回数が増えるに従って表面に網目状の組織が形成された。

- 2 2) また、照射回数－窒化層厚さの関係は放物線則に従うことから、本実験での窒化反応は拡散律速過程であることがわかった。
- 2 3) 水素／窒素混合ガスを作動ガスとして使用した場合には、チタン、炭素鋼共に窒化は促進された。特に炭素鋼の場合は水素を混合したときのみ表面硬化が認められ、水素混合によるプラズマ状態の変化が窒化の促進に有効に働いたものと考えられる。
- 2 4) さらに、窒化用鋼 (SACM-1) 基材の場合には、チャンバー内圧力 3kPa、水素／窒素モル混合比を 3 / 1、照射距離 150mm とした際に、同じ 5 分間の照射で表面に化合物層を形成することなく表面硬さ 1000H_v 以上深さ約 40 μm 程度の拡散硬化層を形成する領域が存在した。この結果より、本プロセスでは水素の混合により生成された NH ラジカルは、高密度を保ったまま基材まで輸送され、窒化反応に寄与するものと考えられる。

研究業績

- 1) Hirokazu Tahara, Kazuhito Komiko, Takashi Yonezawa, Yasutaka Andoh and Takao Yoshikawa,
“Thermodynamical Nonequilibrium Nitrogen Plasmas in a Direct-Current Arcjet Engine Nozzle,”
IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.24, No.1, pp.218-225, February 1996.
- 2) Takashi Yonezawa, Hirokazu Tahara, Yasutaka Andoh, Ken-ichi Onoe and Takao Yoshikawa,
“Spectroscopic Measurement and Numerical Analysis of Thermal Non-Equilibrium Flow in a 10kW-Class Arcjet Thruster,”
Proceedings of the 20th International Symposium on Space Technology and Science, ISTS 96-a-3-05, May 1996.
- 3) Hisayoshi Izumisawa, Takashi Yukutake, Yasutaka Andoh, Ken-ichi Onoe, Hirokazu Tahara and Takao Yoshikawa,
“Operational Condition and Thrust Performance of a Low Power Arcjet Thruster,”
Proceedings of the 20th International Symposium on Space Technology and Science,
ISTS 96-a-3-23p, May 1996.
- 4) Kazunori Mitsuo, Hirokazu Tahara, Yasutaka Andoh, Yoichi Kagaya and Takao Yoshikawa,
“Arc Structure in a Quasi-Steady MPD Channel,”
Proceedings of the 20th International Symposium on Space Technology and Science,
ISTS 96-a-3-17, May 1996.
- 5) Hirokazu Tahara, Yasutaka Andoh, and Takao Yoshikawa
“Thermal and Chemical Non-Equilibrium Flows in an Arcjet Generator for Low Pressure Plasma Processing,”
Proceedings of the 4th European Conference on Thermal Plasma Process, July 1996.

- 6) 安藤康高、田原弘一、安井利明、尾上憲一、吉川孝雄
“超音速プラズマジェット照射によるTiN改質層の形成”
プラズマ応用科学, Vol.4, pp.74-75, December 1996.
- 7) Yasutaka Andoh, Hirokazu Tahara, Takashi Yonezawa, Hibiki Yoshikawa,
Toshiaki Yasui, Ken-ichi Onoe and Takao Yoshikawa,
“Surface Nitriding of Titanium Using Nitrogen Plasma Jet under a Low Pressure
Environment,”
Proceeding of the 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th
Symposium on Plasma Processing, pp.186-187, January 1997.
- 8) Yasutaka Andoh, Hirokazu Tahara, Takao Yoshikawa,
“Flowfield Analysis in a DC Nitrogen Plasma Torch,”
Proceeding of the 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th
Symposium on Plasma Processing, pp.174-175, January 1997.
- 9) Tetsuji Shibata, Hirokazu Tahara, Yasutaka Andoh, Toshiaki Yasui, Yoichi Kagaya
and Takao Yoshikawa,
“Ceramic Spray Coating Using a Magneto-Plasma-Dynamic Arcjet Generator,”
Proceeding of the 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th
Symposium on Plasma Processing, pp.188-189, January 1997.
- 10) 安藤康高、田原弘一、安井利明、尾上憲一、吉川孝雄
“超音速プラズマジェットを用いたTi基材のプラズマ窒化”
高温学会誌, Vol.23, No.4, pp.163-165, July 1997
- 11) Yasutaka Andoh, Toshiaki Yasui, Hirokazu Tahara, Ken-ichi Onoe
and Takao Yoshikawa,
“Plasma Nitriding of Titanium Using Supersonic Nitrogen-Hydrogen Plasma Jet
under a Low Pressure Environment,”
Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, pp.888-
893, August 1997.
- 12) Hirokazu Tahara, Toshiaki Yasui, Yasutaka Andoh, Ken-ichi Onoe
and Takao Yoshikawa,
“Plasma Features in a Hydrogen/Nitrogen-Mixture Plasma Jet Generator with a
Divergent Nozzle for Low Pressure Environment,”
Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, pp.546-

551, August 1997.

- 1 3) Tetsuji Shibata, Hirokazu Tahara, Yasutaka Andoh, Toshiaki Yasui and Takao Yoshikawa,
“A Magneto-Plasma-Dynamic Arcjet Generator for Ceramic Spray Coatings”
Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, pp.1455-1459, August 1997.
- 1 4) Hirokazu Tahara, Takashi Yonezawa, Yasutaka Andoh, Ken-ichi Onoe and Takao Yoshikawa,
“Spectroscopic Measurement and Numerical Analysis of Medium-Power Hydrogen/Nitrogen-Mixture Arcjet Flowfields,”
Proceedings of the 25th International Electric Propulsion Conference, IEPC 97-087, August 1997.
- 1 5) Hirokazu Tahara, Hibiki Yoshikawa, Yasutaka Andoh, Toshiaki Yasui, Ken-ichi Onoe and Takao Yoshikawa,
“Surface Nitriding of Titanium Using Low Pressure Nitrogen Plasma Jet,”
Proceedings of International Symposium on Designing, Processing and Properties of
Advanced Engineering Materials, Paper No.p-8, October 1997.
- 1 6) Hirokazu Tahara, Takashi Matsuda, Tetsuji Shibata, Yasutaka Andoh, Toshiaki Yasui, Yoichi Kagaya and Takao Yoshikawa,
“Reserch and Development of a Magnetoplasmadynamic Arc Jet Generator for Ceramic Spray Coatings,”
Proceedings of International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Paper No.p-9, October 1997.
- 1 7) 安藤康高、田原弘一、尾上憲一、吉川孝雄
“超音速水素／窒素混合プラズマジェット発生装置内部のプラズマ分光測定” プラズマ応用科学, Vol.5, January 1998. (in press)
- 1 8) 安藤康高、吉川 響、田原弘一、安井利明、尾上憲一、吉川孝雄
“低圧環境下における窒素プラズマジェットを用いたチタン材の高速プラズマ窒化” 日本溶射協会誌 (to be submitted)

謝 辞

本研究は、著者が大阪大学大学院基礎工学研究科に在籍中に行ったものであります。

本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました吉川 孝雄教授に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文の完成に多くの適切な御助言を賜りました小坂田 宏造教授、杉本 信正教授に謹んで謝意を表します。

本研究の遂行中、絶えず有益かつ適切な御指導、御助言を戴きました田原 弘一助教授、尾上 憲一助手、安井 利明助手、加賀谷 洋一技官に厚くお礼を申し上げます。本研究における実験器具の作製、SEM, XRD を用いた分析、ビッカース硬さ測定および光学顕微鏡観察は、大阪大学工作センター、大阪大学基礎工学部 GHAS 室、基礎工学部機械工学科小倉研究室の御協力によるものである。工作センターの松下 詔宣技官、西山 雅祥技官、GHAS 室の川島 将夫技官、小倉研究室の井口 修技官並びに小倉研究室の教職員の皆様に厚く御礼申し上げます。さらに博士論文を御提供下さり本研究に関する御助言を戴いた、国立福井工業高等専門学校 of 安丸 尚樹教授、琉球大学の眞喜志 隆助教授、神戸製鋼所の水野 雅夫博士、東京理科大学の佐藤 貴康博士に深く感謝の意を表します。

また本研究成果は、直接実験活動を共にした、米澤 崇氏（現：三菱電機）、吉川 響氏、谷口 智紀氏、坂田 雅春氏、光藤 栄氏の多大なるご協力により得られたものであり、深く感謝の意を表します。

最後に論文作成にあたり多大なるご協力を戴いた満尾 和徳氏ならびに暖かく研究活動を見守って下さった吉川研究室の諸氏に厚くお礼を申し上げます。