高次近似の輸送係数推算による誘導結合型酸素熱プラズマの数値解析

Numerical Analysis of Oxygen Induction Plasmas with Higher-Order Approximation of Transport Properties

渡辺 隆行*・杉本 憲昭*・厚地 伸彦*

Takayuki WATANABE, Noriaki SUGIMOTO and Nobuhiko ATSUCHI

(Received December 15, 2003)

Radio frequency thermal plasmas have been used for material processing and waste treatments. Sophisticated modeling considering chemical reactions has been required for industrial application. Therefore, the thermofluid and concentration fields of oxygen radio frequency thermal plasmas were obtained by solving of 2-D modeling. This formulation was presented using higher-order approximation of the Chapman-Enskog method for the estimation of transport properties. The numerical results indicate that RF oxygen plasmas are more concentrated the center with higher energy efficiency than argon plasmas. The present modeling would give the guidance for the rational design of new material processing using thermal plasmas.

Key Words: Induction Plasma, Oxygen, Numerical Analysis, Thermodynamic Property, Transport Property

1. 緒言

高周波 (RF) 熱プラズマの重要な特徴は、大きな直径のプラズマであること、およびガス流速がアークプラズマに比べ桁程度低いことである。そのためにプラズマ内における反応物質の滞留時間が長くなり、化学反応などの進行を充分に行うことができる。さらに、無電極放電であるため、酸化雰囲気や還元雰囲気を自由に選択することができる。材料合成においては、電極物質がプラズマ中に混入しないことも大きな利点である。

RF熱プラズマは従来から高温熱源として利用され、特に高融点金属やセラミックスの熔融、高温超伝導体の合成、ナノ粒子の製造などの研究に用いられてきた。特に熱プラズマによる材料合成では、従来にはない形態、結晶構造、化学組成の材料を合成することができることが大きな特徴である。さらに熱プラズマの高化学活性という特徴を利用して、PCBやフロン¹⁾の分解、溶融飛灰の無害化²⁾、低レベル放射性廃棄物の処理³⁾などの廃棄物処理に多く適用されている。

これらの分野でRF熱プラズマを有効に活用するためには、基礎的研究として数値シミュレーションを用いて温度や速度分布を解析することが必要となる。RF熱プラズマのモデリングでは、電磁場による項を考慮した流体力学の

保存式に加え、電磁場を支配するMaxwellの式により高周波電磁場を同時に解く。これによりプラズマの温度、速度、濃度分布を求めることができる。数値解析による基礎的研究は数多く行われており、特に最近ではRF熱プラズマ中の化学反応を考慮したモデリングが注目されている。廃棄物処理などの産業応用では、酸素や空気を用いることが望ましいので、特にプラズマ中の二原子分子の解離・再結合反応に注目したモデリングが行われている⁴⁻¹²⁾。さらに正確なモデリングを行うためには、精度の高い物性値推算法を数値計算に組み込むことが必要である。プラズマの物性値についてはこれまで広く研究されてきているが、それらの物性値の推算手法をそのまま数値解析に組み込んだ研究はまだ行われていない。通常のプラズマの数値解析では、Chapman-Enskog法における低い次数による近似式を用いて物性値が推算されている。本研究では、Chapman-Enskog法の高い次数の計算式を数値計算に組み込むことにより、正確なモデリングを行うことを目的とする。

2. 酸素プラズマの物性値

酸素プラズマを解析するには、その物性値である熱力学的係数、輸送係数、反応速度定数等の値を正確に知る必要がある。この章では酸素プラズマの物性値とその推算法について述べる。

*東京工業大学 原子炉工学研究所 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Fig. 1 Equilibrium composition of oxygen.

2.1 平衡組成

酸素プラズマにおける平衡組成図をFig. 1に示す。この計算には化学熱力学計算ソフトのFACTを用いた。FACTは高温プロセス冶金研究ツールとして開発され、現在では熱力学を使用する分野で幅広く使われている。計算結果より、酸素プラズマ中の15000Kまでの主要な成分は、 O_2 , O , O^+ , e^- の4種であることがわかる。よってこの論文では、これらの4種類の化学種が酸素プラズマ中に存在するとして、物性値を求める。

2.2 熱力学物性値

酸素プラズマの密度 ρ は(1)式より求めた。

$$\rho = \frac{P}{RT} \sum_{i=1}^{\nu} M_i x_i \quad (1)$$

x_i は*i*種のモル分率、 M_i は*i*種の分子量、 R は気体定数、 T は温度、 P は圧力である。

酸素プラズマのエンタルピー h は(2)式より求めた。

$$h = \sum_{i=1}^{\nu} H_i x_i / \sum_{i=1}^{\nu} M_i x_i \quad (2)$$

H_i は*i*種の1モルあたりのエンタルピーである。酸素プラズマのエンタルピーは3500 K付近と12000 K付近で急上昇する。これは、この温度付近でそれぞれ、酸素分子の解離反応と酸素原子の電離反応が起こり、反応エネルギーがエンタルピーに加わるためである。

酸素プラズマの定圧比熱 C_p は(3)式より求めた。

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

定圧比熱はエンタルピーを温度で微分したものであるから、解離反応や電離反応が起こり、エンタルピーが急上昇する温度領域で極大値を持つ。

2.3 衝突積分

輸送係数を求める方法として、Chapman-Enskog法¹³⁾を用いた。この理論では次の4つの仮定が重要である。

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

Chapman-Enskogの理論は、分子間の相互作用を詳細に考慮しており、その効果を示すパラメータを衝突積分 $\Omega_{ij}^{(l,s)}$ で表している。この精度はSonine多項式近似の次数により決まるが、この次数により必要となる衝突積分の種類も異なる。以下に次数別に必要となる衝突積分をまとめた。

1次近似： $\Omega_{ij}^{(1,1)}, \Omega_{ij}^{(2,2)}$

2次近似： $\Omega_{ij}^{(1,1)}, \Omega_{ij}^{(1,2)}, \Omega_{ij}^{(1,3)}, \Omega_{ij}^{(2,2)}$

3次近似： $\Omega_{ij}^{(1,1)}, \Omega_{ij}^{(1,2)}, \Omega_{ij}^{(1,3)}, \Omega_{ij}^{(1,4)}, \Omega_{ij}^{(1,5)}, \Omega_{ij}^{(2,2)}, \Omega_{ij}^{(2,3)}, \Omega_{ij}^{(2,4)}$

酸素プラズマの各物性値は化学種の濃度と温度の関数である。反応平衡モデルにおいては、化学種の濃度が温度のみの関数となるため、各物性値が温度のみの関数となるが、反応非平衡性を考慮したモデルでは、化学種の濃度が温度のみの関数とならず、数値計算においては各コントロールボリュームで物性値を濃度と温度から計算しなければならない。ここでは反応平衡モデルの解離度に対する非平衡モデルの解離度の割合、および反応平衡モデルの電離度に対する非平衡モデルの電離度の割合を式(4, 5)で定義し、反応の非平衡性が物性値に与える影響を調べた。

$$\alpha = \left(\frac{x_O}{x_O + x_{O_2}} \right)_{CNE} / \left(\frac{x_O}{x_O + x_{O_2}} \right)_{CE} \quad (4)$$

$$\kappa = \left(\frac{x_{O^+}}{x_O + x_{O^+} + x_{O_2}} \right)_{CNE} / \left(\frac{x_{O^+}}{x_O + x_{O^+} + x_{O_2}} \right)_{CE} \quad (5)$$

なお、反応平衡モデルにおいては、 $\alpha=1.0$, $\kappa=1.0$ である。

輸送係数を計算する際には、衝突積分 $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$ は(6)式で求める。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{4(l+1)}{\pi(s+1)! [2l+1-(-1)^l]} \int \exp(-\gamma^2) \gamma^{2s+3} Q_{ij}^l(g) d\gamma \quad (6)$$

g は相対速度である。また、 $Q_{ij}^l(g)$ は(7)式、 γ は(8)式で与えられる。

$$Q_{ij}^l(g) = 2\pi \int (1 - \cos^l \chi) b db \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \mu_{ij} g^2 \quad (8)$$

μ_{ij} は換算質量である。

(6) 式の衝突積分を与える式に対して, Capitelliら¹⁴⁾ はそれぞれの衝突積分を以下のように数式化している。 $O_2 - O_2$, $O - O_2$, $O - O$, および $O^+ - O$ 間の衝突積分は (9) 式で与えられる。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{a1 + a2T^{a3}}{a4 + a5T^{a6}} \quad (9)$$

$O - e^-$ および $O_2 - e^-$ 間の衝突積分は (10) 式で与えられる。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{a3(\ln T)^{a6} \exp[(\ln T - a1)/a2]}{\exp[(\ln T - a1)/a2] + \exp[-(\ln T - a1)/a2]} + a7 \exp \{ -[(\ln T - a8)/a9]^2 + a4[1 + (\ln T)^{a5}] \} \quad (10)$$

これらの式の $a1 \sim a7$ は定数である。

$O_2 - O^+$ 間の衝突積分は (11)-(14) 式で与えられる。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = 425.4 \sqrt{\frac{P}{T}} \quad (11)$$

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(1,2)} = 0.8333 \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \quad (12)$$

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(1,3)} = 0.7292 \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \quad (13)$$

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)} = 0.8710 \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \quad (14)$$

P は酸素分子の分極率で 1.60 ある。

$e^- - e^-$, $O^+ - e^-$, および $O^+ - O^+$ 間の衝突積分は (15), (16) 式で与えられる。

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(1,s)} = [4/s(s+1)] b_0^2 \left[\ln(2d/b_0) - \frac{1}{2} - 2\gamma + z(s) \right] \quad (15)$$

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(2,s)} = [12/s(s+1)] b_0^2 \left[\ln(2d/b_0) - 1 - 2\gamma + z(s) \right] \quad (16)$$

γ は 0.577, d はデバイ長, b_0 は最小衝突パラメータで (17) 式で与えられる。

$$b_0 = \frac{e^2}{2k_b T} \quad (17)$$

$z(s)$ は (18) 式で与えられる。

$$z(s) = \sum_{n=1}^{s-1} \frac{1}{n} \quad (18)$$

2.4 粘性係数

粘性係数 η は Chapman-Enskog 法の 1 次近似で求めた。粘性係数は重粒子による寄与 η_h と電子による寄与 η_e の和になるが, 電子の質量は重粒子の質量に比べ小さいため,

η_e は無視できる。

$$\eta = \eta_h + \eta_e \cong \eta_h \quad (19)$$

よって粘性係数 η は (20) 式で与えられる¹³⁾。

$$\eta = \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1\nu} & x_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ H_{\nu 1} & \cdots & H_{\nu\nu} & x_\nu \\ x_1 & \cdots & x_\nu & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1\nu} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{\nu 1} & \cdots & H_{\nu\nu} \end{vmatrix}} \quad (20)$$

ν はプラズマ中の化学種の数である。 H_{ii} , H_{ij} は以下の式で与えられる。

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{k \neq i}^{\nu} \frac{2x_i x_k}{\eta_{ik}} \frac{M_i M_k}{(M_i + M_k)^2} \left(\frac{5}{3A_{ik}^*} + \frac{M_k}{M_i} \right) \quad (21)$$

$$H_{ij} = -\frac{2x_i x_j}{\eta_{ij}} \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \left(\frac{5}{3A_{ij}^*} - 1 \right) \quad (i \neq j) \quad (22)$$

A_{ij}^* は以下のように衝突積分の関数である。

$$A_{ij}^* = \frac{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad (23)$$

$$\eta_i = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i T}}{\bar{\Omega}_{ii}^{(2,2)}} \quad (24)$$

$$\eta_{ij} = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{2M_i M_j T}}{\sqrt{M_i + M_j} \bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad (25)$$

(20) 式は複雑であるため, 近似式によって粘性係数が求められていたが, Capitelli¹⁵⁾ はそれらの近似式による結果に大きな誤差が生じることを報告している。したがって, 正確な粘性係数を求めるには (20) 式を用いることが必要となる。

粘性係数の計算結果を Fig. 2 に示す。粘性係数は温度が上がるにつれ増加するが, 電離が起こる温度付近で大きく減少している。粘性係数は運動量の移動であり, 電離気体

Fig. 2 Concentration dependence of viscosity with different degrees of dissociation and ionization in oxygen plasmas.

ではイオンが運動量を運ぶ担い手となる。しかし、イオン同士の衝突はクーロン衝突であり、その衝突断面積は大きいのでイオンが動きにくくなる。そのため電離が起きると粘性係数が減少する。また、解離度が低くなると、平均の質量が重くなるために粘性係数は高くなる。一方、電離度が低くなると、粘性係数は高くなる。これは、電離が抑制されるとイオンが減少し、イオン間のクーロン衝突の支配が弱くなるためである。なお、反応平衡の場合の物性値の計算結果は、文献から得られる酸素プラズマの物性値(16)と比較し、この方法の計算方法が正しいことを確認した。

2.5 熱伝導度

熱伝導度 λ は、並進熱伝導度 λ_{tr} 、内部熱伝導度 λ_{int} 、反応熱伝導度 λ_r の合計である。

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{int} + \lambda_r \quad (26)$$

また、並進熱伝導度 λ_{tr} は、重粒子からの寄与 λ_{tr}^h と電子からの寄与 λ_{tr}^e に分けて考えることができる。

$$\lambda_{tr} = \lambda_{tr}^h + \lambda_{tr}^e \quad (27)$$

重粒子の並進熱伝導度はChapman-Enskog法の2次近似によって、(28)式で求めた¹⁷⁾。

$$\lambda_{tr}^h = 4 \left| \begin{array}{cccc} L_{11} & \cdots & L_{1\nu} & x_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{\nu 1} & \cdots & L_{\nu\nu} & x_\nu \\ x_1 & \cdots & x_\nu & 0 \end{array} \right| \left| \begin{array}{ccc} L_{11} & \cdots & L_{1\nu} \\ \vdots & & \vdots \\ L_{\nu 1} & \cdots & L_{\nu\nu} \end{array} \right| \quad (28)$$

L_{ii} , L_{ij} は以下の式で与えられる。

$$L_{ii} = - \frac{4x_i^2}{\lambda_{ii}} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{\nu} \frac{2x_i x_k}{\lambda_{ik}} \frac{(5M_i^2/2 + 25M_k^2/4 - 3M_k 2B_{ik}^* + 4M_i M_k A_{ik}^*)}{A_{ik}^* (M_i + M_k)^2} \quad (29)$$

$$L_{ij} = \frac{2x_i x_k}{\lambda_{ij}} \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \frac{1}{A_{ij}^*} \left(\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^* \right) \quad (i \neq j) \quad (30)$$

B_{ij}^* は以下のように衝突積分の関数である。

$$B_{ij}^* = \frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,2)} - 4\bar{\Omega}_{ij}^{(1,3)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad (31)$$

$$\lambda_{ii} = 8.3224 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{TM_i}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad (32)$$

$$\lambda_{ij} = 8.3224 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{(M_i + M_j)T}}{\sqrt{2M_i M_j} \bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad (33)$$

重粒子による並進熱伝導度は、温度が上がるにつれ増加するが、電離が起こる温度付近で大きく減少する。これはイオン同士の衝突断面積が大きいためである。

Devoto¹⁸⁾ は、重粒子による並進熱伝導度の計算には2次近似が適しているが、電子による並進熱伝導に対しては、より高い近似が必要であることを示した。本研究では電子による並進熱伝導に対して3次近似を用い、(34)式によって計算した¹⁸⁾。

$$\lambda_{tr}^e = \frac{75n_e^2 k_b}{8} \sqrt{\frac{2\pi k_b T}{m_e}} \frac{1}{q^{11} - (q^{12})^2 / q^{22}} \quad (34)$$

n_e は電子の数密度である。 q^{11} , q^{12} , q^{22} は以下の式で与えられる。

$$q^{11} = 8\sqrt{2}n_e^2 \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} + 8 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j n_e \left[\frac{25}{4} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - 15\bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 12\bar{Q}_{ej}^{(1,3)} \right] \quad (35)$$

$$q^{12} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left[\frac{7}{4} \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} - 2\bar{Q}_{ee}^{(2,3)} \right] + 8 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j n_e \left[\frac{175}{16} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 57\bar{Q}_{ej}^{(1,3)} - 30\bar{Q}_{ej}^{(1,4)} \right] \quad (36)$$

$$q^{22} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left[\frac{77}{16} \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} - 7\bar{Q}_{ee}^{(2,3)} + 5\bar{Q}_{ee}^{(2,4)} \right] + 8 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j n_e \left[\frac{1225}{64} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} - 210\bar{Q}_{ej}^{(1,4)} + 90\bar{Q}_{ej}^{(1,5)} \right] \quad (37)$$

$\bar{Q}_{ij}^{(l,s)}$ は (38) 式で与えられる。

$$\bar{Q}_{ij}^{(l,s)} = \pi \bar{Q}_{ij}^{(l,s)} \quad (38)$$

電子による並進熱伝導度は、電離が起こり始める温度付近から大きく増加する。電子の質量は非常に小さいので移動しやすく、単位時間当たりに多くのエネルギーを輸送することができる。

ν 種の化学種からなる混合ガスに対して、おたがいに独立な μ の反応が起こるとき、反応熱伝導度 λ_r は (39) 式で表すことができる¹⁹⁾。

$$\lambda_r = - \frac{1}{RT^2} \left| \begin{array}{cccc} A_{11} & \cdots & A_{1\mu} & \Delta H_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{\mu 1} & \cdots & A_{\mu\mu} & \Delta H_\mu \\ \Delta H_1 & \cdots & \Delta H_\mu & 0 \end{array} \right| \left| \begin{array}{ccc} A_{11} & \cdots & A_{1\mu} \\ \vdots & & \vdots \\ L_{\mu 1} & \cdots & L_{\mu\mu} \end{array} \right| \quad (39)$$

Fig. 3 Concentration dependence of thermal conductivity with different degrees of dissociation and ionization in oxygen plasmas.

$$A_{ij} = A_{ji} = \sum_{j=1}^{\nu-1} \sum_{k=1}^{\nu} \frac{RT}{D_{kl}} x_k x_l \left(\frac{a_{ik}}{x_k} - \frac{a_{il}}{x_l} \right) \left(\frac{a_{jk}}{x_k} - \frac{a_{jl}}{x_l} \right) \quad (40)$$

a_{ij} は化学量論係数である。反応熱伝導度は解離や電離反応が起こる温度付近で極大値を示す。解離や電離反応が起こるとそのエネルギーが拡散で運ばれるので、見かけの熱伝導度が大きくなる。

内部熱伝導度はEuckenの理論²⁰⁾の拡張により、(41)式で得られる。なお、この式はChapman-Enskog法の1次近似である。

$$\lambda_{int} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{\nu} \frac{x_j \left(\frac{C_{pj} - 5R/2}{R} \right)}{\sum_{i=1}^{\nu} \frac{x_i}{p D_{ij}}} \quad (41)$$

D_{ij} は2成分拡散係数、 p は圧力である。内部熱伝導度は解離が起こる温度より低い領域では重要な成分となるが、それより高い温度領域では他の成分に比べ非常に小さい。

熱伝導度をFig. 3に成分ごとに示す。解離や電離反応が起こる温度付近では反応熱伝導度が主要な成分となる。4000 Kより上では、解離度が低くなると熱伝導度は高くなる。これは、解離度が低くなると O_2 の割合が増え、 O_2 の解離反応による熱伝導度への寄与が増加するためである。一方、電離度が高くなると熱伝導度が上がる。これは、電子の割合が増え、Oの電離反応による熱伝導度への寄与が高くなるためである。しかし、この温度領域では電子数密度が低いため、この影響は小さい。

2.6 電気伝導度

Chapman-Enskog法の3次近似を用いると、電気伝導度 σ は(42)式で表すことができる¹⁸⁾。

Fig. 4 Concentration dependence of electrical conductivity with different degrees of dissociation and ionization in oxygen plasmas.

$$\sigma = \frac{3e^2 n_e^2}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{m_e kT}} \begin{vmatrix} q^{11} & q^{12} \\ q^{12} & q^{22} \end{vmatrix} \left/ \begin{vmatrix} q^{00} & q^{01} & q^{02} \\ q^{01} & q^{11} & q^{12} \\ q^{02} & q^{12} & q^{22} \end{vmatrix} \right. \quad (42)$$

q^{11}, q^{12}, q^{22} は(35-37)式でそれぞれ与えられ、 q^{00}, q^{01}, q^{02} はそれぞれ以下の式で表せる。

$$q^{00} = 8n_e^2 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} \quad (43)$$

$$q^{01} = 8n_e^2 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j \left[\frac{5}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - 3 \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} \right] \quad (44)$$

$$q^{02} = 8n_e^2 \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j \left[\frac{35}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 6 \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} \right] \quad (45)$$

電気伝導度をFig. 4に示す。電離が起こり始めると電子が電流を運ぶことになるので、電気伝導度が急激に上昇する。電離度が高くなると、電気伝導度はわずかに高くなるが、この温度領域では電離度が低く、電子数密度が少ないため、影響は小さい。

2.7 拡散係数

2成分拡散係数 D_{ij} は(46)式で与えられる¹³⁾。

$$D_{ij} = 2.628 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j}} \frac{T^{1.5}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad (46)$$

多成分拡散係数 D_i^m は(47)式で与えられる²¹⁾。

$$D_i^m = (1 - Y_i) / \sum_{j=1, j \neq i}^{\nu} \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (47)$$

ここで Y_i は質量分率である。2成分拡散係数をFig. 5に、多成分拡散係数をFig. 6に示す。

Fig. 5 Binary diffusion coefficients in oxygen plasmas.

Fig. 6 Multicomponent diffusion coefficients in oxygen plasmas.

2.8 解離および電離反応速度

O_2 の解離反応は以下の反応式を考えた。

それぞれの解離反応の反応速度定数 k_d は文献^{22,23)}を用いた。再結合反応の反応速度定数 k_{red} については、平衡定数 K_1 を用いて計算した。

Fig. 7 Geometry of calculation domain of induction plasma torch.

Table 2 Torch characteristic dimensions and operational conditions.

Torch Power	10 kW
Work Frequency	4 MHz
Reactor Pressure	101.3 kPa
Coil Radius	32 mm
Coil turn number	3
Wall thickness of quartz tube	1.5 mm
Distance to frontal end of coil (L_1)	19 mm
Distance to rear end of coil (L_3)	65 mm
Insertion length of probe (L_2)	45 mm
Torch length (L_4)	190 mm
Outer radius of inner slot (r_1)	6.5 mm
Outer radius of inner slot (r_2)	21 mm
Inner radius of injection tube (r_3)	1 mm
Inner radius of quartz tube (r_4)	22.5 mm
Outer radius of injection tube (R_r)	4.5 mm
Flow rate of carrier gas (Q_1)	0 l/min
Flow rate of plasma gas (Q_2)	3 l/min
Flow rate of plasma gas (Q_3)	10 l/min
Flow rate of sheath gas (Q_4)	20 l/min

Table 1 Chemical reactions in oxygen plasma.

No.	Reaction	a_l	b_l	c_l
1	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	2×10^{21}	-1.5	59500
2	$O_2 + O \rightarrow O + O + O$	1×10^{22}	-1.5	59500
3	$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$	9.68×10^{22}	-2.0	59500
4	$O + e^- \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	3.91×10^{33}	-3.78	158500

$$k_{red} = \frac{k_d}{K_1} \quad (51)$$

Oの電離反応は以下の式を考えた。

イオン化の反応速度定数 k_{ion} は文献²²⁾を用いた。再結合反応の反応速度定数 k_{rei} については、平衡定数 K_2 を用いて計算した。

$$k_{rei} = \frac{k_{ion}}{K_2} \quad (53)$$

本研究で用いた速度定数をTable 1に示す。反応速度定数 k は以下のアレニウスの式により表される。

$$k = a_l T^{b_l} \exp(-c_l/T) \quad (54)$$

a_l , b_l , および c_l の各係数はTable 1と対応している。

3. 数値解析法

3.1 モデル

熱プラズマの温度、速度、および濃度分布を求めるには、熱プラズマを電磁場の影響を受ける熱流体として扱い、基礎方程式として流体力学の保存方程式を立て、それらを解くことによって求めることができる。質量、運動量、エネルギー、成分の各保存式、および電磁場の各方程式を連立させて解く。

Fig. 7に数値解析を行ったプラズマトーチのモデルを示した。座標はトーチ上部の中心を原点とし、軸方向に x 、半径方向に r 、回転方向に z とした。トーチは石英管で、その外側は熱的保護のための冷却水を流している。トーチの内側にはプラズマガスおよびシースガスを管断面に対して、それぞれ軸方向から導入する。石英管の外周にはコイルが3回巻かれている。Table 2にトーチの詳細な形状をまとめた。

3.2 仮定

熱プラズマに対する基礎方程式を立てるために用いられた仮定は以下の通りである。

- 軸対称である。
- 定常状態で層流である。
- 光学的に薄い
- 粘性散逸は無視する。
- 変位電流は無視する。電磁場の波長は、代表長さであるトーチ径よりも大きいため変位電流は無視できる。
- プラズマにより引き起こされる電場は無視する。磁気レイノルズ数は 10^4 のオーダーであるので、妥当な仮定である。
- 電磁場は2次元とする。
- 考慮している化学種の種類は O_2 , O , O^+ , e^- の4つとする。

- O^+ と e^- の数密度は等しいとする。
- 全ての化学種の温度は等しいとする。

3.3 支配方程式

以上の仮定を用いると熱プラズマは連続流体として扱うことができ、一般の流体力学の保存式を用いることができる。RF熱プラズマに対する基礎方程式は以下のようになる。

連続の式：

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (55)$$

ここで $\mathbf{u}$ は速度である。

運動量保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \tau + \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (56)$$

τ は応力テンソルである。右辺最後の項はローレンツ力による項であり、電流密度 $\mathbf{J}$ と磁束密度 $\mathbf{B}$ から求める。

エネルギー保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla h = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{C_p} \nabla h \right) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - q_r \quad (57)$$

右辺第2項はジュール加熱の項で、電流密度 $\mathbf{J}$ と電場 $\mathbf{E}$ から求める。最後の項 q_r は放射による熱損失である。

成分保存式：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y) + R_r \quad (58)$$

R_r は解離および電離反応による生成速度である。

トーチ外の誘導コイルによって生じる高周波電磁場によって、RFプラズマが誘導的に発生される。RF熱プラズマにおける電磁場はMaxwellの方程式を解くことによって得られる。磁場の軸方向成分と半径方向成分を考慮した2次元電磁場モデルが開発されており、ここではMaxwellの式において電場を変数とした2次元モデルを用いた²⁴⁾。

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \xi \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (59)$$

ξ は真空の透磁率である。

3.4 アルゴリズム

本研究では、座標系として円筒座標系を用い、基礎方程式を離散化した。また、差分格子にはスタッガード格子を用いた。スタッガード格子では、流速を差分セル境界上で定義し、他の物理量である圧力や温度、物性値をセル中心で定義している。数値解法のアルゴリズムには、SIMPLER法²⁵⁾を用いた。なお、メッシュ数は半径方向に61、軸方向に53とした。

4. RF熱プラズマの数値解析

アルゴンプラズマと酸素プラズマの等温線をFig. 8に示

Fig. 8 Comparison of isotherms of oxygen and argon plasmas. All isotherms are divided by 1000 K.

Fig. 9 Comparison of streamlines of oxygen and argon plasmas. All streamlines are divided by 0.1.

す。等高線は1000 Kごとに示してある。なお、アルゴンプラズマの物性値は、文献¹⁶⁾を用いた。アルゴンプラズマの高温領域がトーチ壁まで達している。一方、酸素プラズマでは同じ入力電力においても高温領域がトーチ壁まで達することはなく、酸素プラズマではアルゴンプラズマより高い入力電力を加えることができる。これは、酸素分子が解離することにより壁近傍の温度を下げるためである。

アルゴンプラズマと酸素プラズマの流線をFig. 9に示す。等高線は0.1ごとに示してある。また、ここに示した流線の値は全流量で規格化した値である。コイル上部に形成されている渦は、コイル中心付近においてプラズマにローレンツ力が働き、中心方向へガスが加速されることにより引き起こされる。

アルゴンプラズマと酸素プラズマの温度分布の比較をFig. 10に示す。中心軸付近において、酸素プラズマの温度はアルゴンプラズマの温度より高いが、中心から5 mmより外側の領域では、酸素プラズマの温度の方が低くなる。これは、酸素プラズマは中心から5 mmの領域で酸素の解離が起き、その領域での温度が下がるため、トータルのプラズマのパワーを一定に保つという条件の下では、中心部が高温にならざるを得ないためだと考えられる。酸素プラズマとアルゴンプラズマの高温領域が異なるため、それに伴いローレンツ力のピークも異なる位置に存在する。

アルゴンプラズマと酸素プラズマのエンタルピー流れ分布の比較をFig. 11に示す。エンタルピー流れとは、エンタルピーと軸方向速度と密度の積である。両者の値を比べると、酸素プラズマのエンタルピー流れの方が、アルゴンプラズマよりも中心部で高くなっている。また、トーチ入口

Fig. 10 Comparison of temperature distribution of oxygen and argon plasmas.

Fig. 11 Comparison of enthalpy flow distribution of oxygen and argon plasmas.

より100 mm下において、エンタルピー流れを断面積で積分した値は、酸素プラズマが5.9 kW、アルゴンプラズマが3.6 kWとなった。これは、トーチ壁付近において酸素分子が解離し、トーチ壁近傍における温度を下げることに伴い、トーチ壁への熱損失が低下するためである。従って、酸素プラズマの方がアルゴンプラズマよりも中心近傍において高い密度のエネルギーを得ることができる。

5. 結言

従来は熱プラズマの数値解析には、Chapman-Enskog法

における低い次数の近似式によって物性値が推算された数値解析が行われてきた。本研究では、Chapman-Enskog法の精度の高い輸送係数推算法を数値計算に組み込んだモデリング手法を開発し、RF酸素プラズマの数値解析を行った。

アルゴンプラズマに比べ、RF酸素プラズマは高温域が中心部に集まり、その領域が小さくなること、および酸素プラズマはアルゴンプラズマに比べエネルギー効率がよいことを明らかにした。

謝辞

本研究は、神奈川科学技術アカデミー研究助成の援助を受けて行われたものである。ここに厚く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 竹内 順：“プラズマによるフロン分解”，プラズマ核融合学会誌，**73** (1997) 941-945.
- 2) M. Sakano M. Tanaka and T. Watanabe: “Application of radio-frequency thermal plasmas to recover materials from fly ash”, *Thin Solid Films*, **386** (2001) 189-194.
- 3) A. Nezu, T. Morishima and T. Watanabe: “Thermal plasma treatment of waste ion exchange resins doped with metals”, *Thin Solid Films*, **435** (2003) 335-339.
- 4) S. L. Girshick and W. Yu: “radio-frequency induction plasmas at atmospheric pressure: mixtures of hydrogen, nitrogen, and oxygen with argon”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **10** (1990) 515-529.
- 5) T. Watanabe, N. Tonoike, T. Honda and A. Kanzawa: “The flow, temperature and concentration fields in reactive plasmas in an inductively coupled R.F. discharge”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24** (1991) 25-32.
- 6) S. L. Girshick, C. Li, W. Yu and H. Han: “Fluid boundary layer effects in atmospheric-pressure plasma diamond film deposition”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **13** (1993) 169-187.
- 7) 渡辺隆行, 神沢 淳, 石垣隆正, 守吉佑介: “反応性高周波熱プラズマ反応器の数値解析”, 高温学会誌, **20** (1994) 169-177.
- 8) T. Watanabe, A. Kanzawa, T. Ishigaki and Y. Moriyoshi: “Thermal plasma treatment of titanium carbide powders”, *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 2598-2610.
- 9) D. T. Or, N. S. Subramanian, J. V. R. Heberlein and E. Pfender: “Modeling of high-pressure, high-frequency (RF) oxygen plasmas”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **25** (1997) 1034-1041.
- 10) M. Sakano, T. Watanabe and M. Tanaka: “Numerical and experimental comparison of induction thermal plasma characteristics between 0.5 kHz and 4 MHz”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32** (1999) 619-625.
- 11) Y. Tanaka and T. Sakuta: “Chemically non-equilibrium modelling of N₂ thermal ICP at atmospheric pressure using reaction kinetics”, *J. Phys. D*, **35** (2002) 468-476.
- 12) Y. Tanaka and T. Sakuta: “Investigation of plasma-quenching efficiency of various gases using induction thermal plasma technique: effect of various gas injection on Ar thermal ICP”, *J. Phys. D*, **35** (2002) 2149-2158.
- 13) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York (1964).
- 14) M. Capitelli, C. Gorse and S. Longo: “Collision integrals of high-temperature air species”, *J. Thermophys. Heat Transfer*, **14** (2000) 259-268.
- 15) M. Capitelli: “Simplified expressions for the calculation for the contribution of the heavy components to the transport coefficients of partially ionized gases”, *Z. Naturforschung*, **27a** (1972) 809-812.
- 16) M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender: *Thermal Plasmas*, Plenum Press, New York (1994).
- 17) C. Muckenfuss and C. F. Curtiss: “Thermal conductivity of multicomponent gas mixture”, *J. Chem. Phys.*, **29** (1958) 1273-1277.
- 18) R. S. Devoto: “Simplified expressions for the transport properties of ionized monatomic gases”, *Phys. Fluids*, **10** (1967) 2105-2112.
- 19) J. N. Bulter and R. S. Brokaw: “Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium”, *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 1636-1643.
- 20) J. T. Vanderslice, S. Weissman, E. A. Mason and R. J. Fallon: “High-temperature transport properties of dissociating hydrogen”, *Phys. Fluids*, **5** (1962) 155-164.
- 21) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley, New York (1960).
- 22) C. Paik: “A review of reaction rates in high temperature air”, *AIAA paper*, (1989) 89-1740.
- 23) C. Park: “Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air”, *J. Thermophys.*, **3** (1989) 233-244.
- 24) X. Chen and E. Pfender: “Modeling of RF plasma torch with a metallic Tube inseted for reactant injection”, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **11** (1991) 103-128.
- 25) S. V. Patanker: *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw Hill, New York (1980).