アークプラズマ法による金属ナノ粒子の 生成速度に及ぼす諸因子の解析

Affecting Factors on the Generation Rate of Metallic Nanoparticle in Arc Plasma Method

野間 淳一^{a, b}, 阿部 浩也^b, 山本 健太郎^b, 田中 学^b, 内藤 牧男^b

Junichi Noma, Hiroya Abe, Kentaro Yamamoto, Manabu Tanaka, Makio Naito

Received 24 September 2009; Accepted 1 October 2009

Fe nanoparticles were prepared by DC arc plasma method under Ar, Ar-25% H_2 , Ar-50% H_2 , Ar-75% H_2 and H_2 flow. The diameter of arc plasma decreased significantly with increasing H_2 mixing ratio, which was due to hydrogen induced thermal pinch effect. The generation rate of the Fe nanoparticles was significantly enhanced with the pinched arc plasmas. The numerical simulation with taking into consideration of Fe vaporization was carried out, and it was indicated that the arc temperature drastically increased due to the thermal pinch effect, and thereby Fe anode was efficiently heated, leading to the enhancement of Fe vaporization. Thus, the thermal pinch effect plays an important role on the generation rate of metallic nanoparticles in Ar- H_2 arc plasma method.

Keywords: DC arc plasma, Thermal pinch effect, Nanoparticle, Generation rate, Hydrogen

1. 緒 言

金属ナノ粒子合成法には様々な方法があるが、その中でアークプラズマ法は、アークプラズマを熱源として、金属の加熱蒸発と凝縮過程を利用するナノ粒子合成法として知られている¹⁾。通常、チャンバー内を大気圧の Ar 雰囲気にするので、タングステン電極（カソード）と原料となるバルク金属（アノード）との間にアークプラズマが形成される。バルク金属はアークプラズマによって溶融し、さらに溶融した金属の表面から金属蒸気が発生する。すでに宇田らは、Ar- H_2

混合ガスを用いると、ナノ粒子の生成速度、すなわち、金属の蒸発速度が著しく増大することを見出した²⁻⁵⁾。Ar-50% H_2 雰囲気における Fe ナノ粒子の生成速度は、大気圧にもかかわらず、ガス中蒸発法⁶⁾の最大蒸発速度（低圧）と比較しても約15倍高く、また、大気圧においては約6000倍になると報告されている⁷⁾。これは「強制蒸発法」とも呼ばれており⁸⁾、効率的な金属ナノ粒子合成法として期待されている。一方、この「強制蒸発」のメカニズムは、アーク解離した水素原子が関与する微視的相互作用によるものと考えられているが²⁾、いまだにその詳細は不明である^{9, 10)}。

アークプラズマは高効率熱源として広く使用されているが、その熱源特性は雰囲気ガスの物性に大きく影響される¹¹⁾。比熱の高い H_2 を混合すると、アークプラズマが半径方向に収縮するという熱的ピンチ効果¹²⁾のため、アーク電流密度がより高くなり、結果としてエネルギー密度のより高いアークプラズマが生成する^{11, 12)}。したがって、上記「強制蒸発」の要因の一つの可能性として、熱的ピンチ効果によるアークプラズ

a 株式会社栗本鐵工所
(〒559-0021 大阪市住之江区柴谷2-8-45)
TEL 06-6686-3235
Kurimoto, LTD.
(8-45, Shibatani, 2-chome, Suminoe-ku, Osaka 559-0021, Japan)
b 大阪大学 接合科学研究所
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)
TEL 06-6879-4366
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

Table 1 Experimental conditions for Fe nanoparticle formation

Atmosphere	Ar-0, 25, 50, 75, 100 H ₂ %
Pressure	101 kPa
Gas flow rate	$2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
Arc current	150 A
Arc length	10 mm
Electrode (cathode)	Tungsten-2%ThO ₂ ($\phi 8.0 \text{ mm}$, Conical tip: 60°)

マの高温・高密度化が考えられる。しかしながら、既往の研究において、アークプラズマ特性やアノード金属温度など、金属ナノ粒子生成速度（金属蒸発速度）に及ぼす諸因子と熱的ピンチ効果との関係を検討した報告例は見当たらない。

最近、筆者らはFeをモデル金属として、100%ArとAr-50%H₂と100%H₂アークプラズマについてのみ、プラズマ形状とナノ粒子生成速度との関係について調べ、Feの「強制蒸発」における熱的ピンチ効果の重要性を指摘した¹³⁾。Ar-50%H₂および100%H₂アークプラズマでは、宇田らの報告と同様²⁾、Feナノ粒子生成速度の著しい増大が観察された。また、Feナノ粒子生成速度の増大とともに、アークプラズマの径は著しく緊縮することが明瞭に観察された。さらに、原料金属であるアノードの最大表面温度をプラズマシミュレーションによって求めたところ、Ar-50%H₂雰囲気では100%Arに比べて約1000K程度上昇し、Feの沸点(3160K)近傍に到達するという結果を得た。ただし、このシミュレーションでは、入熱特性に影響を与えるアノード近傍の金属蒸気¹⁴⁾を考慮しておらず、ナノ粒子生成速度を考察するためのプラズマ解析としてはいまだ不十分であった。

そこで本論文では、Ar-H₂アークプラズマ法における金属ナノ粒子生成速度に及ぼす諸因子の影響をさらに解析することを目的として、H₂混合比をパラメータとしたFeナノ粒子生成実験を行うとともに、金属蒸気を考慮した信頼性の高いプラズマシミュレーションを試みた。

その結果、H₂混合比とFeナノ粒子生成速度に及ぼす諸因子との関係をより詳細に解析するとともに、熱的ピンチ効果と「強制蒸発現象」との関係について考察を加えた。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

Fig. 1に、本研究で用いた金属ナノ粒子生成装置の

Fig. 1 A schematic illustration of experimental apparatus by arc plasma method

構造を示す。金属ナノ粒子生成部は、上部にプラズマトーチ、下部に水冷銅ハースを配置した粒子生成チャンバーから構成されている。また、粒子回収フィルター、直流電源、ガス循環ポンプ、真空ポンプが設置されている。金属原料は前報¹³⁾と同じFe（純度99.8%、ニラコ製、 $\phi 50 \text{ mm} \times t 20 \text{ mm}$ ）を用いた。Feナノ粒子生成方法は次の通りである。系内を真空排気した後、Ar-H₂混合ガスを大気圧まで封入する。その後、循環ポンプにて装置内のガスを循環させ、Feバルク（アノード）とタングステン電極（カソード）間でアークプラズマを発生させる。生成されたFeナノ粒子は、循環ガスによって搬送されバグフィルターで捕集される。

2. 2 Feナノ粒子生成条件

Feナノ粒子の生成条件をTable 1に示す。雰囲気全圧を101kPa、循環ガス流量を $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ とした。また、雰囲気ガスの組成としては、前回の100%Ar、Ar-50%H₂、100%H₂に加えて、Ar-25%H₂、Ar-75%H₂についても検討した。アーク電流は150A一定とし、タングステン電極先端から熔融金属表面までの距離（電極間距離）を10mmとした。タングステン電極は直径8mmのトリア入りタングステン電極（W-2%ThO₂）を使用し、タングステン電極の先端角度は 60° とした。また、放電時間は、5~180minとした。

Fig. 2 The geometric configuration of the electrodes and the domain of calculation

2. 3 Fe ナノ粒子生成速度およびアークプラズマ特性の評価方法

各雰囲気における Fe ナノ粒子生成速度は実験後の Fe バルクの質量減少および放電時間から算出した。Fe ナノ粒子生成速度は 3 サンプルの平均値とした。また、アークプラズマの形状をカメラで直接観察し、アークプラズマを斜め上 45°の角度から撮影した。

Fe ナノ粒子の比表面積は BET 法 (micrometrics ASAP2010, Shimadzu, Japan) によって測定した。また、粒子の構造および形態は、FE-SEM (ERA-8800FE, Elionix, Japan) により観察した。

2. 4 プラズマシミュレーション

Fig. 2 に、シミュレーション領域を示す。ここでのシミュレーション領域は軸対称 2 次元円筒座標系とし、カソード (タングステン電極) およびアノード (Fe バルク) の形状は Table 1 に示した条件と同様とした。また、雰囲気ガスは Ar, Ar-25%H₂, Ar-50%H₂ および 100%H₂ とした。

局所熱平衡 (LTE: local thermodynamics equilibrium) が成立すると仮定し、層流および非圧縮性を仮定した下記の電磁熱流体方程式および補助式 (Eqs. (1)~(6)) を SIMPLEC 法¹⁵⁾を用いて解くことにより、定常状態におけるアークプラズマ特性を求めた^{14, 16)}。

(1) 質量保存則

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (1)$$

(2) 半径方向運動量保存則

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r^2) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_r v_z) \\ &= \frac{\partial p}{\partial r} - j_z B_\theta + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(2 r \eta \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \frac{\partial v_r}{\partial z} + \eta \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) - 2 \eta \frac{v_r}{r^2} \end{aligned} \quad (2)$$

(3) 軸方向運動量保存則

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_z) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z^2) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial z} + j_r B_\theta + \frac{\partial}{\partial z} \left(2 \eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \eta \frac{\partial v_r}{\partial z} + r \eta \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \rho g \end{aligned} \quad (3)$$

(4) エネルギー保存則

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r h) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z h) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \kappa}{c_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\kappa}{c_p} \frac{\partial h}{\partial z} \right) \\ &+ j_r E_r + j_z E_z - U \end{aligned} \quad (4)$$

(5) 電荷保存則

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_r) + \frac{\partial}{\partial z} (j_z) = 0 \quad (5)$$

(6) オームの法則

$$j_r = -\sigma E_r, j_z = -\sigma E_z \quad (6)$$

ここで、 h はエンタルピー、 p は圧力、 v_r , v_z はそれぞれ半径方向と軸方向の速度、 j_r , j_z はそれぞれ半径方向と軸方向の電流密度、 g は重力加速度、 c_p は比熱、 κ は熱伝導率、 ρ は密度、 η は粘性係数、 U は放射係数 (放射損失)、 σ は電気伝導率である。 E_r , E_z はそれぞれ半径方向と軸方向の電界強度で、 $E_r = -\partial V / \partial r$ および $E_z = -\partial V / \partial z$ で定義される。ただし、 V は電位である。

以上に加えて、金属蒸気の挙動については次の保存式¹⁸⁾を用いた。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r C_1) + \frac{\partial}{\partial z} (r \rho v_z C_1) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 C_1 は Fe 蒸気の質量分率である。また、 D は拡散係数であり、次式で表される粘性近似式¹⁹⁾を使用した。

$$D = \frac{2\sqrt{2} (1/M_1 + 1/M_2)^{0.5}}{[(\rho_1^2/\beta_1^2 \eta_1^2 M_1)^{0.25} + (\rho_2^2/\beta_2^2 \eta_2^2 M_2)^{0.25}]^2} \quad (8)$$

ここで、 M_1 、 M_2 はそれぞれ Fe 蒸気および雰囲気ガスの分子量である。また、 ρ_1 、 ρ_2 および η_1 、 η_2 も同様に Fe 蒸気と雰囲気ガスの密度および粘性をそれぞれ表している。なお、 β_1 、 β_2 はともに $\beta_1 = (D_{li}\rho_i)/\eta_i$ で定義される無次元化された定数で、多くの実験データに基づく平均値として $\beta_1 = \beta_2 = 1.385$ を仮定した¹⁹⁾。

タングステン電極（カソード）や溶融金属（アノード）内では金属蒸気の濃度はゼロ（ $C_1=0$ ）とするが、アノード表面において温度が融点以上の領域に関しては、次式に示す境界条件を与えた。

$$C_1 = \frac{P_{v,1} M_1}{P_{v,1} M_1 + (P_{atm} - P_{v,1}) M_2} \quad (9)$$

ここで、 P_{atm} は大気圧（1atm）である。 $P_{v,1}$ は Fe 蒸気圧であり、その位置におけるアノードの表面温度に依存する関数で与えられる。また、アノード表面温度と Fe 蒸気圧との関係は、文献値²⁰⁾ を基に算出している。これによって、 C_1 には 0～1 の間の値がアノード表面（Fig. 2 be）の境界条件として与えられることになる。Fig. 2 の計算領域外側（af, fe）については $C_1=0$ とする。

なお、その他の仮定、境界条件等については著者らの最近の研究論文^{14, 16, 17, 21)} に詳しく説明されているので本論文では省略する。

3. 実験結果および考察

3. 1 Ar-H₂ 混合比がアークプラズマ形状に及ぼす影響

雰囲気ガスを Ar, Ar-25%H₂, Ar-50%H₂ および 100%H₂ とした場合に発生したアークプラズマの形状を撮影した結果を、Fig. 3 に示す。Ar 雰囲気下におけるアークプラズマは白色で円すい形状を呈した。それに対し、Ar-25%H₂ 雰囲気下におけるアークプラズマは水素によってピンク色を呈し、電極間の中央付近

Fig. 3 Photographs of 150A arcs in Ar, Ar-25%H₂, Ar-50%H₂ and H₂

におけるアークプラズマの直径は Ar 雰囲気下のそれに対し約 40% 収縮した。また、アノード付近に Fe 蒸気による青色の発光が観察された。Ar-50%H₂ 雰囲気下におけるアークプラズマは、Ar 雰囲気下におけるアークプラズマに対して 65% 程度収縮し、アノードおよびアークプラズマ周辺に広範囲に Fe 蒸気による発光が観察された。100%H₂ 雰囲気下では Ar 雰囲気下におけるアークプラズマに対して 85% 程度収縮し、アノード直上に Fe 蒸気発光が明瞭に観察された。

定性的ではあるが、H₂ 濃度増加にともなってアークプラズマがより緊縮し、アノードから蒸発する Fe 蒸気により明瞭に観察された。H₂ 濃度の増加にともなうアークプラズマの緊縮は、前報で指摘したように、熱的ピンチ効果によるものと考えられる。また、H₂ 濃度の増加にともない Fe 蒸気が明瞭に観察されたことから、熱的ピンチ効果によってアノード温度が上昇したものと考えられる。

3. 2 Ar-H₂ 混合比が Fe ナノ粒子生成速度に及ぼす影響

Fig. 4 に、雰囲気ガス中の Fe ナノ粒子生成速度と H₂ 濃度との関係を示す。Ar, Ar-25%H₂, Ar-50%H₂, Ar-75%H₂, そして 100%H₂ 雰囲気下における Fe ナノ粒子生成速度は、それぞれ 1.3×10^{-3} g/min, 2.1×10^{-2} g/min, 1.6×10^{-1} g/min, 9.3×10^{-1} g/min, 4.2×10^{-1} g/min であった。

Ar-50%H₂ 雰囲気下における Fe ナノ粒子生成速度は、Ar 雰囲気下における Fe ナノ粒子生成速度に比べ

Fig. 4 Change of vaporization rate of Fe with H₂ concentration

約2桁増加した。一方、100% H₂ 雰囲気下における Fe ナノ粒子生成速度は、Ar-50% H₂ 雰囲気下の Fe ナノ粒子生成速度に比べ約2.5倍の増加を示した。つまり、H₂ 濃度が約50%に達するまで Fe ナノ粒子生成速度は H₂ 濃度の増加にともない指数関数的に増加するが、Ar-50% H₂ を超えると Fe ナノ粒子生成速度の増加率は小さくなる傾向を示した。これらの傾向は宇田らの結果⁵⁾ とほぼ同様であった。

一方、Ar-75% H₂ 雰囲気下における Fe ナノ粒子生成速度は、Ar-50% H₂ および 100% H₂ 雰囲気下におけるそれらと比べてわずかに高いという結果になっている。その原因を考察するために、Ar-75% H₂ におけるアークプラズマを観察したところ、アークプラズマ自体が不安定な挙動を示すことが分かった。そこで、今

Fig. 5 SEM image of Fe nanoparticles formed at Ar-50% H₂ arc

回の定常状態解析は困難と判断し、本研究では、Ar-75% H₂ の実験結果については、シミュレーションの適用から除外した。なお、この原因については、今後さらに検討する必要がある。

Fig. 5 に、生成された Fe ナノ粒子の SEM 像を示す。ここでは、一例として Ar-50% H₂ で生成した Fe ナノ粒子の SEM 像を示す。粒子は球形で数珠状に連なっており、この形状も宇田らの報告と同様であった。BET 比表面積は 19 m²/g、比表面積から得られた粒子相当径は 41 nm であった。

3. 3 Ar-H₂ 混合ガス雰囲気におけるプラズマシミュレーション

Fig. 6 に、プラズマシミュレーションによって得られた Ar-H₂ 混合ガスにおけるアークプラズマ温度分布および Fe 蒸気濃度分布を示す。図の上部に示すアークプラズマ温度分布から、Ar 雰囲気下におけるアーク

Fig. 6 Two-dimensional distributions of temperature and mole fraction concentration of Fe vapor by calculation for 150A at Ar, Ar-25% H₂, Ar-50% H₂, H₂

Fig. 7 A Schematic model of plasma jet by pinch effect

クプラズマは円錐状で半径方向の拡がり大きい。それに対して Ar-25% H_2 雰囲気下におけるアークプラズマは半径方向に収縮し、カソード（タングステン電極）直下のプラズマ温度が上昇し、20000K を超える高温領域が生成されている。Ar-50% H_2 および 100% H_2 雰囲気下では H_2 濃度が高いほどアークプラズマがより収縮し、より高温化すると同時にカソード直下の高温領域がアノード近傍にまで拡大した。

以上より、 H_2 濃度の増加にともなってアークプラズマがより緊縮・高温化し、カソード電極直下の高温領域はアノードへ向かって拡大する傾向が見られた。また、 H_2 濃度にともなうアークプラズマの緊縮は、Fig. 3 に示すように実験で観察されたアークプラズマ形状の変化と同様の傾向を示した。

次に、図の下部に示す Fe 蒸気濃度について考察する。Ar 雰囲気下における Fe 蒸気濃度は 0.1 mol% 以下と低く、 H_2 濃度の増加にともなって上昇する。特に、 H_2 濃度が 50% を超える領域では、アノード表面直上において Fe 蒸気が高濃度に分布した。しかし、アークプラズマ温度分布ではアーク軸上で最も高い温度を示したのに対し、Fe 蒸気濃度は半径方向へ離れた位置で最大値を示した。アークプラズマでは、Fig.

7 に示すように、電磁ピンチ効果によってカソードからアノードへ強い気流（プラズマジェット）が発生し、アノード表面でプラズマジェットは半径方向へと向きを変える。熱的ピンチ効果が生じると、アーク電流密度が高くなるため、電磁ピンチ効果はさらに大きく誘起される。我々の計算によると、Ar 雰囲気下におけるプラズマジェットの流速が約 180 m/s であるのに対し、Ar-50% H_2 および 100% H_2 雰囲気下ではそれぞれ、約 800 m/s、約 4000 m/s であった¹³⁾。このようなプラズマジェットの影響により、Fe 蒸気濃度はアーク軸から少し離れた位置で最大値を示したものと考えられる。

Table 2 に、実験によって得られた Fe ナノ粒子生成速度、ならびにプラズマシミュレーションによって得られたアーク最高温度、アノード最高温度、Fe 蒸気最高濃度を示す。アーク最高温度は H_2 濃度の増加にともなって上昇し、100% H_2 雰囲気下におけるアーク最高温度は Ar 雰囲気下の約 2 倍の 39800K に達した。

アノード最高温度は Ar 雰囲気下において 2214K であり、Fe の融点（1808K）を超える値となった。また、アノード最高温度は H_2 濃度の増加にともなって上昇し、Ar-50% H_2 雰囲気下では 3051K まで上昇し、Fe の沸点（3160K）近くに達した。そして、100% H_2 雰囲気下におけるアノード最高温度は、Ar 雰囲気下の約 2 倍の 4002K に達した。この値は Fe の沸点以上であるが、これは今回の計算に蒸発にかかわる潜熱を考慮していなかったためである。したがって、 H_2 濃度が 50% を超える雰囲気下では、アノード最高温度はほぼ Fe の沸点になると考えられる。

アノード表面（Fig. 2 be）の Fe 蒸気最高濃度は、Ar 雰囲気下において 0.03 mol%，Ar-50% H_2 雰囲気下において 3.97 mol%，100% H_2 雰囲気下において 6.64 mol% であった。つまり、Ar-50% H_2 雰囲気下におけ

Table 2 Summary of experiment and the calculated arc properties for 150A arcs in Ar, Ar-25% H_2 , Ar-50% H_2 , H_2

Atmosphere	Experiments	Calculated arc properties		
	Vaporization rate (g/min)	Maximum arc temperature (K)	Maximum temperature of molten pool (K)	Max. conc. of Fe vapor on anode (mol%)
Ar	1.3×10^{-3}	18080	2214	0.03
Ar-25% H_2	2.1×10^{-2}	24700	2641	0.63
Ar-50% H_2	1.6×10^{-1}	25210	3051	3.97
H_2	4.2×10^{-1}	39800	4002	6.64

Fig. 8 Relation between the calculated vaporization rate of Fe and concentration of hydrogen in Argon

る Fe 蒸気最高濃度は、Ar 雰囲気下における Fe 蒸気最高濃度に対して 2 桁増加したが、100% H_2 雰囲気下における Fe 蒸気最高濃度は Ar-50% H_2 雰囲気下における Fe 蒸気最高濃度の 2 倍程度に増加した。このことは、Ar-50% H_2 までは Fe 蒸気最高濃度は H_2 濃度にしたがって指数関数的に増加し、Ar-50% H_2 を超えるあたりから増加率は小さくなることを示しており、実験で得られた Fe ナノ粒子生成速度の H_2 濃度に対する変化とほぼ同じ傾向を示した。

Fig. 8 に、プラズマシミュレーションで得られた Fe 蒸気濃度から算出したアーク軸上 (Fig. 2 b) における単位時間・単位面積当たりの Fe 蒸発速度と H_2 濃度との関係を示す。図から、Fe 蒸発速度は、Ar-50% H_2 に達するまで H_2 濃度の増加にともない指数関数的に増加し、Ar-50% H_2 を超えるあたりから Fe 蒸発速度の増加率は小さくなる傾向を示した。ここで示す Fe 蒸発速度はバルク全体からの蒸発速度ではないため、Fig. 4 に示した Fe ナノ粒子生成速度と直接的な比較はできないが、定性的にはほぼ同様の傾向を示した。

以上により、アークプラズマ法における Fe ナノ粒子生成速度と H_2 濃度の関係は、アークプラズマシミュレーションで得られた Fe 蒸発速度の傾向とよく一致

した。これは、 H_2 による熱的ピンチ効果がアークプラズマの高温化をもたらし、結果としてアノード表面の温度が上昇したことに起因する。ただし、 H_2 濃度が 50% を超える雰囲気下では、アノード最高温度はほぼ Fe の沸点になるため、この領域での Fe ナノ粒子生成速度の増加率は小さいと考えられる。

本モデルでは、Fe 蒸発にともなう潜熱は考慮されていない。今後、蒸発にかかわる潜熱も考慮し、アークプラズマ法における金属蒸発の促進現象のメカニズムについてより詳細に解明することが必要である。

4. 結 論

アークプラズマ法における Fe ナノ粒子生成実験、ならびに新たに導入したプラズマシミュレーションによる解析を通じて、以下の結論を得た。

- 1) Ar- H_2 アークプラズマ形状は、 H_2 濃度が高くなるほど緊縮し、アノードから蒸発する Fe 蒸気がより明瞭に観察された。
- 2) Fe ナノ粒子生成速度と H_2 濃度との関係では、Ar-50% H_2 以下では Fe ナノ粒子生成速度は指数関数的に増加し、Ar-50% H_2 を超えると Fe ナノ粒子生成速度の増加率は小さくなった。この傾向は、金属蒸気を考慮したアークプラズマシミュレーションから算出された Fe 蒸発速度と H_2 濃度との関係とほぼ一致した。
- 3) Fe 蒸発速度に直接的に関係するアーク最高温度を求めた結果、アーク最高温度は H_2 濃度の増加にともなって上昇する傾向を示し、アノード最高温度は Ar-50% H_2 雰囲気下でほぼ Fe の沸点に到達した。 H_2 濃度が 50% を超える領域では、アノード最高温度は、ほぼ Fe の沸点になると推定された。
- 4) 以上より、Fe ナノ粒子生成速度は、 H_2 による熱的ピンチ効果がアークプラズマの高温化とアノード温度を上昇させることにより増加するが、 H_2 濃度が 50% を超える領域ではアノード温度（沸点）に支配されるため、生成速度の増加率は小さくなるものと解析された。

Nomenclature

B_θ : azimuthal magnetic field	(V · s/m ²)	g : acceleration due to gravity	(m/s ²)
C_p : specific heat	(J/(kg K))	h : enthalpy	(J/kg)
C_1 : mass fraction concentration of iron vapor	(—)	j_r : radial component of the current density	(A/m ²)
D : binary diffusion coefficient	(m ² /s)	j_z : axial component of the current density	(A/m ²)
E_r : radial component of electric field	(V/m)	M_1 : molecular weight of iron	(kg/kmol)
E_z : axial component of electric field	(V/m)	M_2 : molecular weight of shielding gas	(kg/kmol)

P_{atm} : atmospheric pressure	(N/m ²)	v_z : axial velocity	(m/s)
$P_{v,1}$: iron vapor partial pressure	(N/m ²)	z : axial coordinate	(m)
p : pressure	(N/m ²)	η : viscosity	(Ns/m ²)
r : radial coordinate	(m)	κ : thermal conductivity	(W/(m K))
U : radiation emission coefficient	(W/(m ³ sr))	ρ : mass density	(kg/m ³)
V : electric potential	(V)	σ : electrical conductivity	(1/(Ω m))
v_r : radial velocity	(m/s)		

References

- 1) Uda, M.: "Ultrafine Particles", *Quarterly J. Japan Welding Soc.*, **54**, 318-329 (1985)
- 2) Ohno, S. and M. Uda: "Generation Rate of Ultrafine Metal Particles in "Hydrogen Plasma-Metal" Reaction", *J. Japan. Inst. Metals*, **48**, 640-646 (1984)
- 3) Ohno, S. and M. Uda: "Preparation for Ultrafine Particles of Fe-Ni, Fe-Cu and Fe-Si Alloys by "Hydrogen Plasma-Metal" Reaction", *J. Japan. Inst. Metals*, **53**, 946-952 (1989)
- 4) Ohno, S. and M. Uda: "Preparation for Ultrafine Powders of Metals and Ceramics by Chemically Reactive Gaseous Plasmas", *Hyomen Kagaku*, **5**, 426-434 (1984)
- 5) Uda, M.: "Atarashii kinzoku-chobiryushi no seizouhou", *Material Japan*, **22**, 412-420 (1983)
- 6) Kimoto, K., Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: "An Electron Microscope Study on Fine Metal Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas at Low Pressure", *Japan. J. Appl. Phys.*, **2**, 702-713 (1963)
- 7) Nihonkagakukai: "Kagakusousetsu chobiryushi, No. 48, p. 44 (1985)
- 8) Okuyama, H., S. Ohno, K. Homma, M. Ozawa and M. Uda: "Effect of Surrounding Gas Pressure on the Generation Rate of Ultrafine Iron Particles in "Hydrogen Plasma-Metal" Reaction", *High Temp. Soc.*, **15**, 143-150 (1989)
- 9) Tanaka, M. and T. Watanabe: "Vaporization mechanism from Sn-Ag mixture by Ar-H₂ Arc for nanoparticle preparation", *Thin Solid Films*, **516**, 6645-6649 (2008)
- 10) Watanabe, T., H. Itoh and Y. Ishii: "Preparation of ultrafine particles of silicon base intermetallic compound by arc plasma method", *Thin Solid Films*, **390**, 44-50 (2001)
- 11) Tashiro, S., M. Tanaka, K. Nakata, F. Koshiishi, K. Suzuki and K. Yamazaki: "Numerical Simulation of Energy Balance in Argon-Helium Mixed Gas Tungsten Arc", *High Temp. Soc.*, **32**, 69-73 (2006)
- 12) Tanaka, M. and S. Tashiro: "A Study of Thermal Pinch Effect of Welding Arcs", *Quarterly J. Japan Welding Soc.*, **25**, 336-342 (2007)
- 13) Noma, J., H. Abe, M. Naito, K. Yamamoto, S. Tashiro and M. Tanaka: "Influence of Hydrogen Induced Thermal Pinch on Nanoparticle Formation in Arc Plasma", *Quarterly J. Japan Welding Soc.*, **27**, 13s-16s (2009)
- 14) Tashiro, S., M. Tanaka, K. Nakata, T. Iwao, F. Koshiishi, K. Suzuki and K. Yamazaki: "Plasma Properties of Helium Gas Tungsten Arc with Metal Vapor", *Quarterly J. Japan Welding Soc.*, **24**, 143-148 (2006)
- 15) Patanker, S. V.: "Numerical heat transfer and fluid flow", Hemishpere Publishing Corporation (1980)
- 16) Yamamoto, K., M. Tanaka, S. Tashiro, K. Nakata, K. Yamazaki, E. Yamamoto and K. Suzuki: "Numerical Simulation of Metal Vapor Behavior in Gas Tungsten Arc Welding", *Quarterly J. Japan Welding Soc.*, **25**, 443-449 (2007)
- 17) Yamamoto, K., M. Tanaka, S. Tashiro, K. Nakata, K. Yamazaki, E. Yamamoto, K. Suzuki and A. B. Murphy: "Numerical simulation of metal vapor behavior in arc plasma", *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 5302-5305 (2008)
- 18) Menart, J. and L. Lin: "Numerical study of a free-burning argon arc with copper contamination from the anode", *Plasma Chem. & Plasma Process.*, **19**, 153-170 (1999)
- 19) Wilke, C. R.: "A viscosity equation for gas mixtures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 517-519 (1950)
- 20) Nihonkinzokugakukai: "Kinzoku data book", Maruzen, p 11, p 88 (2004)
- 21) Yamamoto, K., M. Tanaka, S. Tashiro, K. Nakata and A. B. Murphy: "Metal Vapor Behavior in GTA Welding of a Stainless Considering the Matangoni Effect", *IEEE Trans.* **4**, 497-503 (2009)