論 説

「水素プラズマ-金属」反応における超微粒子発生速度に及ぼすアークの磁気回転の影響

大野 悟*, 奥山秀男*, 宇田雅廣**

Effect of Arc-Revolution on Generation Rate of Ultrafine Metal Particles in "Hydrogen Plasma-Metal" Reaction

Satoru Ohno, Hideo Okuyama and Masahiro Uda

Synopsis

The authors developed a new technique for the preparation of ultrafine metal particles based on the "hydrogen plasma-metal" reaction process. In this technique, an arc column generated in hydrogen atmosphere revolves on the surface of a molten metal by a magnetic field.

The generation rate of ultrafine particles of iron, copper and silver increased with increasing the revolution rate of the arc column. It is estimated that the apparent reaction interface of the arc column and the surface of molten metal is extended by the revolution of the arc.

1. 結 言

著者らは先に、水素雰囲気中で金属をアーク溶解することにより、その金属の超微粒子を効率よく作製できることを見出すとともに、それを基に、新しい金属超微粒子製造法として「水素プラズマ-金属反応法を開発した¹⁾。この「水素プラズマ-金属」反応法における超微粒子の発生機構は、アークプラズマ中で活性化された水素(原子状水素)の熔融金属中への溶解・逃散の反応過程で発生する水素の再結合エネルギーによって熔融金属表面

原子が励起・過熱され、強制的に蒸発することによって生じるものである²⁾。

このことは、本法における超微粒子の発生量がプラズマ気相からの水素の溶解速度によって著しく影響されることを意味するものである。このプラズマ気相からの水素の溶解速度は、同一の雰囲気組成、プラズマ発生条件等においては、プラズマ気相-熔融金属間の反応界面面積によって影響を受けるものと考えられる。

そこで本研究では、アークプラズマ-熔融金属間における見掛け上の反応界面面積を拡大する手段として、磁場によるプラズマの偏向・回転を行い、超微粒子発生速度におよぼす影響について検討した³⁾。

昭和62年 8月13日 受付

*金属材料技術研究所

**現：日新製鋼株式会社新材料研究所，理博

2. 実験方法

2.1 超微粒子製造装置

本実験に使用した超微粒子製造装置の概略図をFig. 1に示す。本装置は、上部に放電用電極を下部に試料溶解用水冷銅ハースを配置した超微粒子発生室、超微粒子捕集器、ガス循環ポンプ、アーク

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for production of ultrafine metal particles by "hydrogen plasma-metal" reaction.

プラズマ発生用電源および真空排気系などの各部分より構成されている。アークプラズマの偏向・回転用の電磁石（3個）は、水冷銅ハースの裏面にFig. 2に示すような配置で取付け、モータにより励磁位置を順次切換えることによりアークプラズマを偏向・回転させた。なお、このモータの回転数をアークプラズマの回転数とした。

本装置による超微粒子の作製は、系内を約1～10Pa程度の真空度に排気したのち、所定の H_2 -Arの混合ガスを導入し、全圧を約0.1MPaとする。ついで、放電用電極（W）を陰極、金属試料を陽極としてアークプラズマを発生させ、試料を加熱・溶融する。この加熱・溶融と同時に金属の強制蒸発が生じ、超微粒子が煙状となって発生する。発生した超微粒子は循環ポンプにより形成された気流によって捕集器へ搬送され、捕集される。なお、捕集器を通過した雰囲気ガスは、循環ポンプによって超微粒子発生室に帰還され、超微粒子発生用ガスとして再利用される。また、電磁石によるアークプラズマの偏向・回転は、あらかじめモータの回転数を所定の値に調整したのち、アークプラズマの発生と同時に電磁石を励磁することにより行った。

Fig. 2. Block diagram of revolving arc circuit.

2.2 実験条件

本実験に使用した金属は、電解鉄（純度>99.5%）、無酸素銅（>99.5%）および純銀（>99.5%）の3種類である。超微粒子作製用試料は、脱酸および成型を目的に、これら金属を5% H₂-Ar 雰囲気中でアーク溶解し、ボタン状インゴットとしたものを使用した。

超微粒子の作製条件を Table 1 に示した。なお、熱伝導率の高い Ag および Cu の場合、アーク電流が約 150A 付近では試料の大部分が未溶解で残存し、spattering 現象〔溶解ガス（水素）が熔融金属内に気泡として放出され、その気泡が熔融金属から放出される際に熔融金属の小滴（>10 μ m）を

飛散させる現象〕が顕著となるため、試料の大部分が熔融する条件として、Ag: 190 $\pm$ 10A, 30% H₂-Ar, Cu: 205 $\pm$ 5A, 50% H₂-Ar をそれぞれ採用した。

3. 実験結果

3.1 反応界面面積におよぼすアーク回転の影響

Fig. 3 に、Ar および 50% H₂-Ar 雰囲気中で発生したアークプラズマを磁場により偏向・回転させた際におけるアーク形状の変化を示す。なお、試料には、写真撮影を容易にするため、超微粒子発生量の少い Nb を使用した。これらの写真に見られるように、Ar および 50% H₂-Ar のいずれの雰囲気においても、磁場による偏向・回転を与えることによって見掛けのアーク柱は拡大しており、この偏向・回転がプラズマ気相-熔融金属間の反応界面の拡大に寄与していることがわかる。

そこで、磁場による偏向・回転が上記反応界面の面積におよぼす影響を調べるために、Fig. 4 の模式図に示したように、水冷銅ハース上に設置し

Table 1. Experimental conditions.

Sample	Fe, Cu, Ag
Atmosphere	30~50% H ₂ -Ar
Arc current	150~250A
Arc voltage	25~35V
Arc revolution rate	0~40Hz
Magnetic flux density	2 $\times$ 10 ⁻³ T

Fig. 3. Effect of arc-revolution on appearance of arc column.

Fig. 4. Schematic diagram of melting zone by revolving arc.

Table 2. Effect of arc-revolution on area of melting zone.

Revolution rate R/Hz	Diameter of melting zone D/mm	Area of melting zone S/10 ⁻⁶ m ²
0	2.4~2.8	4.5~6.2
40	5.2~6.0	21~28

Atmosphere: 50% H₂-Ar; Arcing time: 1 s

Fig. 5. Relation between generation rate of ultrafine iron particles and arc-revolution rate. (Arc current: 157±3A)

た銅板とW電極間で短時間（～1秒）アークを発生させ、銅板上の溶融域を測定した。Table 2には、雰囲気組成：50% H₂-Ar，アーク電流：200A，回転速度：40Hzとした際における溶融域

Fig. 6. Relation between generation rate of ultrafine iron particles and arc current. (Atmosphere: 50% H₂-Ar)

の測定結果を示す。同表に見られるように、偏向・回転によって溶融域は約5倍程度拡大しており、本法が反応界面面積の拡大に極めて有効であることがわかる。なお、この溶融域は、アークプラズマの偏向領域であり、実質上の反応界面面積とは必ずしも一致しないものと考えられる。

3.2 超微粒子の発生速度におよぼすアークプラズマの偏向・回転の影響

Fig. 5に、50% H₂-Ar雰囲気中で純鉄をアークプラズマ溶解（電流：160±5A）した際における超微粒子の発生速度とアークプラズマの偏向・回転数の関係を示す。アークプラズマ電流160±5Aの場合、超微粒子の発生速度は偏向・回転数が約10Hz付近で極小値を示したのち、偏向・回転数の増大とともに増加し、40Hz付近で約18mg/sに達している。なお、本法におけるFe超微粒子の発生速度は、Fig. 6に示したように、アークプラズマ電流が150～160A付近（電圧によって異なる）で極

大値を示し、その前後の電流域では急減する傾向を有している。このことよりすると、上記電流条件において、アークプラズマの偏向・回転数の増加とともに超微粒子発生速度が一度低下する原因は、偏向・回転数の増加にともなう実質的な反応界面面積の拡大効果よりも、アークプラズマの乱れ（磁場による偏向・回転は必然的にアークプラズマに擾乱を与えていることになる）によるアーク電流や電圧の変動にともなう微粒子発生速度の増減の影響が強く現れたものと考えられる。

このことはまた、アークプラズマ電流が 220 ± 20 A における Fe 超微粒子の発生速度が、Fig. 7 に示すように、アークプラズマの偏向・回転数の増大とともに単調に増加していることから推定される。なお、この電流条件における超微粒子発生速度におよぼすアークプラズマの偏向・回転の影響は極めて顕著であり、約 40 Hz の回転数において無回転時（約 5 mg/s）の約 3 倍の発生速度となっている。

また、Fig. 8 および Fig. 9 には、Cu および Ag

Fig. 7. Relation between generation rate of ultrafine iron particles and arc-revolution rate. (Arc current: 220 ± 20 A)

Fig. 8. Relation between generation rate of ultrafine copper particles and arc-revolution rate.

Fig. 9. Relation between generation rate of ultrafine silver particles and arc-revolution rate.

の超微粒子発生速度とアークプラズマの偏向・回転数との関係を示した。これらの図に見られるように、Cu および Ag の両金属とも、アークプラズマの偏向・回転数の増大とともに超微粒子発生速度が増加する傾向を示している。

このように、アークプラズマを偏向・回転させて見掛けの反応界面の面積を増大させることにより、「水素プラズマ-金属」反応法における超微粒子発生速度を効果的に増加させることが可能である。

4. 考 察

Fig. 10 に、水素プラズマ-熔融金属間において生じる反応の概念図を示す。

アーク柱の高温 ($>10\,000\text{K}$) 下では水素分子はほぼ完全に解離し、水素原子あるいは水素イオンの状態で存在している。この解離した水素は極めて活性であり、アーク柱と熔融金属の接する温度

境界層内で一部は再結合して水素分子となるが、一部はそのまま原子状水素として残留し、境界層と接する熔融金属中へ急速に溶解する。その結果、境界層直下の熔融金属には多量の水素が溶解した超高水素濃度領域が形成される。

この溶解した水素は熔融金属の対流や拡散によって境界層直下から移動するが、熔融金属にはその温度および圧力によって規定されるある一定の水素量のみが溶解可能であるため、この溶解水素は容易に過飽和濃度に達する（過飽和水素濃度領域）。この領域では、過飽和に相当する水素が主として熔融金属表面で再結合し、分子状水素となって熔融金属から放出される。

なお、本法における超微粒子の発生は、この溶解水素の再結合反応によって生じる反応熱によって熔融金属の表面原子が過熱・励起されて蒸発する（強制蒸発）現象と考えられる²⁾。

ここで、アークプラズマが静止した定常状態 (Fig. 10 (A)) においては、アークプラズマ気相と超高水素濃度域間には擬平衡状態が成立し、かつ超高水素濃度領域に溶解した水素の過飽和水素濃度領域からの水素放出速度（超微粒子発生速度）もある定常状態にあるものと推定される。

一方、アークプラズマがある速度で熔融金属表面上を移動した場合 (Fig. 10-(B))、アークプラズマ直下の熔融金属が更新されるため、上記擬平衡状態が破壊され、温度境界層から熔融金属へ流入する水素量が増大する。また同時に、アークプラズマの移動後方では、アークプラズマの移動にともなう超高水素濃度領域の露出ならびに原子状水素の溶解速度に対する溶解水素の放出速度の遅延などにより、溶解水素の放出に参与する過飽和水素濃度領域が拡大される。

このように、アークプラズマの移動にともなう水素溶解量の増大および過飽和水素濃度領域の拡大は、いずれも強制蒸発を促進する因子であり、本実験においてアークプラズマの偏向・回転により超微粒子発生速度が増大した要因であると考えられる。

なお、本実験における超微粒子発生速度におよぼすアークプラズマの偏向・回転の効果は、いずれの金属においても偏向・回転による見掛けの反応界面面積の増大 (Table 2) よりも小さい値となっている。これは上記の考察からもわかるように、

Fig. 10. Schematic model of "hydrogen plasma-metal" reaction. (A) : Stationary arc. (B) : Moving arc.

超微粒子発生に関与する反応領域（過飽和水素領域）が必ずしも見掛けの反応界面面積と一致しないことやアークプラズマの掃引速度が水素放出速度に比べて十分な速さに達していない（各金属の超微粒子が偏向・回転数 40Hz においても飽和していないこと）ためと考えられる。

5. 結 言

「水素プラズマ-金属」反応法における超微粒子発生速度を増大させることを目的に、アークプラズマの磁場による偏向・回転を試み、次の結果を得た。

1) アークプラズマ電流 160A 付近における Fe 超微粒子の発生速度は、アークプラズマの偏向・回転数が約 10Hz 付近で極小となることが認められた。

2) 上記の現象は、アークプラズマの偏向・回転による超微粒子発生速度の増大効果よりも、アークプラズマの擾乱による減少効果が強く影響したためと推定された。

アークプラズマの擾乱による減少効果が強く影響したためと推定された。

3) アークプラズマ電流が 200A 付近における Fe, Cu および Ag の超微粒子発生速度は、いずれもアークプラズマの偏向・回転数の増大とともに増加し、偏向・回転数 40Hz における発生速度は無回転時に比べ、Fe: 3 倍, Cu: 1.5 倍, Ag: 1.3 倍にまで増加した。

4) アークプラズマの偏向・回転による超微粒子発生速度の増大は、アークプラズマの移動にともなうアーク気相からの水素溶解量の増大ならびに超微粒子発生に関与する反応領域（過飽和水素濃度領域）の拡大によるものと推定された。

(文 献)

- 1) 宇田, 大野, 星: 特許第1146170号
- 2) 大野, 宇田: 日本金属学会誌, 48(1984), 640
- 3) 宇田, 大野, 奥山: 特許第1374265号