Ar-H₂ アークプラズマ法による超微粒子の生成速度に及ぼす電流および電圧の効果

斉 藤 勝 男

群馬大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 11 (1996), pp. 1125-1129

Effect of Arc Current and Voltage on Production Rate of Ultrafine Particles by Ar-H₂ Arc Plasma Method

Katuo Saitou

Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu

The arc current and voltage were taken as influence factors on the generation rate of ultrafine particles using an Ar-H₂ arc plasma method and the effect of these factors on the ultrafine particle generation rate was studied.

Two types of the electrode tip shape, that is, the vertex angle of 90° and hemisphere, were used to investigate its shape effect on the generation rate.

Experiments were mainly carried out under Ar-50%H₂ mixed gas at atmospheric pressure, the arc generation condition of 25-40 V and 90-220 A.

The generation rate of ultrafine particle under the condition of constant arc voltage gives the maximum value with respect to the arc current. The arc current which provides the maximum generation rate has the tendency that does not depend on the arc voltage when the electrode of acute shape is used.

The arc current dependence of the generation rate under constant arc voltage, three kinds of the voltage dependence were observed; the generation rate decreases monotonously, increases monotonously and have the minimum value with increasing arc voltage.

The arc current and voltage dependence of the generation rate is discussed from the view point of the magnitude of velocity of the plasma jet which generates from both the electrode and the anode heating by electrons.

(Received May 31, 1996)

Keywords: nickel, ultrafine particle, arc plasma, plasma jet, electrode, generation rate

I. 緒 言

超微粒子はバルク材料とは異なった性質を持つため新素材開発における有用な材料として期待されている。超微粒子を製造する方法は多くあるが、超微粒子の工業的使用を検討する場合には多量生産可能な方法が必要である。この方法の一つとして Ar-H₂ アークプラズマ法⁽¹⁾⁽²⁾を挙げることができる。この方法は原理的には水素存在下でのプラズマアークによる金属の蒸発に基づいているためアーク発生条件が粒子生成過程に大きな影響を及ぼすことは明らかである。しかし、粒子生成過程に及ぼす諸因子の影響、粒子生成機構については未だ不明な点が多くある。

アーク発生に影響を与える因子には幾つかあるが、著者は諸因子の一つとして電極先端形状を取り上げ、超微粒子生成速度に及ぼす角度効果について前報⁽³⁾で明らかにした。超微粒子の工業的使用でのコストをも含む効率的な多量生産のためには生成過程に影響を及ぼす諸因子の効果についてさらに調

査することが必要である。このため、本研究ではアーク発生に最も直接的影響を及ぼす因子としてアーク電圧、電流に注目し、超微粒子生成速度に及ぼすそれらの効果について検討することを目的とした。その際、電極として先端形状が90°および半球状の2種類を用い、超微粒子生成速度に及ぼす角度効果についても検討した。

II. 試料および実験方法

試料には純度99.9%のNiを用い、実験前に約4ccの大きさのボタン状とした。

実験装置には富士電波工機^(株)製のマイクロナイザーを用いた。この装置の概略および超微粒子作製方法は既報⁽³⁾で述べたので略する。

超微粒子生成速度はアーク発生前後の試料の重量差をアーク発生時間で除した値とし、アーク発生時間は実験条件によって異なるが最大で10minとした。

電極には直径4mmのW-2%ThO₂を用い、その先端角度

を90°および半球(SR2)とした。電極形状を半球とした理由は長時間使用を考えた場合に形状が最も安定していると考えたためである。電極先端はアーク発生時間の増加により損傷する傾向にあるが、本実験では先端の損傷は目視の限りでは認められなかった。

アーク電圧は25~40 V、電流は90~220 Aの範囲で可変とした。使用した混合ガスはAr-H₂とし、水素濃度を50%まで可変した。トーチガス流量は15 L/min、ハースガス流量は20 L/minとした。超微粒子生成速度に及ぼす電圧および電流の影響を調べる場合にはAr-50%H₂混合ガスのみを使用した。

III. 実験結果

1. 超微粒子生成速度に及ぼす水素濃度および電極形状の効果

アーク電圧30 V、電流180 Aの条件で電極先端形状が半球の場合における水素濃度と生成速度(R)との関係をFig. 1に示す。生成速度は水素濃度の増加とともに増し、水素濃度30~40%を境にしてその増加割合は急増する傾向にある。水素濃度が50%以上での実験を行っていないためそれ以上での水素濃度で生成速度がどのような傾向を示すか不明であるが、以前の結果⁽³⁾を下にすると水素濃度50%以上での生成速度の増加割合は低くなると思われる。

Fig. 1 からでは生成速度に及ぼす電極形状が半球の効果が明らかでないため以前の結果⁽³⁾と併せて本実験結果をFig. 2に示す。図中で記号HSは半球を意味する。図から明らかのように、生成速度は水素濃度が30%までは電極先端が尖っていても丸みを帯びていてもその形状には依存しない。水素濃度40%における半球での生成速度は電極角度(θ)135°で

Fig. 1 Relation between hydrogen content and generation rate. Shape of electrode is hemisphere. Condition of arc generation is 30 V, 180 A.

Fig. 2 Relation between electrode angle and generation rate. HS denotes electrode shape of hemisphere. Arc generation condition is 30 V, 180 A.

のそれと大差がないが、水素濃度50%での生成速度は電極角度135°のそれよりも若干低い結果となっている。

2. 生成速度に及ぼすアーク電流の効果

発生したアークプラズマの様相は種々の条件で変化するが、重要な一つの因子は電流である。このため、アーク電圧一定で電流(I)を変化させた場合における超微粒子生成速度の値をFig. 3(a), (b)に示す。

図より明らかなように生成速度はアーク電圧の大小に拘わらず電流の増加とともに増し、最大値を経た後に減少する傾向にある。岡田ら⁽⁴⁾、遠藤ら⁽⁵⁾も同様な結果を得ているが、本実験との相違は彼らの結果が最大値を経た後に最小値を示し再び増加傾向となる点である。

最大値を示す傾向は電極形状が異なっても同様であるが、電極角度90°の場合のほうが明瞭である。生成速度の最大値を与える電流値はアーク電圧に依存しないように見受けられ、その値は電極角度90°で120~130 A、半球では電圧30 Vおよび35 Vで180 Aとすることができる。電極形状が半球状で、電圧25 Vおよび40 Vでは電流増加に対して最大値を示していないが(電源の安全負荷電流が220 Aであったためそれ以上の電流で測定していない)、さらに大電流で測定すれば電圧30 Vおよび35 Vでの傾向と同様になると予想される。

3. 生成速度に及ぼすアーク電圧の効果

アーク電圧(E)は極間間隔に依存する(粗い近似では比例する)⁽⁶⁾。したがって、電流一定の条件で電圧を変化させることはアークの長さを変化させることになるため生成速度に影響を及ぼす。この結果をFig. 4(a) ($\theta=90^\circ$), (b) (半球)に

Fig. 3 Relation between arc current and generation rate. Hydrogen content is 50%. (a) $\theta=90^\circ$, (b) hemisphere.

示す。Fig. 4(a)では煩雑さを避けるため電流 120 A の実験データを省略してあるが、生成速度と電圧との関係は 150 A の傾向と同様である。また、Fig. 4(b)において電流 90 A で、電圧 35 V 以上での生成速度の値を図中に示していないが、これはこの条件下ではアークの発生と持続が困難であったためデータを得ていないことによる。

$\theta=90^\circ$ での生成速度と電圧との関係は 3 つに大別できる。すなわち、電流 90 A での生成速度が電圧増加とともに減少する場合 (type I と称する)、電流 150 A (および 120 A) での生成速度が電圧の増加とともに低下し、その後増加する場合 (type II)、および電流が 180 A 以上で生成速度が電圧に対して単調に増加する場合 (type III) である。一方、電極形状が半球状では先端角度 90° の場合に認められた type III は現れず、実験範囲内のすべての電流値で type II である。しかし、電流 120 A での傾向から判断するとこれより低い電流値で type I が存在するように見受けられる。

Fig. 4 Relation between arc voltage and generation rate. Hydrogen content is 50%. (a) $\theta=90^\circ$, (b) hemisphere.

4. 投入電力の効果

Figs. 3 および 4 は各々電流一定および電圧一定の条件下における生成速度の関係であるが、投入電力量 (P) で生成速度の値を整理すると Fig. 5 (a) ($\theta=90^\circ$) および (b) (半球) になる。

電力は電流と電圧との積であるため、Fig. 5 は Fig. 3 の測定点を横軸に平行移動させただけであるが、超微粒子製造コストを考えるうえで必要である。

電極先端角度が 90° では、アーク電圧一定での生成速度は電力の増加に対して最大値を示す傾向にあり、この傾向は各電圧で同じである。生成速度の最大値を与える電力はアーク電圧の増加とともに増している。また、電圧 40 V では生成速度が最大値付近で大きくばらついているがその下限を考慮すれば、生成速度の最大値はアーク電圧の増加に対して低下する傾向にある。

電極先端形状が半球の場合では電圧 40 V、電力 8.8 kW

Fig. 5 Relation between electric power and generation rate.
(a) $\theta=90^\circ$, (b) hemisphere.

での生成速度の値がそれ以下の電力値での値よりも大きいため明確なことは言えないが、最大生成速度と電力との関係は電圧一定であれば電極形状が異なっても傾向としては同様とみなすことができる。

IV. 考 察

超微粒子生成機構は過飽和に固溶した水素原子の融液中からの離脱に伴い金属蒸気が直接的に超微粒子になるとして提案されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、アーク直下で発生した金属蒸気は電離電圧が気体よりも一般的に低い(約1/2である)⁽⁷⁾、アークプラズマ中では電離状態で存在している可能性が高い。このため金属蒸気発生→電離(陽イオン化)→中性化(超微粒子)の過程を筆者は提案している⁽³⁾。超微粒子化の

機構についてさらに検討することは学問的に重要であると考えられるが、工業的には超微粒子が高効率で生産できれば良く、また超微粒子化は蒸気発生が支配的であると考えられるため本報ではその機構については論議しない。

1. 生成速度に及ぼす電流の効果

電流増加に対して超微粒子の生成速度が最大値を持つ現象は岡田ら⁽⁴⁾、遠藤ら⁽⁵⁾によって報告されている。遠藤らの説明によれば、低電流では陽極(試料)からのプラズマ気流⁽⁸⁾が、大電流では陰極(電極)からのプラズマ気流が強い結果として電流の増加に対して生成速度が最大値を示すことになるとしている。しかし、最大値を経た後の最小値の出現については触れていない。この考え方を否定するものではないが、電流が増加すれば陽極入熱が増す結果としてアーク直下の陽極温度は上昇するはずであるためこの効果を考慮に入れる必要がある。

陽極は陰極から発生した電子流によって加熱溶解され、場合には沸騰状態になる。このような状態ではアーク直下の陽極表面から金属蒸気が発生することになるが、この蒸発量は単純には陽極へ入る熱量に依存するため、電流の増加(陽極温度の上昇となる)とともに蒸気の発生量は増すことになる。

一方、電流の増加はアーク柱の温度を上昇させるため、アーク柱に熱的ピンチ力、電磁的ピンチ力が作用することとなる。これはアークを収縮させ、アーク柱内の圧力を高める。この結果として陰極周囲から高速のプラズマ気流(陰極ジェット流)が陽極へ流れることになる。したがって、圧力の高い高速の陰極ジェット流が陽極に当たれば蒸気の発生が抑制されるものと考えられる。

以上のように電流の増加に対して二つの過程が考えられる。すなわち、電流増加に対して、陽極温度が上昇して蒸発量が増す過程と、プラズマ内の圧力増加に起因した陰極ジェット流による蒸発量の抑制過程である。この二つの過程は陽極が溶解している状態では同時に作用する競合過程と考えられる。低電流では陰極先端での電流密度が低いため発生する圧力は比較的低く、陰極ジェット流の効果は低い。このため電流の増加につれて生成速度が増す傾向となる。この時には遠藤ら⁽⁵⁾が指摘しているように陽極からのジェット流も生成速度の増加に寄与していると考えられる。一方、大電流では陽極加熱の効果よりも陰極ジェット流による蒸気発生抑制効果が支配的となるため生成速度が低下することになる。このような過程が競合することによって結果として電流増加に対して最大の生成速度が生じるものと考えられる。

以上の考察は生成速度の大小関係が極間に加わる電流の大小関係のみによって決定され、アーク電圧の影響がないものとして取り扱った。したがって電圧一定条件で生成速度の電流依存性を検討した場合には電圧値には依存せず同一である

† 蒸気自体の発生の抑制か、あるいは蒸気の電離の抑制のどちらが主であるかは判断できないが雰囲気圧力の増加とみれば蒸気発生そのものの抑制とみなせる。

と予測される。事実、Fig. 3 に示したように生成速度の電流依存性はアーク電圧にそれほど依存せず、電極形状にのみ依存している。このことは考察の妥当性を示すものであると考えられる。

2. 生成速度に及ぼす電圧の効果

上記の考察ではアーク電圧の影響には触れていないが、Fig. 4 に示したように電流値一定条件では生成速度のアーク電圧依存性には 3 種類ある。この現象を説明するため、両極でのプラズマジェット流速の大小関係と陽極加熱に基づいて以下のような考察を行った。

まず小電流で電圧が低い(極間間隔が非常に狭い)場合にはアーク柱の超高温部分が陽極に接するため陽極物質の蒸発が著しくなる。また、極間が狭いことは陽極に接するアーク柱の断面積も小さくなることから陽極電流密度が大となり⁽⁹⁾、陽極ジェット流が増加する。したがって、小電流でかつアーク電圧が低い場合には陽極温度の上昇と陽極ジェット流のために生成速度が大になる傾向にあると考えられる。この状態で極間間隔を広げアーク電圧を増すと陽極加熱が低下することになり、生成速度が低下する。この現象が type I を説明するものと考えられる。

一方、大電流、低電圧の条件では、陽極加熱および陽極ジェット流が発生するであろうが、陰極での電流密度の増加による陰極ジェット流が優勢となるため、むしろ生成速度が低くなると考えられる。この状態で極間間隔を広げて電圧を増すと陰極ジェット流速が低下するため、結果として電圧増加とともに生成速度が増すことになる。これが type III を説明するものと考えられる。このように考えると、type II は type I と type III との中間状態に相当する。

電極先端が尖っている場合と半球の場合の結果を比較すると、半球では type III が現れていない。この差異は電極形状の相違による陰極ジェット流速の大小によって以下のように定性的に説明される。

3. 生成速度に及ぼす電極角度の効果

陽極に及ぼすプラズマアーク圧力は電極先端角度の増加とともに低下することが知られており⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾、圧力の電流に対する増加割合は先端角度が小さいほど大きい⁽¹²⁾。したがって、先端角度 90° の場合と半球では 90° の場合のほうがプラズマの圧力が大、すなわち陰極ジェット流速が大きいことになる。電流が低い場合には陰極ジェット流速は電極先端形状が異なっても小さいため生成速度への影響は低いが、大電流では先端角度 90° でのジェット流速が半球でのそれよりも大きくなって蒸気発生抑制効果として作用するため、結果とし

て電極形状が半球の場合に type III が生じなかったものと考えられる。また、電極形状が半球の場合のほうが一般的に生成速度が高いが、この理由も角度効果を反映したためであると考えられる。

Fig. 2 に示した結果も角度効果で説明されるが、半球状の場合の生成速度が先端角度 135° でのそれよりも若干低い原因は、電極形状が必ずしも真の半球でなかったこと、アーク発生中での電極先端の微妙な損傷などにより生成速度に及ぼす角度効果が生じたためと思われる。

V. 結 言

Ar-H₂ アークプラズマ法を用いて Ni 超微粒子を作成し、この時に超微粒子生成速度に及ぼすアーク電圧、電流の効果について検討した結果をまとめると以下ようになる。

(1) 超微粒子生成速度は電圧一定条件では電流の増加に対して最大値を示す。この傾向は電圧値が変化しても同一である。

(2) 電流一定条件での超微粒子生成速度の電圧依存性には 3 種類のタイプがあり、電圧と電流の組合せによりタイプが異なる。

(3) 電極先端の角度効果をも含めた超微粒子生成速度の電流および電圧依存性は両極に発生するジェット流速の大小と陽極加熱との相互関係によって説明される。

本研究の一部は太陽誘電株式会社の援助を受けたので記して謝辞とします。

文 献

- (1) 宇田雅広：日本金属学会会報，22(1983)，412.
- (2) 大野 悟，宇田雅広：日本金属学会誌，48(1984)，640.
- (3) 斉藤勝男，中山満茂，柴田充蔵：日本金属学会誌，59(1995)，65.
- (4) 岡田亮二，茨木善朗，荒谷 雄，日置 進：溶接学会論文集，3(1985)，68.
- (5) 遠藤善重，荒谷 雄，金丸昌敏，茨木善朗，岡田亮二，日置進：粉体工学会誌，31(1994)，862.
- (6) 安藤弘平，長谷川光雄：溶接アーク現象，産業図書(株)，(1962)，97.
- (7) J. Emsley: *The Elements*, 2nd ed, Oxford Univ. Press, (1993).
- (8) 安藤弘平，長谷川光雄：溶接アーク現象，産業図書(株)，(1962)，169.
- (9) O. H. Nestor: J. Appl. Phys., 33(1962)，1638.
- (10) A. A. Sadek: *Dissertation Dr. Eng.*, Osaka University, (1989)，27.
- (11) 平岡和雄，岡田 明，稲垣道夫：溶接学会論文集，3(1985)，10.
- (12) J. F. ランカスター編：溶接アークの物理，溶接学会溶接アーク物理研究委員会，(1980)，243.