Ar-H₂ アークプラズマ法による銅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

群馬大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 12 (1998), pp. 1117-1122

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

Katuo Saitou

Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu 376-0052

Production of copper ultrafine particles by means of an Ar-H₂ arc plasma method was performed using a graphite crucible. The arc voltage and the arc current were taken as the influence factors affecting on the generation rate of ultrafine particles and the effect of these factors on the generation rate was studied. The temperature of the crucible close to the melted sample was measured and the relation between the temperature and the generation rate was investigated.

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

The generation rate of ultrafine particles at constant arc voltage increased with increasing arc current and increased with increasing arc voltage at constant arc current. However, when the generation rate was arranged with an electric power as a product of the voltage and the current, it depended solely on the electric power. These results were discussed from the viewpoint of the velocity of the plasma jet generated from the cathode and an anode heating by electrons.

The temperature of the crucible increased with increasing electric power and had a tendency to approach saturation. The temperature was affected intensively by an average temperature of the melted sample, so that an evaporation enthalpy of copper was obtained as a value of 170-230 kJ/mol using the rate process based on the assumption that the measured temperature is the vaporization temperature of the sample.

(Received May 11, 1998; In Final Form September 28, 1998)

Keywords: copper, ultrafine particle, generation rate, arc plasma, plasma jet, electric power, graphite crucible, evaporation enthalpy

I. 緒 言

金属超微粒子の製造方法としては様々な方法が開発されているが、工業的な使用を考えた場合には Ar-H₂ アークプラズマ法が有力な方法の一つとして挙げられる。これは水素の存在下で金属をアーク溶解し、蒸発させることによって超微粒子を得る方法である。したがってアークの発生条件が生成過程に大きな影響を及ぼすことは明らかであるが、それに及ぼす諸因子の影響については未だ不明な点が残っている。筆者はこのうち超微粒子生成速度に及ぼす電流、電圧の効果、および電極先端の角度効果について Ni を用いて明らかにしてきた⁽¹⁾⁽²⁾。そこでは陽極、陰極からのプラズマジェット流の観点から現象を検討説明したが、そのような考え方が他の

金属でも適用出来るかどうかは明らかでない。このため本研究では試料として銅を選び、超微粒子生成速度に及ぼす電圧、電流の効果について調べることを、また電極先端の角度効果についても一部調査することを目的とした。

本実験で使用した超微粒子製造装置は水冷銅ハース上に塊状試料を直接置き、溶解する方法を用いている。したがって熱伝導率の高い金属では試料の一部のみが溶解するだけということが起こり得る。事実、予備実験では塊状の銅をハース上に直接置いた場合には試料全体の溶解が生ぜず、測定し得るほどの超微粒子生成とはならなかった。このため実験では試料をハース上に直接置く方式を止め、黒鉛るつぼを用いて試料を溶解し超微粒子を発生させる方式を採用した。この方式は従来では殆ど測定されていなかった試料温度に関する知見が容易に得られるという利点があり、また、測定した温度と超微粒子生成速度との関連について検討することも可能となる。

† 1997年9月日本金属学会秋期大会において発表

II. 試料および実験方法

1. 超微粒子の生成

試料には純度99.99%の無酸素銅を用い、実験前に減圧下でアーク溶解し、質量約 4.5×10^{-2} kg のボタン状にした。

超微粒子生成には、富士電波工機㈱製のマイクロナイザーを使用した。この装置の概要および超微粒子作成方法は既報⁽¹⁾に示したので省略する。

超微粒子生成は水冷銅ハース上に置いた黒鉛るつぼに試料を入れ、W-2%ThO₂ 電極(−)と試料(+)との間にアークを発生させることで行った。電極先端の角度(θ)は特に明記しない限り90°を用いた。Fig. 1 に使用した黒鉛るつぼの寸法を示す。

超微粒子作成時の雰囲気はAr-50%H₂とし、圧力はほぼ大気圧とした。アーク発生時の電圧の制御は試料と電極との間隔を調整することで行った。アーク発生条件は電圧(E) 25~40 V, 電流(I) 90~220 A の範囲で変化させた。トーチおよびハースからのガス流量は、各々15および20 L·min⁻¹とした。

超微粒子を系外へ取り出すための徐酸化時間は経験的に45 min 以上とした。

超微粒子生成速度(以後、生成速度と称する。 R_g)[†]は実験前後の試料の質量差を超微粒子発生時間^{††}で除した値で表した。

2. 温度測定

熔融試料の温度は直接測定することが難しいため、試料に出来るだけ近い位置のるつぼ内部の温度を測定した。Fig. 1

Fig. 1 Dimensions of graphite crucible.

[†] R_g の単位は $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とすべきであるが、蒸発面積の推定が出来ないため、また、ほぼ同一質量の試料を使用したことから $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ で示した。

^{††} 黒鉛るつぼを用いた場合、超微粒子の発生は試料の熔融後直ちには生ぜず、るつぼがほぼ赤熱状態になってから発生することが多く、このため目視で超微粒子が発生し始めた時を時間の原点とした。

に示したるつぼの底部から3.5 mmの位置に $\phi 2.5$ mmの穴を開け、黒鉛と熱電対との接触を避けるため底付きのBN管(外形 $\phi 2.5$ mm, 内径 $\phi 2.0$ mm)を差し込んだ。この管に素線径 $\phi 0.25$ mmのW5%Re-W26%Re熱電対(素線同士の接触を防ぐために2つ穴絶縁管を用いた)を挿入し、温度測定を行った。

III. 実験結果

1. 超微粒子の形態

生成した超微粒子の形態を透過電子顕微鏡によって観察した結果の一例をFig. 2に示す。超微粒子の特徴は粒子同士が互いに熔融連結しており、球形粒子が少ないことである。Fig. 2(a)での超微粒子生成電力は2.7 kWであるが、この値よりも電力を増していくとFig. 2(b)に示したように粒子形状が大きくなると同時に球形に近い粒子の割合が増加した。しかし、熔融連結した粒子の存在割合は同様に高かった。

2. 生成速度に及ぼす電極先端角度の効果

電極先端角度(以後、電極角度と称する)を45°, 90°および135°と変化させた場合の生成速度と電極角度との関係を

Fig. 2 Electron photomicrographs of copper ultrafine particles. Arc generation condition is (a) 30 V, 90 A and (b) 40 V, 220 A. Average particle diameter increased as electric power increased.

Fig. 3 に示す. 生成速度は電極角度の増加と共に増しており, 電極角度 45° と 135° での生成速度の比は約 1.5 である. Ni について同様な実験を行った結果⁽¹⁾ではその比は約 10 であった. したがって, 本実験条件では生成速度に及ぼす電極角度の影響は Ni 超微粒子生成の場合と比べて比較的小さい. これは黒鉛のつばを用いたことにより, アークの太さの電極角度依存性効果よりも後述するような陰極プラズマジェット流による蒸気発生抑制効果が低減したためであると考えられる.

3. 生成速度に及ぼす電流, 電圧および電力の効果

電極角度 90° で, アーク電圧を一定とし, アーク電流を変化させた場合の電流と生成速度との関係を Fig. 4 に示す. 図より, 生成速度は電流の増加と共に増加し, 同一電流では電圧が高いほど生成速度の大きいことが分かる. 図中に 40 V, 90 A での測定結果を記載していないが, この理由は発生したアークが安定持続しなかったため測定結果が得られなかったことによる.

Fig. 3 Relation between electrode angle and generation rate. The arc generation condition is 30 V and 150 A.

Fig. 4 Relation between arc current and generation rate.

電流を一定とし, 電圧を変化させた場合の電圧と生成速度の関係を Fig. 5 に示す. 図から, 生成速度は電圧の増加と共に増加し, 同一電圧では電流が大きいほど生成速度が増していることが分かる.

電力(P)は電流と電圧の積であるため, 電力でデータを整理することによって, 電流と電圧の両方の影響を同時に検討することが出来る. このため Fig. 4 および 5 に示した生成速度の値を電力で整理した結果を Fig. 6 に示す.

電圧 40 V での生成速度の値が他の電圧でのそれよりも若干低い値を示しているが, 全体的に見ると生成速度の電力依存性は 1 本の曲線で代表させることが可能である. したがって, 一つの曲線で代表させることにより, 本実験条件下での銅超微粒子の生成速度は電圧と電流に依存はするが, むしろ電力の値のみによって一義的に決定されることになる.

4. 測定温度

溶融試料直下のるつば内部の熱電対の起電力をアーク発生条件を変えて測定した. 熱電対の起電力が時間に対してはば

Fig. 5 Relation between arc voltage and generation rate.

Fig. 6 Relation between electric power and generation rate.

Fig. 7 Relation between electric power and temperature of crucible.

定常状態になった値を測定温度(T_c)とした。その値を電力で整理した結果を Fig. 7 に示す。測定温度は電力と共に上昇するが、その増加割合は徐々に低下し、電力が約 9 kW 以上で飽和するような傾向を示している。しかし、実際に飽和するか否かは実験で用いた電源容量の関係からそれ以上の電力で実験を行っていないため確認していない。

Fig. 7 で測定温度が電力増加に対して飽和する傾向は温度が高くなればなるほど試料および表面からの熱放射(温度の 4 乗に比例する)と蒸発量の増加によって奪い取られる熱量が増えることによるものであると考えられる。

IV. 考 察

生成速度に及ぼす電流、電圧および電力の効果に関して、筆者はハース上に Ni 試料を直接置いた場合について既に明らかにした⁽²⁾。そこでは Ni 超微粒子の生成速度は、(1)電圧一定では電流増加に対して最大値を持つ、(2)電圧増加の場合には、電流値によって単調減少、最小値を示す、あるいは単調増加、であった。しかし、本実験での銅超微粒子生成では生成速度の電流あるいは電圧依存性はいずれも単調増加であり Ni の場合とは明らかに異なっている。Ni の場合と比較すると実験上での相違点は、黒鉛のつぼの使用の有無のみであるため、これが結果に差をもたらした大きな原因と考えられる。実験中は黒鉛のつぼもアークに曝され高温となっていることから黒鉛のつぼも広い意味で試料の一部であるとして見なすと、陽極としての試料はアークの当たる面積が増加したものと考えることが出来る。商用黒鉛の熱伝導率は製法によって異なるが $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 前後であり、普通の金属のそれにほぼ近い値である。しかし、黒鉛の熱伝導率は温度の上昇と共に急減し、温度約 1800 K では銅の熱伝導率の約 1/5 である⁽³⁾。したがって、試料を水冷銅ハース上に直接置いた場合に比べて試料の温度低下が少なく保温効果があると見なして良い。これらのことを考慮することで本実験結果

を、Ni での結果を説明した陽極加熱とプラズマジェット流の観点から以下のような考察を行った。

1. 生成速度に及ぼす電流、電圧の効果

一般にプラズマ中の圧力はピンチ効果によって中心部ほど高く、そこでの圧力は電流と電流密度との積に比例する⁽⁴⁾。直流アークプラズマの場合、陰極での電流密度はアーク柱でのそれよりも高いため陰極前面での圧力はアーク柱内部よりも高くなり、この圧力差によって陰極周辺からアーク柱方向へとジェット気流(陰極ジェット流)が発生する⁽⁵⁾。

陽極へ向かう陰極ジェット流は陽極へ達するまでにアーク柱によって加熱されるが、むしろその流速が非常に大きい(10 m·s⁻¹ 以上の速度とされている⁽⁴⁾)、周辺から冷たいガスを巻き込み陽極表面温度を低下させることになる。また、この陰極ジェット流が高速であることは陽極表面近傍の圧力増加をもたらす⁽⁵⁾。このような陰極ジェット流の二つの効果は陽極物質の蒸発抑制につながると考えられる。

陰極ジェット流の発生につながるアーク中の圧力勾配は陰極から陽極へ向かう電子流の広がり角度に依存しており、広がり角度が大きいほど圧力勾配が小さくなる⁽⁴⁾。即ち、電子流が到達する陽極の面積が広がれば陰極ジェット流の効果が低減することになる。実験中では黒鉛のつぼもアークに曝されており、黒鉛のつぼにも電子流が到達していることが十分に考えられる。したがって、黒鉛のつぼを使用しない場合に比して電子流の広がり角度が大きくなったことになり、陰極ジェット流の効果が減少したと考えられる。また、試料がるつぼ中央にあること、および黒鉛のつぼの熱伝導率の低下も陰極ジェット流の冷却効果の影響を低減させるであろう。即ち、陰極ジェット流による蒸気発生抑制効果は黒鉛のつぼの使用によってその効果が非常に低減させられたと見なすことが出来る。したがって、陽極表面からの金属蒸気の発生量は単純には陽極へ入る熱量のみに依存することになる。この結果、Fig. 4 に示すように電圧一定の条件では電流の増加と共に生成速度が増加するものと考えられる。

電流一定の条件では Fig. 5 に示したように、生成速度は電圧増加と共に増加している。実験における電圧の増加は極間間隔を広げることによって行っている。陰極からは陽極に向かって陰極ジェット流が吹いていると考えられるが、極間間隔を広げることによって陽極に当たる陰極ジェットの流速が低下することになる。さらに陰極ジェット流が溶融試料に直接当たる割合が少ないであろうこと、および保温効果をも加味すると、これは陽極物質の蒸発抑制効果を低減させることになり、結果として電圧の増加と共に生成速度が増すものと考えられる。

2. 生成速度に及ぼす電力としての効果

電力は電流と電圧の積であり超微粒子の生産コストを考える上で重要である。生成速度の電力依存性は Fig. 6 に示したように電力に対して単調増加(片対数グラフ上で)であり、

Ni 超微粒子生成⁽²⁾の場合のように電圧値に依存した最大値を示さない。即ち、電流あるいは電圧の値が異なった場合でも電力としての値が等しければ同程度の生成速度の値が得られることを意味している。

生成速度は電圧一定条件でも電流一定条件でも電流あるいは電圧の増加に対して増加することを前項で説明した。このことは電力として考えた場合には生成速度は電力に対して増加することを意味している。即ち、Ni の場合に考えられたような陰極プラズマジェット流の効果が、黒鉛るつぼを用いたことによる電子流の広がり、保温効果および試料がるつぼ中央にあることによって非常に軽減されたことになる。したがって、試料温度は電力の増加と共に上昇することになり、その結果として生成速度は電力のみによって見かけ上一義的に決定されることになると考えられる。このように考えると、陰極ジェット流は生成速度の抑制効果を有するが、黒鉛るつぼを使用する等の処置をすることでその効果を容易に減じることが出来、生成速度を高めることが可能である[†]。

3. 生成速度と測定温度

上述では生成速度の大小を陰極プラズマジェット流と陽極加熱の観点から説明したが、物質の蒸発という立場で考えれば試料の温度について検討することが必要である。この場合、温度としては蒸発が著しく生じている領域での試料温度を採用すべきであるが実験的な困難さがあり直接測定した例は少ない。このため本実験では Fig. 1 に示したように試料に出来るだけ近い位置で温度を間接測定した。しかし温度測定箇所にはるつぼに発生したジュール熱が、また溶解した試料の熱が伝わるため、測定した温度がいずれの影響を強く受けているかを先ず検討する必要がある。

実験中での試料の溶解を目視した結果では試料がアークによって溶解された後に黒鉛るつぼが赤熱した。これは試料を溶解するための熱量は大部分がアークから与えられることを示すものであり、黒鉛るつぼに発生したジュール熱による寄与が少ないことを示している。また、黒鉛るつぼの寸法は断面積が大きく、底の厚さが小さいことから発生するジュール熱は比較的少ないと考えられる。一方、試料の温度はアークが直接当たっている箇所が最も高く、そこからの物質の対流を伴った熱伝導によって主に熱がるつぼへ伝わると考えられる。したがって、測定した温度はるつぼ内部の温度ではあるが、試料温度を強く反映していることになる。

銅の陽極点の温度を推定した結果では、Cobine and Burger⁽⁶⁾は大電流(11000~26000 A)、短時間(1/120・s)のアークで 2490~3040 K、その時の蒸発速度 100~2000 kg・m⁻²・s⁻¹を、また測定値として 2920 K を得ている。また、Howden⁽⁷⁾は GTA 溶接における熔融池の平均温度を蒸発速度から、電流 100 A で温度 1890 K、240 A で 2020 K を

得ている(Ar-10% H₂ 雰囲気ガスの場合)。これらの値と本実験結果とを比較すると、Cobine and Burger の値は非常に高い。これはアーク発生が非常に短時間であり、湯極の熔融熱が未熔融部へ伝導しなかったためと考えられる。一方、Howden の結果は試料が熔融した状態で蒸発量を測定していることから、求めた温度は試料の平均温度と見なすことが出来、本実験での測定温度はそれらに近い。したがって、Howden の結果と本実験結果とを比較すると、本実験での測定温度はほぼ妥当な値であり、黒鉛るつぼ内での熔融試料の平均温度を強く反映していると考えられる。よって Fig. 7 に示したようにアーク発生電力と測定温度とに相関があることになる。

以上のように測定温度は試料温度を強く反映していると考えられるため測定温度と生成速度とがどのような関係にあるかを検討する。Fig. 8 に測定温度と生成速度との関係を示す。生成速度は測定温度に対してグラフ上で直線的に増加しており、生成速度は測定温度の指数関数で表現することが出来る。得られた生成速度の実験式を図中に示す。

真空中以外での蒸発の駆動力は、その温度での試料の蒸気圧と蒸発面に非常に近い空間での蒸発物質の分圧との差に比例することは分子運動論の立場から明らかである。また分圧は発生した蒸気量そのものに依存することから真空中以外での蒸発の式は単純な形で表すことは出来ない。このため Fig. 8 で得られた生成速度の式の物理的な意味については現時点では説明出来ない。しかし、測定温度が試料温度を大きく反映していることを考えると以下のような速度論的な検討を試みることは有用であろう。

生成速度は単位時間あたりの蒸発量にほぼ等しいと考えられることから、蒸発が蒸気圧のみによって、また測定温度が蒸発面の温度と仮定して速度論的に蒸発のエンタルピー(ΔH)を求めると Fig. 9 に示すように 170~230 kJ・mol⁻¹の値が得られた。これは銅の蒸発のエンタルピー 305 kJ・mol⁻¹(⁸)の 56~75%に相当している。それらの値の差の原因

Fig. 8 Relation between temperature of crucible and generation rate.

[†] Ni の場合についても本実験と同様なことを行なったが、Ni の溶解と同時に Ni と黒鉛の固溶反応が生じたため目的を達成することが出来なかった。

Fig. 9 Relation between reciprocal temperature of crucible and generation rate. Broken line on the left hand side represents the case in which the temperature of 500 K is imposed on the measured temperature.

には幾つかあるが、第1は測定温度の仮定にある。熱電対の先端は蒸発が生じている場所から離れているため測定温度は蒸発面温度よりも明らかに低いと考えられる。このため実際の測定温度を用いた場合には低い活性化エネルギーを与えることになる。蒸発面温度が測定温度よりも高い原因には水素添加したAr-H₂アークを用いていることも含まれる。仮に蒸発面温度が測定温度よりも全般的に500 K高いとすると、Fig. 9中に破線で示したように蒸発のエンタルピーは290 kJ·mol⁻¹となり305 kJ·mol⁻¹に近くなる。また、考えられる第2の原因としては蒸発速度式に $R_g = A \exp(-\Delta H/RT)$ (R : ガス定数, T : 絶対温度)を仮定して蒸発のエンタルピーを求めているが定数 A には分子運動論からの温度項が含まれており、その影響を無視していることである。しかし、この影響は第1の原因よりも少ないようである。

このように温度測定を行うことで超微粒子発生現象を速度

論的に検討可能であることは超微粒子発生機構についての知見をさらに深めるものであり、そのためには蒸発面温度の測定法あるいは推定法の開発が今後の検討課題である。

V. 結 言

Ar-H₂アークプラズマ法による銅超微粒子の作成を黒鉛るつばを用いて行った結果をまとめると次のようになる。

(1) 銅超微粒子の生成速度は、電圧および電流に依存するが、電力の値として考えると、生成速度は電力の増加と共に増し、電力の値によって一義的に決まる。その理由は電力増加による試料温度の上昇である。

(2) るつば内部で測定した温度は試料の平均温度を強く反映しており、この温度を蒸発面温度と仮定して速論的に概算した銅の蒸発のエンタルピーは170~230 kJ·mol⁻¹であった。

本研究には当時学生、斉藤 裕(現在: 第一鍛造㈱)および原田裕介(現在: サンリッツ㈱)の両君の協力を得たのでここに記して謝意とする。

文 献

- (1) 斉藤勝男, 中山満茂, 柴田充蔵: 日本金属学会誌, **59**(1995), 65.
- (2) 斉藤勝男: 日本金属学会誌, **60**(1996), 1125.
- (3) *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., Ed by E. A. Brandes and G. B. Brook, Butterworth Heinemann, (1998), p. 14-10 and p. 27-3.
- (4) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象, 産業図書, (1962), 162.
- (5) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象, 産業図書, (1962), 169.
- (6) J. D. Cobine and E. E. Burger: J. Appl. Phys., **26**(1955), 895.
- (7) D. G. Howden: Weld. J., **48**(1969), 125s.
- (8) J. Emsley: *The Elements*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, (1993).