

窒素直流アークにおけるタングステン陰極消耗機構 の解明

佐倉, 直喜

<https://hdl.handle.net/2324/4496040>

出版情報 : 九州大学, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

窒素直流アークにおける タングステン陰極消耗機構の解明

九州大学大学院工学府 化学システム工学専攻

佐倉 直喜

2021年6月

題名 「窒素直流アークにおけるタングステン陰極消耗機構の解明」

目次

第1章 序論	1
1.1 熱プラズマ	1
1.1.1 プラズマとは	1
1.1.2 熱プラズマとは	1
1.1.3 熱プラズマの発生方法および特徴	2
1.2 直流アークにおける電極現象	4
1.2.1 電極温度	4
1.2.2 陰極消耗	8
1.2.3 電子エミッタ添加	10
1.2.4 金属蒸気の観測	12
1.3 直流アークの産業応用	13
1.3.1 ナノ粒子合成	13
1.3.2 溶接, 溶射, 切断	17
1.3.3 廃棄物処理	18
1.4 研究目的	19
1.5 本論文の構成	20
第2章 電極現象の可視化技術	35
2.1 序	35
2.2 実験方法	35
2.2.1 実験装置	35
2.2.2 実験条件	36
2.2.3 計測条件	36
2.2.4 解析方法	37
2.3 まとめ	42
第3章 窒素直流アークにおける電極現象の可視化	61
3.1 序	61
3.2 実験方法	61
3.2.1 実験装置	61
3.2.2 実験条件	61
3.2.3 計測条件	61

3.3	実験結果	62
3.3.1	アーク電流の影響	62
3.3.2	電子エミッタ添加物の影響	63
3.3.3	陰極金属種の比較	63
3.4	考察	64
3.4.1	アーク中におけるタングステン原子のイオン化の影響	64
3.4.2	陰極消耗率の定量的考察	65
3.5	まとめ	66
第4章 窒素濃度が陰極消耗に与える影響		91
4.1	序	91
4.2	実験方法	91
4.2.1	実験装置	91
4.2.2	実験条件	91
4.2.3	計測条件	92
4.3	実験結果	92
4.3.1	分子ガス添加濃度の影響	92
4.3.2	H ₂ 添加時のアーク電流の影響	93
4.3.3	H ₂ 添加時の電子エミッタ添加物の影響	94
4.3.4	N ₂ 添加時の陰極金属種の比較	94
4.4	考察	95
4.4.1	窒素濃度の影響	95
4.4.2	電極材料の影響	95
4.5	まとめ	96
第5章 電極添加酸化物が陰極消耗に与える影響		115
5.1	序	115
5.2	実験方法	115
5.2.1	実験装置	115
5.2.2	実験条件	115
5.2.3	計測条件	116
5.3	実験結果	116
5.3.1	添加酸化物による消耗速度の違い	116
5.3.2	添加酸化物によるタングステン蒸気分布の違い	116
5.3.3	添加酸化物による電極温度分布の違い	117
5.4	考察	117

5.4.1	陰極消耗	117
5.4.2	電極の元素分布	118
5.4.3	熱的要因による添加酸化物の挙動	119
5.4.4	化学的要因による添加酸化物の挙動	119
5.4.5	電子エミッタ添加効果の定量的評価	119
5.5	まとめ	122
第6章 結論		152
6.1	本論文のまとめ	152
6.1.1	窒素直流アークにおける電極現象の可視化	152
6.1.2	窒素濃度が陰極消耗に与える影響	152
6.1.3	電極添加酸化物が陰極消耗に与える影響	153
6.2	今後の課題と展望	153
謝辞		154

第1章 序論

1.1 熱プラズマ

1.1.1 プラズマとは

プラズマは、固体、液体、気体に次ぐ第4の物質状態といわれる。物質は加熱に伴い固体から液体、気体へと状態が変化する。さらに加熱すると、気体の分子は原子へと解離して、原子から電子が離れて正イオンと電子に分かれる。電離した正イオンと電子を含む気体をプラズマという。プラズマ中の正イオンの電荷の和と電子電荷の和は等しく、全体として中性となっている。プラズマが荷電粒子のみで構成される場合を完全電離プラズマといい、中性分子や中性原子を多く含む場合は弱電離プラズマといわれる。高温の中性気体は分子間の衝突による相互作用により熱平衡へと向かうが、プラズマではさらにクーロン力が加わる。クーロン力は遠方の荷電粒子間に力を及ぼすため、1つの粒子の運動が多くの荷電粒子に影響するという点がプラズマを特徴づけるものとなっている。

自然界に存在するプラズマとしては、まず太陽中心が挙げられる。高温高密度の状態での核融合反応により陽子からヘリウムへの核変換が生じている。太陽コロナ、太陽風は太陽から真空の宇宙へプラズマが流れ出したものである。大気圏上層部の電離層や惑星間物質は太陽紫外線、X線の影響下で、粒子密度が低いいため再結合の機会が少なく電離し易い状態となっている。また大気中でガスが燃焼する炎はわずかであるが電離していてプラズマとみなせる(Chen, 1974)。

人工的に作り出されたプラズマで最も高温高密度のものは、磁気もしくは慣性閉じ込め式による核融合プラズマである。より身近で産業的に利用されるものとしては、低温プラズマと熱プラズマがある。低温プラズマは非平衡プラズマともいわれ、電子温度のみが高い状態となっている。蛍光灯のように励起光を得る用途や、半導体の表面処理のように加熱や物理的ダメージを抑えて化学活性を得る用途に適している。一方、熱プラズマは局所平衡プラズマともいわれ、中性粒子とイオン、電子の温度がほぼ等しくなっている。高密度、高温のため加熱に適しており、材料の溶解、蒸発などに利用される(Brainthewaite, 2000)。本研究では、熱プラズマの応用プロセスに着目している。

1.1.2 熱プラズマとは

熱プラズマは大気圧中でほぼ熱平衡状態であることを特徴とするが、実際には周辺部において大きな温度勾配が存在する。高温の局所空間に限定すれば電子温度とイオン温度が等しく、組成が平衡状態であるとみなせて、局所熱平衡状態(LTE, Local Thermodynamic Equilibrium)仮定の下に取り扱うことができる。

大気圧下で電子のみならずイオンや原子なども5000 Kから20000 Kの高温となっていることから、高温・高エンタルピーの熱源として被加熱物質を短時間で加熱することが可能で

あり、著しく速い反応速度を得ることができる。また、急峻な温度勾配を利用して急速冷却を行うプロセッシングも可能である。プラズマ化する材料ガスを変更して、不活性雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気を自由に選択することができる。ラジカルなどの活性種による反応を利用したプロセスも注目されている。

1.1.3 熱プラズマの発生方法および特徴

(a) 直流アーク

直流アーク放電は陰極と陽極間の電子を高電界で加速し、気体の衝突電離により導電性を上昇させ、連続的に電流を流す気体放電現象であり、最も一般的な熱プラズマ発生方法である。

陰極は放電を維持するための電子を供給する役割がある。熱陰極では、陰極はイオンにより加熱されて表面から熱電子を放出する。電子が陰極表面から脱離するためには仕事関数以上のエネルギーが必要となる。アーク維持に必要な電流密度を得られる電極温度は概ね 3500 K 以上となるため高融点金属が用いられる。冷陰極の電界放出の場合は、陰極面と垂直方向に強電界が印加されると固体内の電子を閉じ込めるポテンシエル障壁が薄くなりトンネル効果によって電子が放出される。また、強電界により熱電子放出が増加するショットキー効果を組み合わせた熱電界放出 (TF 放出) も用いられる。

アーク放電部は電位分布に着目すると中心部の陽光柱領域と陰極、陽極の近傍の電界強度が比較的大きな陰極降下領域、陽極降下領域に分けられる。陽光柱の中心部では、プラズマの生成と消滅が釣り合った定常状態となっており電氣的に中性である。温度は 10000 K 以上に達する。電極領域では、電流密度が陽光柱部に比べて高く、電流路が収縮している。電極前面と接するプラズマは電氣的に中性ではなく、非常に大きな温度勾配が存在する。

直流アークの特徴は、放電電流や放電電圧の増加によって出力の増大が容易であること、設備費が他の高温熱源に比較して安価であること、安定な放電を長時間持続可能であるので連続的に物質処理が可能といったことがあり、これらは産業応用において長所となる。一方で、エネルギー密度が低い、急激な温度勾配があるという点については課題となる。

直流アークの発生方式は主に、非移行式アーク、移行式アーク、フリーバーニングアークに分類される。

非移行式アーク (プラズマジェット) は、トーチ内部の陰極、陽極間で発生したアークをノズルから放出するものである。ノズル部分での熱熱ピンチ効果により高温、高速の熱プラズマを得ることができる。外部に陽極が不要であるため、熱対象物の材質を問わない。アーク溶射や廃棄物処理に用いられる。

移行式アークは、トーチ内の陰極と離れた陽極間に電界を印加してアークを発生させる。水冷ノズルと作動気体による熱的ピンチ効果が得られる。加熱対象が導電性の物質であれば 70%以上の高い熱効率で加熱可能である。金属の切断や溶接に用いられる。

フリーバーニングアークは、棒状の陰極と離れた板状の陽極の間に電界を印加してアーク

クを発生させる。構造が簡易で、加熱効率が低い。アーク溶接やナノ粒子合成プロセスに用いられる。本研究で用いる直流アーク発生装置は、タングステン陰極と水冷銅陽極の間に本方式によりアークを発生させている。

(b) 交流アーク

アーク放電のための電源として直流の代わりに交流を用いることもできる。電流値は周期的に変化し、反周期ごとに瞬間的にゼロとなって陽極と陰極が反転し、間欠的な放電となる。そのため交流アークは直流アークに比べて放電の不安定性が問題となる。

多相交流アークは、3以上の複数の電極に位相の異なる交流電圧を印加することでアーク放電を発生させる手法である。多相交流アークは、交流放電特有の再点弧時のアークの消弧を相数の増加により改善するもので、電極間には常にアークが存在する。電極数を増やすことで、大口径のプラズマを得ることができる。3相の交流アークに関する研究は古くからなされているが、Matsuura *et al.* (2007)により6相、12相の多相交流アークが開発されている。電源には、3相の商用交流電源をトランスで電圧と位相を変換してそのまま使用するため、入力電力から熱プラズマへの変換効率が低いことが一番の特徴である。また、熱プラズマの直径が約100 mmと大きく、ガス流速が遅いので、多量の粉体処理プロセスへの応用が期待される。従来のインフライトガラス溶融プロセスに利用されてきたが、近年ではナノ粒子合成プロセスへの展開も期待されている。実用化には、直流アーク同様に電極由来の不純物混入の問題、アーク放電の安定性、長時間連続運転の実績などの解決すべき課題がある。

(c) 高周波プラズマ

高周波プラズマは水冷の石英2重管等でできた絶縁性トーチ内にガスを導入し、トーチ外に設けた誘導コイルに流れる高周波電流によって生じる磁場によりプラズマを発生させるものである。トーチの軸方向の磁界を数MHzで変化させると誘導による渦電流が生じる結果、プラズマがジュール加熱される。

特徴としては、無電極放電の一種であり電極物質が不純物としてプラズマに混入しないことがある。任意の気体を導入することで不活性雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気が選択できる。トーチの直径は5~10 cm程度と比較的大きい。また、ガス流速が直流アークに比べて1桁程度低いことから、処理物質の滞留時間を長くして加熱や化学反応の進行を十分行うことができるという利点がある。高融点金属やセラミックスの溶融球状化、皮膜、粉末の生成に適用される。Tekna社は100 kWのトーチにより25 kg/hのモリブデン粒子の球状化処理が可能な装置を開発している(Boulos, 2012)。一方、供給材料によってプラズマが局所的に不安定になる場合があり、原料の供給量が制限される。またナノ粒子の合成において粒径分布の制御が難しいという課題がある。これらの課題については、MHzレベルの高周波に対してミリ秒台でオン、オフするパルス変調を行い、プラズマ中に高温と低温の反応場を作ることが試みられている。パルス変調と同期して材料を間欠供給する手法によって、ナノ粒

子の高効率大量生成が可能であることが示されている(Tanaka, Y. *et al.*, 2012).

1.2 直流アークにおける電極現象

1.2.1 電極温度

アーク通電中の電極現象を理解するためには電極表面温度の測定が必要となる。非接触式の温度計測法として放射測温法が研究されてきた。放射測温法は、物体表面からの放出される放射エネルギーを計測し温度を測定する方法で、温度場を乱しにくく高温の測定が可能、応答が速いといった利点がある。ある波長における放射率 ε の灰色物体からの発光強度は Planck の法則より Eq. 1-1 で表される。

$$I_{\lambda} = \varepsilon \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \quad (1-1)$$

ここで、 h はプランクの定数、 c は光速、 ν は周波数、そして k はボルツマン定数である。この式は、分光放射輝度 I_{λ} が波長 λ と温度 T の関数であることを示している。放射率 ε は温度や物質、表面状態によって変動する値である。特に金属は、表面粗さや酸化被膜の有無が放射率 ε に大きな影響を与えるため、正確な値を用いることが重要となる。タングステン電極の場合、オーミック加熱されたタングステンリボンと同じであると仮定することで既存の波長、温度依存性を測定したデータ(De Vos, 1954)を用いることができる。単色測温法は、一波長の発光強度測定値から Eq. 1-1 を用いて温度を求める方法である。

二色測温法は、放射率が未知の物体でも狭い波長帯域で分光放射率が一定とみなせる場合に、異なる二波長の分光放射輝度の比から温度を求める方法である。Eq. 1-1 を用いて異なる波長 λ_1 , λ_2 における放射輝度の比を取ると Eq. 1-2 のように書き直せる。

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^5 \frac{\exp\left(\frac{C_b}{\lambda_2 T}\right)}{\exp\left(\frac{C_b}{\lambda_1 T}\right)} \quad (1-2)$$

ここで、定数項の部分を $C_b = hc/k$ と置き換えている。放射率 ε_1 , ε_2 が等しいと仮定できれば、Eq. 1-2 を T について解くことで二波長の相対強度比から温度 T を導出できる。

放射測温法の誤差の要因は大きく二つ存在する。一つは、計測対象の放射率が変化することである。測定中に表面状態、形状や相状態が変化するとき、放射率を正確に補正することは困難となる。二つ目は、アークからの放射光である。アークからの放射光は、特に 200 nm から 400 nm 付近の紫外域に集中し、赤外域で微弱になっていることが知られている。正確な温度計測のためには、これら誤差要因を低減する必要がある。以下では、分光器を用いた測定例、カメラを用いた測定例について述べる。

(a) 放射測温計による電極温度測定

赤外光域に感度を持つ InSb フォトダイオード受光素子を用いた単色測温法による放射測温計が市販されている。GTA 溶接のような陰極では表面形態や添加した酸化物分布の変化が放射率へ大きく影響する。Sadek *et al.* (1990)はタングステン陰極表面の一部に放射率が既知であるグラファイト($\epsilon=0.97$)を埋め込み、両部分の表面を波長 $1.8 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の放射光を直径 0.65 mm の範囲で計測する方法により、電極表面の温度と放射率の分布を同時に求めた。

(b) 分光法による電極温度計測

分光法は、光を各波長成分に分けて強度分析する手法である。波長分解能が $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ nm}$ と高く、同時に複数の波長の観察が可能であるという利点がある。一方、空間分解能は 10^{-2} mm^2 、時間分解能は 10^{-2} s と低いため、軸対称かつ定常状態の観察に限定される。

Haidar and Farmer (1993)は、GTA 溶接におけるタングステン陰極の表面温度測定に分光器による二色測温法を適用した。陰極表面からの放射光には 821 nm と 921 nm を選択し、プラズマからの放射光と陰極表面からの反射光を分離し精度の高い観測を行った。数値計算より、陰極のアーク接続部におけるプラズマからの放射光の影響は最大 30% と見積もられ、陰極表面からの反射光は表面に対して 90° に近い観測角度では殆ど 0 になることがわかった。Haidar and Farmer (1995)は、アルゴン雰囲気、アーク電流 100 A の条件下で 634.0 nm と 700.5 nm の二波長を用いて求めた電極先端温度は、純タングステン陰極で 4500 K 、 $2\text{wt}\%$ ThO₂入りタングステン陰極で 3600 K であることを示した。

Zhou *et al.* (1996)、Zhou and Heberlein (1996, 1998)は同様の手法を用いて単色放射測温法と二色放射測温法の比較を行っている。二色測温法は放射率の不確かさを灰色体仮定により低減できるが、強度測定の誤差と放射率の差は大きな温度誤差を与える可能性がある。単色測定では放射率の不確かさが強度の測定の誤差と同じくらいの温度誤差要因となる。波長 821 nm を用いた単色放射測温法と波長 821 nm 、 921 nm を用いた二色放射測温法を行った結果、アークからの連続スペクトルによる誤差は単色放射測温法で 2% 以下、二色放射測温法で約 14% となった。両測定の電極温度分布測定値は一致したが、受光素子に起因する統計誤差は単色放射測温法では 50 K 、二色放射測温法は 1000 K となった。

Sillero *et al.* (2010)による単色測温法の測定では、波長 721 nm を用いて直径 $10 \mu\text{m}$ の領域で陰極先端の温度測定を行った結果、アーク連続光の影響は 4% 以下、放射強度の統計誤差は 40 K と見積もられた。

(c) カメラによる電極温度計測

高速度カメラを用いた計測では空間分解能と時間分解能を向上させることができる。計測領域は $10^2 \sim 10^3 \text{ mm}^2$ 以上、時間分解能は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}$ の計測が可能である。分光法と比較して、波長分解能は低くなるが、非定常な対象の可視化に有効である。また特定の狭い波長帯域のみを透過し、その外側の帯域の透過を阻止するバンドパスフィルタと組み合わせる

ことで、他の線スペクトルの影響を排除することが可能である。

放射率変動の輝度温度に及ぼす影響を低減する方法として紫外線放射測温法が提案されている。黒体の温度 T [K] に対して、Wien の変位則 $\lambda T = 2.8978 \times 10^{-3}$ を満たす波長 λ_m [m] より短波長域では、次式が近似的に成り立つ。

$$I_\lambda = \varepsilon k_\lambda T^n, \quad n = \left(\frac{5\lambda_m}{\lambda} \right) \quad (1-3)$$

ここで、 k_λ は定数である。波長を λ_m より短くすれば $n \gg 1$ となるので、放射エネルギーは温度に極めて敏感となり、放射率変動に伴う誤差を緩和できる。

Ohji *et al.* (1994) は、GTA 溶接における鉄およびニッケル溶融池の凝固過程の計測に、紫外域の波長 250 nm の高電子増倍管(PMT)による単色放射測温法を用いた。放射率が変動しても $\pm 1\%$ 程度の誤差で計測できることが示されている。 λ_m は温度 T に逆比例するので T が低いほど輝度温度は真温度に近づくが、放射エネルギーは急激に減少するため、使用したセンサの下限は 1000°C であった。また、波長 380 nm の CCD カメラを用いて二次元温度分布測定の可能性を示した。

Sato *et al.* (1997) は、GTA 溶接において 350 nm の一波長を用いたステンレス鋼と軟鋼の溶融池の温度計測を行っている。融点の計測においてステンレス鋼は 4.3%、軟鋼は 3.8% の計測誤差(であることが示されている。Okagaito *et al.* (2004) は、金属溶融池の温度分布測定に対し、波長 350 nm の紫外線放射測温法は、波長 960 nm の赤外線放射測温法に比べて放射率変動がある場合でもより正確な温度測定ができることを示した。これらの放射測温法ではアークからの放射光の影響を避けるため、陽極の裏面から測定を行っている。

二色放射測温法は表面の放射率の影響を受けにくい。MAG 溶接における液滴に対しミラープリズムとバンドパスフィルタを備えた 2 台の CCD カメラを用いた測定が Hirata *et al.* (2004) により行われている。ここで用いた二波長は 590.2 nm と 689 nm の可視光域であるため、アーク放射光の影響を避けるため消弧直後に同期して温度測定を行う必要がある。

アークからの放射光の影響を低減する手法として、赤外線放射測温法が提案されている。アークからの放射光は紫外域に対して赤外線領域で微弱となるため、影響は大幅に低減される。ただし使用できる波長の上限は、カメラの撮像素子が感度を有する範囲に制限される。Yamazaki *et al.* (2008) は、赤外域の 950 nm と 980 nm の二波長に対応する 2 つのバンドパスフィルタを付けた高速度カメラを用いて、TIG アークにおけるタングステン電極の測定を行った。アーク消弧直後の測定値を Haidar and Farmer (1995) による分光法を用いた測定結果と比較して 3000 K 付近の計測誤差は $\pm 5\%$ であることが示された。

同様の測定系が GTA 溶接における溶融池の測定に適用した測定が行われている (Yamazaki *et al.*, 2009, 2010, Tanaka *et al.*, 2009)。GTA 溶接において純鉄ワイヤと液滴の表面温度測定が行われている。950 nm と 980 nm の二波長を用いてバンドパスフィルタを備えた

高速度カメラにより二色放射測温を行った。ワイヤ供給速度 3 m/min の条件において、電極先端部は 2260 K、熔融池に到達する直前の液滴は 2830 K、熔融池は 1640 K となった (Siewert *et al.*, 2013).

HID ランプにおいてアーク放電中のタングステン陰極の温度分布測定にバンドパスフィルタと CCD カメラによる単色放射測温法が用いられている。波長 718 nm を用いたときアーク放射の影響は無視できるとされる。タングステンの放射率は文献値 (De Vos, 1954) を外挿した値を用いているが、融点付近での誤差は最大 100 K になると見積もられた (Langenscheidt *et al.*, 2008, Reinelt *et al.*, 2011a, 2011b). また CsI, CsI₃ を添加したメタルハライドランプの放電中のタングステン電極温度の測定には、波長 890 nm が用いられた (Ruhrmann *et al.*, 2011, Bergner *et al.*, 2011, Hoebing *et al.*, 2015).

アーク放電中のタングステン陰極表面温度分布測定のために高速度カメラを放射温度計として用いた例として、ミラープリズムと 2 つのバンドパスフィルタを CCD 高速度カメラに組み合わせた光学系で波長 763 nm と 880 nm の二色測温法による測定が行われている (Liang *et al.*, 2014, 2016, 2017). また波長 589 nm のフィルタと CMOS カメラを用いた単色放射測温法が行われており、放射率と分解能に起因する誤差は 40 K と見積もられている (Gadzhiev *et al.*, 2015, 2016, Sargsyan *et al.*, 2018).

カラー高速度カメラを用いた放射測温法により切断アークトーチのハフニウム陰極の温度測定が行われている (Long, 2012). カメラの受光部は、R:570 ~ 700 nm, G:480 ~ 600 nm, B:400 ~ 570 nm の 3 つの帯域のセンサより成っている。同時測定される放射強度 I_R^{mesn} と I_B^{meas} は、既知の感度スペクトル $Q_R(\lambda)$, $Q_B(\lambda)$ を用いて次式のとおり表される。

$$I_R^{meas}(T) = \int_0^{\infty} Q_R(\lambda) \varepsilon_{Hf} B(\lambda, T) d\lambda \quad (1-4)$$

$$I_B^{meas}(T) = \int_0^{\infty} Q_B(\lambda) \varepsilon_{Hf} B(\lambda, T) d\lambda \quad (1-5)$$

ここで、 ε_{Hf} はハフニウムの放射率、 $B(\lambda, T)$ は黒体放射強度を示す。表面温度の比 $I_R^{mesn}(T)/I_B^{meas}(T)$ をとると、 ε_{Hf} が定数とみなせれば、 T にのみ依存する数式となり、 T の値を算出することができる。陰極点付近の表面温度を求めた結果は、3500 ~ 4300 K となり、ハフニウムの融点を超えていることが示された。

融点を越える金属表面温度の計測への適用が研究されている。Monier *et al.* (2017) は、Fe, V, Nb, Ta の熔融した金属表面の温度計測へ適用した時の誤差要因を解析した結果、灰色体仮定した放射率とカメラ受光素子の変換誤差が主要因であり、特に計測波長により大きく変化することを示した。二波長に 850/1000 nm, 850/950 nm, 850/905 nm を選んで測定を行った結果、850/1000 nm の組合せを用いたときに最もばらつきが小さくなった。Cui *et al.*

(2019)は、 $W_{70}Cu_{30}$ 合金の陽極が突沸を起こす条件下での表面温度分布測定に適用した。W および Cu の放射率が赤外領域で大きく変化しないことから波長 $786\text{ nm} \pm 1.0\text{ nm}$, $880\text{ nm} \pm 1.5\text{ nm}$ のバンドパスフィルタを用いて Cu の沸点や W の融点を越える $2000\sim 5500\text{ K}$ の温度範囲を測定することができた。また Inada *et al.* (2020)は、CuCr および AgWC の陽極表面において Cu と Ag の融点を越える温度域での測定に適用した。二波長に 850 nm , 1000 nm を用いたときの計測誤差は、 $< 1273\text{ K}$ において $\pm 5\text{ K}$ から $> 2273\text{ K}$ において $\pm 2\%$ と見積もられた。

1.2.2 陰極消耗

熱陰極の消耗に関しては、アークの状態、陰極の材質や形状など様々な要因に対して実験的および数値解析的検討による研究が行われてきた。

(a) 熱的蒸発

Hackmann *et al.* (1992)は、高融点金属でできた陰極が高温かつ高電流密度で動作し熱電子放出を行うときの消耗機構として、イオン衝突によるスパッタリングよりも熱的蒸発が1桁高く支配的であると見積もっている。高融点金属が高温に加熱される機構についてプラズマ・陰極接点における熱収支による解析を行うと、入熱はイオンのエンタルピーが最も大きく、続いてイオンの再結合エネルギーと陰極電圧降下によるイオン加速エネルギーの順の寄与となる。一方、抜熱は電子電流の放出による冷却が最も大きく、電極の熱伝導、電極材の蒸発、表面からの放射の寄与は小さい。Zhou *et al.* (1994)も、シースとアーク間における熱収支についてモデル化を行っている。陰極消耗を抑えるには、低電流密度条件下では陰極内熱伝導と表面放射が支配的であるので陰極材料の熱特性を考慮した冷却が重要であるが、大電流密度条件下では熱電子放出による熱放散が主となるため蒸気圧の低い陰極材料を使うことが有効となる。

実験的検討(Zhou and Heberlein, 1998)によると、 $2\%ThO_2$ を添加したタングステン電極では、アーク電流の増加に伴い陰極点への熱流束が増加し熱的蒸発による陰極消耗が増加する傾向が観察された。

(b) 液滴飛散

熱的蒸発が主とならない例があることも示されている。Zhou and Heberlein (1998)は、純タングステン電極のように仕事関数が高い陰極の場合、先端部は高温のため完全に熔融状態となり、プラズマガスの平行流による液滴放出が支配的となることを観察した。また、電流に対して細い径の陰極や円錐形の先端の尖った部分は電界集中によるイオン衝撃の影響で「ネックエロージョン」現象が生じ、長時間のアーク放電後に突然先端が無くなることがある。Belevtsev *et al.* (2013)は、窒素アーク中の純タングステン電極を $200\sim 500\text{ A}$ の高電流で使用した時の陰極現象を高速カメラで観察し、陰極消耗には熱的蒸発と同程度に大き

さ 20 ~ 100 μm の破片や液滴放出が寄与していることを見出している。

酸素プラズマ切断プロセスには酸化物の蒸気圧が低いことからハフニウム電極が用いられるが、陰極消耗現象の主要因は液滴飛散であることが高速度カメラによる観察で調べられている(Petters *et al.*, 2005)。アークの点弧時および消弧時のような状態遷移時に、表面張力、プラズマ圧力、ガス流の動圧、せん断力のバランスが崩れて液滴が発生すると考えられている。また、分光測定と高速度カメラを用いたハフニウム電極の消耗状況の観察からは、損耗はアーク回数に依存する過渡損耗とアーク時間に依存する定常損耗の足し合わせであることが示された(Yamaguchi *et al.*, 2010, 2011)。過渡損耗は、アーク点弧時および消弧時に発生する液滴飛散による。点弧時は、アーク電流の増大に伴いプラズマ圧力が液相 Hf の表面張力を上回るためと考えられ、消弧時は、温度低下に伴い作動ガスの流量が増加するためと考えられる。定常損耗は、持続的な蒸発による損耗で、電流増大に伴い大幅な増加が見られる。

ハフニウム電極において消弧時の液滴飛散を抑制する方法として、陰極に Ag-Hf もしくは Cu-Zr の 50%合金を用いる方法が示されている(Boselli *et al.*, 2013)。これは、熱伝導率が高い Ag, Cu によって消弧時に熔融部の固化が速やかになるためである。高速度カメラによる観察から、固化に要する時間は純 Hf 電極が 6 ms 以上であるのに対して、Ag-Hf 電極は 0.6 ms, Cu-Zr 電極は約 3 ms と短くなっていることがわかった。

(c) 熱的蒸発の数値モデル

陰極点から蒸発したタングステン蒸気はその殆どが電極近傍のアーク中でイオン化されて電極表面に戻される可能性が指摘されている。Zhukov *et al.* (1989)は、陰極先端の熔融部の周囲において径約 5 μm の球形粒子があることを観察し、これはタングステン蒸気が凝縮したものであると考えた。解析の結果、アークスポットの外側に陰極表面温度の高い領域が広がっている場合は、陰極消耗率が熱的蒸発モデルによる計算値とよく一致するが、アークスポットの外側に高温領域がない場合は、消耗率は計算値より 1-2 桁低くなる。

陰極から発生した金属蒸気の挙動に対して Nemchinsky (2002)は定量的な解析を行っている。アーク時間に伴うハフニウム電極の空洞深さを計測することで蒸発消耗速度が調べられた。電流 400 A, 酸素ガス雰囲気, 圧力 4 atm の条件下で陰極近くのガス流を変えて測定した結果、旋回流が強い程消耗が大きくなった。陰極から蒸発した粒子がプラズマ中で衝突過程を経てイオン化したとき、陰極の近くでは電場により陰極へ引き寄せられる力を受け、陰極から離れたところではガス流により引き離される力を受ける。両者が釣り合う点をノーリターンポイントといい、イオンはこの点を越えると陰極に戻ることはできない。解析結果より、ガス旋回流を強くするとノーリターンポイントが陰極に近づき、陰極の消耗率が増加することが示された。

ガスタングステンアーク溶接(GTAW)に用いられる Ar ガスフリーバーニングアーク中の ThO₂(2wt%)入りタングステン電極においても同様のモデル化がなされている(Nemchinsky *et*

al., 2012). 実験から求められたエスケープファクタは $\gamma = 0.01 \sim 0.05$ (Nemchinsky *et al.*, 2003) となる一方, 数値解析により算出された値は $\gamma \approx 0.03$ となり, 両者にはやはり良い一致が見られた.

(d) プラズマガスの影響

プラズマガスとしてアルゴンに水素を混合すると陰極消耗率が増加することが示されている. 水素濃度の増加に伴い, アーク軸の電子数密度は増加して半径方向の勾配が急になりアークが収縮する. その結果陰極先端への熱流束が増加し, 先端温度が高くなるためである (Zhou *et al.*, 1998). アルゴンに代わって窒素を用いた場合についても, 電流密度と陰極温度が上昇することが確認されている. このとき, 陰極先端におけるアーク接触面積はアルゴン雰囲気中では 1.2 mm であるのに対し窒素雰囲気中では 0.6 mm となりアークの収縮がみられた (Belevtsev *et al.*, 2016).

タングステンに溶解するガスは圧力と温度と共に増加を示す. 大気圧の窒素は 3270 K において 2.0×10^{-3} at% の含有量となる. 加えてアーク点では励起した分子, 原子, イオンが存在するため, プラズマ分圧, 電流値, 陰極電圧降下に伴いガスの吸収量が増加する. プラズマガスが陰極熔融部に溶解することの陰極消耗への影響を示す実験が Zhukov *et al.* (1989) により行われている. 水素アークを 1.1 MPa の高圧下で 30 分間動作させたのち陰極表面を観察した結果, クレーターが観察された. 過飽和溶解したガスが冷却時に爆発的に放出された跡であり, 液滴飛散を伴っていたと考えられる.

(e) 電極冷却の影響

TIG 溶接用の陰極において, シールドガスによる外側からの冷却に加えて, 先端部の裏面を銅製の水冷ジャケットを用いて強く冷却することによりアークの緊縮が強められる. タングステンに 2.0wt% La_2O_3 , 2.0wt% Y_2O_3 , 2.0wt% ThO_2 を添加した陰極を用いてシールドガスに Ar を用い, アーク電流 100 A から 500 A の条件で 5 s 間の放電を行い水冷の有無の影響を比較した結果, 水冷を行った方が放電中の高温領域の大きさが収縮し, 全ての電極種において放電後の先端部の消耗量が減少することが示された (Liu *et al.*, 2019b).

1.2.3 電子エミッタ添加

直流アークの陰極には高融点金属であるタングステンに, 電子エミッタとして仕事関数の低い金属酸化物を添加したものが用いられる. 純タングステン電極と ThO_2 , MgO , ZrO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 の希土類酸化物を添加したタングステン電極を用いて, 点弧し易さ, 電流電圧特性, アーク圧力, 電極温度, 使用後の電極形状変化などを比較した研究が行われている (Matsuda *et al.*, 1988, Sadek *et al.*, 1990, Ushio *et al.*, 1991). シールドガスに Ar を用い, アーク電流 180A で 60 分の放電後の陰極形状を比較した結果, La_2O_3 -W, Y_2O_3 -W, CeO_2 -W では殆ど形状の変化が見られないのに対し, ThO_2 -W, ZrO_2 -W, MgO -W では先端部の溶融

変形や内部の気孔の発生が見られた。電極温度の測定結果は、 $\text{ThO}_2\text{-W}$ に比較して、 $\text{CeO}_2\text{-W}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-W}$ の電極が低い温度を示した。

$\text{ThO}_2\text{-W}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-W}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-W}$ 電極の消耗特性の比較が行われた(Tanaka *et al.*, 1995)。アーク電流 100 ~ 500 A の条件で 60 分の放電後の電極を比較した結果、どの電流値でも $\text{ThO}_2\text{-W}$ が最も高い消耗率を示した。アーク放電後の電極表面の EDX 線分析を行った結果、添加物は時間と共に電極先端部に移動し集中していた。一般に希土類酸化物はタングステンと反応し、さらに融点の低い化合物を作る。 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 のタングステン化合物は電極動作中に熔融し、容易に電極内部を移動して電極先端部に供給されるが、融点が高い ThO_2 は、先端部で蒸発に供給が追いつかず、純タングステンのような状態になると考えられる。

$\text{ThO}_2\text{-W}$ 陰極の消耗率の電流依存性が調べられている(Casado *et al.*, 2001)。直径 2.4 mm の電極に対しアーク電流を 30 A から 210 A まで増加させたところ、消耗率はある電流 I_{CR} まで増加した後、減少し一定値を示した。電流増に伴い陰極先端部の温度が上昇して ThO_2 の消費が促進される一方、陰極内部からの拡散による供給も増えるためであると考えられる。

純タングステンと $\text{ThO}_2\text{-W}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-W}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-W}$ 電極を用いて、電極表面の仕事関数と温度を比較した研究も行われている(Tanaka *et al.*, 2005, Tashiro and Tanaka, 2012)。アーク電流 200 A の条件下で測定した仕事関数は、純 W 4.6 eV、 $\text{ThO}_2\text{-W}$ 2.8 eV、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ 3.0 eV となり、それぞれ W、 ThO_2 、 La_2O_3 自体の文献値と良く一致する。これは、陰極の表面を熔融した添加物が覆っているためである。このように仕事関数の低い添加物が熱電子放出機構のエミッタとして働くため、電極先端温度が低く抑えられる。しかし、 $\text{ThO}_2\text{-W}$ と $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ の比較では、仕事関数の低い $\text{ThO}_2\text{-W}$ の電極先端温度が 3723 K と $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ の 3481 K より高温となった。これは、添加物の融点が高い $\text{ThO}_2\text{-W}$ は熔融して広がる面積が狭いため、アークルートが集中してアーク電流密度が高くなるためである。

Ar アーク中の陰極表面温度を CCD カメラで計測した結果、 $\text{ThO}_2\text{-W}$ 電極の先端温度は純 W 電極に比較して約 1000 K 低い値を示した(Bergner *et al.*, 2011)。 $\text{ThO}_2\text{-W}$ の電極表面温度から Richardson-Dushman 式を用いて実効仕事関数を計算した結果、 $I = 2.5$ A、 $T = 2390$ K から $I = 12.5$ A、 $T = 2660$ K の間で $\phi = 3.0$ eV となり、純タングステンの $\phi = 4.55$ eV から低下していることがわかった。これは、 ThO_2 の表面被覆率 0.5 に相当する。さらに高電流の条件下で、アーク後の $\text{ThO}_2\text{-W}$ 電極先端部を SEM と EDX で分析した結果、高消耗部-Th 枯渇部-Th 濃縮部の 3 領域が見られた(Sillero *et al.*, 2010)。

アーク電流を $I = 30 \sim 200$ A に変化させた条件において、陰極先端温度を単色測温法で測定し、アーク電流密度から Richardson-Dushman 式を用いて仕事関数 ϕ を求めた結果、電極温度 $T = 2900$ K のとき $\phi = 3.2$ eV、 $T = 3700$ K のとき $\phi = 4.0$ eV となった。仕事関数が高い値を示すのは、電流増加に伴い ThO_2 の供給が消耗に追いつかなくなって枯渇し、表面被覆率が下がったためと考えられる。純タングステン電極に対して同電流条件 $I = 200$ A での表面温度を測定したところ 3800 K となり、高温の ThO_2 電極表面は W 電極とほぼ同じ状態であ

ることが示されている(Gadzhiev *et al.*, 2016).

一方, La_2O_3 -W の電流 $I = 200 \text{ A}$ における陰極温度は $T = 3000 \text{ K}$ と低く, 仕事関数は $\phi = 2.7 \sim 3.0 \text{ eV}$ 相当であることが計算されている. このように La_2O_3 は低い陰極温度でも高い表面被覆率を示すことができる (Gadzhiev *et al.*, 2015). ThO_2 に対する代替電子エミッタとして高い効果を示す La_2O_3 もアークランプ用途ではちらつきの問題がある(Hoebing *et al.*, 2015). 陰極先端部の添加物が枯渇すると再供給されるまでの間, アーク点は一時的に陰極側面に移動する. 陰極に近いプラズマからの光強度の一時的な変動が生じる結果, ちらつきとして観察される. Traxler *et al.* (2018)は, 2wt%の La_2O_3 を添加したタングステン電極に $6 \mu\text{g/g}$ のカーボンを添加するとちらつきが抑止される効果について調べ, カーボンはタングステン母材中のランタンの拡散を促進することがわかった.

1.2.4 金属蒸気の観測

プラズマ中の金属蒸気分布を可視化する試みが, 分光器, モノクロメータやバンドパスフィルタと組み合わせた高速度カメラを用いて行われてきた.

GTA 溶接では, 陽極である溶接母材の熔融部から発生する金属蒸気がアーク中に混入してアーク特性に影響を与えるため, 金属蒸気の観察が重要となる. Dunn *et al.* (1986)は, モノクロメータとカメラを組み合わせて, ステンレス鋼材から発生する Fe, Cr, Mn の他に Al, Ca といった微量元素の発光を単色写真に撮影している. 得られた金属蒸気分布は, 熔融池のすぐ上のアークの領域に集中していることが示された. Tanaka, M. *et al.* (2012)は, 金属蒸気の混合と拡散の過程を観察するため, モノクロメータと高速度カメラを組み合わせて Fe, Cr, Mn 原子の発光分布を観察した. Cr と Mn 蒸気はアークプラズマ中に大量に存在するのに対して, Fe 蒸気は殆ど存在していなかった. これは, Fe は沸点が高く, イオン化エネルギーが高いため, プラズマアーク中に拡散できず外側に押し流されるためと考えられている.

GMA 溶接では, 陰極材が蒸発し大量の蒸気がアークプラズマ中に混入することからアークの特性はより大きな影響を受ける. Zielinska *et al.* (2007)は, バンドパスフィルタと高速度カメラを組み合わせた手法により Ar アーク中の Fe 原子発光を観察している.

金属蒸気密度を定量化するため, GMA 溶接に対して分光器を使った解析の試みも進められてきた. Zielinska *et al.* (2007, 2010)は, Ar I と Fe I のシュタルク広がりから電子密度と電子温度の半径方向分布を求め, プラズマ軸近傍において電子温度が 13000 K から 7000 K まで低下しており, これは高い金属蒸気密度によるものである可能性を示している. Valensi *et al.* (2010)は, シュタルク広がりから求めた電子温度が, Fe I のボルツマンプロット法により得られた励起温度とほぼ等しいことを示した上で, Fe I と Ar I の発光強度比から Fe の相対密度を計算している. Rouffet *et al.* (2010), Wilhelm *et al.* (2012), Kozakov *et al.* (2013)は, Ar I のシュタルク広がりから求めた電子密度とボルツマンプロット法から求めたプラズマ温度と各発光種の密度から Fe の蒸気密度分布を定量的に求めた. アーク軸付近において陰

極ワイヤから発生した Fe 比率が最大 70%に達し、プラズマ温度が約 8000 K に低下していることを示した。

アークプラズマ中の金属蒸気を全体として捉えるため、分光器による金属蒸気密度分布の計測手法を高速度カメラによる可視化手法と組み合わせる試みが進められてきた。Tsujiura *et al.* (2012)は、GMA 溶接において 2 台のモノクロメータと高速度カメラを使って Ar I と Fe I の発光強度と Fowler-Milne 法から求めた温度から Fe 蒸気分布を求めた。ただし、Fe I の Fowler-Milne 法から求めた温度は、Rouffet *et al.* (2010)と同様の相対強度法により求めた値より低く見積もられる傾向があるとしている。Nakanishi *et al.* (2013)は 3 台のモノクロメータと高速度カメラを使って、He I の Fowler-Milne 法によるアーク温度と Fe I の二波長による相対強度法による Fe 蒸気温度から Fe 蒸気密度を計算する手法により GTA 溶接アーク中の Fe 蒸気挙動を観察している。同様の手法は GMA 溶接アークにも適用されている(Shigeta *et al.*, 2015)。

アークプラズマ中の金属蒸気分布の観察は軸対称を仮定した解析がなされてきたが、GMA 溶接では液滴等の影響により非対称、非定常なアーク形状を観測する必要がある。Siewert *et al.* (2013)は、Ar アーク中の Fe 蒸気発光に対してミラープリズムを用いて 2 方向からのステレオ画像をバンドパスフィルタ付き高速度カメラで観測し、三次元計測を行った。Kataoka *et al.* (2015)は、Ar I と Fe I の二波長に対し 6 方向から合計 12 台のバンドパスフィルタ付き高速度カメラを用いてさらに詳細な三次元の発光強度画像を得た。さらに Nomura *et al.* (2017)、Toda *et al.* (2018)は Ar I と 2 波の Fe I の 3 波長に対し 2 方向から合計 6 台のバンドパスフィルタ付き高速度カメラを用いて、Ar I の Fowler-Milne 法と Fe I の相対強度法を組み合わせた手法(Nakanishi *et al.*, 2013)により三次元の Fe 蒸気密度分布を得ている。

1.3 直流アークの産業応用

1.3.1 ナノ粒子合成

気相法によるナノ粒子合成法の一つにプラズマ法がある。反応の種類によって、加熱だけで蒸発させる PVD 法と化学反応を用いた CVD 法に大別されるが、熱プラズマを高温の熱源として用いる場合は前者に、非平衡プラズマにより生成されたラジカルなどの活性化学種を利用する場合は後者に分類される。

プラズマ PVD 法によるナノ粒子合成法では、10000 K 以上の高温を利用して原料を蒸発させ、低温領域に向かう過程で核生成、凝集を経てナノ粒子が生成する。熱プラズマを用いたナノ粒子合成法の大きな特徴として、原料とプラズマガスの自由度が大きいことが挙げられる。液相法では主に化学的な手法でナノ粒子を合成するため、還元しにくい卑金属ナノ粒子の合成が困難であるのに対し、プラズマ PVD 法ではそれらの合成も比較的容易である。そのため、従来のプロセスでは用いることができなかった、安価で安全な原料を用いることができる。さらに、蒸気の冷却速度を $10^5 \sim 10^6$ K/s 程度と高速にできるので、通常では合成しにくい非平衡相や準安定相を得ることができるのも大きな特徴である。

熱プラズマを用いたナノ粒子合成法では、主に直流アークを用いたもの、高周波熱プラズマを用いたものが広く研究されている。中でも直流アークを利用したナノ粒子の作製プロセスの産業応用が期待されている。高温のアークを利用して陽極上に置いた原料母材を直接蒸発させるため、原料にはバルク固体や粉体を固めたペレットを用いることができる。

(a) 金属, 合金

ナノ粒子の高温における酸化等の反応を抑制するため、不活性のプラズマガスとして高純度の Ar や He のような希ガスが用いられる。Ti (Mahoney and Andres, 1995), Fe (Bica, 1999), Ni (Wei *et al.*, 2006), Al (Chazelas *et al.*, 2006), Sn (Chen *et al.*, 2007), Ag (Chen *et al.*, 2007), (Shinde *et al.*, 2009), Cu (Shin and Park, 2010) といった金属微粒子や Mg-Al の合金 (Karbalaei *et al.*, 2015), C の微粒子 (Liang, 2017) を作製した例が報告されている。

直流アークの産業応用上の実用性を高める技術として、水素アークを利用した活性プラズマ-溶融金属反応法が開発された (Uda, 1983)。本手法はアーク中で活性化させた水素と溶融金属を反応させたとき、金属ナノ粒子の生成速度が増加する現象を利用するものである。ナノ粒子の生成速度はプラズマガスとして Ar 雰囲気中の H₂ 濃度を 50% までの増加させるとき、指数関数的な増加を示す。16 種の遷移金属およびセラミックに対して、超微粒子化作用が確認されている (Uda and Ohno, 1984)。この効果は、プラズマ中で解離した水素原子が溶融金属に過飽和に溶解し、水素分子への再結合、放出過程で発生する反応熱が溶解金属を局所的に加熱し、蒸発が促進されるためと考えられる。金属種毎に異なるナノ粒子生成速度が測定されるが、水素原子の再結合反応熱と金属蒸発熱の比率を示すパラメータ R_p と良い相関関係を示すことから、一種の強制蒸發現象であると考えられる (Ohno and Uda, 1984)。

産業用材料製造への応用例としては、電池の触媒用として良好な結晶性と粒度分布の特性を持つ Ni 微粒子 (Su *et al.*, 2018)、磁性体材料として高飽和磁化と高純度の特性を持つ Fe ナノ粒子 (Zhu *et al.*, 2019) の作製が報告されている。

活性プラズマ-溶融金属反応法は原料母材に合金インゴットを用いて、Fe-Ni, Cu, Si (Ohno and Uda, 1989), Ag-Cu, Pd (Uda, 1992) のような合金ナノ粒子を得ることができる。粒子の組成比は、原料合金の比率とは異なるが、高温における金属の平衡蒸気組成に等しいことが分かっている。また、Cu-Si, Ge, Sn, Al, Ga (Nosaki *et al.*, 1994a), Al-Fe, Co, Ni, Cu, Pd (Nosaki *et al.*, 1994b) の系においても原料合金比率とナノ粒子成分の関係が調べられている。

このように 2 元素からなる合金または金属間化合物へ応用した例としては、金属シリサイド Cr-Si (Lu *et al.*, 1999), Si-Ti, Mo, V (Watanabe *et al.*, 2001), 磁性体 Fe-Cr (Li *et al.*, 1997a), Fe-Ni (Li *et al.*, 1997b), (Dong *et al.*, 1999), Fe-Co (Li *et al.*, 1998a), Fe-Sn (Lei *et al.*, 2007), Dy-Al (Zhang *et al.*, 2006), 水素吸蔵合金 Ce-Ni (Cui and Zhan, 1996), Ti-Fe (Liu *et al.*, 2004), リチウムイオン電池 Sn 系負極材 Sn-Sb (Wang *et al.*, 2007), Sn-Fe, Al, Ni (Gao *et al.*, 2016), 電極材その他 Ni-Al (Wang *et al.*, 2006), Sn-Ag (Tanaka and Watanabe, 2008, 2013), Mg-Al (Lee *et al.*, 2010), Ni-Cu (Song *et al.*, 2010) などの用途への応用がある。

水素の再結合熱による蒸発促進を示す R_p だけでは説明できない例として、プラズマガスの Ar に対する水素濃度を 0% から 50% へ増加させると、母材の組成比に応じた蒸気圧の比率の計算値に対して、微粒子の元素比率が変化することが報告されている。Fe-Ti 系では原料母材の Fe/Ti 比率が 50% のとき、水素濃度の増加に伴い Fe は R_p で説明される単体時の蒸発速度より最大 3 倍高い値を示すこと (Liu *et al.*, 2004), Ni-Al 系では Ni の比率が増加すること (Wang *et al.*, 2006), Mn-Al 系では Mn の比率が増加すること (Lee *et al.*, 2010), Ni-Cu 系では Cu の比率が増加すること (Song *et al.*, 2010) が報告されている。Sn-Ag 系では水素濃度の増加に伴い Sn の割合が増加するが、蒸気圧の高い水素化物 SnH が寄与しているためと考えられる (Tanaka and Watanabe, 2008, 2013)。

ナノ粒子作製の産業応用において粒径分布制御は重要な問題となる。プラズマガスの水素添加濃度を増加させるに従い生成される微粒子の平均粒径が増加することが示されている (Tanaka and Watanabe, 2008, Lee *et al.*, 2010)。Ar 雰囲気に対する窒素混合比率を増加させたときについても Ni や Cu 粒子の平均粒径が増加することが示されている (Cho *et al.*, 2013)。これらの現象は陽極に溶け込んだ水素もしくは窒素の再結合に伴う加熱で金属蒸気密度が増加したためと説明される。また、クエンチガスを導入することにより平均粒径が減少すると共に粒径分布が縮小することが示されている (Mahoney and Andres, 1995)。Shin and Park (2010) は Ar プラズマガスに対する窒素添加量を 95% 以上に増やすと、得られる Cu 粒子の粒径分布が 100 nm 以下となることを示した。Förster *et al.* (2012) は、パラメータとしてアーク電流、アーク長、キャリアガス流量、シースガス流量、クエンチガス流量、シースガスの水素添加濃度を最適化することで、Cu 粒子の平均粒径を 4~50 nm の間で制御し、幾何標準偏差を 1.6~1.7 に抑えたことが報告されている。

アーク放電は水中でも可能であり、両電極を水溶液中に入れてナノ粒子の生成を行う研究が報告されている。金属微粒子としては Cu (Yao *et al.*, 2005, Burakov, 2008), Ag (Ashkarran, 2010), Sn (Saito *et al.*, 2014a), Ti (Haghighi and Poursalehi, 2015a), Ni (Haghighi and Poursalehi, 2015b), Fe (Kheradmand *et al.*, 2015), Bi (Hashemi *et al.*, 2019) を作製した例が報告されている。合金では Ag-Cu (Rahaghi *et al.*, 2015) の作製が報告されている。これらの例では陰極および陽極は同じ金属種が用いられ、電極間の放電により蒸発した水蒸気がプラズマガスとして作用する。陽極から発生した金属蒸気の冷却、凝縮過程が気体中に比べてより高速になる、生成した粒子の表面修飾工程において溶液中の化学反応を利用することができるという特徴がある。

(b) 酸化物

金属酸化物のナノ粒子を作製する方法としては、大きく 2 つの方法に分類される。一つは、Ar プラズマで陽極材料から発生させた金属蒸気に対し酸素を混合する方法であり、反応室内に酸素を導入して Al_2O_3 , Fe_3O_4 (Chazelas *et al.*, 2006), Fe_2O_3 (Banerjee *et al.*, 2006a), Al_2O_3 (Das *et al.*, 2008), Al_2O_3 , Fe_2O_3 (Kulkarni *et al.*, 2009), TiO_2 (Banerjee *et al.*, 2010)

を作製した例, および急速冷却中に酸素を導入して TiO_2 (Mahoney and Andres, 1995), SnO_2 (Chen *et al.*, 2007) を作製した例が報告されている. 2 番目の方法としては, Ar プラズマによって金属ナノ粒子を生成し, 完全に冷却して一度捕集した後に空气中で $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱して酸化処理を行う方法により Fe_2O_3 (Cui *et al.*, 1995, 2000, Li *et al.*, 1998b), Sm_2O_3 , Nd_2O_3 (Liu *et al.*, 2003) を作製した例が報告されている. Zhang *et al.* (2020) は原料の Fe_2O_3 粉末を等重量のグラファイト粉末と混合して圧縮することで陽極として機能する棒材とした. 水素混合 Ar プラズマプロセスにより得られたナノ粒子を空气中で加熱酸化処理し, グラファイトでコートされた Fe_2O_3 ナノ粒子を作製した.

また水中放電により合成された金属微粒子は, 同時に水の解離により生じた活性種による酸化を受ける. Cu_2O , W_xO_y , ZnO などの氧化物相が金属相と共に存在することがわかった (Burakov, 2008). Cu は水中で CuO への結晶成長が進むが, 還元剤としてアスコルビン酸を加えると Cu_2O 粒子となり, さらに強力な還元剤としてヒドラジン水和物を加えると Cu 微粒子が得られ, 添加剤によって組成を制御できることが示された (Yao *et al.*, 2005). Sn は水中で SnO への酸化が進行するが, 表面保護基として臭化セチルトリメチルアンモニウムを加えると酸化されず Sn 微粒子が得られた (Saito, 2014b). Ti は水中では TiO への酸化が進行するが, メタノール, エタノール, アセトン中で放電を行った場合には部分的な酸化に留まった (Haghighi and Poursalehi, 2015a). Fe は窒素バブリングにより溶存酸素量を低下させた水を使うと酸化することなく金属微粒子が得られた (Kheradmand *et al.*, 2015). Ni は水中での酸化は起こらず金属微粒子が得られた (Haghighi and Poursalehi, 2015b). また, 部分酸化された金属粒子は光透過スペクトル解析の結果から Zn/ZnO (Ziashahabi *et al.*, 2018), $\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$ (Hashemi *et al.*, 2019) のように表面に酸化被膜をもつコア・シェル構造となっていると考えられている.

(c) 窒化物

金属窒化物のナノ粒子の作製方法は, 金属蒸気の状態での窒素源を混合する方法に限られる. 混合方法として, Ar プラズマで生成した金属蒸気を反応室内で窒素と混合する方法で TiN (Mahoney and Andres, 1995), AlN (Banerjee *et al.*, 2006b, Das *et al.*, 2008, Kulkarni *et al.*, 2009) を作製した例, 水素混合 Ar プラズマで生成した金属蒸気に NH_3 を混合する方法で AlN (Munz *et al.*, 1999) を作製した例および水素, 窒素混合 Ar プラズマを用いる方法で Ag-AlN (Ohsaki and Li, 1999), Fe-TiN (Sakka *et al.*, 2002) を作製した例が報告されている. Uda *et al.* (2007) によると, 窒素のみを混合した Ar プラズマを用いた場合, 窒素との親和力の大きい ZrN , TiN が生成可能であるが, より窒素親和力の小さい Al では Al と AlN の混合したナノ粒子が生成され, Si では窒化物ナノ粒子は生成されない. このように窒素との親和力が大きい一部元素のみが容易に作製可能であるが, Ohno *et al.* (1995) は水素混合 Ar プラズマによる金属蒸気発生領域と NH_3 添加による窒化領域のガス条件を独立に制御可能な装置を用いて γ' - Fe_4N を得ている.

1.3.2 溶接, 溶射, 切断

溶接技法の一つにアーク放電の熱を利用したアーク溶接がある。アーク溶接は金属材料（母材）とワイヤー（溶接棒）の間にアーク放電を起こすことで熱を発生させる。アーク放電中ではプラズマガスは 15000~20000 K という高温に達し、母材の金属を溶融させる程の温度となる。不活性のガスをシールドガスとして噴射させることで、溶接面を大気から遮断すると共に、シールドガス自体がプラズマガスとなりアーク放電を安定に維持する。アーク溶接には溶融式と非溶融式に大別される。溶融式は、GMAW(Gas Metal Arc Welding)といい電極自体が溶加材となる。一方、非溶融式は GTAW(Gas Tungsten Arc Welding)といい電極には非消耗電極であるタングステンを使用し、溶加材として別に溶加棒を用いる。溶融式の中でもシールドガスに不活性ガスを用いたものを MIG(Metal Inert Gas)溶接、不活性ガスと二酸化炭素の混合ガスを用いたものを MAG(Metal Active Gas)溶接という。非溶融式にはシールドガスに不活性ガスを用いた TIG(Tungsten Inert Gas)溶接がある。

陰極が消耗しない TIG 溶接は高品質の溶接が可能であるが、溶接速度が遅く、厚い板材の接合には時間を要するという問題がある。板材を貫通して溶接するためキーホール TIG(K-TIG) トーチが開発されている(CSIRO, 1995)。タングステン電極の基部を覆う銅製水冷ジャケットと電極の周囲を覆ったプラズマガスノズルにより強く冷却することで、アークの緊縮が生じて溶融池が深くなる効果がある。Liu *et al.* (2019a, 2019b)は水冷部と陰極先端の距離を近付ける改良を行い、温度勾配を大きくすることで陰極先端における電子放出領域が狭くなる結果、アークの緊縮が強められることを示した。また、Konishi *et al.* (2014a, 2014b)はプラズマガスノズルの内側にさらに狭窄ノズルを追加してシールドガスを内側・外側の層に分けて独立に制御することでアークプラズマの緊縮を生じさせ、中心部の温度が上昇する効果を得ている。

溶射は母材表面に金属などの溶融粒子を輸送し高速で堆積させることで、被膜を作製する方法である。熱プラズマを用いた溶射にはアーク溶射とプラズマ溶射がある。アーク溶射では連続的に送給される 2 本の溶射用線材を電極とし、その先端間で直流アークを発生させる。このアークの熱で線材を溶融させ、その液滴を圧縮空気で微細化し噴射する。プラズマ溶射では直流アーク放電により溶射ガン中にプラズマジェットを発生させる。このプラズマジェット中に粉末状の溶射材を投入することで溶融させ噴射させる。大気中で生成した溶射膜には粒子間の空隙が多く貫通気孔が残存するが、減圧した不活性ガス雰囲気下で行うプラズマ溶射では緻密で酸化されていない皮膜を生成することができる(Nakata and Ushiroda, 1997)。また溶射材として懸濁液を噴霧することで 1 μm 以下の溶融粒子を生成し、緻密な皮膜を形成する技術も開発されている(Fauchais *et al.*, 2005)。

アーク切断は電極と母材間に発生させたプラズマをノズルのピンチ作用で緊縮させたアークを用いて、母材を局所的に溶融し切断する技術である。プラズマガスに空気(酸素)を用いると母材の酸化反応熱を利用して鋼材の切断効率を向上することができる。タングステン陰極は酸化性のプラズマガス中では著しく消耗するため、比較的耐久性の良好なハフ

ニウム電極が用いられる。Ghorui *et al.* (2016)の研究によると、ハフニウム陰極を酸素もしくは窒素雰囲気中で連続的に使用したとき消耗速度が当初の 60 ~ 90 min で急減し、その後はほぼ一定値で安定する現象が見られた。これは融点が 2501 K の Hf に対して、より高融点の酸化物 HfO (3031 K)または窒化物 HfN (3578 K)が表面に形成されるためと考えられる。

1.3.3 廃棄物処理

熱プラズマは高温、高エネルギー密度などといった特徴から廃棄物処理にも広く用いられている。また熱プラズマは高化学活性といった特徴も有しており新たな産業廃棄物処理プロセスの開発も期待されている。これらの用途には、非移行型のプラズマトーチを用いた加熱処理装置が実用化されている。

都市ごみ焼却灰中の飛灰には、Cu, Zn, Cr, Cd などの重金属とダイオキシン類のような低温焼却時の副生成物が含まれる。プラズマアークを用いた溶解炉により 1000°C 以上の高温で金属類を含んだ灰をガラススラグの中に固定化し、ダイオキシン類を分解することで、減容と共に埋め立て処理に適した無害化処理が行われている (Scarinci *et al.*, 2000, Cheng *et al.*, 2007, Wang *et al.*, 2009)。火力発電所から排出される飛灰には、重金属の他に SiO₂, Al₂O₃, アルカリ, アルカリ土類, 遷移金属等が含まれており、そのままあるいは NaO₂ を添加することでガラスセラミック化による固定化処理が行われている (Barbieri *et al.*, 2001, Sheng *et al.*, 2003)。

都市固形廃棄物を焼却炉ではなく直接プラズマ炉で熱処理することで、無機物のガラススラグ化と同時に有機物の合成ガスへの熱分解処理が実用化されている (Jung *et al.*, 2005, Vaidyanathan *et al.*, 2007, Byun *et al.*, 2010, Li *et al.*, 2016)。合成ガスは主成分として H₂, CO を含み燃料ガスとして利用することができる。下水汚泥をガラス化処理した時に生成された燃料ガスを発電に用いた場合、プラズマ炉を含む設備全体に必要な電力を上回ることが示されている (Mountouris *et al.*, 2008)。また、プラズマを用いない加熱ガス化装置ではタールや有機硫黄化合物が生成して装置を腐食させる問題があるが、プラズマ炉による 2 次ガス処理装置を追加することで H₂, CO とスクラバ除去しやすい H₂S に分解することができる (Materazzi *et al.*, 2015)。都市固形廃棄物のプラズマガス化溶解装置において、反応炉内に噴射するガスを空気から水蒸気に変えると、合成ガスの収量が大幅に増加する結果が得られている (Zhang *et al.*, 2012)。

パーフルオロカーボン(PFC)類(CF₄, C₂F₆, C₃F₈), NF₃, SF₆, CHF₃ は半導体製造工程で多く使用されるガスであり、クロロフルオロカーボン(CFC)を始めとするフロン類(HFC, HFC-134a, HFC-32)は冷媒ガスの用途がある。いずれも高い地球温暖化係数を持つため廃棄の際には大気中へ放出することなく適切な処理が必要とされる。熱プラズマはプラントの排気などに含まれるガス廃棄物処理への応用も研究、実用化されている。

CF₄ は PFC のなかで最も安定したガスの一つとして分解のための研究対象となっている。N₂ プラズマを用いて CF₄ を高効率で分解できることが示されており (Choi *et al.*, 2009), 酸化

分解の効果が期待される空気プラズマとの比較では NO_x の生成が抑制されることが示された。また少量の NF_3 が生成される問題に対しては H_2 を添加することで HF への分解生成が増加することがわかった(Choi *et al.*, 2012)。

フロンはプラズマの高温によって容易に分解可能であるが、分解ガスは下流の低温領域において CF_4 などの副生成物を合成してしまう。水蒸気プラズマを用いると、水素、酸素、水酸基などの活性種が分解ガスとともに存在するため、合成ガスとして H_2 , CH_4 , CO , CO_2 が生成すると同時に、Cl や F は HCl, HF となって副生成物の抑制が可能となる。ここで発生した HCl や HF はプラズマ装置にアルカリスクラバを組み合わせることで容易に除去することができる(Chun and Lee, 2014, Ko *et al.*, 2014)。

フロン類の処理プロセスとして、水蒸気プラズマを用いた CF_2Cl_2 の分解が検討されている(Murphy, 1998, Murphy *et al.*, 2002)。150 kW で発生させた直流プラズマジェットに水蒸気を噴射することにより、40 L/min で供給した CF_2Cl_2 の分解を行うことができる。このプロセスでは、100 kg/h のハロンや CFC などが 99.9999%の割合で分解できる(Heberlein and Murphy, 2008)。同様に水蒸気を反応室内に導入する方法によって CF_4 や NF_3 を分解できることが示された(Kim and Park, 2008, Han *et al.*, 2011)。これは水蒸気の高い比熱容量と OH ラジカルの高い酸化効果によるとされる。次に、Cu 製の陽極ノズル内で水を気化する構造により水蒸気をプラズマガスとして用いた水プラズマ装置が開発され、 CF_4 , HFC-134a, HFC-32 (Watanabe and Tsuru, 2008, Saito and Watanabe, 2010)といったフロン類の分解、アセトン(Naregerile and Watanabe, 2012), 1-Decanol(Choi and Watanabe, 2012)などの揮発性有機化合物(VOC)の分解、排水中のフェノール(Yuan *et al.*, 2010)の分解に適用された。

直流アークはポリ塩化ビフェニル(PCB)の処理にも用いられている。水蒸気プラズマによる PCB と四塩化炭素の混合物の分解では、99.9999%以上の分解率が得られている(Kim *et al.*, 2003)。分解後の主生成物は CO , CO_2 , HCl, Cl_2 , CH_4 と反応容器内に残ったカーボンの粒子であった。また、空気雰囲気中での移行式直流アークを用いた PCB を含む廃油の処理においても PCB の分解率は 99.99999%に達している(Park *et al.*, 2009)。

1.4 研究目的

直流アークは広い産業分野で使用されてきたが、近年特にナノ粒子製造プロセスへの応用が期待されている。陰極消耗の低減はプロセスコスト削減のため重要な問題であるが、プラズマ補助ガスとして窒素のような分子ガスを用いた条件下での消耗機構は未だ明らかにされていない。本研究の目的は、大気圧 Ar- N_2 DC アーク中でのタングステンベースの陰極の消耗メカニズムを解明することである。陰極表面から発生した金属蒸気は、バンドパスフィルタを備えた高速度カメラシステムによって可視化をおこなった。可視化と測定温度測定結果を組み合わせることでタングステンの蒸発メカニズムを考察した。アーク温度測定によって、アークの高温領域におけるタングステン原子のイオン化しタングステン蒸気の特徴的な分布を形成する現象の説明を試みた。またこれらの観察手法を用いて様々な電子エミッ

タを添加した陰極の消耗現象の比較を行った。このように電極消耗現象の理解を進めることで、より長い電極寿命が実現し、工業用途における窒素アークの使用がさらに促進されることが期待される。

1.5 本論文の構成

本論文は、結論を含めて6章で構成されている。2章では、電極現象を観測するための基本的手法として、金属蒸気、電極温度、アーク温度に対する放射分光技術を確立した。

3章では、陰極起源の金属蒸気の観察を行い、次に電極表面温度、アーク温度分布の測定結果と関連付け、特異な蒸気分布の説明を行った。4章では、窒素雰囲気中で陰極消耗率が増加する現象に対し、陰極温度と関連付けた説明を行った。5章では、陰極消耗率を低減するため、様々な電子エミッタ添加物の電極現象への影響を比較した。最後に6章では、本研究の総括を行う。

参考文献

- Ashkarran, A. A.: A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Curr. Appl. Phys.* 10, 1442-1447 (2010).
- Banerjee, I., Kulkarni, N. V., Karmakar, S., Tak, A. K., and Murthy, S. P. S. S.: In situ optical emission spectroscopic investigations during arc plasma synthesis of iron oxide nanoparticles by thermal plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 34(4 I), 1175-1182 (2006a).
- Banerjee, I., Joshi, N. K., Sahasrabudhe, S. N., Karmakar, S., Kulkarni, N. V., Ghorui, S., Tak, A. K., Murthy, P. S. S., Bhoraskar, S. V., Das, A. K.: In situ studies of emission characteristics of the dc thermal arc plasma column during synthesis of nano-AlN particles. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 34(6), 2611-2617 (2006b).
- Banerjee, I., Karmakar, S., Kulkarni, N. V., Nawale, A. B., Mathe, V. L., Das, A. K., and Bhoraskar, S. V.: Effect of ambient pressure on the crystalline phase of nano TiO₂ particles synthesized by a dc thermal plasma reactor. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2), 581-590 (2010).
- Barbieri, L., Lancellotti, I., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Rincòn, J. M., and Romero, M.: Nucleation and Crystallization of New Glasses from Fly Ash Originating from Thermal Power Plants. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(8), 1851-1858 (2001).
- Belevtsev, A. A., Goryachev, S. V., Isakaev, E. K., and Chinnov, V. F.: Experimental study of the near-electrode plasma-tungsten cathode system in high-current atmospheric-pressure nitrogen arcs. *High Temperature*, 51(5), 583-593 (2013).
- Belevtsev, A. A., Goryachev, S. V., Isakaev, E. K., and Chinnov, V. F.: Lifetime of the thermoemission cathodes of nitrogen plasma generators. *High Temperature*, 54(6), 789-795 (2016).
- Bergner, A., Westermeier, M., Ruhrmann, C., Awakowicz, P., and Mentel, J.: Temperature measurements at thoriated tungsten electrodes in a model lamp and their interpretation by numerical simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(50), 505203, (2011).
- Bica, I.: Nanoparticle production by plasma. *Mater. Sci. Eng. B* 68, 5-9 (1999).
- Boselli, M., Colombo, V., Ghedini, E., Gherardi, M., Rotundo, F., and Sanibondi, P.: High-speed imaging investigation of transient phenomena impacting plasma arc cutting process optimization. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(22) (2013).
- Boulos, M. I.: New frontiers in thermal plasmas from space to nanomaterials. *Nuclear Engineering and Technology*, 44(5), 1-8 (2012).
- Braithwaite, N. S. J.: Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), 517-527 (2000).
- Burakov, V. S., Savastenko, N. A., Tarasenko, N. V. and Nevar, E. A.: Synthesis of nanoparticles using a pulsed electrical discharge in a liquid. *J. Appl. Spectrosc.* 75, 114-124 (2008).

- Byun, Y., Namkung, W., Cho, M., Chung, J. W., Kim, Y. S., Lee, J. H., Lee, C. R., and Hwang, S. M.: Demonstration of thermal plasma gasification/vitrification for municipal solid waste treatment. *Environmental Science and Technology*, 44(17), 6680-6684 (2010).
- Casado, E., Colomer, V., Sicilia, R., and Muñoz-Serrano, E.: An experimental study of the dependence on the current intensity of the erosion of thoriated tungsten cathodes in plasma arcs. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 29(6), 888-894 (2001).
- Chazelas, C., Coudert, J. F., Jarrige, J., and Fauchais, P.: Synthesis of ultra fine particles by plasma transferred arc: Influence of anode material on particle properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16), 3499-3507 (2006).
- Chen, F. F.: *Introduction to Plasma Physics*. Plenum Press (1974). (内田岱二郎(訳): プラズマ物理入門. 丸善 (1977).)
- Chen, J., Lu, G., Zhu, L. and Flagan, R. C.: A simple and versatile mini-arc plasma source for nanocrystal synthesis. *J. Nanoparticle Res.* 9, 203-213 (2007).
- Cheng, T. W., Huang, M. Z., Tzeng, C. C., Cheng, K. B., and Ueng, T. H.: Production of coloured glass-ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology. *Chemosphere*, 68(10), 1937-1945 (2007).
- Cho, Y.-S., Moon, J. W., Chung, K. C., and Lee, J.-G.: Synthesis of Nickel and Copper Nanopowders by Plasma Arc Evaporation. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 20(6), 411-424 (2013).
- Choi, S., Lee, H. S., Kim, S., Hong, S. H., and Park, D. W.: Thermal plasma analysis for the pyrolysis of PFCs on a large scale. *Journal of the Korean Physical Society*, 55(5 PART 1), 1819-1824 (2009).
- Choi, S., Hong, S. H., Lee, H. S., and Watanabe, T.: A comparative study of air and nitrogen thermal plasmas for PFCs decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 193-200 (2012).
- Choi, S., and Watanabe, T.: Decomposition of 1-decanol emulsion by water thermal plasma jet. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 40(11 PART1), 2831-2836 (2012).
- CSIRO: "GTA welding torch design", International Patent Application PCT/AU95/00269 (1995).
- Cui, Z. L., Dong, L. F., and Zhang, Z. K.: Oxidation behavior of nano-Fe prepared by hydrogen ARC plasma method. *Nanostructured Materials*, 5(7-8), 829-833 (1995).
- Cui, Z., and Zhang, Z.: Ce-Ni Nanoparticles with Shell Structure for Hydrogen Storage. *NanoStructured Materials*, 7(3), 355-361 (1996).
- Cui, Z. L., Dong, L. F., and Hao, C. C.: Microstructure and magnetic property of nano-Fe particles prepared by hydrogen arc plasma. *Materials Science and Engineering A*, 286(1), 205-207 (2000).
- Cui, Y., Niu, C., Wu, Y., Rong, M., Sun, H., Niu, L., and Xiong, Q.: Experimental study on the transformation of the W₇₀Cu₃₀ anode erosion mode in DC gaseous arcs-better insights

- into mechanisms of electrode erosion behavior using in situ diagnosis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(47) (2019).
- Chun, Y. N., and Lee, C. H.: Development of a Combined Waterjet Plasma Scrubber for Tetrafluoromethane and By-Product Removal. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(1), 229-237 (2014).
- Das, A. K., Banerjee, I., Bhoraskar, S. V., Sahasrabudhe, S. N., Kulkarni, N. V., and Karmakar, S.: Growth of nano-particles of Al₂O₃, AlN and iron oxide with different crystalline phases in a thermal plasma reactor. *Materials Research Bulletin*, 44(3), 581-588 (2008).
- De Vos J. C.: A new determination of the emissivity of tungsten ribbon. *Physica*, 20(7-12), 690-714 (1954).
- Dong, X. L., Zhang, Z. D., Zhao, Z. G., Chuang, Y. C., Jin, S. R., and Sun, W. M.: The Preparation and Characterization of Ultrafine ZrO₂. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 14(2), 398-406 (1999).
- Dunn, G. J., Allemand, C. D., and Eagar, T. W.: Metal vapors in gas tungsten arcs: part I. spectroscopy and monochromatic photography. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 17(10), 1851-1863 (1986).
- Fauchais, P., Rat, V., Delbos, C., Coudert, J. F., Chartier, T., and Bianchi, L.: Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(2 III), 920-930 (2005).
- Förster, H., Wolfrum, C. and Peukert, W.: Experimental study of metal nanoparticle synthesis by an arc evaporation/condensation process. *J. Nanoparticle Res.* 14, 1-17 (2012).
- Gadzhev, M. K., Sargsyan, M. A., Tereshonok, D. V., and Tyuftyaev, A. S.: Investigation of the argon arc binding to the lanthanated tungsten cathode. *Epl*, 111(2), 25001 (2015).
- Gadzhev, M. K., Sargsyan, M. A., Tereshonok, D. V., and Tyuftyaev, A. S.: One more study of argon arc binding to pure tungsten cathode. *Epl*, 115(3), 6-11 (2016).
- Gao, S., Huang, H., Wu, A., Yu, J., Gao, J., Dong, X., Liu, C., and Cao, G.: Formation of Sn-M (M=Fe, Al, Ni) alloy nanoparticles by DC arc-discharge and their electrochemical properties as anodes for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 242, 127-135 (2016).
- Ghorui, S., Meher, K. C., Kar, R., Tiwari, N., and Sahasrabudhe, S. N.: Unique erosion features of hafnium cathode in atmospheric pressure arcs of air, nitrogen and oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(29) (2016).
- Hackmann, J. and Bebbler, H.: Electrode erosion in high power thermal arcs. *Pure and Applied Chemistry*, 64(5), 653-656 (1992).
- Haghighi, N. R. and Poursalehi, R.: Size, Morphology and Optical Properties of Titanium-based Colloidal Nanoparticles Prepared by Dc Electrical Arc Discharge in Different Liquids. *Procedia Mater. Sci.* 11, 661-665 (2015a).
- Haghighi, N. R. and Poursalehi, R.: The Effect of Liquid Environment on Composition, Colloidal

- Stability and Optical Properties of Nickel Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge in Liquid. *Procedia Mater. Sci.* 11, 347-351 (2015b).
- Haidar, J. and Farmer, J. D.: A method for the measurement of the cathode surface temperature for a high-current free-burning arc. *Rev. Sci. Instrum.* 64, 542-547 (1993).
- Haidar, J. and Farmer, A. J. D.: Surface temperature measurements for tungsten-based cathodes of high-current free-burning arcs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28, 2089-2094 (1995).
- Han, S.-H., Park, H.-W., Kim, T.-H., and Park, D.-W.: Large Scale Treatment of Perfluorocompounds Using a Thermal Plasma Scrubber. *Clean Technology*, 17(3), 250-258 (2011).
- Hashemi, E., Poursalehi, R., and Delavari, H.: Formation mechanisms, structural and optical properties of Bi/Bi₂O₃ One dimensional nanostructures prepared via oriented aggregation of bismuth based nanoparticles synthesized by DC arc discharge in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 51-58 (2019).
- Heberlein, J. and Murphy, A. B.: Thermal plasma waste treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(5), 053001 (2008).
- Hirata, Y., Onda, M., Nagaki, H., and Ohji, T.: In-Situ Measurement of Metal Drop Temperature in GMA Short-Circuiting Welding (in Japanese). In *Journal of High Temperature Society* (Vol. 30, Issue 3, pp. 140-147) (2004).
- Hoebing, T., Hermanns, P., Bergner, A., Ruhrmann, C., Traxler, H., Wesemann, I., Knabl, W., Mentel, J. and Awakowicz, P.: Investigation of the flickering of La₂O₃ and ThO₂ doped tungsten cathodes. *Journal of Applied Physics*, 118, 023306 (2015).
- Inada, Y., Kikuchi, R., Nagai, H., Yamano, Y., Maeyama, M., Iwabuchi, H., Kumada, A., Hidaka, K., and Kaneko, E.: A Systematic Comparison of Intense-Mode Vacuum Arc between CuCr and AgWC Electrode by Using Various Optical Diagnostics. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 48(6), 2224-2236 (2020).
- Jung, C. H., Matsuto, T., and Tanaka, N.: Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW). *Waste Management*, 25(3), 301-310 (2005).
- Karbalaee Akbari, M., Derakhshan, R., and Mirzaee, O.: A case study in vapor phase synthesis of Mg-Al alloy nanoparticles by plasma arc evaporation technique. *Chemical Engineering Journal*, 259, 918-926 (2015).
- Kataoka, K., Nomura, K., Mimura, K., and Hirata, Y.: 3D spectroscopic measurement of argon and metal vapour in MIG welding (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 33(3), 233-241 (2015).
- Kheradmand, E., Delavari, H., and Poursalehi, R.: The Effect of Dissolved Oxygen in Arc Medium on Crystal Structure and Optical Properties of Iron Based Nanoparticles Prepared via Dc Arc Discharge in Water. *Procedia Materials Science*, 11, 695-699 (2015).

- Kim, S. W., Park, H. S., and Kim, H. J.: 100 kW steam plasma process for treatment of PCBs (polychlorinated biphenyls) waste. *User Modeling and User-Adapted Interaction*, 70(1), 59-66 (2003).
- Kim, D. yun, and Park, D. W.: Decomposition of PFCs by steam plasma at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 202(22-23), 5280-5283 (2008).
- Ko, D. G., Ko, S. J., Choi, E. K., Min, S. G., Oh, S. H., Jung, J., Kim, B. M., and Im, I. T.: Perfluorocarbon destruction and removal efficiency: Considering the byproducts and energy consumption of an abatement system for microelectronics manufacturing. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 27(4), 456-461 (2014).
- Konishi, K., Shigeta, M., Tanaka, M., Murata, A., and Murata, T.: Effects of a constricted nozzle on the arc phenomena in the TIG welding process (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 32(2), 47-51 (2014a).
- Konishi, K., Shigeta, M., Tanaka, M., Murata, A., and Murata, T.: Influences of welding conditions on the constricted TIG arcs (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 32(3), 207-212 (2014b).
- Kozakov, R., Gött, G., Schöpp, H., Uhrlandt, D., Schnick, M., Häbler, M., Füssel, U., and Rose, S.: Spatial structure of the arc in a pulsed GMAW process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(22) (2013).
- Kulkarni, N. V., Karmakar, S., Banerjee, I., Sahasrabudhe, S. N., Das, A. K., and Bhoraskar, S. V.: Growth of nano-particles of Al_2O_3 , AlN and iron oxide with different crystalline phases in a thermal plasma reactor. *Materials Research Bulletin*, 44(3), 581-588 (2009).
- Langenscheidt, O., Westermeier, M., Reinelt, J., Mentel, J., and Awakowicz, P.: Investigation of the gas-phase emitter effect of dysprosium in ceramic metal halide lamps. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(14) (2008).
- Lee, J. G., Li, P., Choi, C. J., and Dong, X. L.: Synthesis of Mn-Al alloy nanoparticles by plasma arc discharge. *Thin Solid Films*, 519(1), 81-85 (2010).
- Lei, J. P., Dong, X. L., Zhu, X. G., Lei, M. K., Huang, H., Zhang, X. F., Lu, B., Park, W. J., and Chung, H. S.: Formation and characterization of intermetallic Fe-Sn nanoparticles synthesized by an arc discharge method. *Intermetallics*, 15(12), 1589-1594 (2007).
- Li, J., Liu, K., Yan, S., Li, Y., and Han, D.: Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: An overview. *Waste Management*, 58, 260-269 (2016).
- Li, X. G., Chiba, A., Takahashi, S., and Ohsaki, K.: Preparation, oxidation and magnetic properties of Fe-Cr ultrafine powders by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 173(1-2), 101-108 (1997a).
- Li, X. G., Chiba, A., and Takahashi, S.: Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe-Ni alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 170(3), 339-345 (1997b).

- Li, X. G., Murai, T., Saito, T., and Takahashi, S.: Thermal stability, oxidation behavior and magnetic properties of Fe-Co ultrafine particles prepared by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 190(3), 277-288 (1998a).
- Li, X. G., Chiba, A., Takahashi, S., and Sato, M.: Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles. *Journal of Applied Physics*, 83(7), 3871-3875 (1998b).
- Liang, F., Tanaka, M., Choi, S., and Watanabe, T.: Measurement of anode surface temperature in carbon nanomaterial production by arc discharge method. *Materials Research Bulletin*, 60, 158-165 (2014).
- Liang, F., Tanaka, M., Choi, S., and Watanabe, T.: Investigation of the relationship between arc-anode attachment mode and anode temperature for nickel nanoparticle production by a DC arc discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(12), 125201 (2016).
- Liang, F., Tanaka, M., Choi, S. and Watanabe, T.: Formation of different arc-anode attachment modes and their effect on temperature fluctuation for carbon nanomaterial production in DC arc discharge. *Carbon N. Y.* 117, 100-111 (2017).
- Liu, T., Zhang, Y., Shao, H., and Li, X.: Synthesis and characteristics of Sm_2O_3 and Nd_2O_3 nanoparticles. *Langmuir*, 19(18), 7569-7572 (2003).
- Liu, T., Shao, H., and Li, X.: Synthesis and characteristics of Ti-Fe nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Intermetallics*, 12(1), 97-102 (2004).
- Liu, Z., Chen, S., Cui, S. Lv, Z., Zhang, T., Luo, Z.: Experimental investigation of focusing cathode region by cooling tungsten. *Int. J. Therm. Sci.* 138, 24-34 (2019a).
- Liu, Z., Fang, Y., Chen, S., Zhang, T., Lv, Z., Luo, Z.: Focusing cathode tip characteristics in cooling tungsten. *Energy* 167, 982-993 (2019b).
- Long, N. P., Katada, Y., Tanaka, Y., Uesugi, Y. and Yamaguchi, Y.: Cathode diameter and operating parameter effects on hafnium cathode evaporation for oxygen plasma cutting arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 435203 (2012).
- Lu, J., Yang, H., Liu, B., Han, J., and Zou, G.: Preparation and physical properties of nanosized semiconducting CrSi_2 powders. *Materials Chemistry and Physics*, 59(2), 101-106 (1999).
- Mahoney, W., and Andres, R. P.: Aerosol synthesis of nanoscale clusters using atmospheric arc evaporation. *Materials Science and Engineering A*, 204(1-2), 160-164 (1995).
- Materazzi, M., Lettieri, P., Mazzei, L., Taylor, R., and Chapman, C.: Reforming of tars and organic sulphur compounds in a plasma-assisted process for waste gasification. *Fuel Processing Technology*, 137, 259-268 (2015).
- Matsuda, F., Cathode, G. T. A. M., and Kumagai, T.: Comparative Study on Fundamental Tungsten Arc Characteristics with La-, Y-, Ce-Oxide Tungsten Electrodes (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 6(2), 199-204 (1988).

- Matsuura, T., Taniguchi, K., and Watanabe, T.: A new type of plasma reactor with 12-phase alternating current discharge for synthesis of carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 515, 4240-4246 (2007).
- Monier, R., Thumerel, F., Chapuis, J., Soulié, F., and Bordreuil, C.: Liquid metals surface temperature fields measurements with a two-colour pyrometer. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 101, 72-80 (2017).
- Mountouris, A., Voutsas, E., and Tassios, D.: Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization. *Energy Conversion and Management*, 49(8), 2264-2271 (2008).
- Munz, R. J., Addona, T., and da Cruz, A.-C.: Application of transferred arcs to the production of nanoparticles. *Pure and Applied Chemistry*, 71(10), 1889-1897 (1999).
- Murphy, A. B., and McAllister, T.: Destruction of ozone-depleting substances in a thermal plasma reactor. *Applied Physics Letters*, 73(4), 459-461 (1998).
- Murphy, A. B., Farmer, A. J. D., Horrigan, E. C., and McAllister, T.: Plasma Destruction of Ozone Depleting Substances. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22(3), 371-385 (2002).
- Nakanishi, S., Tsujimura, Y., Kodama, S., Murphy, A. B., and Tanaka, M.: Dynamic Behavior Metal Vapor during Gas Tungsten Arc Welding. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 31(4), 1s-4s (2013).
- Nakata, K., and Ushiroda, M.: Al rich hard coatings on Al alloy by low pressure plasma spraying. *Surface Engineering*, 13(1), 45-50 (1997).
- Nemchinsky, V.: Cathode erosion rate in high-pressure arcs influence of swirling gas flow. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30(6), 2113-2116 (2002).
- Nemchinsky, V. A., and Showalter, M. S.: Cathode erosion in high-current high-pressure arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(6), 704-712 (2003).
- Nemchinsky, V.: Cathode erosion in a high-pressure high-current arc: calculations for tungsten cathode in a free-burning argon arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(13), 135201 (2012).
- Nemchinsky, V.: Cathode erosion due to evaporation in plasma arc cutting systems. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33(2), 517-526 (2013).
- Narengerile, and Watanabe, T.: Acetone decomposition by water plasmas at atmospheric pressure. *Chemical Engineering Science*, 69(1), 296-303 (2012).
- Nomura, K., Yoshii, K., Toda, K., Mimura, K., Hirata, Y., and Asai, S.: 3D measurement of temperature and metal vapor concentration in MIG arc plasma using a multidirectional spectroscopic method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(1), 14 (2017).

- Nosaki, K., Inoue, A., Yamaguchi, T., and Nakane, H.: Preparation of Ultrafine Cu Base Intermetallic Compound Particles by Arc Plasma Method and Their Properties. *Materials Transactions, JIM*, 35(3), 149-155 (1994a).
- Nosaki, K., Inoue, A., and Yokoyama, Y.: Preparation of Ultrafine Al-based Quasicrystalline Particles by Reaction between Nitrogen Plasma and Molten Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 35(8), 543-550 (1994b).
- Ohji, T., Yoshioka, N., Shiwaku, T., and Ohkubo, A.: Temperature measurement by UV thermal radiation (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 12, 368-373 (1994).
- Ohno, S., and Uda, M.: Generation rate of ultrafine metal particles in hydrogen plasma-metal reaction (in Japanese). *Japan Institute of Metals and Materials*, 48(6), 640-646 (1984).
- Ohno, S., and Uda, M.: Preparation for Ultrafine Particles of Fe-Ni, Fe-Cu and Fe-Si Alloys by "Hydrogen Plasma-Metal" Reaction (in Japanese). *Japan Institute of Metals and Materials*, 53(9), 946-952 (1989).
- Ohno, S., Okuyama, H., Honma, K., Takagi, K., Honjo, T., and Ozawa, M.: Synthesis of Ultrafine Iron Nitride Particles by "Reactive Plasma-Iron" Reaction. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 59(4), 408-414 (1995).
- Ohsaki, K., and Li, X.: Preparation of ultrafine composite particles of Ag⁺AlN/Al by nitrogen plasma metal reaction. *Materials Science and Engineering: A*, 262(1-2), 141-147 (1999).
- Okagaito, T., Ohji, T., and Miyasaka, F.: UV Radiation Thermometry of TIG Weld Pool (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 22, 21-26 (2004).
- Park, H. S., Lukashov, V. P., Vashchenko, S. P., and Morozov, S. V.: Study on the plasma treatment of waste oil containing PCB. *Thermophysics and Aeromechanics*, 16(4), 611-620 (2009).
- Peters, J, Yin F., Borges C. F M, Heberlein J. and Hackett C.: Erosion mechanisms of hafnium cathodes at high current, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(11), 1781-1794 (2005).
- Rahaghi, S. H. H., Poursalehi, R. and Miresmaeili, R.: Optical Properties of Ag-Cu Alloy Nanoparticles Synthesized by DC Arc Discharge in Liquid. *Procedia Mater. Sci.* 11, 738-742 (2015).
- Reinelt, J., Westemeier, M., Ruhrmann, C., Bergner, A., Awakowicz, P., and Mentel, J.: Investigating the dependence of the temperature of high-intensity discharge (HID) lamp electrodes on the operating frequency by pyrometric measurements. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(9) (2011a).
- Reinelt, J., Westemeier, M., Ruhrmann, C., Bergner, A., Luijks, G. M. J. F., Awakowicz, P., and Mentel, J.: Investigating the influence of the operating frequency on the gas phase emitter effect of dysprosium in ceramic metal halide lamps. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(29), 13 (2011b).

- Rouffet, M. E., Wendt, M., Goett, G., Kozakov, R., Schoepp, H., Weltmann, K. D., and Uhrlandt, D.: Spectroscopic investigation of the high-current phase of a pulsed GMAW process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(43) (2010).
- Ruhrmann, C., Westermeier, M., Bergner, A., Luijks, G. M. J. F., Awakowicz, P., and Mentel, J.: Investigating the gas phase emitter effect of caesium and cerium in ceramic metal halide lamps in dependence on the operating frequency. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(35) (2011).
- Sadek, A. A., Ushio, M., and Matsuda, F.: Effect of rare earth metal oxide additions to tungsten electrodes. *Metallurgical Transactions, A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 21 A(12), 3221-3236 (1990).
- Saito, G., Zhu, C. and Akiyama, T.: Surfactant-assisted synthesis of Sn nanoparticles via solution plasma technique. *Adv. Powder Technol.* 25, 728-732 (2014a).
- Saito, G., Azman, W. O. S. B. W. M., Nakasugi, Y. and Akiyama, T.: Optimization of electrolyte concentration and voltage for effective formation of Sn/SnO₂ nanoparticles by electrolysis in liquid. *Adv. Powder Technol.* 25, 1038-1042 (2014b).
- Saito, H., and Watanabe, T.: Decomposition mechanism of fluorinated compounds in water plasmas generated under atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(6), 813-829 (2010).
- Sakka, Y., Okuyama, H., Uchikoshi, T., and Ohno, S.: Synthesis and characterization of Fe and composite Fe-TiN nanoparticles by dc arc-plasma. *Journal of Alloys and Compounds*, 346(1-2), 285-291 (2002).
- Sargsyan, M. A., Gadzhiev, M. K., Tereshonok, D. V., and Tyuftyaev, A. S.: Investigation of argon arc binding to the hafnium cathode. *Physics of Plasmas*, 25(7), 1-6 (2018).
- Sato, T., Ohkubo, A., Ohji, T., and Hirata, Y.: Measurement of Temperature Distribution of Molten Pool by UV Thermal Radiation (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 15, 631-638 (1997).
- Scarinci, G., Brusatin, G., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Colombo, P., Hreglich, S., and Dall'Igna, R.: Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(14-15), 2485-2490 (2000).
- Schmidt, M., Schneidenbach, H., and Kettlitz, M.: Pyrometric cathode temperature measurements in metal halide lamps. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(43) (2013).
- Sheng, J., Huang, B. X., Zhang, J., Zhang, H., Sheng, J., Yu, S., and Zhang, M.: Production of glass from coal fly ash. *Fuel*, 82(2), 181-185 (2003).
- Shigeta, M., Nakanishi, S., Tanaka, M., and Murphy, A. B.: Analysis of dynamic plasma behaviours in gas metal arc welding by imaging spectroscopy (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 33(2), 117-125 (2015).

- Shin, M. G. and Park, D. W.: Synthesis of copper nanopowders by transferred arc and non-transferred arc plasma systems. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12, 528-534 (2010).
- Shinde, M., Pawar, A., Karmakar, S., Seth, T., Raut, V., Rane, S., Bhoraskar, S., and Amalnerkar, D.: Uncapped silver nanoparticles synthesized by DC arc thermal plasma technique for conductor paste formulation. *J. Nanoparticle Res.* 11, 2043-2047 (2009).
- Siewert, E., Schein, J., and Forster, G.: Determination of enthalpy, temperature, surface tension and geometry of the material transfer in PGMAW for the system argon-iron. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 224008, (2013).
- Sillero, J. A., Ortega, D., Muñoz-Serrano, E., and Casado, E.: An experimental study of thoriated tungsten cathodes operating at different current intensities in an atmospheric-pressure plasma torch. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(18) (2010).
- Song, A. J., Ma, M. Z., Zhang, W. G., Zong, H. T., Liang, S. X., Hao, Q. H., Zhou, R. Z., Jing, Q., and Liu, R. P.: Preparation and growth of Ni-Cu alloy nanoparticles prepared by arc plasma evaporation. *Materials Letters*, 64(10), 1229-1231 (2010).
- Su, F., Qiu, X., Liang, F., Tanaka, M., Qu, T., Yao, Y., Ma, W., Yang, B., Dai, Y., Hayashi, K., and Watanabe, T.: Preparation of nickel nanoparticles by direct current arc discharge method and their catalytic application in hybrid Na-air battery. *Nanomaterials*, 8(9) (2018).
- Tanaka, K., Matsuda, F., and Ushio, M.: Effect of Additives in Tungsten Electrode (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 13(4), 524-531 (1995).
- Tanaka, M., Ushio, M., Ikeuchi, M., and Kagebayashi, Y.: In situ measurements of electrode work functions in free-burning arcs during operation at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(1), 29-35 (2005).
- Tanaka, M., and Watanabe, T.: Vaporization mechanism from Sn-Ag mixture by Ar-H₂ Arc for nanoparticle preparation. *Thin Solid Films*, 516(19), 6645-6649 (2008).
- Tanaka, M., Waki, K., Tashiro, S., Nakata, K., Yamamoto, E., Yamazai, K., and Suzuki, K.: Visualizations of 2D Temperature Distribution of Molten Metal in Arc Welding Process. *Transactions of JWRI*, 38(2), 1-4 (2009).
- Tanaka, M., Tashiro, S., and Tsujimura, Y.: Dynamic Behavior of Metal Vapor in Arc Plasma during TIG Welding. *Transactions of JWRI*, 41(2012-06), 1-6 (2012).
- Tanaka, Y., Tsuke, T., Guo, W., Uesugi, Y., Ishijima, T., Watanabe, S., and Nakamura, K.: A large amount synthesis of nanopowder using modulated induction thermal plasmas synchronized with intermittent feeding of raw materials. *J. Phys. Conf. Ser.* 406, (2012).
- Tanaka, M., and Watanabe, T.: Mechanism of enhanced vaporization from molten metal surface by argon-hydrogen Arc plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, 076201 (2013).

- Tashiro, S., and Tanaka, M.: Electrode and Weld Pool Phenomena in Arc Welding (in Japanese). *Journal of Plasma and Fusion Research*, 88(7), 383-388 (2012).
- Toda, K., Yoshii, K., Mimura, K., Nomura, K., Hirata, Y., and Asai, S.: 3D spectroscopic measurement of temperature and metal vapor concentration in MIG arc plasma (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 36(1), 39-48 (2018).
- Traxler, H., Wesemann, I., Knabl, W., Nilius, M., Morkel, M., Hobing, T., Mentel, J., and Awakowicz, P.: Carbon doping - A key for the substitute of thoriated tungsten. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 74, 93-98 (2018).
- Tsujimura, Y., Mitsuyoshi, N., and Tanaka, M.: Analysis of Metal Vapor Behavior in Gas Shielded Arc Welding with Consumable Electrode by Imagining Spectroscopy. *Tetsu-to-Hagane*, 98(10), 534-540 (2012).
- Uda, M.: A New process for Preparation of Ultrafine Metal Particles (in Japanese). *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, 22(5), 412-420 (1983).
- Uda, M., and Ohno, S.: Preparation of Ultrafine Powders of Metals and Ceramics by Chemically Reactive Gaseous Plasmas (in Japanese). *Hyomen Kagaku*, 5(4), 426-434 (1984).
- Uda, M.: Production of ultrafine metal and alloy powders by hydrogen thermal plasma. *NanoStructured Materials*, 1, 101-106 (1992).
- Uda, M., Okuyama, H., and Sakka, Y.: Preparation of Nanoparticles by Nitrogen Arc Plasma (in Japanese). *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 14(331), 416-422 (2007).
- Ushio, M., Sadek, A. A., and Matsuda, F.: Comparison of temperature and work function measurements obtained with different GTA electrodes. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 11(1), 81-101 (1991).
- Vaidyanathan, A., Mulholland, J., Ryu, J., Smith, M. S., and Circeo, L. J.: Characterization of fuel gas products from the treatment of solid waste streams with a plasma arc torch. *Journal of Environmental Management*, 82(1), 77-82 (2007).
- Valensi, F., Pellerin, S., Boutaghane, A., Dzierzega, K., Zielinska, S., Pellerin, N., and Briand, F.: Plasma diagnostics in gas metal arc welding by optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(43) (2010).
- Wang, Z., Fan, A. L., Tian, W. H., Wang, Y. T., and Li, X. G.: Synthesis and structural features of Ni-Al nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Materials Letters*, 60(17-18), 2227-2231 (2006).
- Wang, Z., Tian, W., and Li, X.: Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 439(1-2), 350-354 (2007).
- Wang, Q., Yan, J., Tu, X., Chi, Y., Li, X., Lu, S., and Cen, K.: Thermal treatment of municipal solid waste incinerator fly ash using DC double arc argon plasma. *Fuel*, 88(5), 955-958 (2009).

- Watanabe, T., Itoh, H., and Ishii, Y.: Preparation of ultrafine particles of silicon base intermetallic compound by arc plasma method. *Thin Solid Films*, 390(1-2), 44-50 (2001).
- Watanabe, T., and Tsuru, T.: Water plasma generation under atmospheric pressure for HFC destruction. *Thin Solid Films*, 516(13), 4391-4396 (2008).
- Wei, Z., Xia, T., Bai, L., Wang, J., Wu, Z., and Yan, P.: Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma. *Mater. Lett.* 60, 766-770 (2006).
- Wilhelm, G., Kozakov, R., Gött, G., Schöpp, H., and Uhrlandt, D.: Behaviour of the iron vapour core in the arc of a controlled short-arc GMAW process with different shielding gases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(8) (2012).
- Yamaguchi, Y., Yoshida, K., Uesugi, Y., Tanaka, Y., Morimoto, S., Minonishi, M., and Saio, K.: Experimental study of erosion of hafnium electrodes for oxygen plasma arc cutting (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 28(3), 311-318 (2010).
- Yamaguchi, Y., Yoshida, K., Katada, Y., Uesugi, Y., and Tanaka, Y.: Experimental study of phenomena on electrode for oxygen plasma arc cutting torch (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 29(1), 10-17 (2011).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E., Suzuki, K., Koshiishi, F., Waki, K., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The measurement of metal droplet temperature in GMA welding by infrared two-colour pyrometry (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 26, 214-219 (2008).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E., Suzuki, K., Koshiishi, F., Miyazako, S., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The surface temperature measurement of weld pool by infrared two-color pyrometry (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 27, 34-40 (2009).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E., Suzuki, K., Koshiishi, F., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: Measurement of surface temperature of weld pools by infrared two colour pyrometry. *Science and Technology of Welding and Joining*, 15(1), 40-47 (2010).
- Yao, W. T., Yu, S., Zhou, Y., Jiang, J., Wu, Q., Zhang, L. and Jiang, J.: Formation of uniform CuO nanorods by spontaneous aggregation: Selective synthesis of CuO, Cu₂O, and Cu nanoparticles by a solid-liquid phase arc discharge process. *J. Phys. Chem. B* 109, 14011-14016 (2005).
- Yuan, M. H., Narengerile, Watanabe, T., and Chang, C. Y.: DC water plasma at atmospheric pressure for the treatment of aqueous phenol. *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4710-4715 (2010).
- Zhang, Q., Dor, L., Fenigshtein, D., Yang, W., and Blasiak, W.: Gasification of municipal solid waste in the Plasma Gasification Melting process. *Applied Energy*, 90(1), 106-112 (2012).

- Zhang, W. S., Brück, E., Zhang, Z. D., Tegus, O., Li, W. F., Si, P. Z., Geng, D. Y., Klaasse, J. C. P., and Buschow, K. H. J.: Synthesis, structure and magnetic properties of DyAl₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 413(1-2), 29-34 (2006).
- Zhang, Z., Liang, J., Zhang, X., Yang, W., Dong, X., and Jung, Y.: Dominant pseudocapacitive lithium storage in the carbon-coated ferric oxide nanoparticles (Fe₂O₃@C) towards anode materials for lithium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15), 8186-8197 (2020).
- Zhou, X., Heberlein, J., and Pfender, E.: Theoretical Study of Factors Influencing Arc Erosion of Cathode. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A*, 17(1), 107-112 (1994).
- Zhou, X., Ding, B., and Heberlein, J. V. R.: Temperature Measurement and Metallurgical Study of Cathodes in DC Arcs. *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part A* 19, 320-328 (1996).
- Zhou, X., and Heberlein, J.: Characterization of the Arc Cathode Attachment by Emission Spectroscopy and Comparison to Theoretical Predictions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16(1) (1996).
- Zhou, X., and Heberlein J.: An experimental investigation of factors affecting arc-cathode erosion, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), 2577-2590 (1998).
- Zhu, W., Dong, X., Huang, H., and Qi, M.: Iron nanoparticles-based magnetorheological fluids: A balance between MR effect and sedimentation stability. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 491 (2019).
- Zhukov, M. F., Pustogarov, A. V., Kucherov, Y. R., and Povalyaev, O. A.: Mass Transfer at Thermionic Arc Cathodes. *Contributions to Plasma Physics*, 29(3), 315-324 (1989).
- Ziashahabi, A., Poursalehi, R. and Naseri, N.: Shed light on submerged DC arc discharge synthesis of low band gap gray Zn/ZnO nanoparticles: Formation and gradual oxidation mechanism. *Adv. Powder Technol.* 29, 1246-1254 (2018).
- Zielinska, S., Musioł, K., Dzierga, K., Pellerin, S., Valensi, F., De Izarra, C., and Briand, F.: Investigations of GMAW plasma by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(4), 832-838 (2007).
- Zielinska, S., Pellerin, S., Dzierzega, K., Valensi, F., Musiol, K., and Briand, F.: Measurement of atomic Stark parameters of many Mn I and Fe I spectral lines using GMAW process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(43), (2010).

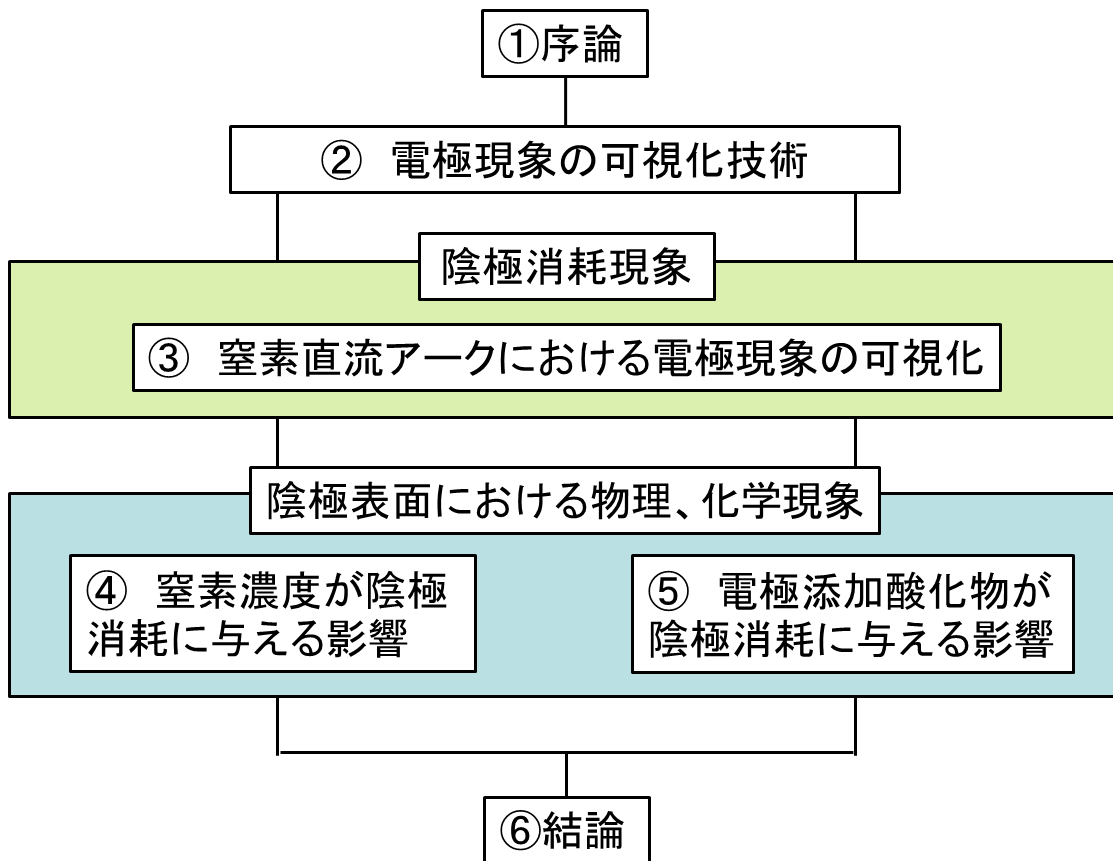


Fig. 1.1 Flow chart of this study.

第2章 電極現象の可視化技術

2.1 序

直流アークの微粒子生成プロセスへの産業応用において、大気圧窒素雰囲気中の直流アークにおける陰極現象についての理解が必要となる。従来の陰極消耗現象の実験的研究においては放電後の電極形態の観察から放電中の現象を推察するものが主であった。近年アーク放電中の動的な現象を二次元画像としてその場観察するため、バンドパスフィルタと高速度カメラを組み合わせた観測システムを用いた研究が行われている。本研究では、二波長の画像を同時記録し、フィルタ波長の変更により様々な放射分光計測に対応可能な高速度カメラ光学システムの構築を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 実験装置

本実験で用いた直流アーク発生装置の写真を Fig. 2.1 に、概略図を Fig. 2.2 に示す。実験装置は、アークチャンバー、粒子コレクタ、およびガス循環器で構成されている。チャンバー、陽極およびガス冷却器は水冷されている。直流電源には、市販の溶接用電源（ダイヘン製 Pulse COMPA 500P）を使用した。プラズマ観察に使用するアークチャンバーの観測窓には、赤外領域まで透過する石英ガラスを使用している。

アークチャンバー内の電極部分の写真を Fig. 2.3 に示す。陰極材料には、純タングステンまたは、電子エミッタとして金属酸化物を添加したタングステンをを用いた。異なる陰極材料による比較として、純モリブデンもしくは電子エミッタを添加したモリブデンを用いた。陰極の形状は、直径 6 mm の棒材で先端部は頂角 60°の円錐形とした。陽極は、水冷された銅製の円盤であり、粒子を生成させるための試料台として蒸発させる材料を置くようになっている。本実験では、陰極現象の観察が目的であるので、高融点金属であるモリブデンを置いて陽極からの蒸気発生を抑えた。陰極は、陽極から 10 mm の距離の位置に、垂直から 30 度傾斜して設置されている。

アークチャンバー内のガス雰囲気は、油回転式真空ポンプで減圧した後、圧力計表示を見ながら各種ガスボンベからガスを導入して置換を行い、目的のガス組成値に調整した。ガス循環器は、チャンバーから粒子コレクタに向かう気流を生じさせ、陽極上で蒸発した材料の蒸気を随伴させて、生成した金属粒子を粒子コレクタ内のフィルタで捕集するようになっている。循環ガスの一部は、分岐して陰極の周囲を先端に向かって流れるシールドガスとして使用された。循環ガスとシールドガスの導入部にはガス流量計を設置して流量の調節を行った。

2.2.2 実験条件

標準の雰囲気ガスとして、Ar に対して 50vol%の N₂ を混合したものを標準とし、比較対象として H₂ を混合したものをを用いた。また添加量は 0 から 70vol%の間で変化させた。陰極材料は 2wt% ThO₂ を添加したタングステンを標準とし、添加物の影響を見る実験では、純タングステンおよび 2wt% Ce₂O₃ を添加したタングステン電極を用いた比較を行った。このとき、アーク電流値は、100 A を標準とし、60 ~ 300 A の間の値を用いた。詳細な実験条件は Table 2.1 に示す。

また、陰極金属の違いによる影響を見るため、1wt%の Ce₂O₃ を添加したモリブデンを用いた。添加物の影響を見るためには、純モリブデンを比較対象とした。このとき、雰囲気ガスには Ar に 30vol%の N₂ を添加したものを標準として用い、アーク電流は 100 A を標準とした。

2.2.3 計測条件

(a) 陰極消耗率測定

陰極の消耗速度は Eq. 2-1 のとおり定義する。

$$\text{Erosion rate [mg/min]} = \frac{(\text{Cathode weight before discharge} - \text{Cathode weight after discharge})}{\text{Discharge time}} \quad (2-1)$$

直径 6 mm のタングステン陰極の重量は約 25 g であり、放電前後の重量を精度 0.1 mg 電子天秤で計量した。消耗速度を測定する時の放電時間は、アークの電流が安定した後に定常状態での消耗が測定できるように 10 min を標準とした。これは、放電初期の 5 min は円錐形の先端部が集中して消耗した後に円錐台形となって安定することによる(Zhou and Heberlein, 1998)。一度放電に使用した陰極は、先端が熔融し組成や粒界構造が変化するため、再利用する場合は先端の熔融部をグラインダーで研削除去した後、再び先端を頂角 60°の円錐形に整えた。

(b) 発光分光分析

電極やプラズマを観察する高速度カメラには、バンドパスフィルタを装着する。適切なフィルタ波長を選定するために、あらかじめ各観測部分の発光分光分析を行った。分光器は iHR550 (Horiba Jobin Yvon 社製) を使用した。検出部には電子冷却式の電荷結合素子 (Charge-coupled device, CCD) である Signature (Horiba Jobin Yvon 社製) を使用した。導光部には単芯ファイバー (三菱電線工業製) を用いて、アークチャンバー蓋にある石英ガラス製観測窓より観察を行った。

(c) 高速度カメラ観察

陰極由来の金属蒸気の可視化，陰極表面温度およびアーク温度の計測には，高速度カメラによる光学システムを用いた．高速度カメラ FASTCAM SA5 (Photron 社製) は，チャンバ一の石英ガラス製観測窓に向けて設置した．光学系の概要図を Fig. 2.4 に示すように，受光レンズから入った光を二光路分光器 MSI2 (Photron 社製) により二分割し，異なるバンドパスフィルタ (Andover 社製) を通過させた後，一つの受光素子上に結像させた画像を記録することで二波長による同時観測を行った．また，電極間の電圧，電流波形をオシロスコープ SCOPE CORDER DL850 (Yokogawa 社製) で計測し，カメラ画像と同期させてコンピュータに記録した．

2.2.4 解析方法

(a) 相対強度法による金属蒸気の可視化

プラズマ中の金属蒸気は，元素固有の線スペクトルによって観察することができる．線スペクトルの発光強度は，数密度と温度に依存した Eq. 2-2 で表される．

$$I_{pq} = \frac{A_{pq}g_p}{\lambda} \cdot \frac{hcN(T)}{4\pi U(T)} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \quad (2-2)$$

ここで， g_p は励起順位 p の統計的重価， E_p は励起順位 p の励起エネルギー， A_{pq} は p から q の遷移に対する遷移確率， $U(T)$ は温度 T における原子の分配係数， $N(T)$ は温度 T における原子の数密度， h はプランク定数， c は光速，そして k はボルツマン定数を表す．物理定数の数値は Table 2.2 にまとめて示す．発光強度の観測結果から蒸気密度分布を得るためには，別途蒸気の温度を知る必要がある．そこで，本実験では，相対強度法 (Valensi *et al.*, 2010) を用いて金属蒸気の数密度を求めた．同じ温度の異なる発光種からの発光強度を測定し，相対強度比を算出する．Tanaka and Watanabe (2013) は水素混合アルゴンプラズマ中において溶解した Ag-Sn 陽極から発生した Sn, SnH, Ag などの金属蒸気密度を各発光種の水素原子の発光に対する相対強度として求めている．本研究ではアルゴン原子の発光強度を基準としたタングステン原子の発光強度を求めるので，相対強度比は Eq. 2-3 のように表わされる．

$$\frac{I_{Wl}}{I_{ArI}} \propto \frac{N_W}{N_{Ar}} \left[\frac{U_{ArI}(T)}{U_{Wl}(T)} \exp\left(-\frac{E_{Wl} - E_{ArI}}{kT}\right) \right] \quad (2-3)$$

ここで[]内は $U(T)$ や $\exp(-E/kT)$ を含む温度依存項である．実際に観測が行われるアーク温度域での数密度比の変化に対して温度依存項の変化の影響が十分小さいとみなせれば，Eq. 2-4 に示すとおり発光種の発光強度比は数密度比に比例すると見なすことができる．

$$\frac{I_{WI}}{I_{ArI}} \propto \frac{N_W}{N_{Ar}} \quad (2-4)$$

アーク動作中のタングステン陰極由来のタングステン蒸気は、バンドパスフィルタ光学系を備えた高速ビデオカメラを放射分光器として用いる手法により観測した。Fig. 2.5 に示すようにアルゴン原子とタングステン原子の2つの強度像を重ね合わせ、各画素の強度比を計算することでタングステン蒸気像が得られる。一般に、熱プラズマからの放射光には、アークからの線スペクトルや連続スペクトルおよび電極表面からの連続スペクトルなどの放射光が含まれている。そこでバンドパスフィルタの波長は、Fig. 2.6 に示すようにアーク中心部および周辺部において、あらかじめ行った分光分析で得られた発光スペクトルを参照して決定した。タングステン原子を観察するためのフィルタ波長としては、Fig. 2.7 (a)に示すように400 nm 付近の強い発光ピーク WI (426.9382 nm, 429.4606 nm, 430.2110 nm) を含むように430 nm ± 5 nm を選択した。比較基準であるアルゴン原子を観察するためのフィルタ波長は、Fig. 2.8 に示すように強い線スペクトル Ar I (738.3980 nm) を含むという理由で738 nm ± 1.5 nm のフィルタ波長を選択した。これらの波長は、観測対象とする原子種以外からの発光が通過帯域に入らないことも条件としている。ここで、各発光ピーク波長はNIST データベース(Kramida *et al.*, 2020)にて同定した結果を示している。

Fig. 2.9 に Eq. 2-3 の []内の温度依存項の値を計算した結果を示す。ここで使用した物性値はNIST データベース(Kramida *et al.*, 2020)から取得した。このグラフは、タングステンが蒸気として存在すると考えられる7000 K から12000 K までのアーク温度範囲において、温度依存項の値変化が0.8-3.8であることを示している。これより温度依存項を一定とみなすことはできない。本実験で得られた発光強度比は、12000 K の高温部に比べて7000 K の低温部では3.8/0.8=4.75倍高く見えることを示している。以上の手法に基づき、タングステン原子のアルゴン原子に対する相対強度比を計算することでタングステン蒸気の相対濃度を求めた。なお本計測では、これまでに観測例のない陰極由来タングステン蒸気からの微弱な発光の可視化に主眼を置いており、タングステン蒸気の有無、またその存在する領域を明らかにすることを目的とする。この目的に対しては、先述した相対濃度における温度依存項の影響も、議論に差し支えない。

このように高速度カメラによって観測された発光強度は、レンズやフィルタ等の光学系を経由しCCDへと導入されたものである。各光学素子は、異なる波長に対して異なった収差、反射・吸収率、受光器感度特性を持っている。光学測定機器として使用するためには、発光分光特性が検定されている標準光源を用いて、分光補正を行う必要がある。標準光源として分光放射照度標準電球(100 V, 500 W)を用い、測定で使用する撮影条件において発光強度の校正を行った。標準光源の検定値を I_{STD} 、標準光源から観察された強度値を I'_{STD} 、校正により得られた真の強度値を I_{Plasma} 、実験で得られた強度値を I'_{Plasma} とすると、光学素子の分光特性を考慮した補正式はEq. 2-5となる。

$$I_{plasma} = I'_{plasma} \times \frac{I_{STD}}{I'_{STD}} \quad (2-5)$$

観測対象はアーク軸に対し回転対称とみなせる三次元分布を持つが、本計測では側面からの観測による二次元分布画像として評価している。プラズマが発光波長に対して透明であると仮定すると、観測面上の各点は奥行き方向の発光強度を積分した値を示している。その結果、アーク軸中心に近い程プラズマの厚みが増すので積分量は大きくなるが、W I/Ar Iの相対強度比を取っているので厚みの効果は打ち消される方向で平均化される。

発光面積は、この二次元発光強度比分布において閾値以上の値を示す領域の面積を示している。測定範囲を 300×300 の画素に分けて、陰極の中心軸を含む投影面上で長さの単位を定義すると画素当たりの面積が決まる。これに閾値以上を示す画素数を掛けると発光面積が求められる。

(b) 二色放射測温法による電極温度解析

二色放射温度測定法(Haidar and Farmer, 1993)を使用して、陰極表面の温度測定を行った。灰色体表面から放射率 ε を仮定したときの分光放射輝度 I_λ は、Planckの法則から Eq. 2-6 で表される。

$$I_\lambda = \varepsilon \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \quad (2-6)$$

ここで、 h はプランクの定数、 c は光速そして k はボルツマン定数である。この式は、分光放射輝度 I_λ が波長 λ と温度 T の関数であることを示している。定数項の部分を $C_a = hc^2$ 、 $C_b = hc/k$ で置き換えると Eq. 2-7 のように書き直せる。

$$I_\lambda = \varepsilon \frac{2C_a}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(C_b/\lambda T) - 1} \quad (2-7)$$

異なる波長 λ_1 、 λ_2 における放射輝度の比 $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ を取り、放射率 ε_1 、 ε_2 が等しいと仮定し、さらに $C_b/\lambda T \gg 1$ のとき、 $\frac{1}{\exp(C_b/\lambda T) - 1} \cong \exp(-C_b/\lambda T)$ の近似が出来るので Eq. 2-8 が得られる。

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{\lambda_2^5 \exp(-C_b/\lambda_1 T)}{\lambda_1^5 \exp(-C_b/\lambda_2 T)} \quad (2-8)$$

この式を温度 T について解くと Eq. 2-9 が得られる。

$$T = \frac{C_b(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 \lambda_2} \left[\ln \left(\frac{I_1}{I_2} \right) + 5 \ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \right]^{-1} \quad (2-9)$$

このように、異なる二波長における発光強度を測定することで温度が算出できる。

測定システムでは、Fig. 2.4 に示すように、アークからの放射は光学分割ミラーによって分割され、異なる波長のバンドパスフィルタを通過した後、再び CCD 面上に並列した 2 画像として結像させる。Fig. 2.10 に示すように、2 画像の強度比から陰極表面の温度分布を求めた。温度分布画像は 2500-5000 K の温度範囲内で高温部を赤色で低温部を緑色で示している。さらに低温の部分は参考のため輪郭に相当する位置に線を引いて表示しており、輪郭形状の微細な部分は実際と異なる。

陰極表面の熱放射を正しく観察するためには、近傍のアークからの放射を避けることが重要となる。本実験ではアーク放射光の影響が少ない赤外線領域の熱放射を用いる赤外線二色放射温度測定法(Yamazaki *et al.*, 2008, 2009)を用いた。熱放射の連続スペクトルを表す式である Eq. 2-6 は Wien の変位則より $\lambda T = 2.8978 \times 10^{-3} [\text{m} \cdot \text{K}]$ の位置にピークを持つ。タングステン陰極の温度を融点 (3695 K) と仮定すると 784 nm 付近で最も強い強度を示す。この波長付近において電極近傍の発光スペクトル分析を行い、Fig. 2.11 に示す通りプラズマからの線スペクトルが観測されないことを確認した結果から、バンドパスフィルタの 2 つの波長には $\lambda_1 = 785 \text{ nm} \pm 2.5 \text{ nm}$ および $\lambda_2 = 880 \text{ nm} \pm 5.0 \text{ nm}$ の帯域を採用した。

ここで、電極温度分布測定システムによる電極温度の誤差について考察する。まず計測機器に由来する誤差として、受光器の離散化誤差を考慮する必要がある。カメラの画像データは 8 ビット数値で示されるため、分解能は 1/256 である。Fig. 2.12 に強度比 I_1/I_2 と Eq. 2-9 から計算される温度 T の関係を示す。 $I_1 = 200$, $I_2 = 200$ のとき $T = 3464 \text{ K}$ であるが、 I_1 が 1 変化したとき、すなわち 1/200 の強度比変化に対して測定温度の受ける影響は約 30 K であることがわかる。

次に、二波長におけるタングステンの放射率は Eq. 2-7 において等しいとみなしたが、温度変化によりその比率が変動する場合は誤差要因として考慮する必要がある。Fig. 2.13 に波長 633 nm および 675 nm に対するタングステンの放射率の温度変化を示す。ここで使用した値は AIST データベース (<http://tpds.db.aist.go.jp/>) から取得した。ただし、波長は計測に使用する 785 nm および 880 nm とは異なり、また温度変化範囲は 2000 ~ 3200 K であり、計測する最大 5000 K の温度領域と比べて低い範囲となっている。これらのことを考慮した上で放射率の比率 $\epsilon_{633 \text{ nm}}/\epsilon_{675 \text{ nm}}$ の変化量は最大 2.95% となる。この変化量が測定温度に与える影響は約 90 K と見積もられる。

次に強度比変化をもたらす要因として、アーク連続光の影響について考察する。ThO₂-W

電極の電流 100 A 条件における電極温度計測時の画像において、軸に沿った方向に先端から内側へ 0.2 mm 離れた電極上の位置および先端から外側へ 0.1 mm 離れたアーク上の位置で、軸を中心とした半径方向への強度分布を比較した。Fig. 2.14 において電極上の発光強度は赤色の線で示し、アークの発光強度は青色の線で示した。880 nm における測定値を実線で示し、785 nm における測定値を破線で示した。電極上の発光強度にはアーク連続光の発光強度が重畳されると考えたとき、連続光の強度を差し引いて計算したとき電極温度は最大 130 K 低い値を示した。

以上で見積もった受光器の離散化に起因する誤差、タングステン放射率の温度変化に起因する誤差、アーク連続光に起因する誤差による影響を総合すると 160 K, 4.4% と見積もられる。

(c) Fowler-Milne 法によるプラズマ温度解析

アーク温度分布は Fowler-Milne 法(Fowler and Milne, 1923)を用いて求めた。アーク中の原子からの線スペクトル放射強度は、数密度および温度に依存した Eq. 2-2 によって表される。数密度 $N(T)$ は、局所熱平衡を仮定すると Saha の熱電離方程式(Saha, 1921) Eq. 2-10 から温度 T の関数として算出することができる。

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = \frac{2U_{i+1}}{n_e U_i} \cdot \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\chi_i}{kT}\right) \quad (2-10)$$

ここで、 N_i は i 回電離した原子の数密度、 n_e は電子の数密度、 U_i は原子の内部分配関数、 χ_i はイオン化エネルギー、 m_e は電子の質量、 h はプランク定数、そして k はボルツマン定数を示す。温度が上昇するにつれて、原子からの放射強度は増加し、一方、イオン化のために原子の数は減少する。したがって、Eq. 2-2 より発光強度 I はある特定温度で最大値を持つことが算出される。測定によりアーク中心軸から離れた位置で最大発光強度が得られたとき、その最大強度で正規化したスペクトル強度比から温度を求めることができる。

観測にはバンドパスフィルタを装備した高速度カメラシステムを用い、観測対象の発光種にはアルゴン原子を選択した。フィルタ波長は、Fig. 2.8 に示すように強い線スペクトル Ar I (738.3980 nm) を含むという理由で $738 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ を選択した。

アーク軸に垂直な方向から観測される発光強度は、光路長に相当する奥行き方向に厚みを持った領域の発光強度の総計値となる。この測定値を元に、局所微小領域の発光強度を求めるためには、アーベル逆変換という空間分解処理が必要となる。アーベル逆変換の概略図を Fig. 2.15 に示す。アークを回転対称と仮定し、中心軸から y 離れた位置を観測するとき、局所領域のプラズマ発光強度 $\varepsilon(r)$ を観測方向 x 軸に沿って線積分すると、測定される発光強度 $I(y)$ が Eq. 2-11 のように表される。

$$I(y) = 2 \int_0^{\sqrt{R^2 - y^2}} \varepsilon(r) dx \quad (2-11)$$

ここで、 R はプラズマ半径である。Eq. 2-11 より $\varepsilon(r)$ を求めると Eq. 2-12 が得られる。

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(y)}{dy} \cdot \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (2-12)$$

Eq. 2-12 より測定発光強度 $I(y)$ から局所発光強度 $\varepsilon(r)$ を求めることができる。

2.3 まとめ

アーク放電中の陰極周辺の観察に適用するため、バンドパスフィルタ波長を変えるだけで多種の放射分光測定を動的な二次元分布画像として行うことが可能な高速度カメラシステムを確立した。

- (1) 電極温度の計測には、陰極表面の熱放射に対して赤外線領域の近傍二波長のフィルタを選択し、二色放射測定法による解析を行う。
- (2) 金属蒸気密度の計測には、アーク中の W 原子および Ar 原子からの線スペクトルに対するフィルタを選択し、相対強度法による解析を行う。
- (3) アーク温度の計測には、アーク中の Ar 原子からの線スペクトルに対するフィルタを選択し、Fowler-Milne 法による解析を行う。

参考文献

- Fowler, R. H., and Milne, E. A.: Intensities of Absorption Lines in Stellar Spectra. Analisis Pendapatan Dan Tingkat Kesejahteraan Rumah Tangga Petani, 53(9), 1689-1699 (1923).
- Haidar, J., and Farmer, A. J. D.: A method for the measurement of the cathode surface temperature for a high-current free-burning arc. Review of Scientific Instruments, 64(2), 542-547 (1993).
- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team.: NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online] (2020). Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2021, July 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Saha, M. N.: On a physical theory of stellar spectra. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 99(697), 135-153 (1921).
- Tanaka, M., and Watanabe, T.: Mechanism of enhanced vaporization from molten metal surface by argon-hydrogen Arc plasma. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 076201 (2013).
- Valensi, F., Pellerin, S., Boutaghane, A., Dzierzega, K., Zielinska, S., Pellerin, N., and Briand, F.: Plasma diagnostics in gas metal arc welding by optical emission spectroscopy. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(43) (2010).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E, Suzuki, K., Koshiishi, F., Waki, K., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The measurement of metal droplet temperature in GMA welding by infrared two-colour pyrometry (in Japanese). Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 26, 214-219 (2008).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E, Suzuki, K., Koshiishi, F., Miyazako, S., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The surface temperature measurement of weld pool by infrared two-color pyrometry (in Japanese). Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 27, 34-40 (2009).
- Zhou, X., and Heberlein, J.: An experimental investigation of factors affecting arc-cathode erosion. Journal of Physics D: Applied Physics, 31(19), 2577-2590 (1998).

Table 2.1 Experimental conditions for discharge of tungsten and molybdenum electrodes.

Plasma conditions	
Cathode material	W, 2wt% ThO ₂ -W, 2wt% Ce ₂ O ₃ -W, Mo, 1wt% Ce ₂ O ₃ -Mo
Arc current [A]	60-300
Plasma gas	Ar, Ar + N ₂ , Ar + H ₂
N ₂ concentration [vol%]	0-70

Table 2.2 Fundamental physical constants.

Physical constant	Symbol	Numerical value	Unit
Planck constant	h	$0.62607015 \times 10^{-34}$	J·s
Speed of light in vacuum	c	299792458	m/s
Boltzmann constant	k	1.380649×10^{-23}	J/K
Electron mass	m_e	$9.1093837015 \times 10^{-31}$	kg
Avogadro constant	N_A	$6.02214076 \times 10^{23}$	mol ⁻¹
Molar gas constant	R	8.31446261815324	J/Kmol
Elementary charge	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$	C



Fig. 2.1 Photograph of DC arc generator.

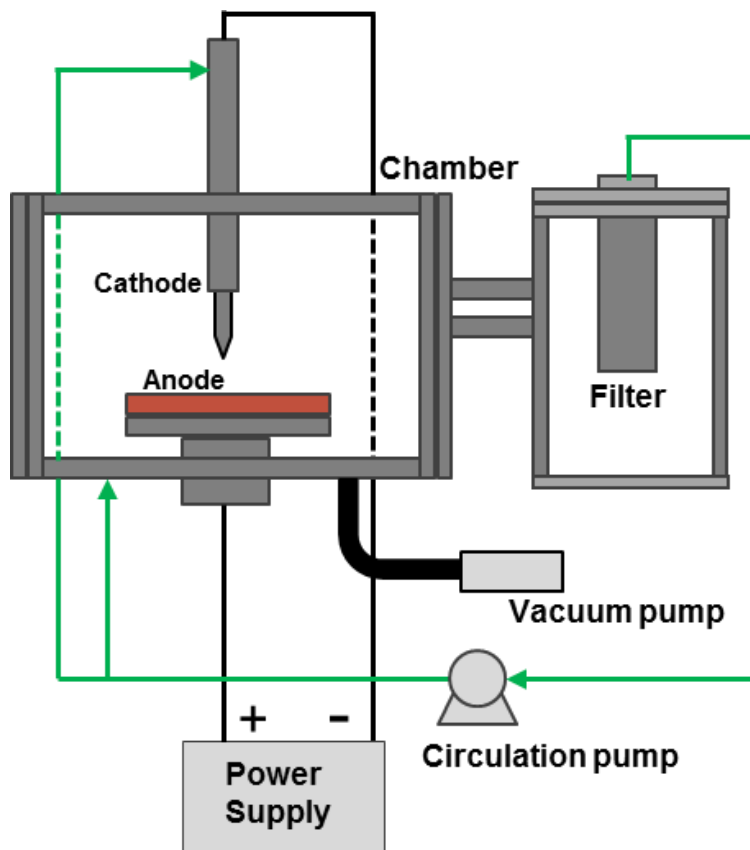


Fig. 2.2 Schematic of DC arc generator.



Fig. 2.3 Photograph of the torch setup in chamber.

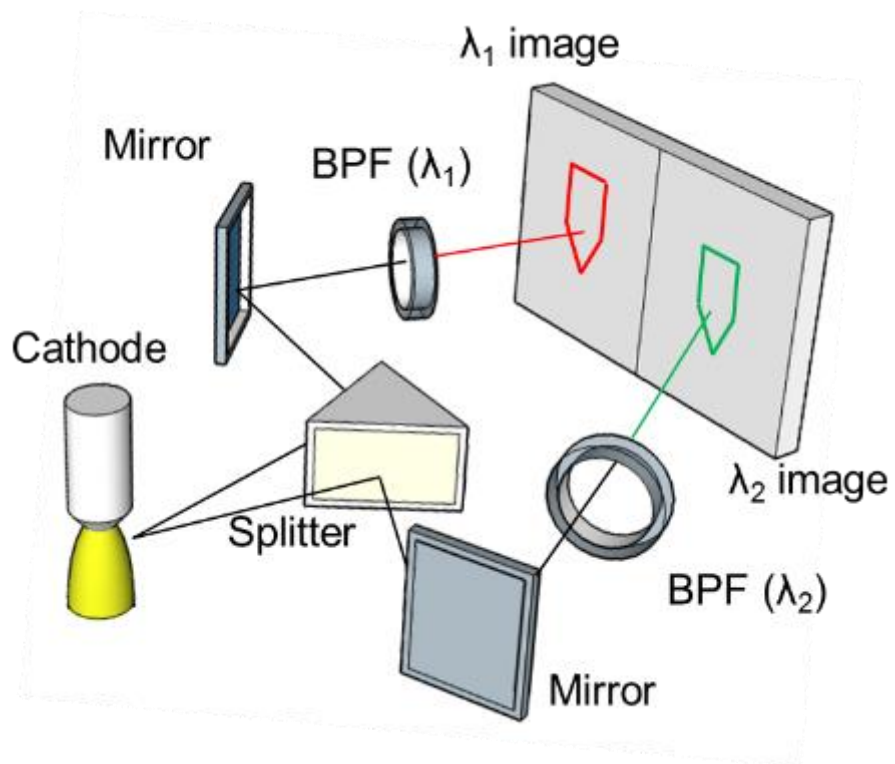


Fig. 2.4 Schematic diagram of an optical system with band-pass filters.

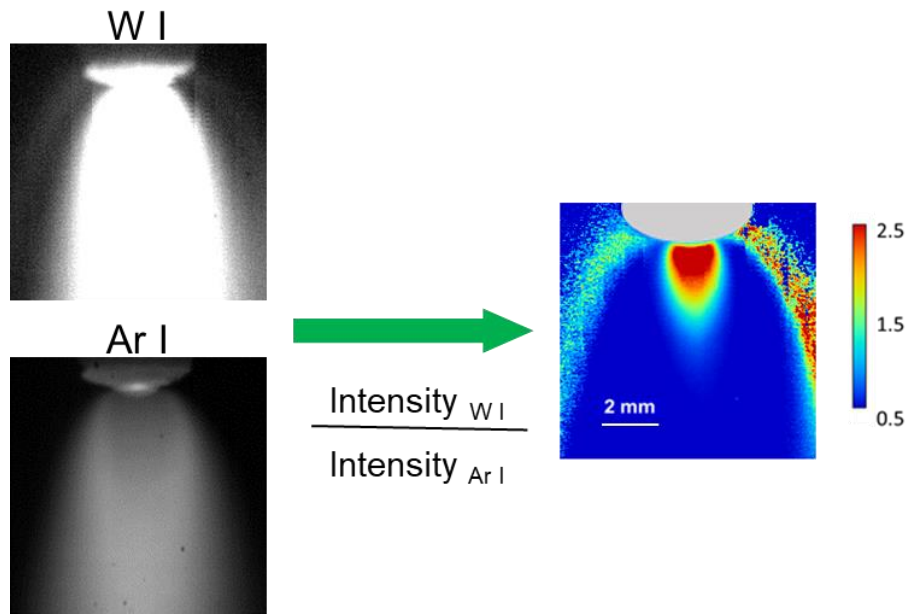


Fig. 2.5 Schematic image of calculation of the relative intensity distribution.

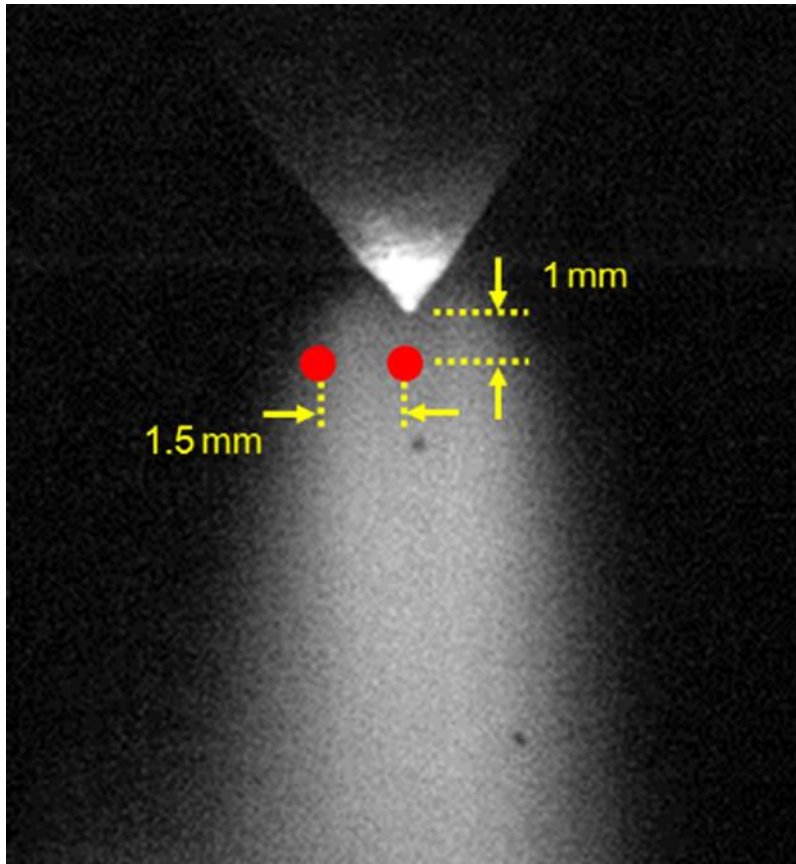


Fig. 2.6 Measurement position for spectroscopy.

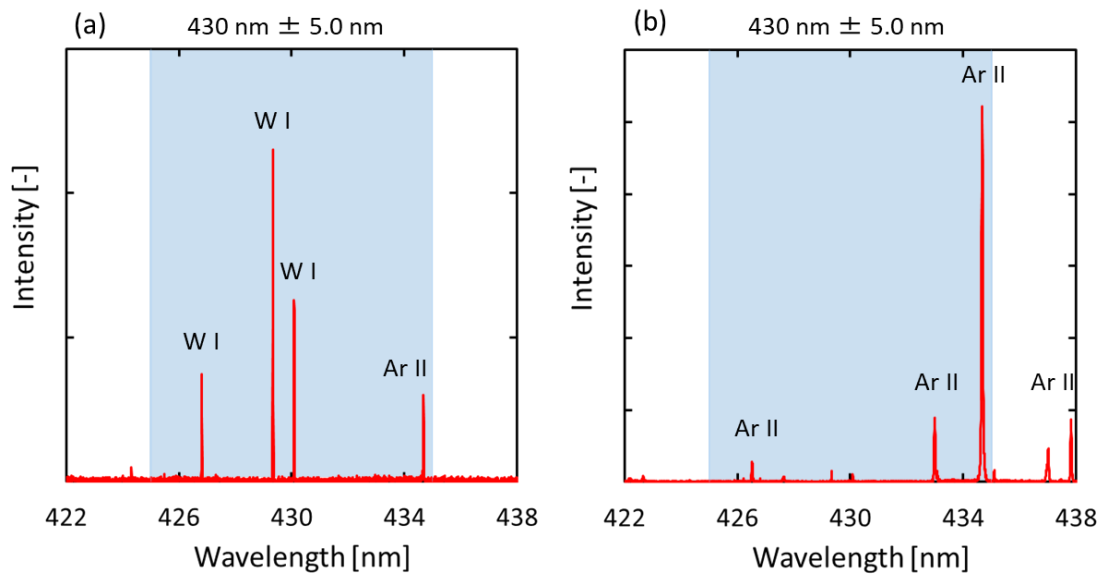


Fig. 2.7 Optical emission spectra of the arc at periphery region (a) and center region (b) passing through the band pass filter for observing W I.

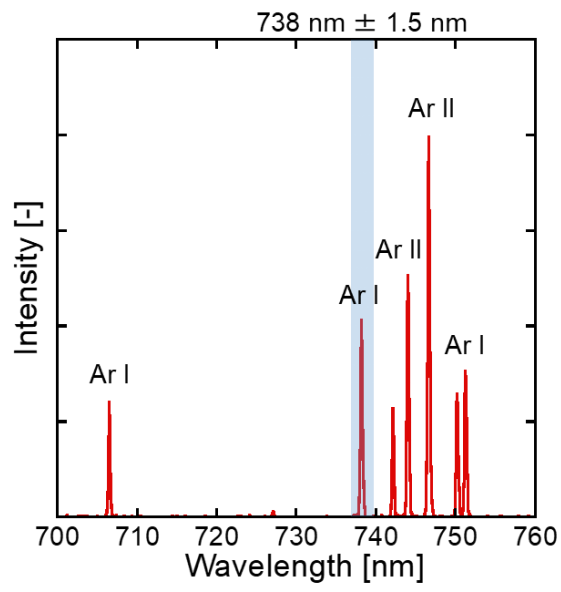


Fig. 2.8 Optical emission spectra of Ar I for choosing the suitable band-pass filters for observation of metal vapor from cathode.

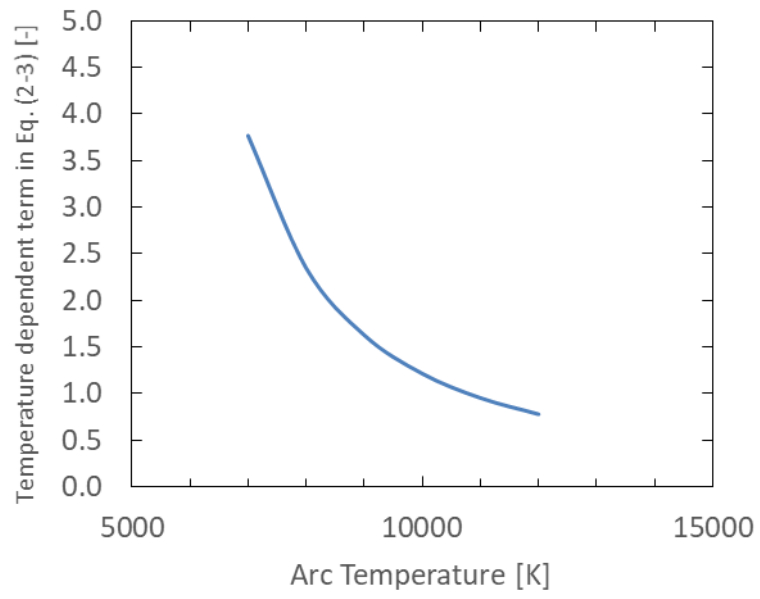


Fig. 2.9 Calculation result of the temperature dependent term in Equation 2-3.

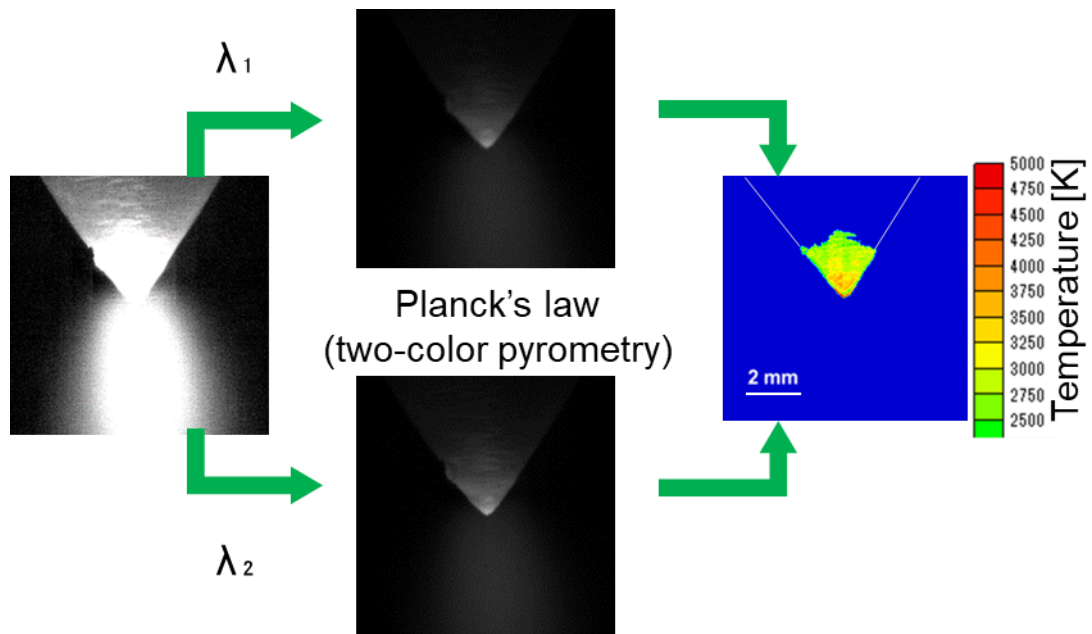


Fig. 2.10 Schematic image of calculation of the temperature distribution.

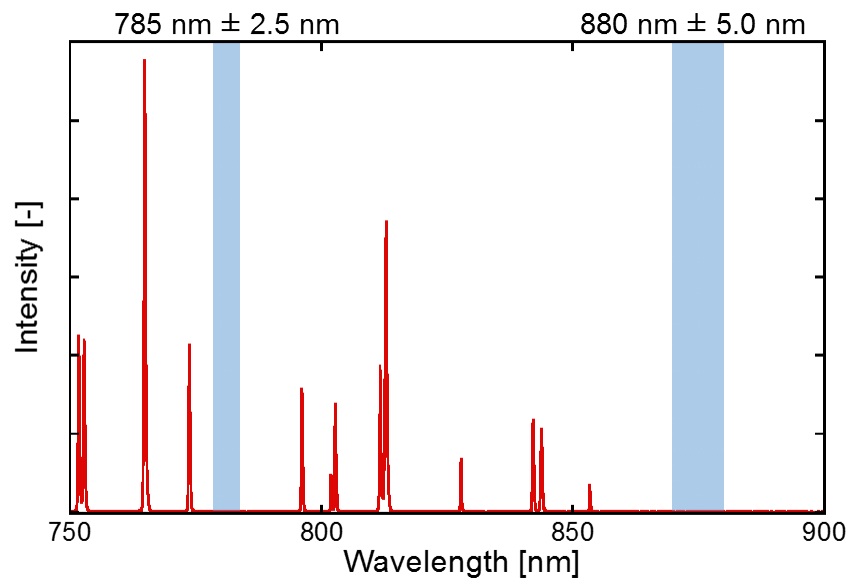


Fig. 2.11 Optical emission spectrum of radiation from cathode for choosing the suitable band-pass filter for observation of cathode surface.

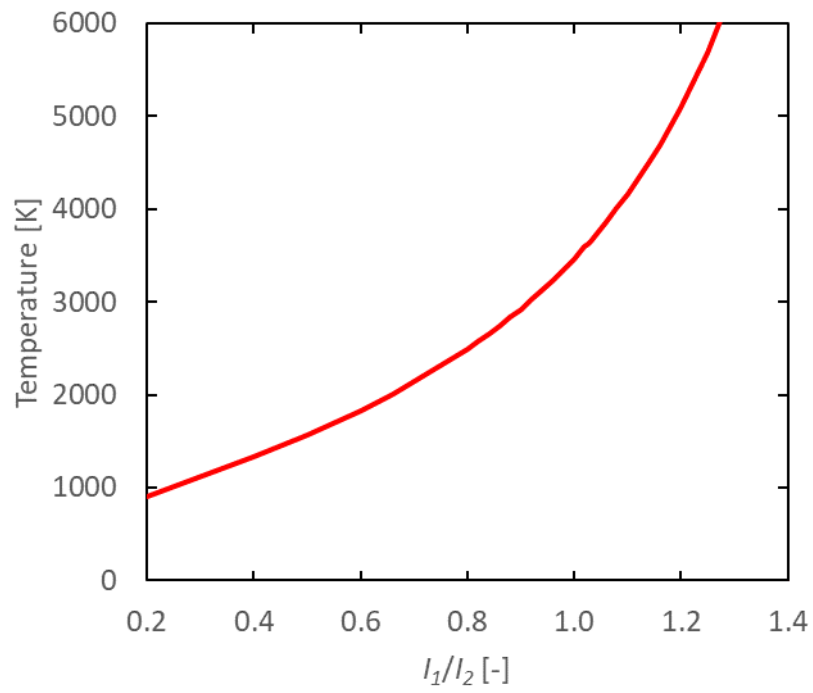


Fig. 2.12 Relationship between intensity ratio and temperature.

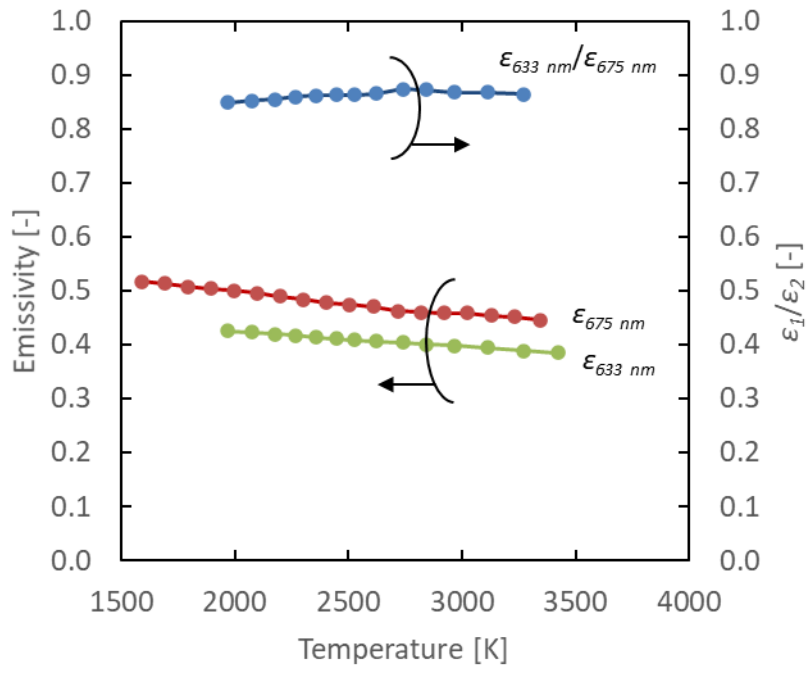


Fig. 2.13 Temperature dependence of emissivity of tungsten. This data is taken from AIST: Thermophysical Properties Database System, "<http://tpds.db.aist.go.jp/>".

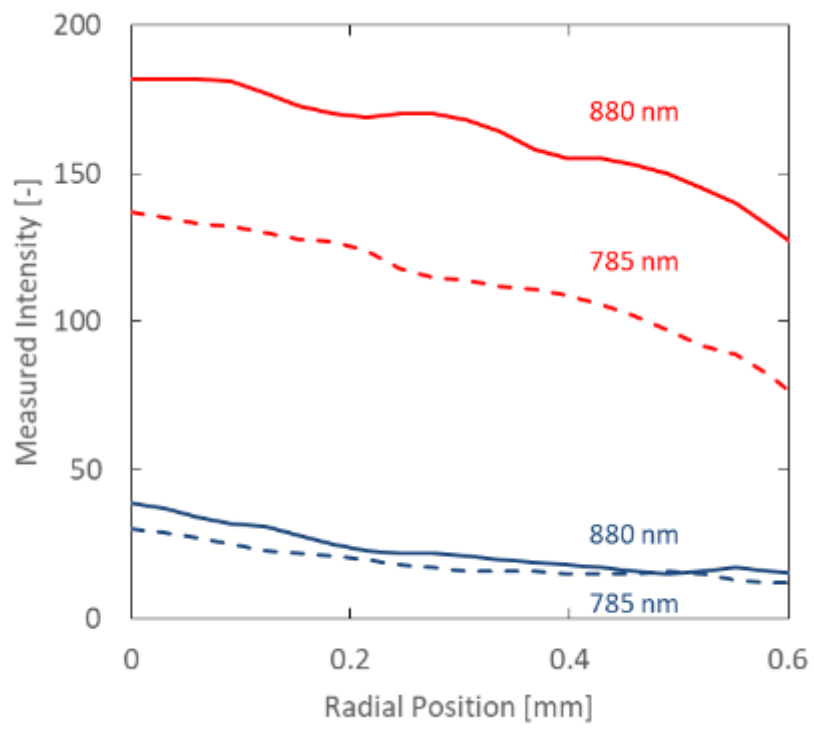


Fig. 2.14 Difference in emission intensity from electrode and arc.

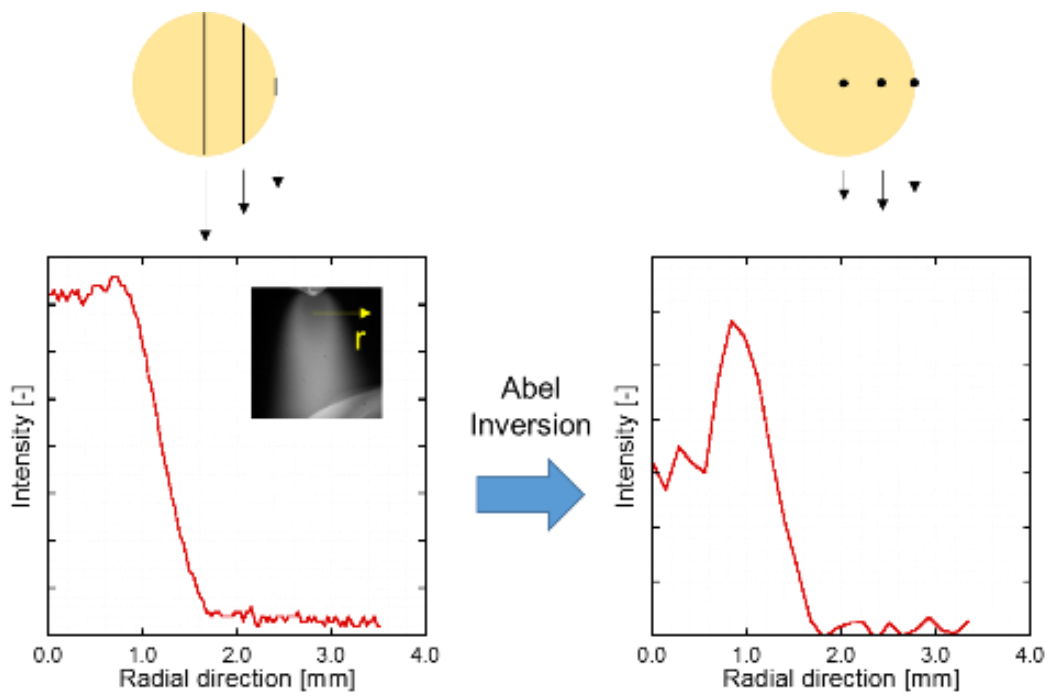


Fig. 2.15 Schematic image of Abel inversion.

第3章 窒素直流アークにおける電極現象の可視化

3.1 序

直流アークの微粒子製造プロセスへの応用において、陰極は装置の生産能力に関わる重要な構成要素となる。電力を熱エネルギーに変換して陽極材料を加熱する装置において、陰極は電子の放出を担っており、プラズマの温度、発生熱量と熱伝達量、陽極温度、放電安定性などの装置能力は、陰極の消耗に伴う劣化の進行によって支配される部分が多い。特に時間収量を上げるためには大電流が必要であるが、その一方で陰極消耗率が増加すると、陰極交換頻度が上がってプロセスコストは増大するという背反関係がある。また、陰極由来の金属が不純物として製品粒子に混入するといったことも特にナノ粒子では大きな問題となる。

本章は、窒素プラズマ中におけるタングステン陰極の消耗過程の解明を目的としている。バンドパスフィルタ光学系を備えた高速度カメラシステムを放射分光器として用いる手法により、アーク放電中の電極温度およびアーク温度の測定と共に、陰極由来の金属蒸気のその場における可視化観察を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 実験装置

本実験で用いた直流アーク発生装置の概略図を Fig. 2.2 に示す。実験装置は、アークチャンバー、粒子コレクタ、およびガス循環器で構成されている。陰極材料には、純タングステンと電子エミッタとして金属酸化物を添加したタングステンをを用いた。

3.2.2 実験条件

雰囲気ガスとして、Ar に対して 50vol%の N_2 を混合したものを標準として用いた。陰極材料は 2wt% ThO_2 を添加したタングステンを標準とし、添加物の影響を見る実験では、純タングステンおよび 2wt% Ce_2O_3 を添加したタングステンの計 3 種を用いた比較を行った。このとき、アーク電流値は、100~300 A の間の値を用いた。

また、陰極金属の違いによる影響を見るための実験では、1wt%の Ce_2O_3 を添加したモリブデンを用いた。添加物の影響を見るためには、純モリブデンを比較対象とした。このとき、雰囲気ガスには Ar に 30vol%の N_2 を添加したものをを用い、アーク電流は 100 A を標準とした。

3.2.3 計測条件

陰極表面温度の計測や金属蒸気の可視化には、バンドパスフィルタを装備した高速度カメラを分光放射測定器として利用する手法を用いた。光学系の概略図は Fig. 2.4 に示すと

りで、高速度カメラは、チャンバーの石英ガラス製観測窓に向けて設置した。

電極表面温度の計測には、陰極表面の熱放射に対し二色放射温度測定法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

金属蒸気密度の計測には、アーク中の W/Ar 原子からの線スペクトルに対し相対強度法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

アーク温度の計測には、アーク中の Ar 原子からの線スペクトルに対し Fowler-Milne 法による解析を行い、一次元分布を得た。

3.3 実験結果

3.3.1 アーク電流の影響

(a) 電極消耗速度

Fig. 3.1 に純タングステン電極に対して、電極消耗率のアーク電流依存性を測定した結果を示す。アーク電流の増加に伴って、陰極の消耗率がより急峻な傾きで増加する傾向が見られた。

(b) 蒸気分布

Fig. 3.2 に電子エミッタとして 2wt% ThO₂ を添加したタングステン電極を用いた時の発光強度分布をアーク電流を変化させて観察した結果を示す。左から順に 738 nm ± 1.5 nm のフィルタによる Ar I 発光強度分布、430.0 nm ± 5.0 nm のフィルタによる W I 発光強度分布、および W I 発光強度と Ar I 発光強度の相対比率分布を比較している。W/Ar の相対強度比が低い部分を青く、高い部分を赤く示している。これらのグラフでは、発光強度比の高い領域が中心部と側面部に分かれた。そこで、Fig. 2.6 に示す中心部と側面部において発光分光分析を行った結果、Fig. 2.7 に示すとおり、中心部(b)では主にアルゴンイオンの発光 Ar II (427.75279 nm, 433.11992 nm, 434.80635 nm)が、側面部(a)では主にタングステン原子の発光 W I (426.9382 nm, 429.4606 nm, 430.2110 nm)が観察された。今回使用した中心波長 430 nm、半値幅±5 nm のバンドパスフィルタの通過帯域内に 435 nm 付近のアルゴンイオンからの発光が混入していることがわかった。ここで、各発光ピーク波長は NIST データベース (Kramida *et al.*, 2020) にて同定した結果を示している。このことから、中心部の発光は、アルゴンイオン由来のものであると結論付けられる。

タングステン蒸気は、アークを取り巻くように周辺部に位置する特徴的な分布を示すことが分かった。このように陰極由来の金属蒸気分布が観測されたのは初めてである。

Fig. 3.3 には、発光面積のアーク電流依存性を示す。アーク電流増加に伴い高電流側でより急激に発光面積が増加する傾向が見られた。

(c) 電極温度

Fig. 3.4 に 2wt% ThO₂ 添加したタングステン陰極表面の二次元温度分布を示す。最も高温

の部分を示し、最も低温部分を緑色で示している。電極先端部が最も高温でタングステンの融点以上となっており、周辺部に向かって温度が低下する分布が見られた。また、電流の増加に伴って高温部分の面積が広がる様子が見られた。Fig. 3.5 には、先端温度のアーキ電流依存性を示す。アーキ電流の増加に伴って、先端温度が上昇する傾向が見られた。

初期の輪郭に対してリング状に盛り上がった部分が見られる。形状は電流値が高い程大きくなっている。リング状の部分の温度は、タングステンの融点(3695 K)付近から約 3000 K にかけての範囲となっている。このことから先端の高温部から放出された金属蒸気の一部がアーキ周囲へ逃れ、比較的低温の陰極周辺部の表面で凝縮して堆積したものと考えられる。

3.3.2 電子エミッタ添加物の影響

(a) 電極消耗速度

Fig. 3.6 に示す通り、純タングステン陰極の消耗率 5.24 mg/min と比較して、電子エミッタを添加したタングステン陰極の消耗率は ThO_2 では 0.59 mg/min, Ce_2O_3 では 0.33 mg/min となり、1/10 程度と大きく低減された。また両添加物のエミッタとして消耗率に対する効果は ThO_2 より Ce_2O_3 の方がやや高いことがわかる。

(b) 蒸気分布

Fig. 3.7 に、電子エミッタを添加したタングステン電極を用いた時の W I 発光強度画像、Ar I 発光強度画像およびその相対強度比の分布の比較を示し、Fig. 3.8 に各相対強度比の分布画像から読み取った発光面積の比較を示す。観察のし易さから発光強度が高くなるように電流条件を最も大きい 300 A とした。W/Ar の相対強度比が低い部分を青く、高い部分を赤く示している。相対強度比の高い部分の面積や発光部全体の面積は、純タングステンに対して ThO_2 添加と Ce_2O_3 添加で弱くなっており、蒸気発生量が減少している様子が見られる。

(c) 電極温度

Fig. 3.9 に測定された陰極表面の二次元温度分布、Fig. 3.10 に陰極先端温度の比較を示す。いずれの添加物に対しても、電極先端部が最も高温で、先端からの距離に応じて温度が低下する分布が見られた。どの電極においても先端部はタングステンの融点 (3695 K) 以上の温度となっており、この結果から熔融していることがわかる。

3.3.3 陰極金属種の比較

(a) 電極消耗速度

Fig. 3.11 に純モリブデンおよび電子エミッタとして 1wt% Ce_2O_3 を添加したモリブデン電極を用いて陰極消耗率を測定した結果を示す。雰囲気ガスには、Ar に 30vol%の N_2 を添加したものをを用いた。モリブデン電極においても、金属酸化物の添加によって消耗率が低減さ

れる効果が見られた。

(b) 蒸気分布

Fig. 3.12 に純モリブデンおよび 1wt% Ce_2O_3 添加モリブデン電極を用いた時の発光強度を観察した結果を示す。738 nm \pm 1.5 nm のフィルタによる Ar I (738.3980 nm) 発光強度分布, 551.5 nm \pm 1.5 nm のフィルタによる Mo I (550.6493 nm) 発光強度分布, および Mo I 発光強度と Ar I 発光強度の相対比率分布を比較している。タングステン電極における結果と同様にアーク中心部と周辺部に発光強度の強い領域が見られたので, それぞれの点で分光分析を行った結果を Fig. 3.13 に示す。モリブデン原子に由来する発光ピーク Mo I (550.6493 nm, 553.3031 nm, 557.0444 nm) はアーク周辺部(a)のみに見られることから, モリブデン蒸気はアーク周辺部に分布することがわかった。純モリブデン電極ではエミッタ添加した電極に比べてモリブデン蒸気が発光面積がより広がっている様子が見られた。

(c) 電極温度

Fig. 3.14 に純モリブデンおよび 1wt% Ce_2O_3 添加モリブデン電極を用いた時の陰極表面の二次元温度分布を示す。Fig. 3.15 には陰極先端温度の比較を示す。純モリブデン電極の先端部は球状に変形しており, 大部分の領域はモリブデンの融点 (2896 K) 以上を示していることから熔融状態であることがわかる。温度が最大となる部分は元の発光強度画像を見るとアーク接続部であることがわかる。陰極が円錐形状を維持している場合には電界集中により先端部が放電点となるが, 球形になった場合には陽極に対向した方向へ移動したと考えられる。この最高温度は純モリブデン電極は 3600 K を示す一方で, エミッタを添加したモリブデン電極は 3100 K を示し, 添加物によって陰極温度が低下する効果が見られた。

3.4 考察

3.4.1 アーク中におけるタングステン原子のイオン化の影響

タングステン蒸気の特徴的な分布について以下に考察する。Fig. 3.16 (a)は, タングステン電極を用いた時のアークの中心軸から半径方向距離を横軸として, 左縦軸にはアーク温度分布を示し, 右縦軸にはタングステン蒸気の相対発光強度分布を並べて示している。アーク中心の温度は 20000 K を最高温度として, 周辺部に向けて低下し, 半径 1.5 mm 以上では 10000 K 程度となる様子が見られる。

ここで発光強度比 $I_{\text{Wt}}/I_{\text{ArI}}$ の計測誤差について考察する。アークからの観測対象発光種以外からの線スペクトルおよび連続光について, 分光分析結果(Fig. 2.11)より十分小さいことを確認している。ただし, 注目しているタングステン蒸気由来の発光は通常カメラでの観測が難しい微弱な発光であるため, 受光器の離散化誤差が主の誤差要因であり, その影響は発光強度比に対して -33%, +50%と見積もられる。

次に, 発光強度比に含まれる温度依存項の影響について考察する。解析方法の節で議論し

たとおり、発光強度比を蒸気密度とみなすためには Eq. 2-3 における温度依存項を考慮する必要がある。Fig. 3.16(a)において計測されたアーク温度を用いて、また低温の領域についてはその外挿値を用いて、発光強度比の温度依存性を補正すると Fig. 3.16 (b)に示すような分布となる。補正後の値は、アーク温度が高温の領域ではより高く、低温の領域ではより低くなっており、ピーク位置は最大 0.5 mm 高温側にシフトしている。この比較から、アーク周辺部におけるタングステン蒸気が存在すること、およびその蒸気密度が最大となる位置についての議論において、発光強度分布をそのまま蒸気密度分布とみなすことは差し支えない。

Fig. 3.17 は陰極先端を始点として円錐の斜面に沿った距離を横軸として、陰極表面温度分布を左縦軸に示している。右縦軸には、電極近傍におけるタングステン蒸気の相対発光強度分布を示している。この結果から、タングステン蒸気の発生源の温度は、タングステンの融点近傍であり十分大きい蒸気圧をもつ位置であることが分かる。このことより、タングステン蒸気の発生は、熱的な蒸発によって生じていると考えられる。一方、陰極先端部の表面温度はタングステンの融点よりはるかに高いため、タングステンの蒸気圧は周辺部の蒸気圧よりも高いと考えられる。より多くのタングステン蒸気がアークの中心で観察されることが予想されるが、タングステン蒸気はアークの中心では観察されない。

次に、直流アークにおける陰極蒸気挙動について考察する。Fig.3.18 に示すように、まずタングステン蒸気は、最高温度の先端を含めて、陰極の加熱された領域全体から放出される。約 20000 K アークの高温領域に放出されたタングステン蒸気は、瞬時にイオン化されると考えられる。イオンになった粒子は陰極と陽極の間生じる電場の影響によって、陰極表面へと引き戻されることが、既往の研究(Nemchinsky, 2012)において数値モデルに基づいて予想されている。Fig. 3.19 にタングステンの熱平衡状態図を示す通り、約 9100 K を境にタングステン原子とタングステンイオンの数密度が逆転するので、アーク中心部ではイオン化していると考えられる。アーク周辺部では、アーク温度が約 10000 K 以下まで低下するので、タングステンが原子として存在する割合が増えてタングステン原子は電界の影響を受けずに陰極表面から逃げることができる。以上の理由により、アーク周辺領域にのみ蒸気が存在する特徴的な分布が実際の現象として観測されたと考えられる。

また、比較として行ったモリブデンを陰極に用いた実験においても、Fig. 3.20 および Fig. 3.21 に示すように、モリブデン蒸気分布はアーク温度および電極温度との関係においてタングステン蒸気と同様の結果を示している。モリブデンの熱状態平衡図は Fig. 3.22 に示すとおりであり、モリブデン蒸気分布についてもタングステン蒸気と同様の説明が可能である。

3.4.2 陰極消耗率の定量的考察

このモデルを検証するために、融点領域における蒸発量を推算し、本実験にて測定された陰極消耗速度と比較した。蒸気の流れ密度 G は、Hertz-Knudsen 式を用いて Eq. 3-1 で表さ

れる(Nemchinsky and Showalter, 2003).

$$G = \gamma G_o = \gamma P_v \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \quad (3-1)$$

ここで、 G_o は補正前の流束密度、 γ はエスケープファクタ、 M は原子の質量、 k はボルツマン定数、 T は電極温度、 P_v は温度 T における蒸気圧を表す。エスケープファクタ γ は Nemchinsky によって定義された係数で、蒸発した陰極由来の金属蒸気のうちノーリターンポイントに到達する前にイオン化されて引き戻されなかったものの割合を示す。蒸発速度は、この式から得られる陰極表面からの流束密度にタングステン蒸気が発生する面積を掛けることによって得ることができる。蒸気圧 P_v は Clausius-Clapeyron 式(Plante and Sessoms, 1973)を用いて Eq. 3-2 のように表される。

$$P_v = P_o \exp \left[\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3-2)$$

ここで、 T_o はタングステンの沸点(5828 K)、 $\Delta_v H$ はタングステンの蒸発エネルギー(824.3 kJ/mol)、 P_o は標準圧力を示す。

次に、窒素濃度 50vol%、電流 300A の条件下で ThO₂-W 電極を用いた場合の蒸発量を試算する。Fig. 3.17 に示すように電極先端部の温度は 4500 K であるので、表面におけるタングステンの飽和蒸気圧 P_v は Eq. 3-2 より 669 Pa、蒸気の質量流量 G_o は Eq. 3-1 より 75.9 mg/(mm²・min)と計算される。蒸気発生面積はアークスポットで定義すると、斜面の長さ 0.5 mm の円錐形斜面として 1.6 mm²と計算される。Fig. 3.16 に示す通り電極先端付近のアーク温度は 20000 K であるので、エスケープファクタ γ は、Nemchinsky (2012)により Ar プラズマ中における ThO₂-W 電極に対する実験値と整合させた計算値としてプラズマ温度 20000 K のときの値 0.6%を用いる。以上より、蒸発速度の計算結果は、0.73 mg/min となり、この計算値は Fig. 3.6 に示す ThO₂-W 電極の実測値と概ね一致する。

3.5 まとめ

- (1) バンドパスフィルタ光学系を備えた高速度カメラを、Ar-N₂ DC アーク中のタングステン陰極周囲の観察に適用した。陰極由来のアーク中の金属蒸気の観測は、アークからの強力な放射を背景としたとき数密度が低いため相対的に微弱な発光であるための困難さがある。観測波長の選択と相対強度比を使う解析方法により、タングステン蒸気の二次元分布を可視化することができた。

- (2) 陰極から蒸発する金属原子の挙動については理論的解析により、アーク中心部でイオン化され電場の影響により陰極に引き戻される機構が提案されている。本研究では、アーク周辺部の低温領域にのみ金属原子が分布する特徴的な現象を初めて実際に観測することができた。

- (3) 陰極表面温度分布、陰極近傍のアーク温度分布の測定結果と合わせて考察することで、Nemchinsky の解析モデルによる蒸発過程を主とする陰極消耗が発生していることを確認することができた。

参考文献

- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team.: NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online] (2020). Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2021, July 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Plante, E. R., and Sessoms, A. B.: Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Tungsten. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 77(2), 237-242 (1973).
- Nemchinsky, V. A., and Showalter, M. S.: Cathode erosion in high-current high-pressure arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(6), 704-712 (2003).
- Nemchinsky, V.: Cathode erosion in a high-pressure high-current arc: calculations for tungsten cathode in a free-burning argon arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 135201 (2012).

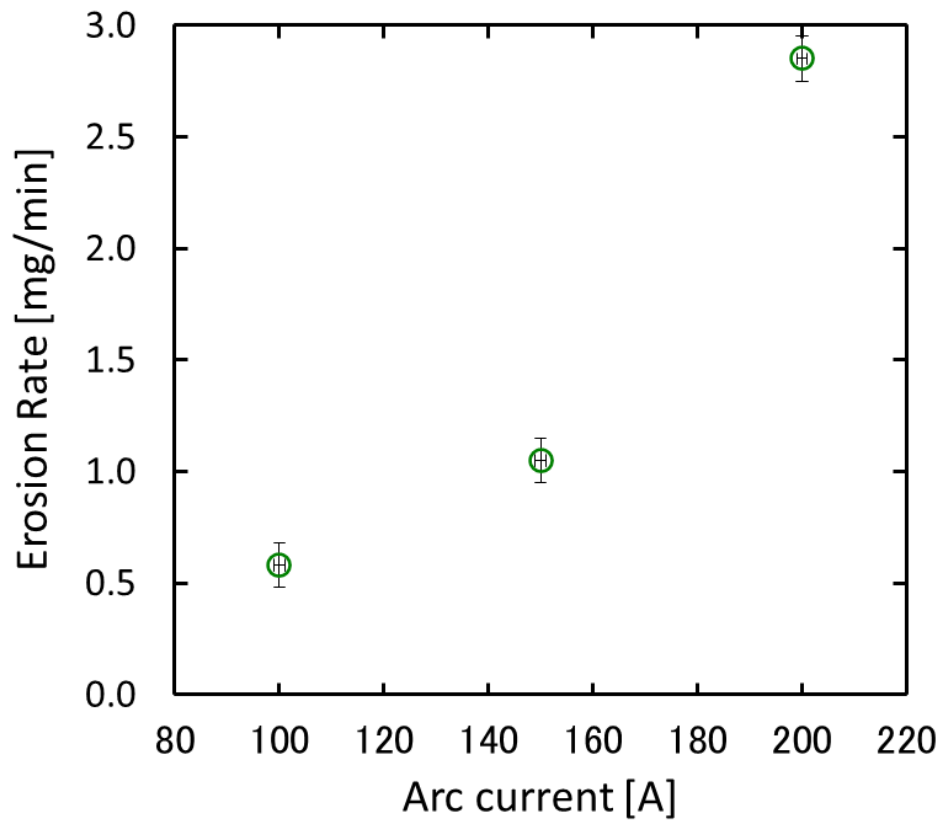


Fig. 3.1 Effect of arc current on pure-W cathode erosion rate in 50vol% - N₂.

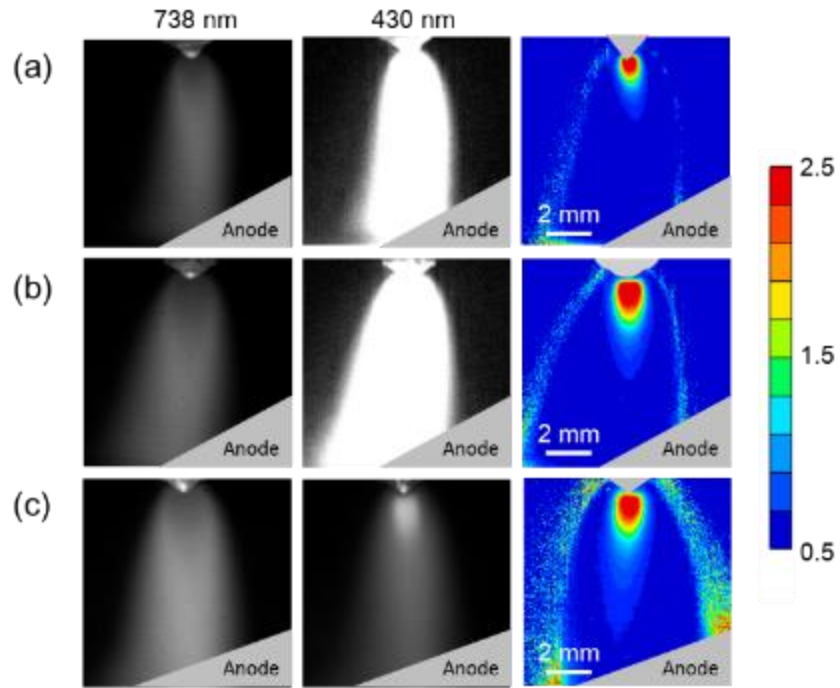


Fig. 3.2 Relative intensity distribution of W I to Ar I for 2wt% ThO₂-W in 50vol% N₂ arc at arc current of 100 A (a), 200 A (b) and 300 A (c).

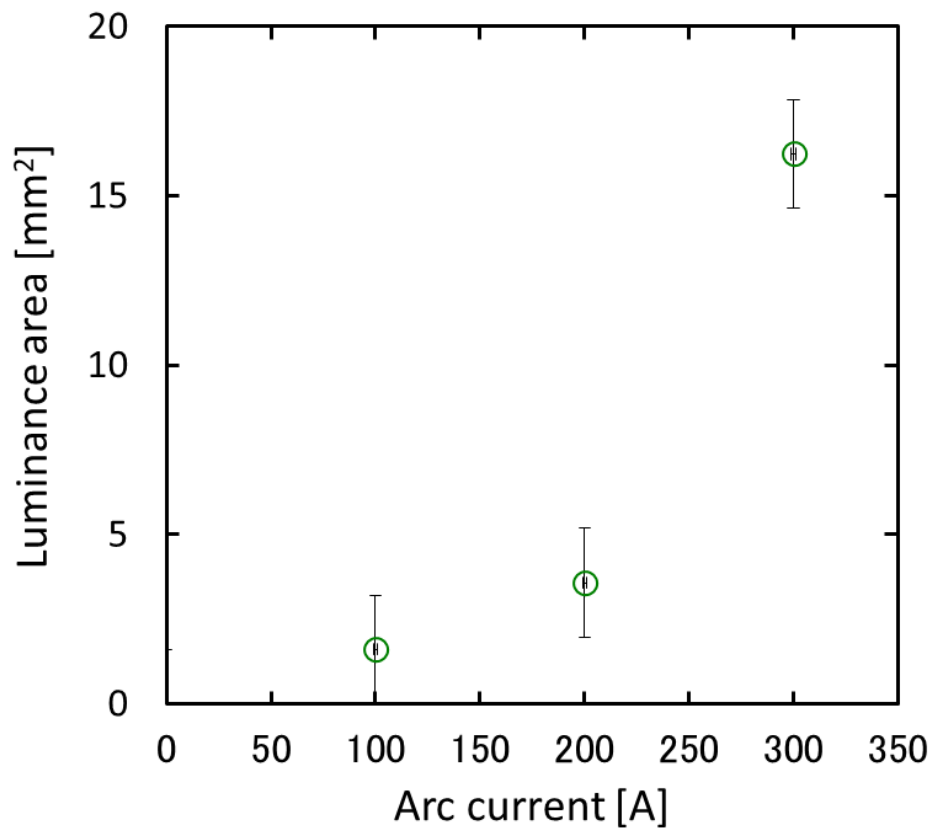


Fig. 3.3 Effect of arc current on luminance area of W I for 2wt%ThO₂-W in 50vol%-N₂.

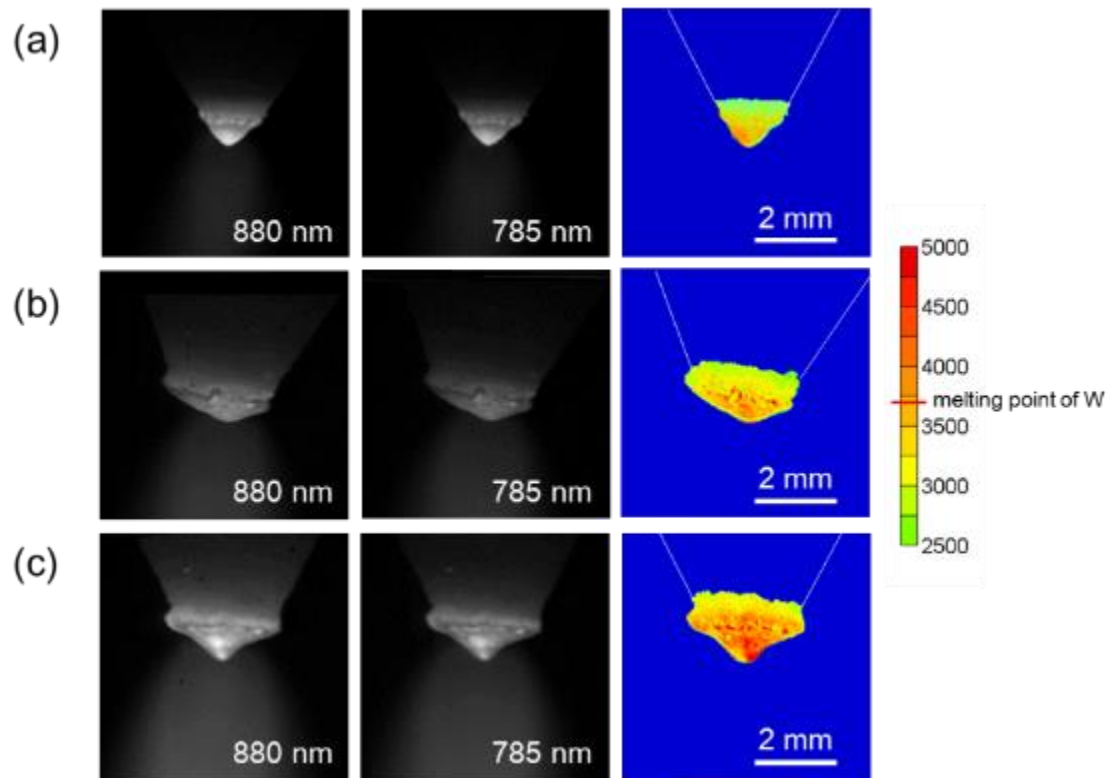


Fig. 3.4 Cathode temperature distributions for 2wt% ThO₂-W in 50vol%-N₂ arc at arc current of 100 A (a), 200 A (b) and 300 A (c).

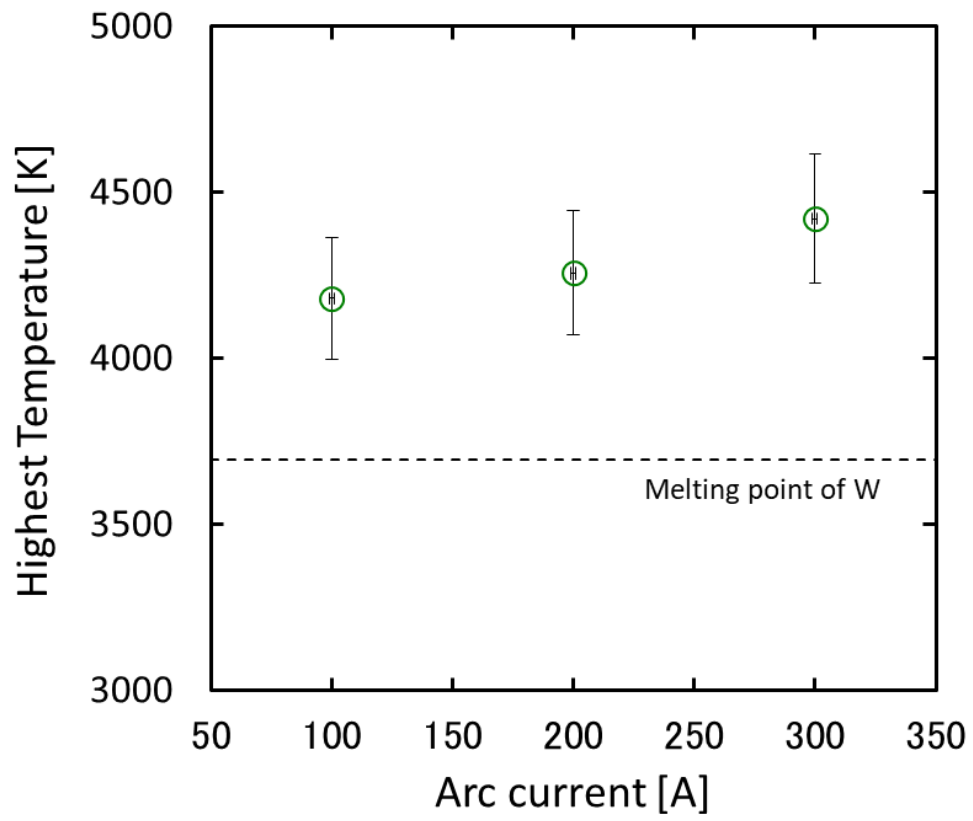


Fig. 3.5 Effect of arc current on cathode temperature for 2wt% ThO₂-W in 50vol%-N₂.

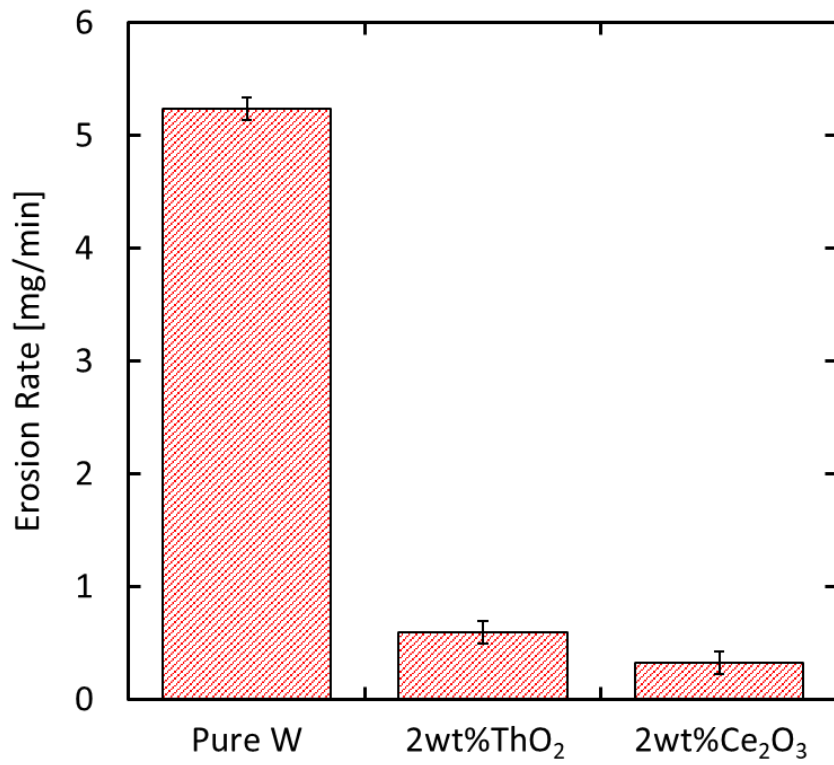


Fig. 3.6 Cathode erosion rates for different electron emitter types in argon and 50vol%-N₂ arc atmosphere at arc current of 300 A.

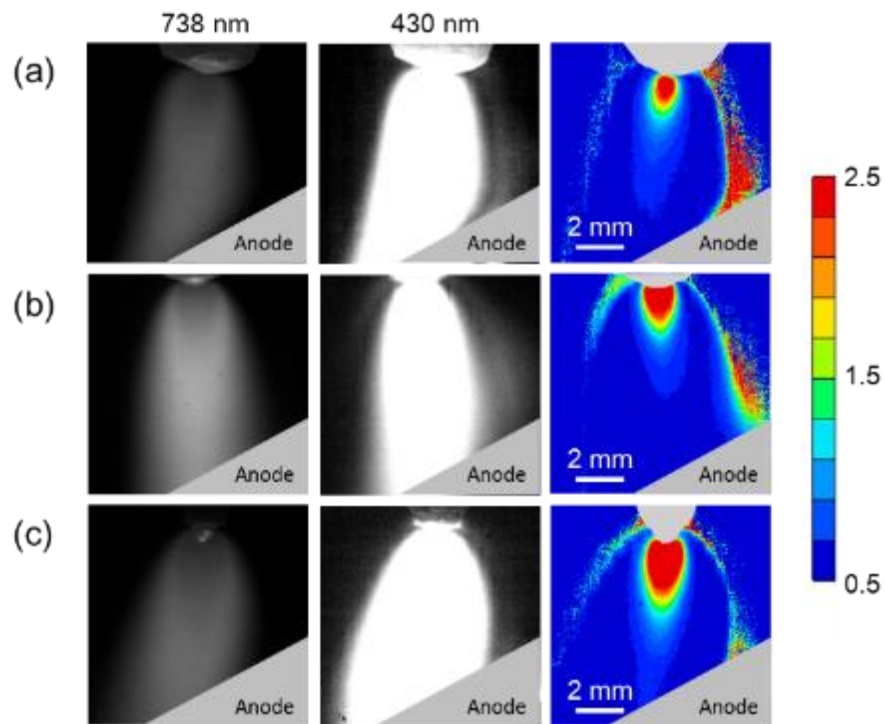


Fig. 3.7 Relative intensity distribution of W I to Ar I for pure-W (a), 2wt% ThO₂-W (b) and 2wt% Ce₂O₃-W (c) in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

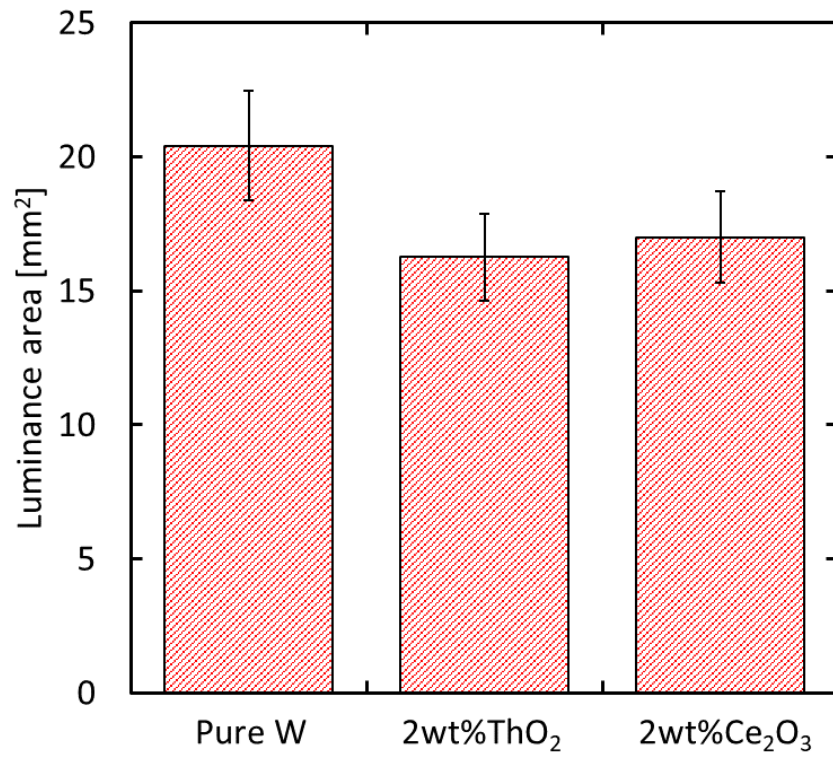


Fig. 3.8 Effect of doped oxides on luminance area of W I in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

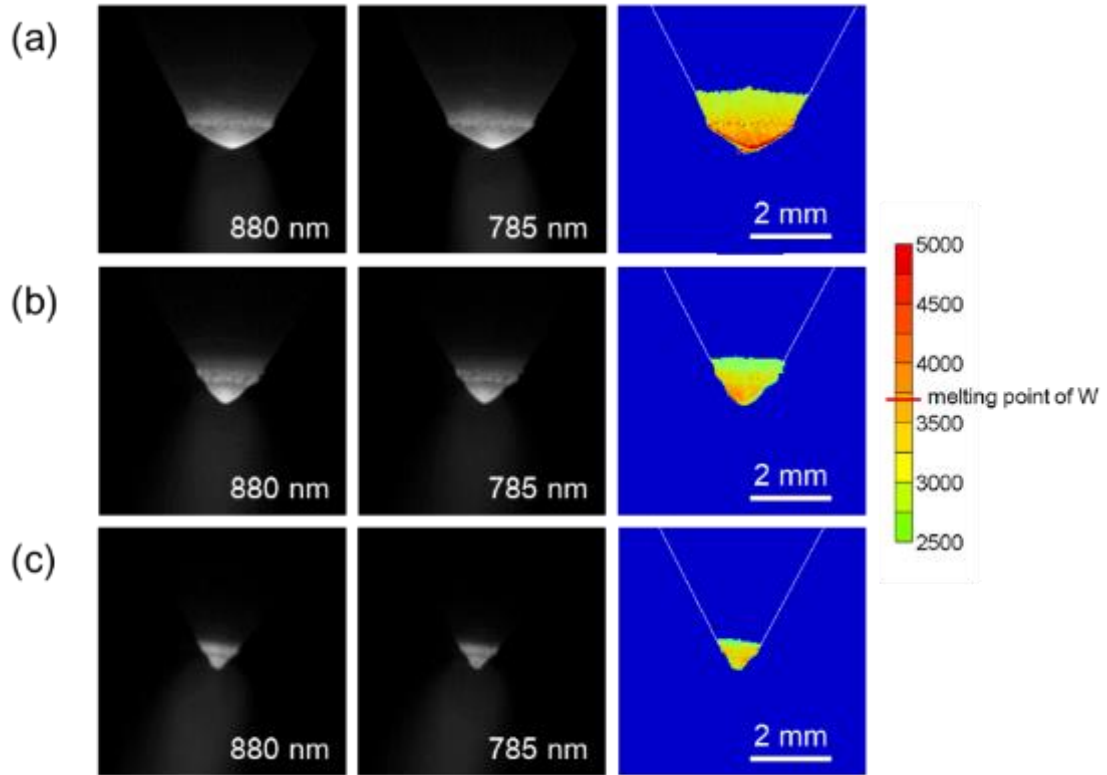


Fig. 3.9 Cathode temperature distribution for Pure-W (a), 2wt% ThO₂-W (b), 2wt% Ce₂O₃-W (c) in 50vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

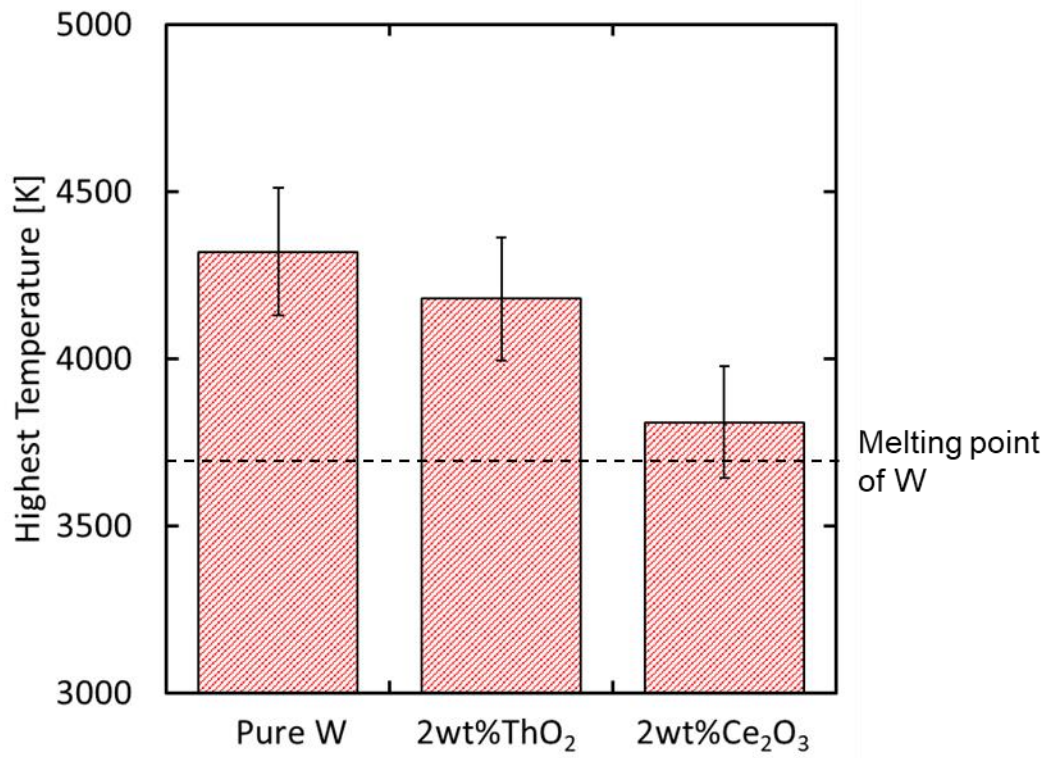


Fig. 3.10 Effect of doped oxides on cathode temperature in 50vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

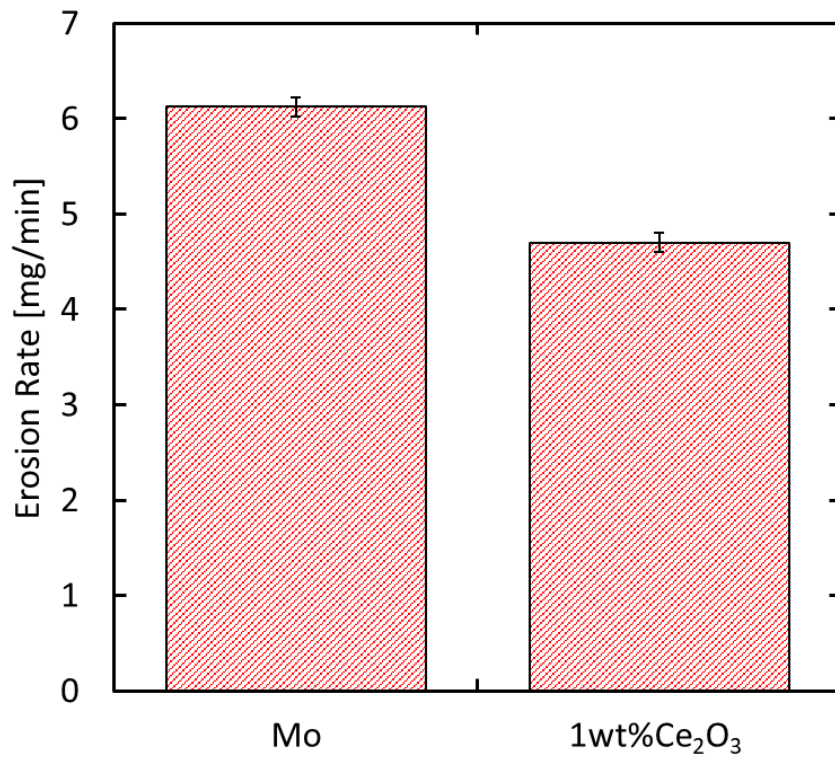


Fig. 3.11 Effect of doped oxides on cathode erosion rates in 30vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

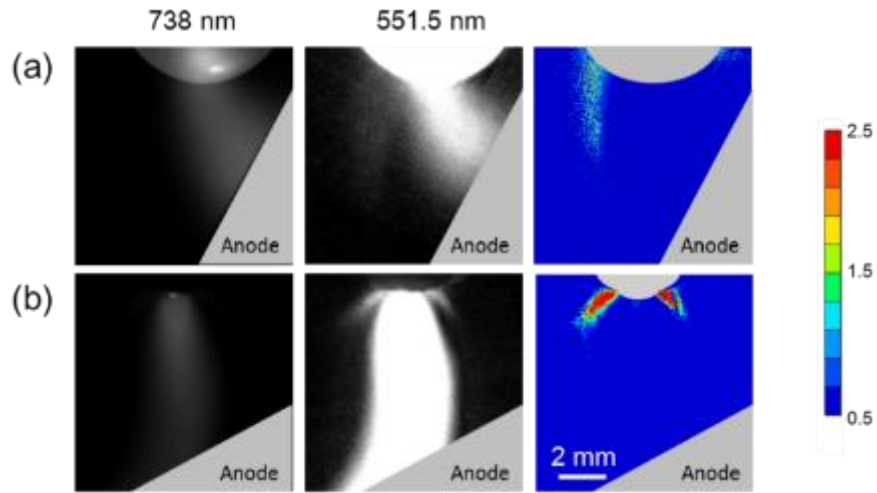


Fig. 3.12 Relative intensity distribution of Mo I to Ar I for pure-Mo (a) and Mo-1wt% Ce_2O_3 (b) in 30vol%- N_2 arc at arc current of 100 A.

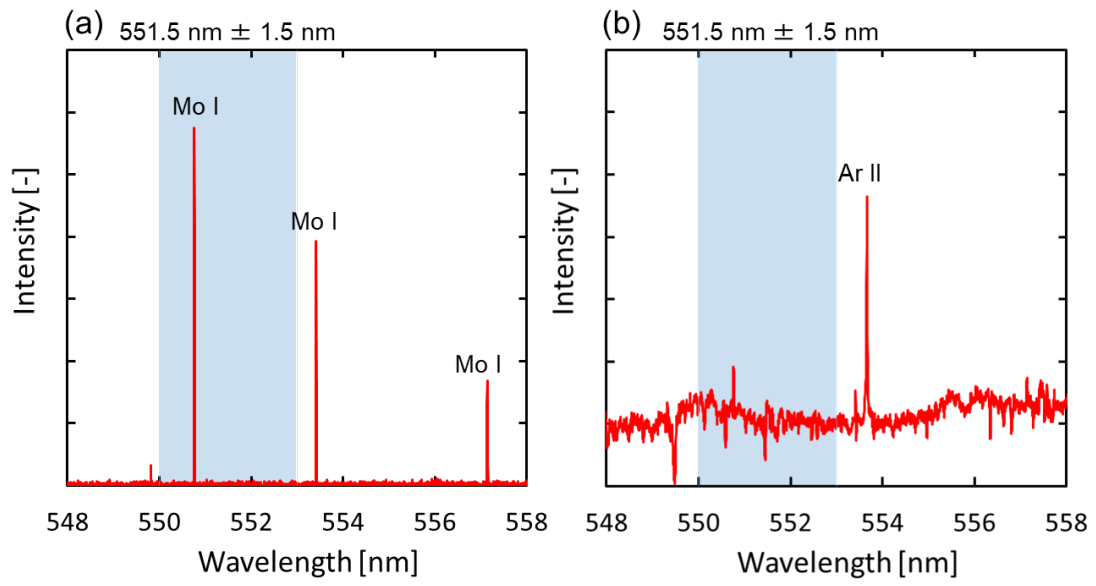


Fig. 3.13 Optical emission spectra of Mo I at periphery region (a) and center region (b) of the arc for choosing the suitable band-pass filter for observation of metal vapor from cathode.

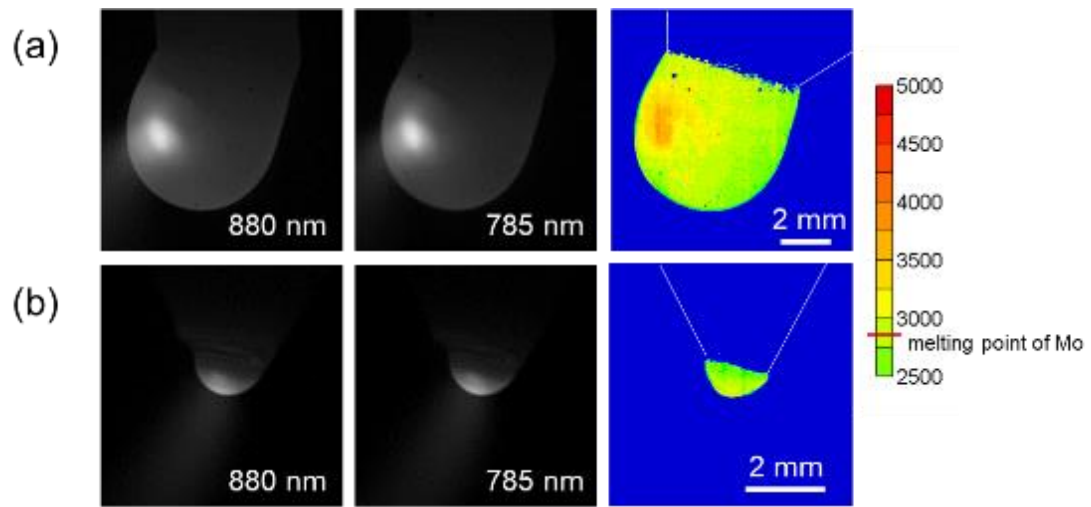


Fig. 3.14 Cathode temperature distributions for pure-Mo (a), and 2wt% Ce₂O₃-Mo (b) in 30vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

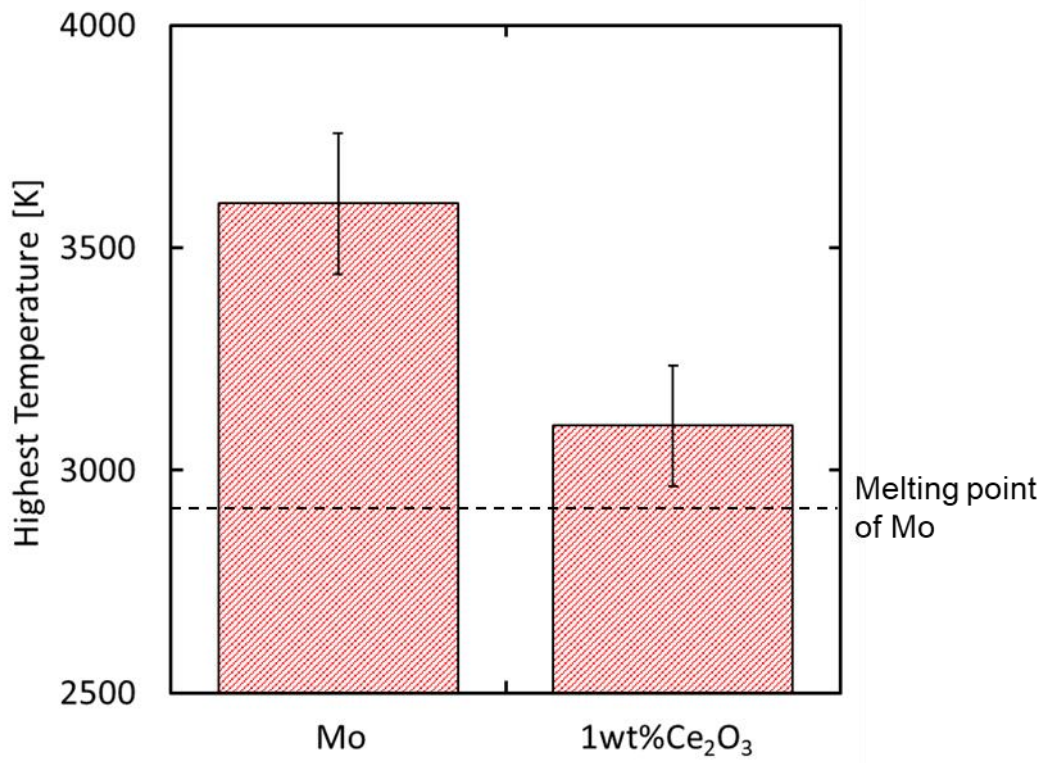


Fig. 3.15 Effect of doped oxides on cathode temperature in 30vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

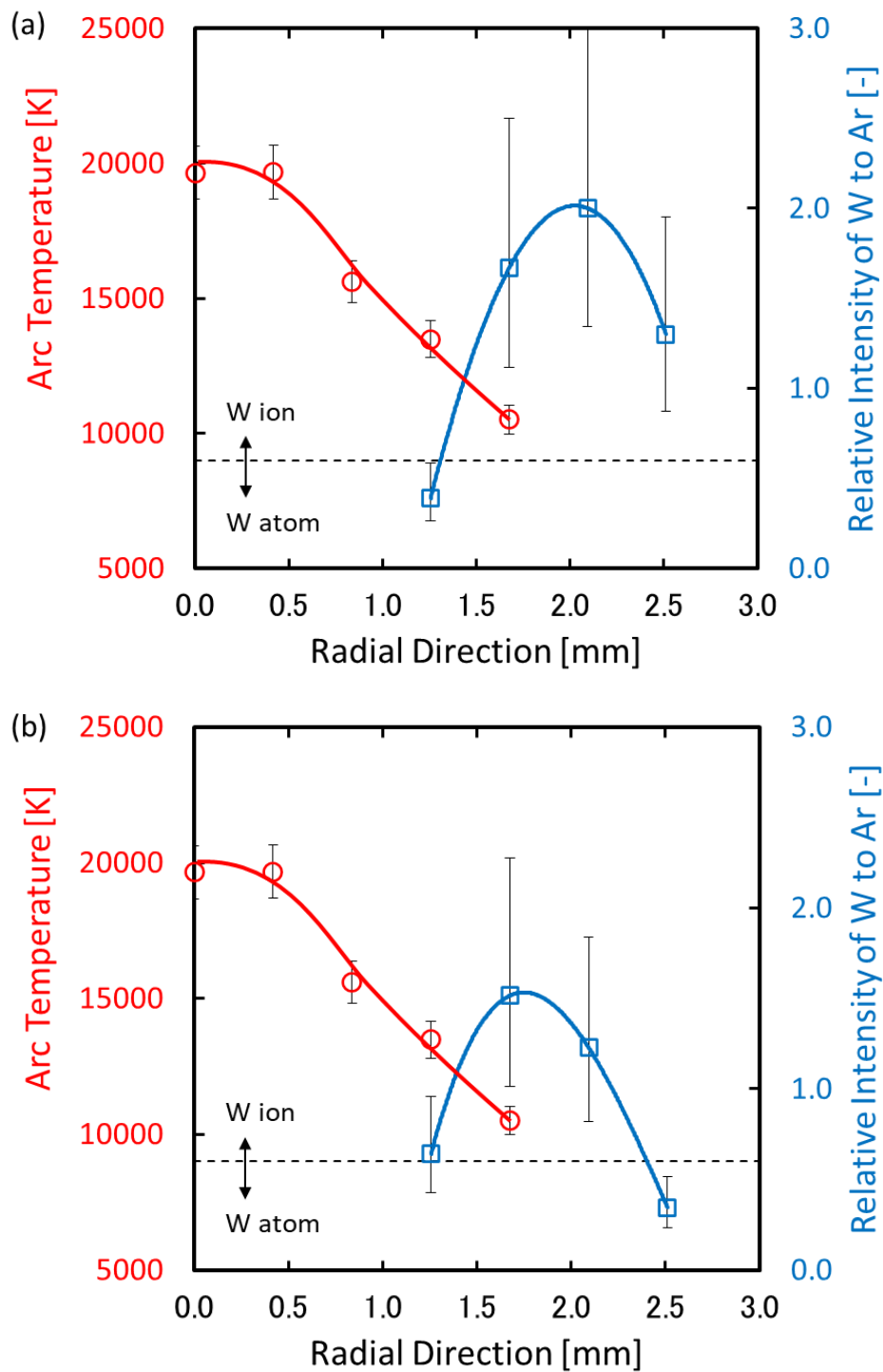


Fig. 3.16 Arc temperature distribution for 2wt% ThO_2 -W, and relative intensity distribution of emission from W I to that from Ar I in 50vol% N_2 arc at arc current of 300 A. (a) without correction of temperature dependent term in Eq. 2-3. (b) with correction of temperature dependent term.

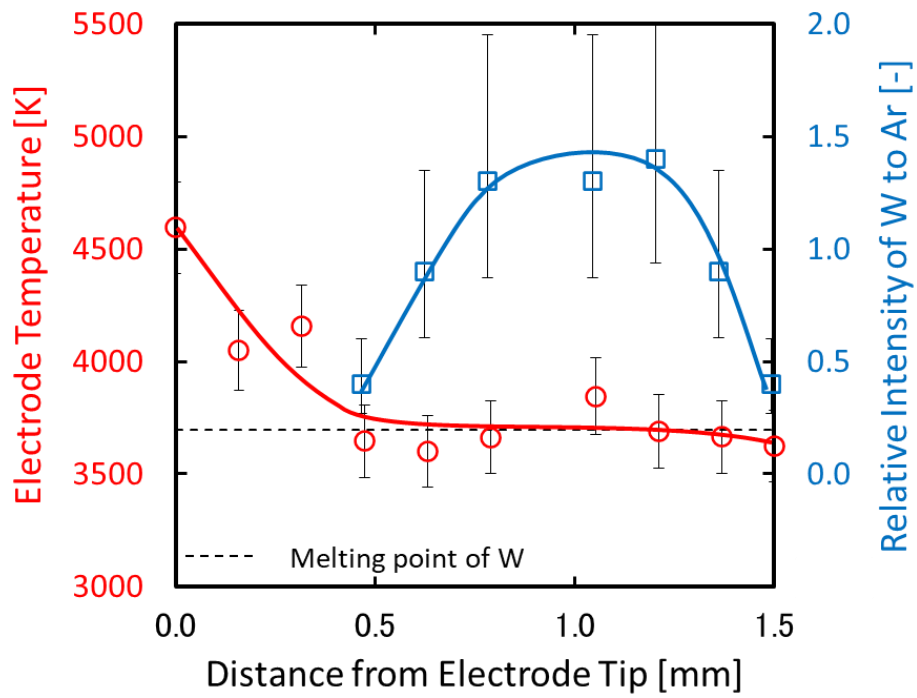


Fig. 3.17 Cathode surface temperature distribution for 2wt% ThO₂-W, and relative intensity distribution of emission from W I to that from Ar I in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

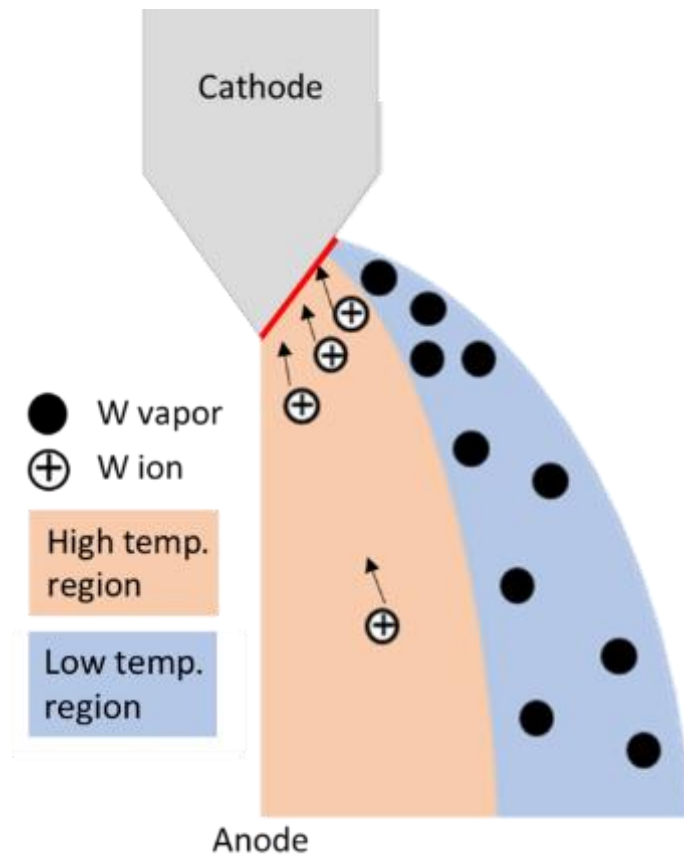


Fig. 3.18 Image of tungsten evaporation from cathode surface.

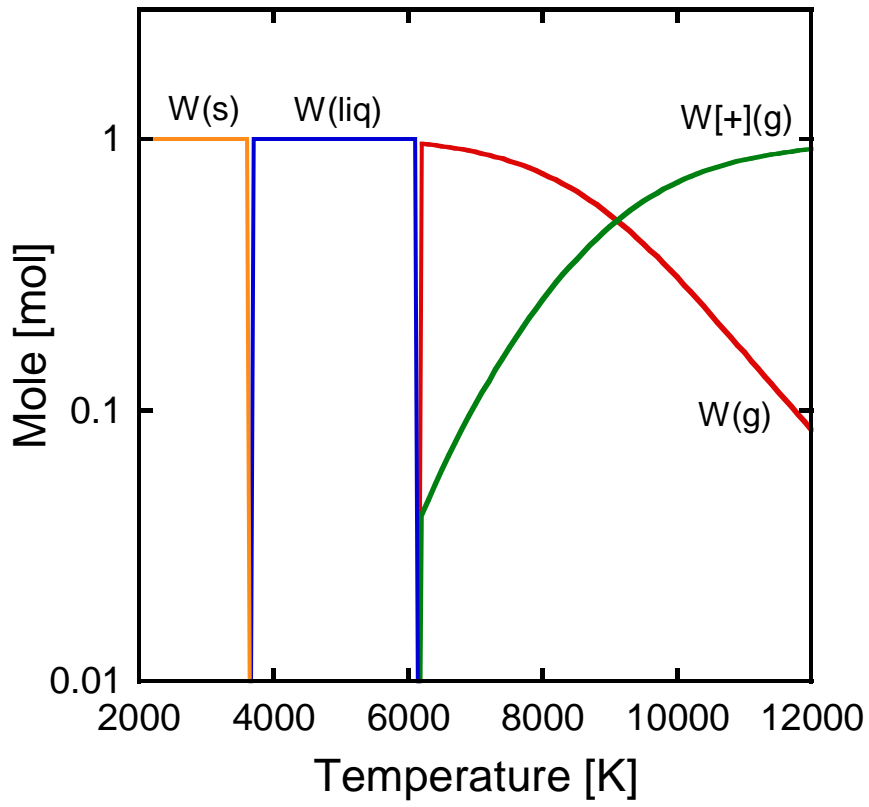


Fig. 3.19 Thermal equilibrium of W.

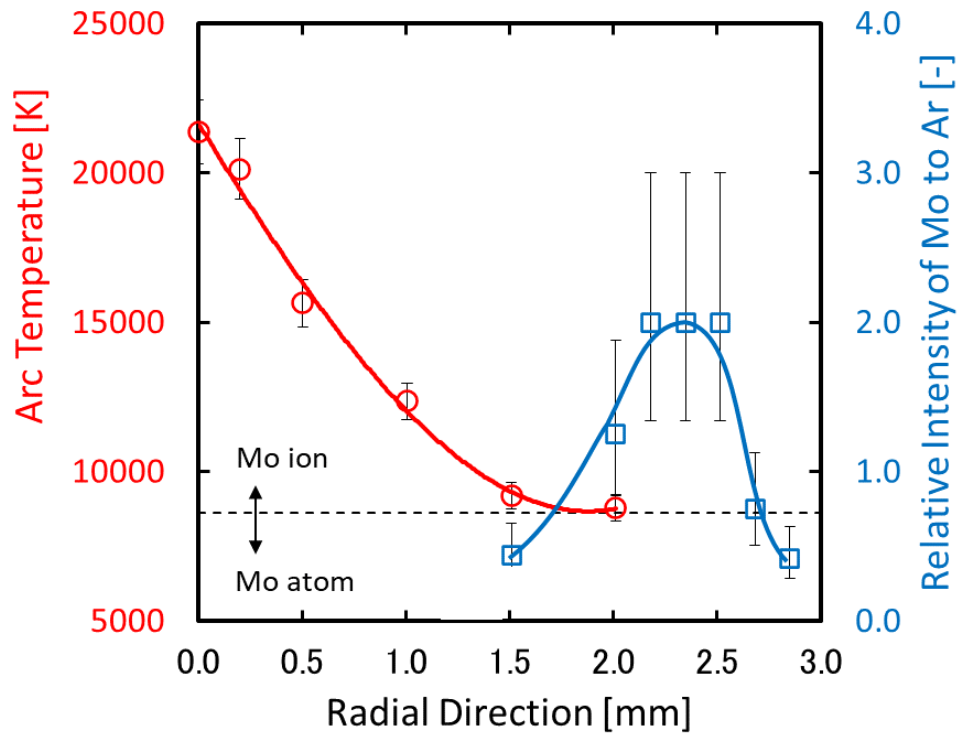


Fig. 3.20 Arc temperature distribution for 1wt% Ce₂O₃-Mo, and relative intensity distribution of emission from Mo I to that from Ar I in 30vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

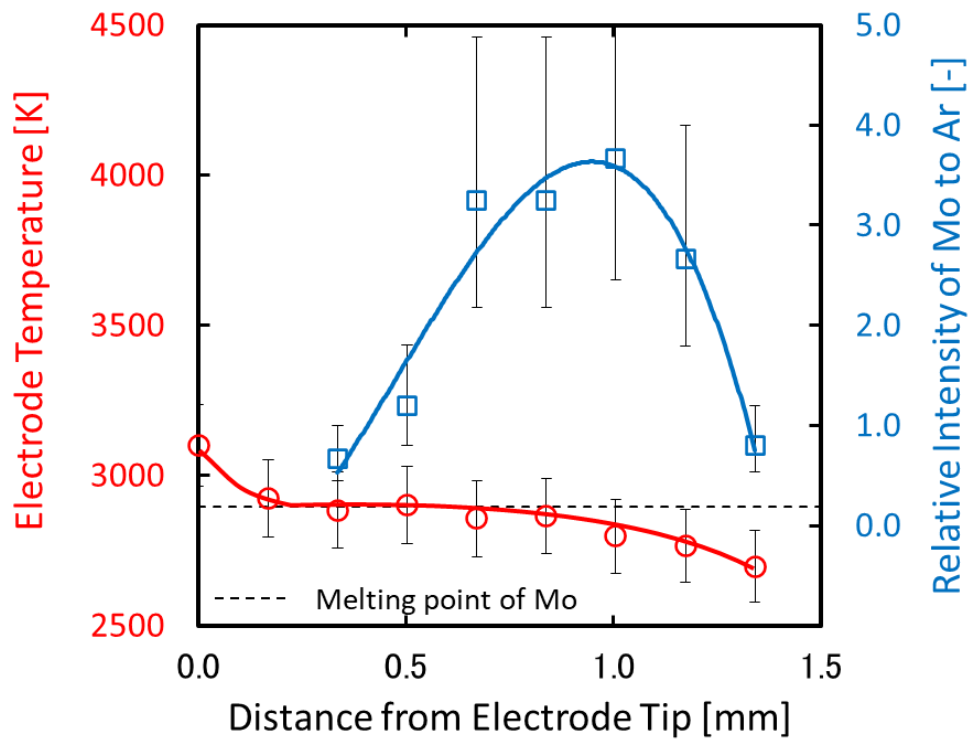


Fig. 3.21 Cathode surface temperature distribution for 1wt% Ce_2O_3 -Mo, and relative intensity distribution of emission from Mo I to that from Ar I in 30vol%- N_2 arc at arc current of 100 A.

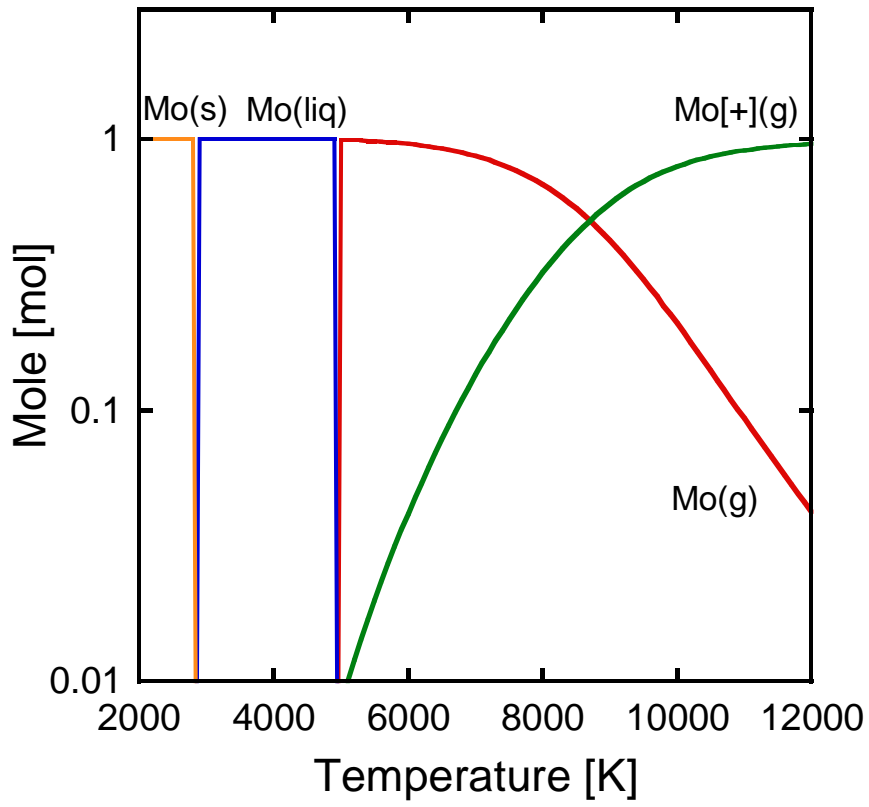


Fig. 3.22 Thermal equilibrium of Mo.

第4章 窒素濃度が陰極消耗に与える影響

4.1 序

直流アーク装置において、陰極に沿って先端方向へ供給されるシールドガスおよびアーク室内で電離されてアークを形成するプラズマガスとして高純度の不活性ガスが用いられる。またプラズマを熱源として微粒子製造を行うプロセスでは、発生した金属蒸気に不均一核生成、成長させるため、プラズマ反応室外へ搬送したところでクエンチガスの注入を行い、表面の酸化状態を制御しながら急速冷却する(Shigeta and Watanabe, 2005, Boulos, 2016)。例えば 0.25 kg/h の Cu 蒸気を冷却するために 1000 L/min の Ar が必要となる計算が行われている(Boselli, 2019)。このように直流アークの産業応用においては不活性ガスを大量に消費するため、高価な希ガスに代わって安価な分子ガスを用いることがコスト低減の観点から必要となる。特に窒素は大気中に多く存在することから大量に精製可能であり(Thorogood, 1991, Smith and Klosek, 2001)、比較的容易に取り扱うことが出来る利点がある。そのため、窒素の 2020 年の国内生産量は 35.5 億 m³ (JIMGA 統計)と産業用ガスの中では最大である。

従来の陰極現象に関する研究においてはシールドガス、プラズマガスとして Ar のような希ガスを用いたものが主体であり、窒素のような分子ガス雰囲気中での陰極現象を取り扱った例は少ない。本研究では、雰囲気ガス中に添加した窒素が陰極消耗に与える影響およびその機構について解明することを目的とし、バンドパスフィルタ光学系を備えた高速度カメラシステムを用いて、陰極由来の金属蒸気の可視化と陰極表面温度分布の測定を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 実験装置

本実験で用いた直流アーク発生装置の概略図を Fig. 2.2 に示す。実験装置は、アークチャンバー、粒子コレクタ、およびガス循環器で構成されている。

陰極材料には、純タングステンと電子エミッタとして金属酸化物を添加したタングステンを主として用い、比較のために純モリブデンと電子エミッタを添加したモリブデンを用いた。

4.2.2 実験条件

陰極消耗現象に対する雰囲気ガスの影響を見るために、希ガスである Ar に対して分子ガスである N₂ の混合比率を 0 ~ 70vol% の間で変化させた。比較として同様に分子ガスである H₂ の混合比率を 20 ~ 50vol% の間で変化させた。さらに、前章で標準の雰囲気ガスとして用いた Ar-50vol% N₂ 混合ガスとの比較のため、Ar に対して 50vol% の H₂ を混合した雰囲気ガス条件の下で、アーク電流値 (100 ~ 200 A) と電子エミッタ添加物 (純 W, 2wt% ThO₂-W, 2wt% Ce₂O₃-W) を変化させた。

また、異なる陰極金属として 1wt% Ce_2O_3 を添加したモリブデンを用いて、 N_2 の混合濃度を 0vol% から 30vol% まで変化させた。

4.2.3 計測条件

陰極表面温度の計測や金属蒸気の可視化には、バンドパスフィルタを装備した高速度カメラを分光放射測定器として利用する手法を用いた。光学系の概要図は Fig. 2.4 に示す通りで、高速度カメラは、チャンバーの石英ガラス製観測窓に向けて設置した。

電極表面温度の計測には、陰極表面の熱放射に対し二色放射温度測定法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

金属蒸気密度の計測には、アーク中の W/Ar 原子からの線スペクトルに対し相対強度法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

4.3 実験結果

4.3.1 分子ガス添加濃度の影響

(a) 電極消耗速度

Fig. 4.1 に雰囲気ガスとしてアルゴンに対する窒素または水素の混合比率を変化させた時の純タングステン電極の消耗率の変化を示す。水素濃度を 0vol% から 50vol% まで変化させたとき、陰極消耗率の変化は見られなかった。一方窒素濃度を 0vol% から 70vol% まで変化させた時は、窒素添加に伴い消耗率が急激な増加を示した。ただし、30vol% の点については、0-20vol% の増加傾向を大きく外れて高い値を示しているため、反応室のリークにより酸素が混入したことによる異常値であると判断した。

(b) 蒸気分布

Fig. 4.2 に窒素濃度を 0vol% から 70vol% まで変化させたときの陰極周辺部におけるタングステン蒸気の相対濃度分布を示す。陰極には 2wt% $\text{ThO}_2\text{-W}$ 電極を用い、アーク電流は 300 A としている。窒素添加量が 0vol% のときにはタングステン蒸気は観察されなかった。陰極消耗量が低い条件下ではタングステン蒸気密度が低く、本手法の検出限界以下であったためと考えられる。Fig. 4.3 には比較として水素濃度を 50vol% としたとき、2wt% $\text{ThO}_2\text{-W}$ 陰極、アーク電流 200 A の条件下でタングステン蒸気の相対濃度を観察した結果を示すが、ここでもタングステン蒸気は観察されなかった。

陰極消耗量が低い条件下では、先端部のアークスポットにおける蒸発量が減少し、それに伴いアーク周辺部に存在する金属蒸気密度も低下していると考えられる。次節(c)電極温度に示す通り、蒸気が観測できなかった水素添加条件下では陰極先端温度はタングステン融点以下となっており、表面における蒸気圧は大きく低下していることが裏付けられている。アーク周辺部における蒸気密度が低下した結果、発光強度は背景放射より低くなり観測できなくなる。 N_2 濃度が 0vol% のとき蒸気が観測されず、50vol% のとき観測されたことから、

消耗率が 0.10-0.60 mg/min の間に閾値があると考えられる。

Fig. 4.4 に上記条件下で観察されたタングステン蒸気の相対濃度分布から求めた発光面積を示す。ただし、先の Fig. 4.1 と同様に反応室のリークにより酸素が混入したために、30vol% のデータ点は異常値であり実際より高い値を示していると判断した。これより、窒素添加に伴って発光面積は常に正の傾きで単調に増加する傾向を示し、陰極の消耗率の変化と同様の傾向が見られた。

(c) 電極温度

Fig. 4.5 に窒素を 30vol%から 70vol%の濃度で混合したと雰囲気下での陰極の二次元温度分布を示す。陰極には 2wt% ThO₂-W 電極を用い、アーク電流は 100 A としている。先端部が最も高い温度を示し、裾方向へ単調に温度が低下している様子が見られる。先端の温度は、タングステンの融点を超えており熔融状態であることがわかる。Fig. 4.6 は比較として水素を 20vol%から 50vol%の濃度で混合した雰囲気下での陰極の二次元温度分布を示す。先端部を最高温度として裾方向に温度が低下する分布は窒素添加時と同様であるが、先端温度はより低くいずれの添加濃度においてもタングステンの融点には達していない。緑色以上で示す温度領域は窒素雰囲気中よりむしろ広く、最高温度に至る温度傾斜はより緩やかになっている。

Fig. 4.7 は先の条件にて測定した二次元温度分布より求めた先端の最高温度の比較を示す。本手法では、アルゴン 100vol%の雰囲気下ではアーク由来の連続スペクトルの影響が大きく、陰極からの放射強度を測定できないため、放電中の陰極温度分布を得ることができなかった。比較対象として同条件における測定値として文献値(Haidar and Farmaer, 1993)を引用している。水素添加時にはアルゴン 100vol%雰囲気下と殆ど変わらない温度であるのに対し、窒素添加時は 600 K 程度高い温度を示した。

4.3.2 H₂ 添加時のアーク電流の影響

(a) 電極消耗速度

Fig. 4.8 に 50vol%水素添加雰囲気ガス中でアーク電流を 100 A から 200 A まで変化させたときの陰極消耗率を示す。陰極には純タングステン電極を用いている。窒素添加時には同様の電流変化に対して約 5 倍の消耗率増加を示したのに対して、水素添加時には約 2.7 倍と増加量は小さい。

(b) 蒸気分布

水素添加時には最大 200 A までのアーク電流に対して、タングステン蒸気の発光は観測されなかった。

(c) 電極温度

Fig. 4.9 に水素添加濃度 35vol%の雰囲気ガス中においてアーク電流を 100 A から 200 A まで変化させたときの陰極の二次元温度分布を示す。Fig. 4.10 はこの温度分布から求めた先端部の最高温度のアーク電流に対する変化を示す。200 A までのアーク電流に対して窒素添加時と同様に温度上昇傾向を示したが、全電流範囲においてタングステン融点以下の温度となった。

4.3.3 H₂ 添加時の電子エミッタ添加物の影響

(a) 電極消耗速度

Fig. 4.11 は窒素もしくは水素を 50vol%添加した雰囲気ガス中における陰極の消耗率を示す。陰極材料として純タングステンと電子エミッタを添加した 2wt% ThO₂-W, 2wt% Ce₂O₃-W 電極を比較した。窒素雰囲気下と同様に水素雰囲気下においても 2 種の電子エミッタを添加したタングステン電極の消耗率は大きく低下した。

(b) 蒸気分布

水素添加雰囲気中では、いずれの電極種においてもタングステン蒸気の発光は観測されなかった。

(c) 電極温度

Fig. 4.12 に水素を 50vol%添加した雰囲気ガス中における陰極の二次元温度分布を示す。陰極材料として純 W, 2wt% ThO₂-W, 2wt% Ce₂O₃-W 電極の比較とし、アーク電流は 100 A とした。Fig. 4.13 は温度分布より求めた電極先端の最高温度を示す。窒素雰囲気中と同様に、電子エミッタを添加した電極では温度が低下する効果がみられた。しかし、窒素雰囲気中では Ce₂O₃ の効果に比較して ThO₂ の温度低下効果は小さく、純タングステンに近い温度を示したのに対して、水素雰囲気中では ThO₂ と Ce₂O₃ は同程度の温度低下効果を示した。

4.3.4 N₂ 添加時の陰極金属種の比較

(a) 電極消耗速度

Fig. 4.14 に窒素添加濃度を 0vol%から 30vol%まで変化させた時の異なる陰極母材としてモリブデン電極に対する消耗率を示す。陰極材への電子エミッタ添加条件は同様とし 1wt% Ce₂O₃-Mo と 1wt% Ce₂O₃-W 電極の比較とした。窒素添加濃度の増加に対してモリブデン電極はタングステン電極より強い影響を受けて、急激な消耗率の増加を示した。

(b) 蒸気分布

Fig. 4.15 は、窒素添加濃度 30vol%雰囲気中の 1wt% Ce₂O₃-Mo 陰極周辺におけるモリブデン蒸気の相対濃度分布を示す。アーク電流は 100 A とした。この分布より求めた発光面積を

Fig. 4.16 に示す. アルゴン 100vol% 雰囲気中でもモリブデン蒸気は観察され, 窒素添加に伴い蒸気量の増加する様子が見られた.

4.4 考察

4.4.1 窒素濃度の影響

Ar 雰囲気中に H_2 または N_2 の混合濃度を変化させた時の陰極の最高温度を比較した結果を, Fig. 4.7 に示した. H_2 雰囲気中では 3520 ~ 3566 K と常にタングステンの融点以下であり陰極先端部は溶融していないのに対し, N_2 雰囲気中では 4135 ~ 4185 K とタングステンの融点を超えており, 先端部は溶融している.

この原因を説明するために, 2 原子分子の再結合温度に注目する. 水素と窒素の解離エネルギーはそれぞれ 4.4 eV, 9.1 eV であるので, 解離反応の平衡によって原子数密度が最大となる再結合温度はそれぞれ約 3500 K と 7500 K である. このため, 水素アークでは再結合反応が起こりにくいため水素原子の状態が電極から放出されるのに対して, 窒素アークでは放電点である陰極表面で分子の再結合反応が起こり窒素分子の状態が放出されるため解離エネルギーによる局所的な加熱が起こる. 陰極放電点におけるエネルギーバランスに注目すると, イオン再結合に伴う入熱量 $J_i(V_i - \Phi)$ に対する, 分子再結合に伴う入熱量 $(J_i/2)V_m$ の比率は 41% ~ 49% になる. ここで, J_i は窒素イオン電流密度, V_i は窒素原子の電離エネルギー (14.53 eV), V_m は窒素分子の解離エネルギー (9.1 eV), Φ は仕事関数 (2.6 ~ 4.5 eV) を示す. これが同じ分子ガスである水素と窒素雰囲気中での陰極温度に差が生じることの要因の一つであると考えられる.

4.4.2 電極材料の影響

陰極材料としてタングステンとの比較のためモリブデンを用いた時, 雰囲気ガス中の N_2 濃度が増加するにつれてより大きな消耗速度の増加を示した. この理由は以下のように考えられる.

Fig. 4.17 に概念図を示すようにプラズマ中で解離した N 原子は電極の先端に溶解し, 表面から再び放出されると N_2 分子に戻る. このとき, 電極は再結合エネルギーによって加熱される. 雰囲気ガス中の N_2 濃度を上げると, 電極中に溶解した窒素原子密度が高くなるため再結合の反応速度が上昇し, 電極先端部はより強く再結合による加熱を受ける. また, N_2 濃度依存性がより顕著に現れるモリブデンへの窒素の溶解度は 6.8×10^{-3} [torr·L/(cm³·torr^{1/2})] とタングステンの 3.7×10^{-4} [torr·L/(cm³·torr^{1/2})] よりも一桁高い値を示す(Frauenfelder, 1968). 同じ窒素濃度の雰囲気中에서도モリブデン電極中の窒素原子密度が高くなるため再結合の反応速度が上昇し, より強く再結合による加熱を受けると考えられる. このようにモリブデン電極の窒素雰囲気中における挙動の違いに着目し, 電極消耗速度の増加要因は, 電極に溶け込んだ N_2 の再結合加熱による蒸発の促進であることを裏付けることができた.

4.5 まとめ

- (1) 大気圧 DC アークにおける分子ガス雰囲気陰極の消耗現象に与える影響に着目し、バンドパスフィルタを装着した高速度カメラ光学系を用いて、陰極由来の金属蒸気および陰極表面の温度分布を解析した。窒素雰囲気中で陰極消耗率が增大する現象に対して、陰極温度の上昇と共に金属蒸気が増加している様子を観測した。
- (2) 水素雰囲気中との比較から、陰極表面において窒素の再結合による追加加熱が生じて蒸発量が増加していることを確認した。
- (3) 窒素溶解度が高いモリブデン電極を用いて同様の実験を行ったとき蒸発量が増加することから、窒素の再結合による加熱モデルの裏付けを得た。

参考文献

- Boselli, M., Gherardi, M., and Colombo, V.: 3D modelling of the synthesis of copper nanoparticles by means of a DC transferred arc twin torch plasma system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(44) (2019).
- Boulos, M. I.: The Role of Transport Phenomena and Modeling in the Development of Thermal Plasma Technology. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(1), 3-28 (2016).
- Frauenfelder, R.: Permeation, Diffusion, and Solution of Nitrogen in Tungsten and Molybdenum. *J. Chem. Phys.* 48, 3966-3971 (1968).
- Haidar, J., and Farmer, A. J. D.: A method for the measurement of the cathode surface temperature for a high-current free-burning arc. *Review of Scientific Instruments*, 64(2), 542-547 (1993).
- Shigeta, M., and Watanabe, T.: Numerical analysis for co-condensation processes in silicide nanoparticle synthesis using induction thermal plasmas at atmospheric pressure conditions. *Journal of Materials Research*, 20(10), 2801-2811 (2005).
- Smith, A. R., and Klosek, J.: A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*, 70(2), 115-134 (2001).
- Tanaka, M., and Watanabe, T.: Mechanism of enhanced vaporization from molten metal surface by argon-hydrogen Arc plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, 076201 (2013).
- Thorogood, R. M.: Developments in air separation. *Gas Separation and Purification*, 5(2), 83-94 (1991).
- Valensi, F., Pellerin, S., Boutaghane, A., Dzierzega, K., Zielinska, S., Pellerin, N., and Briand, F.: Plasma diagnostics in gas metal arc welding by optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(43) (2010).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E, Suzuki, K., Koshiishi, F., Waki, K., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The measurement of metal droplet temperature in GMA welding by infrared two-colour pyrometry (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 26, 214-219 (2008).
- Yamazaki, K., Yamamoto, E, Suzuki, K., Koshiishi, F., Miyazako, S., Tashiro, S., Tanaka, M., and Nakata, K.: The surface temperature measurement of weld pool by infrared two-color pyrometry (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 27, 34-40 (2009).

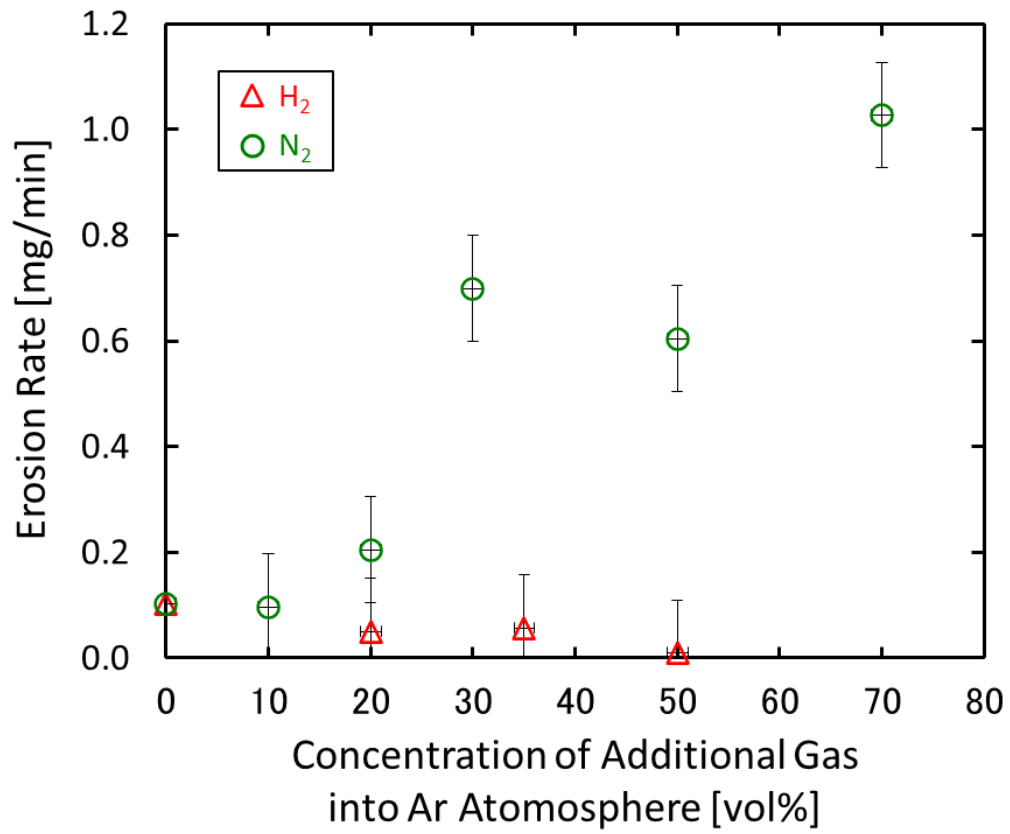


Fig. 4.1 Effect of molecular gas concentration on ThO₂-W cathode erosion rates at arc current of 300 A.

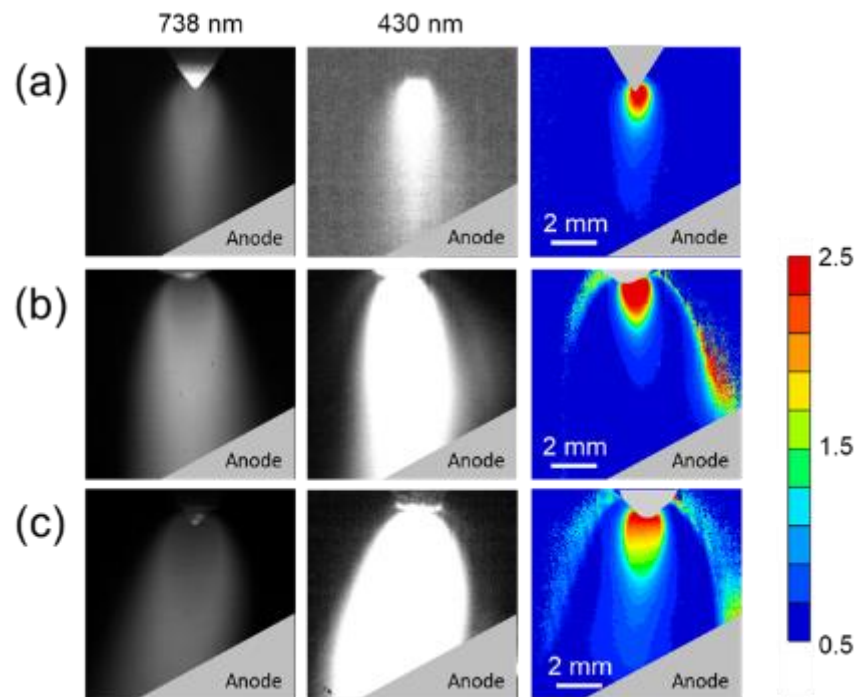


Fig. 4.2 Relative intensity distribution of W I to Ar I for 2wt% ThO₂-W in 100vol%-Ar arc (a), 50vol%-N₂ arc (b) and 70vol%-N₂ arc (c) at arc current of 300 A.

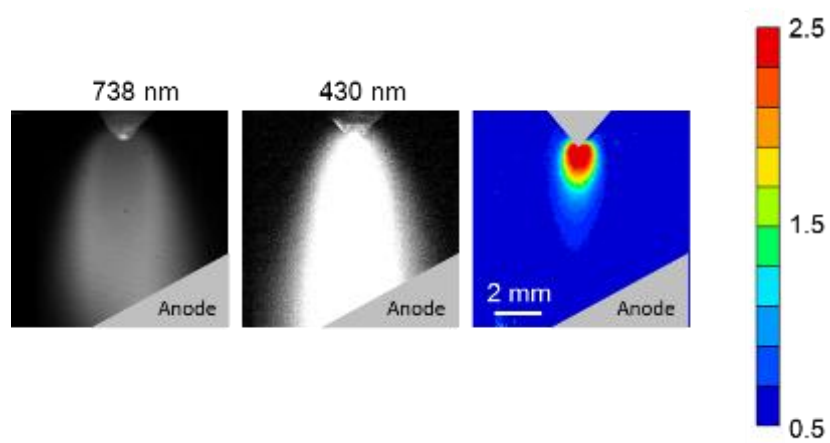


Fig. 4.3 Relative intensity distribution of W I to Ar I for 2wt% ThO₂-W in 50vol%-H₂ arc at arc current of 200 A.

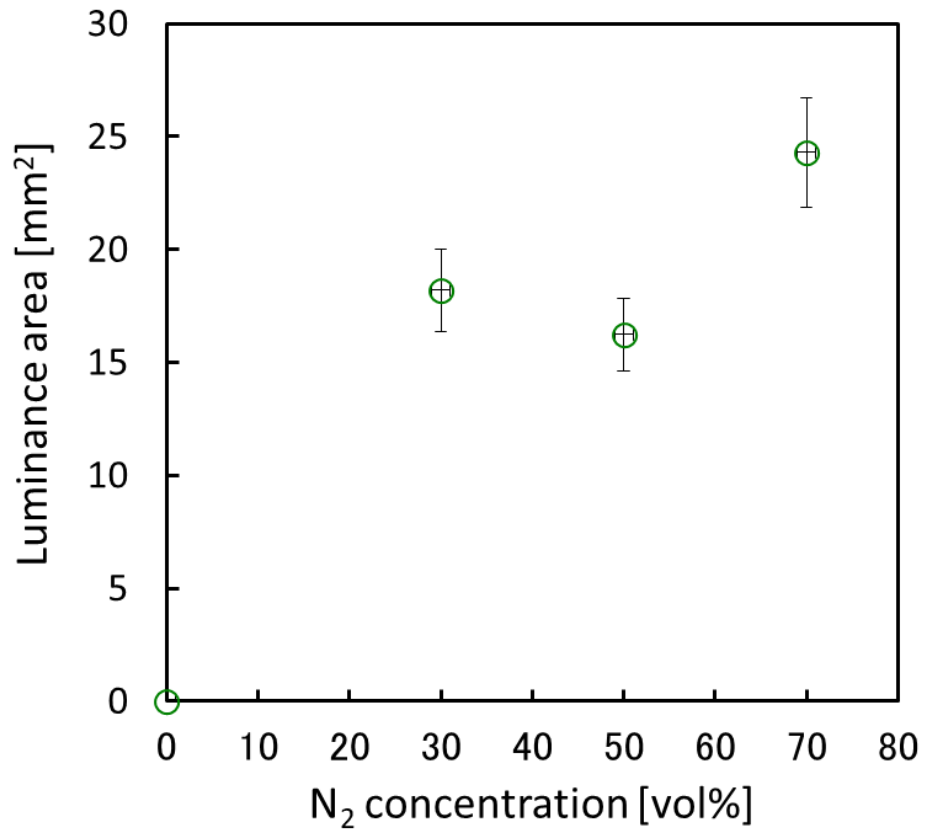


Fig. 4.4 Effect of molecular gas concentration on luminance are of for 2wt% ThO₂-W at arc current of 300 A.

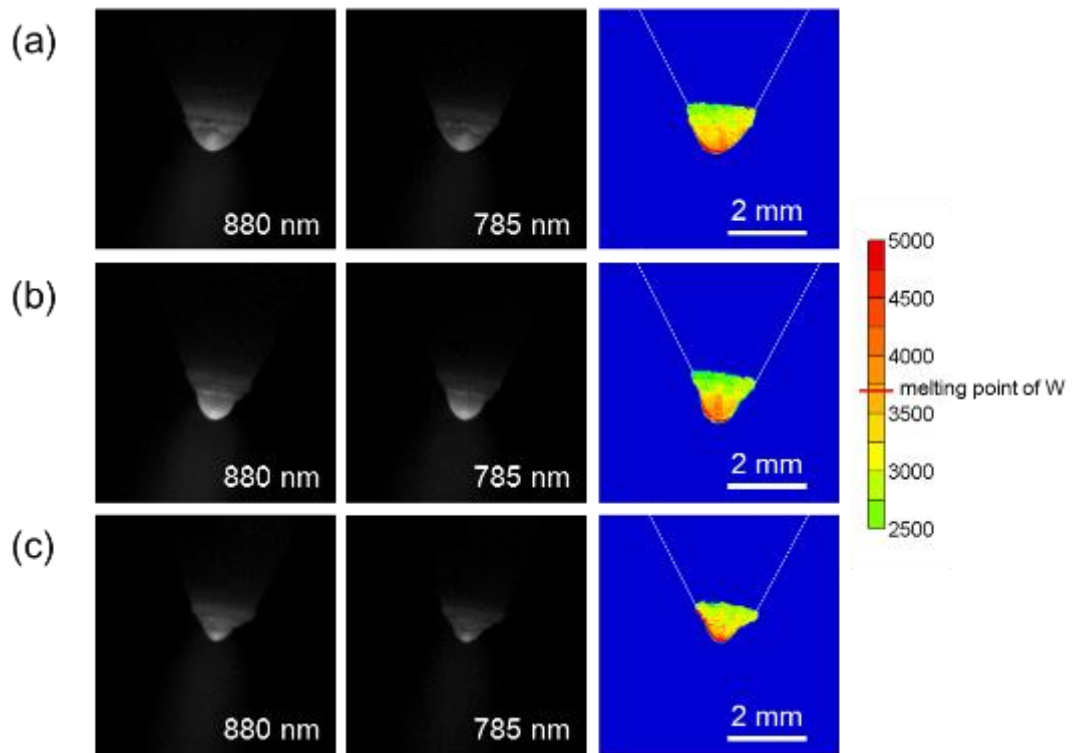


Fig. 4.5 Cathode temperature distributions for 2wt% ThO₂-W in 30vol%-N₂ arc (a), 50vol%-N₂ arc (b) and 70vol%- N₂ arc (c) at arc current of 100 A.

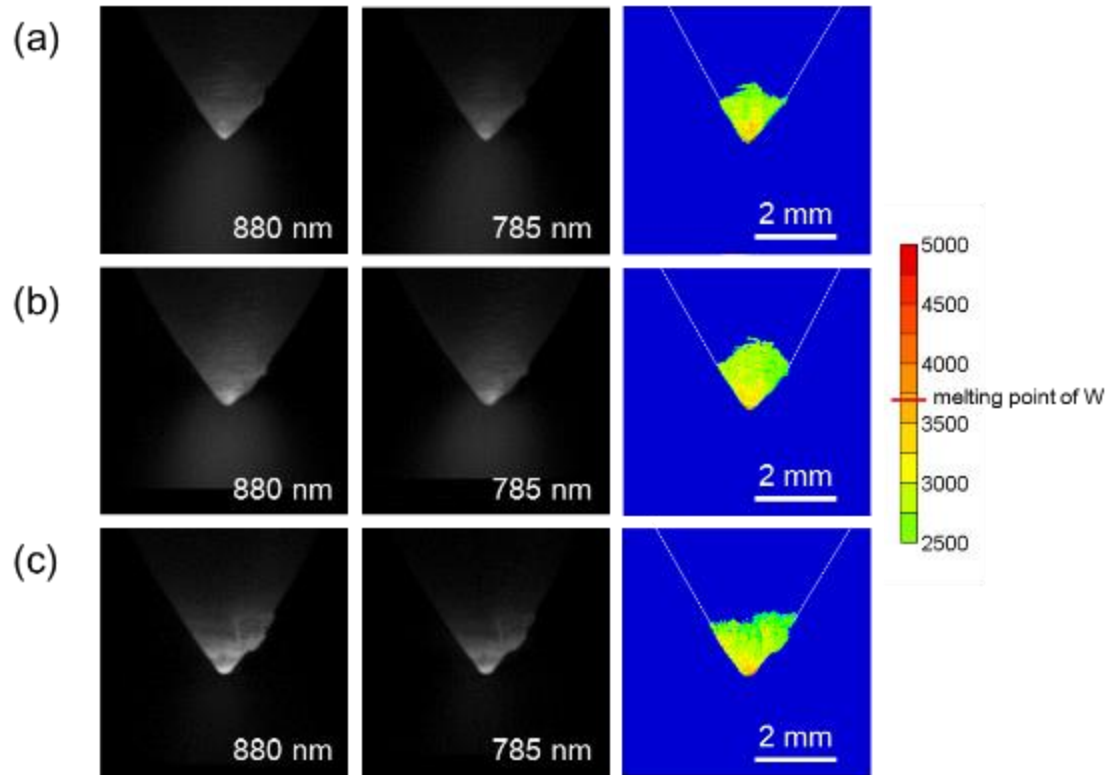


Fig. 4.6 Cathode temperature distributions for 2wt% ThO₂-W in 20vol%-H₂ arc (a), 35vol%-H₂ arc (b) and 50vol%-H₂ arc (c) at arc current of 100 A.

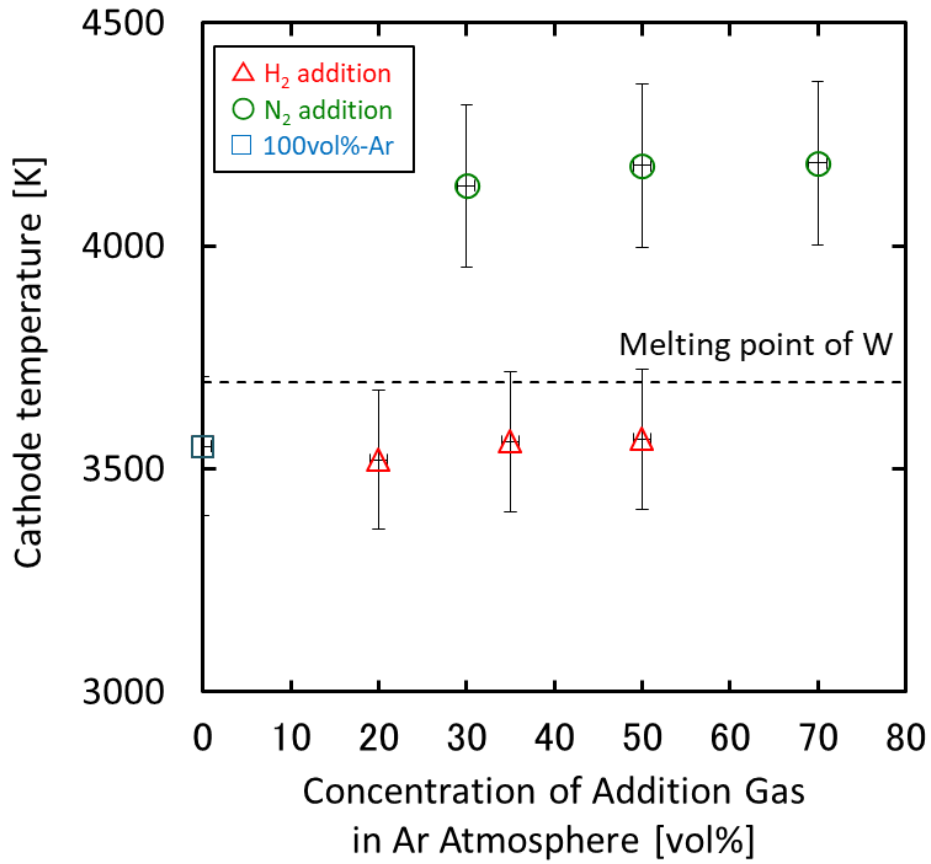


Fig. 4.7 Effect of N₂ or H₂ concentration on cathode temperature for 2wt% ThO₂-W at arc current of 100 A. The plot at 0vol% of additional gas concentration is referred from previous experiments by Haidar (1993).

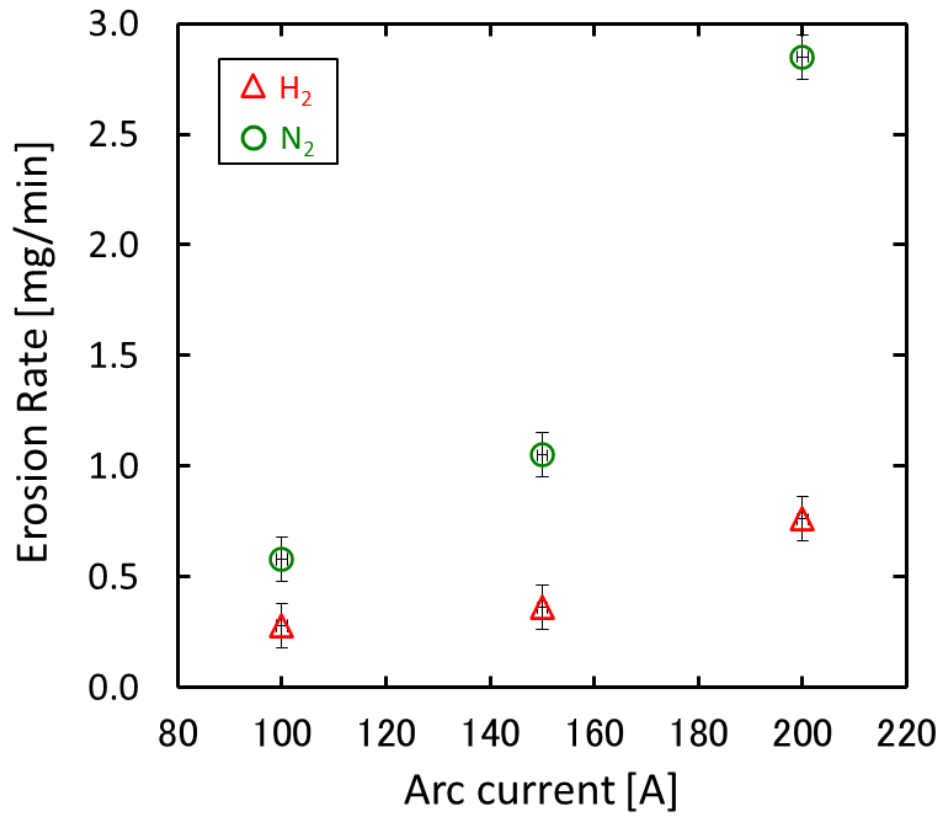


Fig. 4.8 Effect of arc current on pure-W cathode erosion rate in 50vol%-N₂ and 50vol%-H₂.

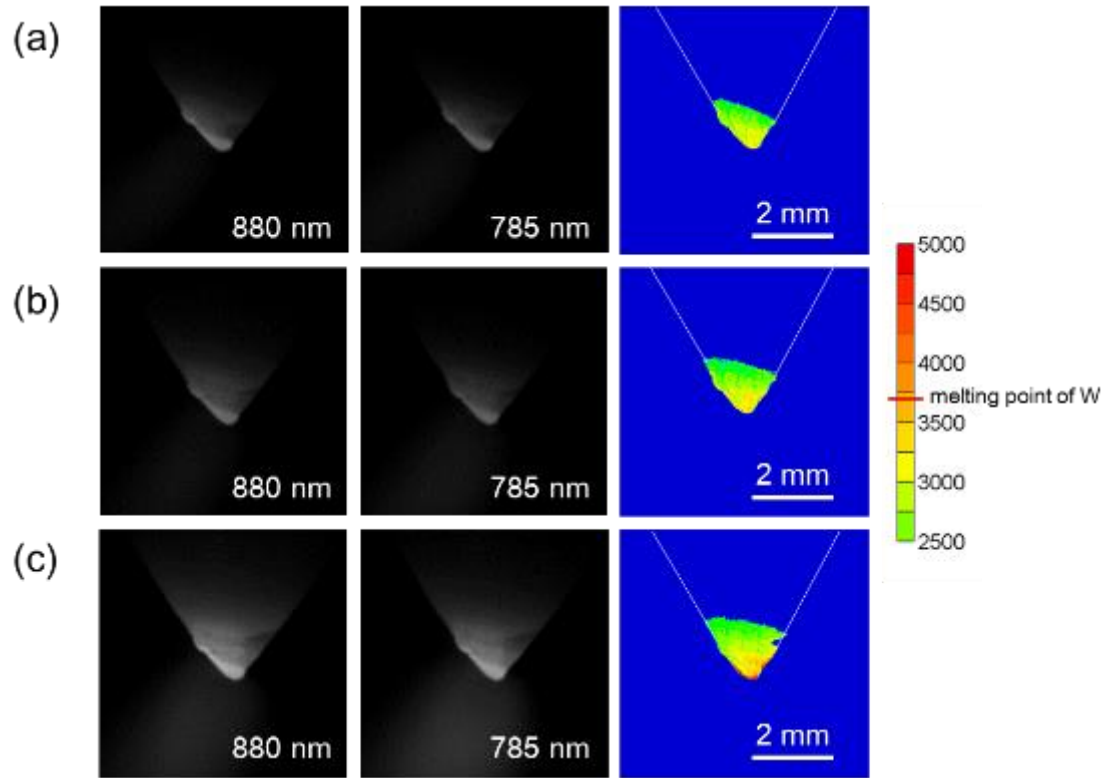


Fig. 4.9 Cathode temperature distributions for 2wt% ThO₂-W in 35vol%-H₂ arc at arc current of 100 A (a), 150 A (b) and 200 A (c).

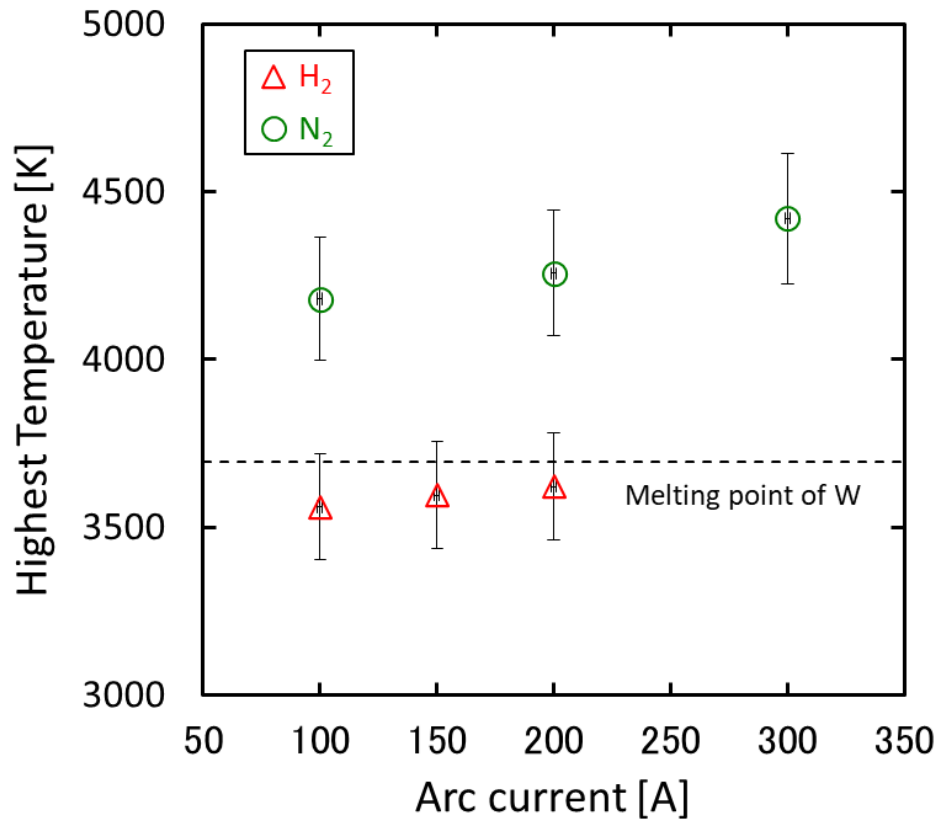


Fig. 4.10 Effect of arc current on cathode temperature for 2wt% ThO₂-W in 50vol%-N₂ and 35vol%-H₂ arc.

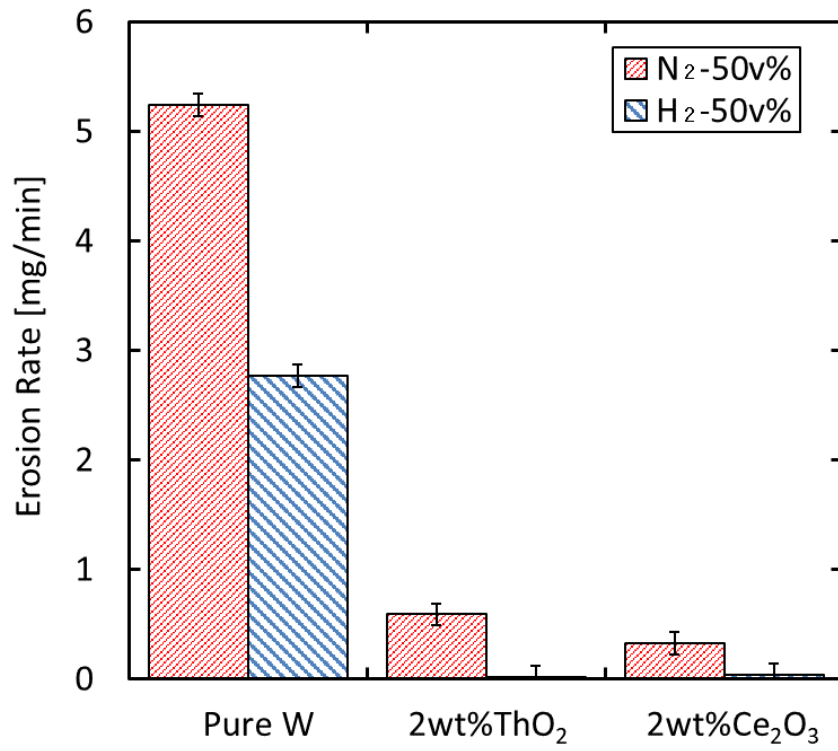


Fig. 4.11 Effect of doped oxides on cathode erosion rates at arc current of 300 A.

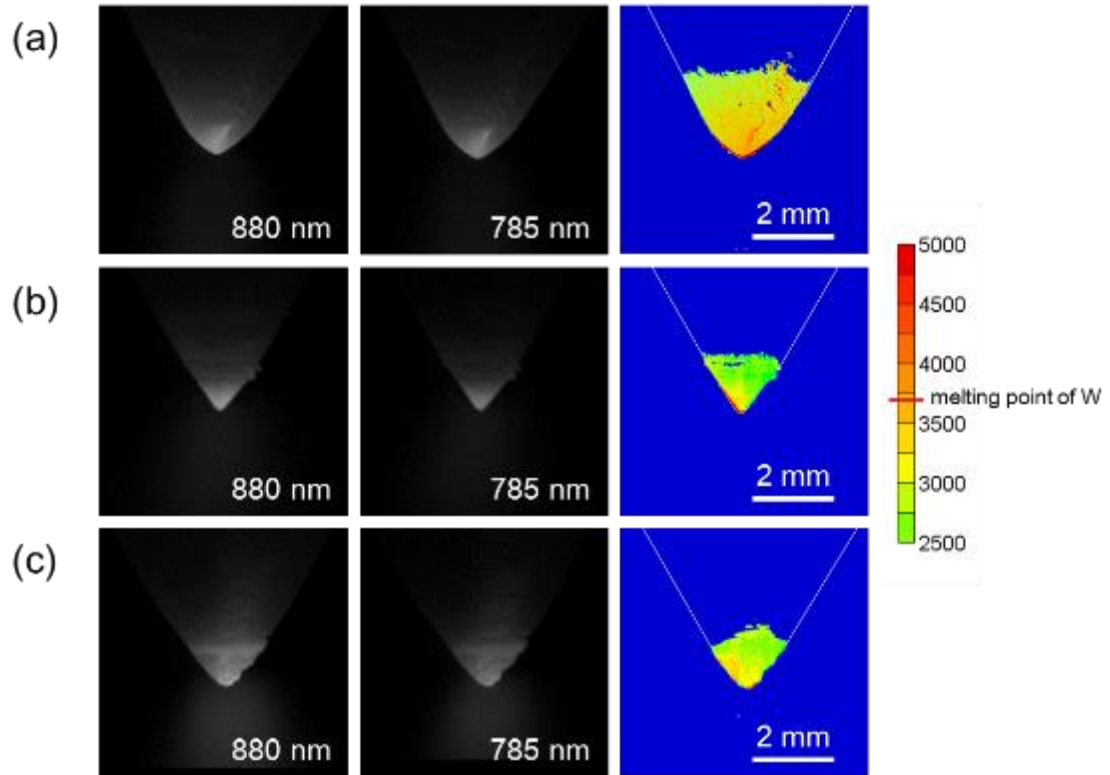


Fig. 4.12 Cathode temperature distributions for pure-W (a), 2wt% ThO₂-W (b) and 2wt% Ce₂O₃-W (c) in 50vol%-H₂ arc at arc current of 100 A.

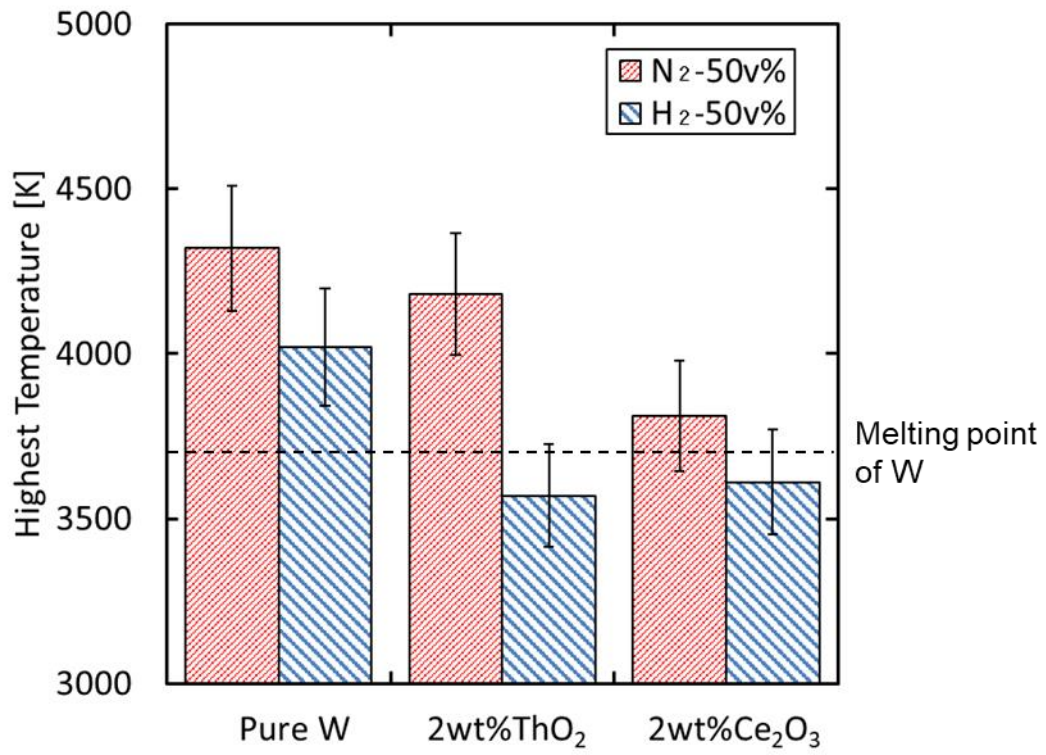


Fig. 4.13 Effect of doped oxides on cathode temperature in 50vol%-H₂ arc at arc current of 100 A.

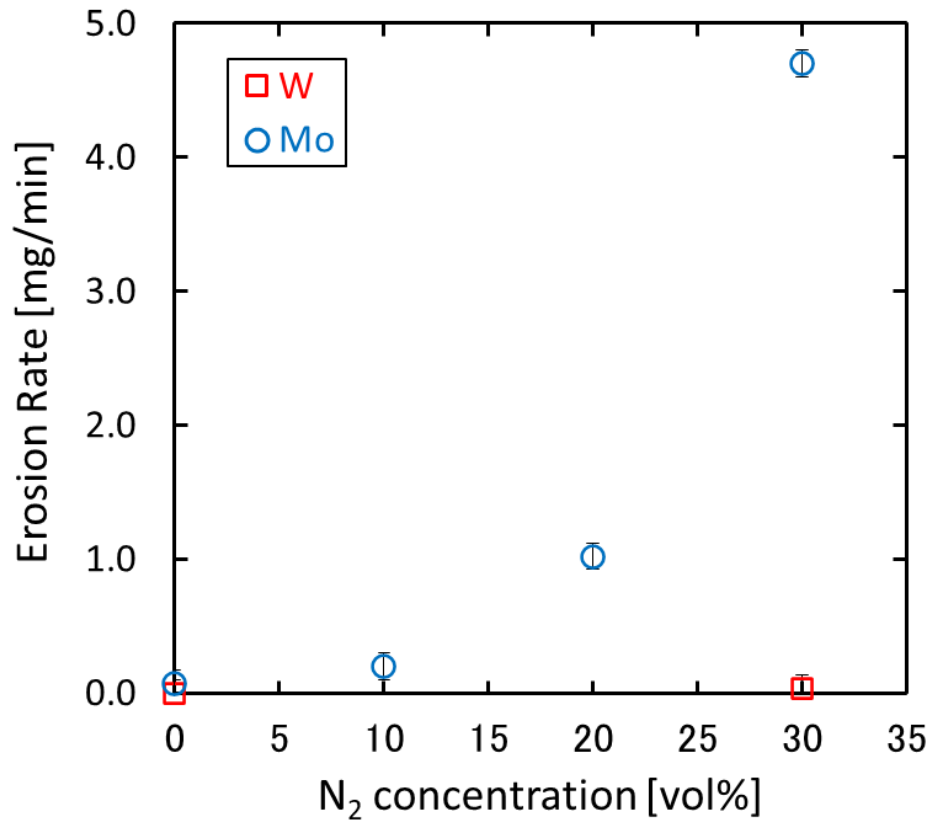


Fig. 4.14 Effect of N₂ concentration on cathode erosion rates for 1wt% Ce₂O₃-W cathode and 1wt% Ce₂O₃-Mo cathode at arc current of 100 A.

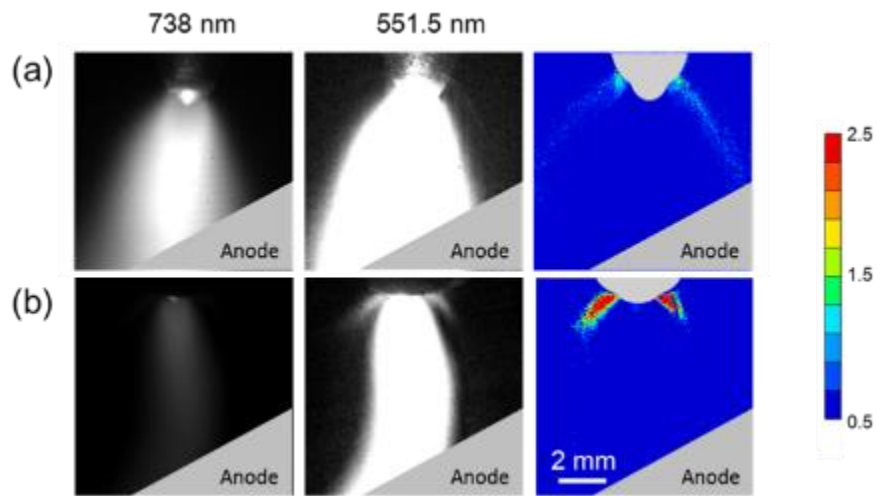


Fig. 4.15 Relative intensity distribution of Mo I to Ar I for 1wt% Ce₂O₃-Mo in 100vol%-Ar (a) and 30vol%-N₂ (b) arc at arc current of 100 A.

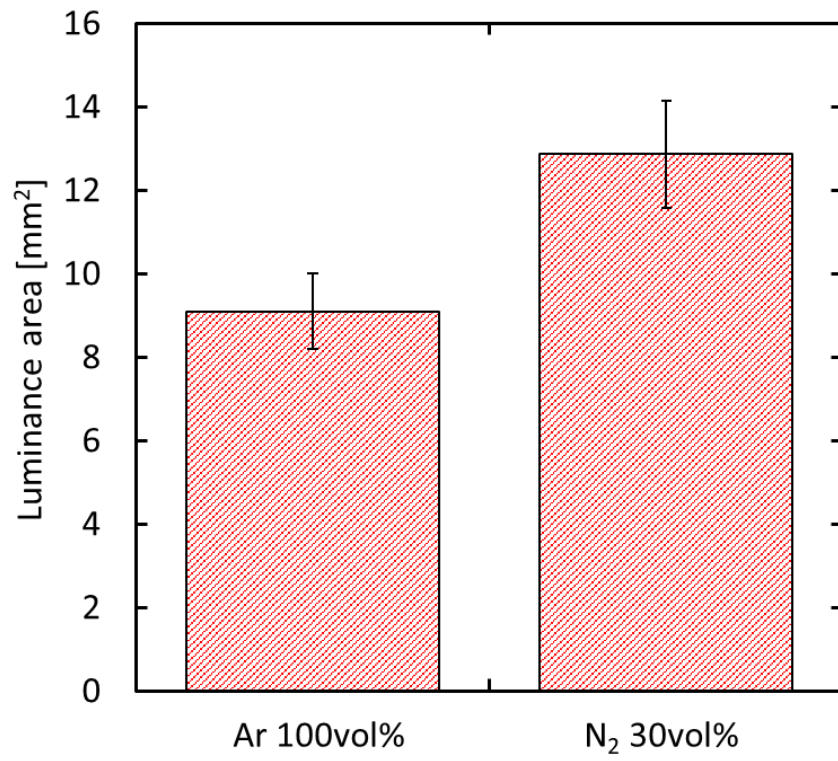


Fig. 4.16 Comparison of luminance area of Mo I for 1wt% Ce₂O₃-Mo in 100vol%-Ar arc and 30vol%-N₂ arc.

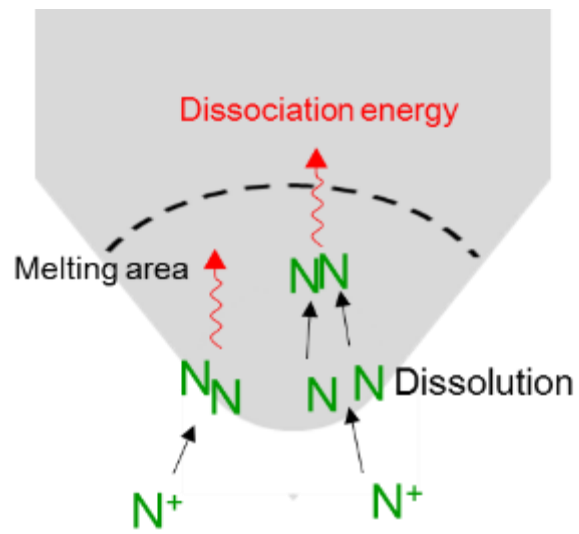


Fig. 4.17 Image of dissolution of N.

第5章 電極添加酸化物が陰極消耗に与える影響

5.1 序

アーク放電用の陰極材料に電子エミッタを添加すると、電極の長寿命化に大きな効果が得られることが知られており実用化されている (Matsuda *et al.*, 1988, Sadek *et al.*, 1990). 特に酸化トリウム(ThO_2)を添加したタングステン材は、ガスタングステンアーク(GTA)溶接の分野で主として使用されてきたが、さらに放電安定性や耐消耗性を高めた代替の添加物を探索する研究が継続されている。微粒子製造装置のような直流アークの産業応用において、陰極の受ける環境は放電電圧、電流密度、電極温度の全ての面で溶接用途よりさらに厳しくなるが、特に陰極消耗率の低減は重要な問題となる。頻繁に陰極の交換を行うと、タングステン製の陰極部品の他に陽極である金属溶湯の再築炉にかかる費用に加えて、装置自体の一時停止に伴う稼働率低下が製造コスト増加の要因となるためである。

本章の目的は、窒素雰囲気下の直流アーク中において、電子エミッタとして消耗率低減効果が高い添加物種の特性を明らかにすることである。バンドパスフィルタ光学系を備えたカメラを使用して、陰極におけるタングステン蒸気の可視化と電極温度の測定を行うことで、種々の金属酸化物をドーピングしたタングステン電極の消耗現象を比較し、その差異が生じる理由を調べた。

5.2 実験方法

5.2.1 実験装置

本実験で用いた直流アーク発生装置の概略図を Fig. 2.2 に示す。実験装置は、アークチャンバー、粒子コレクタ、およびガス循環器で構成されている。チャンバー、陽極およびガス冷却器は水冷されている。

陰極材料には、純タングステンと電子エミッタとして金属酸化物を添加したタングステンを主として用いた。

5.2.2 実験条件

陰極に添加して電子エミッタとして働く金属酸化物には、 ThO_2 (2.0wt%), ZrO_2 (0.37wt%), Lu_2O_3 (1.32wt%), Y_2O_3 (2.00wt%), Er_2O_3 (1.43wt%), Dy_2O_3 (1.30wt%), Nd_2O_3 (1.94wt%), Ce_2O_3 (0.39wt%)を用いた。ここで、 ThO_2 は最も一般的に使用される添加物であるが、核原料物質として規制の対象であり産業用途としては代替が望まれている。 ZrO_2 は最も高い融点を持つ、一方 Ce_2O_3 は最も低い融点を持つ。 Y_2O_3 は最も低い仕事関数を持つことから選定した。その他の添加物は、ランタノイド系希土類酸化物から選択した。これら電子エミッタとしての物理的、化学的特性を Table 5.1 にまとめた。以下にて各添加物を並べて示す際には本表のとおり融点が高い順とする。融点については Hlavac (1982), Coutures (1989)によって、仕

事関数については Fomenko (1972)によって既存の報告がまとめられた文献より引用した。

雰囲気ガスとしては、希ガスである Ar に対して分子ガスである N₂ を混合したものをを用い、Ar-50vol% N₂ の混合比率を標準とした。アーク電流値は 60 ~ 200 A の範囲で変化させた。

Fig. 5.1 は、プラズマ由来の窒素ラジカルが今回用いた電子エミッタを還元する反応に対するギブス自由エネルギー変化 ΔG の温度依存性を示したものである。Table 5.2 に示すように、 $\Delta G = 0$ kJ/mol となる温度は、電極表面がこの温度以上のとき添加物の還元が起こると考えることができる。また、タングステンの融点以上の温度として 4000 K における ΔG の値を比較のために示した。

5.2.3 計測条件

陰極表面温度の計測や金属蒸気の可視化には、バンドパスフィルタを装備した高速度カメラを分光放射測定器として利用する手法を用いた。光学系の概略図は Fig. 2.4 に示すとおりで、高速度カメラは、チャンバーの石英ガラス製観測窓に向けて設置した。

電極表面温度の計測には、陰極表面の熱放射に対し二色放射温度測定法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

金属蒸気密度の計測には、アーク中の W/Ar 原子からの線スペクトルに対し相対強度法による解析を行い、動的な二次元分布を得た。

5.3 実験結果

5.3.1 添加酸化物による消耗速度の違い

Fig. 5.2 に様々な電子エミッタを添加したタングステン陰極の消耗率を示す。図中の青棒はアルゴン 100vol%のガス雰囲気中の消耗率、赤棒は 50vol%の窒素添加ガス雰囲気中の消耗率を示す。窒素添加ガス雰囲気中では、全ての電極が消耗率の増加を示した。添加物の違いによる消耗率は異なり、特に最大の ZrO₂-W の 0.15 mg/min に対して、最小の Ce₂O₃-W は 0.01 mg/min と大きな違いが見られた。データは左から添加物の融点の高いものから低いものの順に並べており、消耗率の順位と大きな傾向としては一致しているが、ThO₂や Y₂O₃のように右隣より低い消耗率を示すものもある。また、アルゴン雰囲気中では ThO₂と ZrO₂は同程度の消耗率を示すなど添加物種による消耗率の大小関係が異なっている。

5.3.2 添加酸化物によるタングステン蒸気分布の違い

Fig. 5.3 は様々な電子エミッタを添加したタングステン陰極について、陰極周辺における Ar I 発光に対する W I 発光の相対強度比率の分布を観測した結果を示す。雰囲気ガスは 50vol%窒素添加とし、アーク電流は最大強度を得るため 300 A としている。青い領域は比較的低強度比を示し、赤い部分は強い強度比を示している。アーク中央部の発光はアルゴンイオンによる発光であることが分光分析から同定されているので、マスク処理した。観測の結

果、全ての種類の電極においてタングステン蒸気を見ることができた。蒸気の分布は陰極先端部からではなく裾部が最も強度が高く、アーク外周に沿って拡散している様子が共通して見られた。Fig. 5.4 は発光領域の積分面積の変化を時間を横軸に示したものである。直流電源装置から供給される直流電圧に交流成分の変動がリップルとして残っているため、アーク発光強度が周期的に変化する。Fig. 5.5 は発光領域の積分面積を1周期分の時間平均値を比較したものである。ここでもおおむね添加物の融点順と一致する傾向がみられ、 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ が最も低い値を示した。

5.3.3 添加酸化物による電極温度分布の違い

Figs. 5.6-8 は様々な電子エミッタを添加したタングステン陰極について、陰極表面の二次元温度分布を観測した結果を示す。雰囲気ガスは50vol%窒素とし、アーク電流は60 A から200 A まで変化させた。赤色の領域は比較的高温の部分を示し、緑色の領域は比較的低温の部分を示している。全体的な傾向としては、電極先端部が最も温度が高く、裾側へ向かって温度が低下している。

さらに詳細な評価のため、Fig. 5.9 には ThO_2 添加での異なる電流条件下での比較として、Fig. 5.10 には異なる添加物の比較として、電極先端部の円錐状の斜面に沿って先端からの距離を横軸とした温度分布を示す。電流を増加させるに従い先端温度は上昇し高温の領域は広がる傾向が見られる。 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ を除く全ての電極種において、先端部はタングステンの融点以上を示している。しかし、周辺部のタングステンの融点に近い領域において、温度変化が不連続あるいは部分的に高くなる部分が見られる。

周辺領域には、Figs. 5.6-8 における輪郭からもわかるように、リング状の膨らみと表面には凹凸が形成されている。これは、先端で蒸発した陰極由来の原子が表面に戻って凝縮を繰り返すために、先端部に対して比較的低温の領域に再堆積物が形成されているものと考えられる。このような凹凸のある表面でアーク連続光が乱反射されると、二波長に分光する光学系において片側にのみ入射する場合は考えられる。このとき温度計測値への影響は最大 $\pm 25\%$ の誤差が見積もられる。

以上のように周辺部では計測誤差が大きい結果となったが、高温部の温度分布の評価としては概ね問題がなく、今回の測定の目的である陰極消耗現象と関係の深いアーク接続部における表面温度を議論する上で差し支えないと考える。

5.4 考察

5.4.1 陰極消耗

Fig. 5.11 は、添加物の還元反応に対する $\Delta G=0$ となる温度を縦軸に、添加物の融点を横軸に取り、様々な電子エミッタを添加した陰極の消耗率を比較している。また、同様の横軸、縦軸に対して Fig. 5.12 には陰極先端温度、Fig. 5.13 には発光面積の時間平均を比較している。これらの図からわかるとおり、融点が低くかつ ΔG が高い値を持つ Ce_2O_3 が非常に低い

消耗率を示す一方、融点が高いか、もしくは ΔG が低い値を持つ添加物が高い消耗率を示している。

陰極消耗率と陰極先端温度の関係 (Fig. 5.14) から、陰極先端温度が低いと陰極消耗率が低い傾向が見られる。この関係は添加物種に依存しない一定の相関線上に沿って分布しているように見える。このことから、陰極消耗の主要因は蒸発であると考えられる。

$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-W}$ は同程度の陰極先端温度を持つ電極種の中で比較的高い消耗率を示しているが、蒸気量 (Fig. 5.5) は少なく、全体とは異なる傾向を示している。これは熱的蒸発以外の消耗として液滴飛散が生じている可能性が考えられる。

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-W}$ および $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-W}$, $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-W}$ は陰極先端温度に対して低い消耗率を示している。陰極温度分布 (Fig. 5.10) を参照すると、これらの電極種では融点以上の高温領域が小さいことがわかる。共通する特性として低融点かつ仕事関数が低いことから、電子エミッタとして有効に高電流密度を維持しているためと考えられる。

5.4.2 電極の元素分布

次に、添加する電子エミッタにより、陰極の先端最高温度と温度分布が異なる理由について考察する。タングステン陰極は、粉末冶金法により製造される棒材を用いて製作され、添加物の金属酸化物は粒子の状態で母材のタングステン中に分散している。放電中の陰極先端部で融解し表面に濡れ広がり、仕事関数を下げることで電子エミッタとしての働きを示す。陰極の仕事関数が十分に低いと、ある電流値に応じた熱電子を放出するために必要な陰極温度は低くなる。電子エミッタの陰極表面における実際の挙動を裏付けるため、EPMA (電子プローブマイクロアナライザ) による元素分析を行った。2.0wt% $\text{ThO}_2\text{-W}$ および 1.96wt% $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ を陰極としたとき、窒素添加濃度 50%、アーク電流 100 A の条件で 5 分間の放電前後の結果を比較した。

ThO_2 添加電極の放電前の分析結果を Figs. 5.15-16 に、放電後の分析結果を Figs. 5.17-18 に示す。放電前の陰極表面および内部において Th 原子は均一に分布していることがわかる。放電後の先端部は溶融により丸くなっているが、この表面には Th が存在しておらず、その辺縁部には濃度が高くなった部分がみられる。また内部の Th 分布には変化がみられず均一なままであることがわかる。辺縁部の高濃度となった領域は、放電時にタングステンの融点 (3695 K) 以下かつ ThO_2 の融点 (3323 K) 以上の領域に相当し、溶融した ThO_2 が表面を覆っていたと考えられる。先端部の Th がなくなった領域は、放電時にはアーク接続部に相当し、陰極表面から蒸発した粒子はアーク中でイオン化され電界により陰極表面に引き戻されていたと考えられる。消弧した瞬間にイオンの引き戻しが無くなる一方で、冷却が進むまでの間にタングステンより蒸気圧の高い添加物の蒸発が生じたと考えられる。

Ce_2O_3 添加電極の放電前の分析結果を Figs. 5.19-20 に、放電後の分析結果を Figs. 5.21-22 に示す。放電前の陰極表面および内部において Ce は Th と同様に均一に分布している。放電後の先端部は溶融による変形は見られないが、表面には Ce が存在しない部分がみられる。

またその辺縁部には濃度が高くなっている部分がある。内部の Ce 分布には変化がなく均一な分布のままとなっている。このような表面の分布となる理由は Th と同様の現象によると考えられる。

5.4.3 熱的要因による添加酸化物の挙動

まず熱的要因として添加物の融点の違いに着目し、比較的高融点の ThO_2 と低融点の Ce_2O_3 の熱的挙動を比較して考察する。Fig. 5.23 に示すとおり、高融点の添加物は先端の狭い領域でのみ溶融するため、アークの電流密度が増加し、陰極の熱流束が増加する。その結果、タングステンは溶融して添加物を分散させるので、添加物が表面を占める割合が減少することになる。仕事関数の大きいタングステンが電子放出の主役となり、陰極温度がさらに上昇し、電極消耗が促進される。一方、低融点の添加物は陰極先端部のより広い領域で溶融するため、アークの電流密度は減少し、陰極温度が低く保たれるためタングステンは溶融せず、仕事関数の小さい状態での電子放出が続く。

5.4.4 化学的要因による添加酸化物の挙動

次は化学的要因として添加物の窒化による分解反応に着目し、窒化反応に対する ΔG の小さい Nd_2O_3 と ΔG の大きい Ce_2O_3 を例として比較しながら、放電中の挙動について考察する。Fig. 5.24 に示すとおり、放電の開始時、添加された酸化物は電極の先端で溶融して表面に広がることで仕事関数を下げる。電極先端温度において負の ΔG を有する添加物の場合、添加物はプラズマからの窒素ラジカルによって容易に還元分解される。そのため、陰極の実効仕事関数が増加し、陰極温度が上昇する。その結果、タングステンは溶融し、陰極消耗は促進される。一方、電極先端温度における ΔG が正である添加物の場合、添加物の減少は起こりにくいので、仕事関数が小さい状態での電子放出が続く。

5.4.5 電子エミッタ添加効果の定量的評価

電子エミッタ添加の効果は電極の仕事関数を下げることである。そのため陰極は低い温度を保ちながらより大きなアーク電流を流すことが可能となる。陰極温度 T [K] と熱電子放出の電流密度 J_e [A/m^2] の関係は、次の Richardson-Dushman 式 Eq. 5-1 により表される。

$$j_{em} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (5-1)$$

A はリチャードソン定数であり Eq. 5-2 により表される。

$$A = \frac{4\pi m_e k^2 e}{h^3} \quad (5-2)$$

ここで、 ϕ は仕事関数、 k はボルツマン定数、 m_e は電子の質量、 e は電気素量、 h はプランク定数を示す。物理定数の数値については Table 2.2 にまとめて示す。陰極表面の電流密度 j は、陰極表面からの電子放出電流 $j_{em} = eJ_{em}$ に加えてプラズマから陰極表面に流入する電子電流 $j_e = -eJ_e$ およびイオン電流 $j_i = eZJ_i$ の和として次式 Eq. 5-3 で表される。

$$j = e(J_{em} - J_e + ZJ_i) \quad (5-3)$$

ここで、 J_{em} は電子放出流束、 J_e は逆拡散電子流束、 J_i はイオン流束、 Z はイオンの電荷数を示す。Benilov *et al.* (1995) は、陰極近傍における電子エネルギーバランスを次式 Eq. 5-4 で示した。

$$\begin{aligned} J_{em}[e(U_D + U_i) + 2kT - 3.2kT_e] = \\ J_e[e(U_D + U_i) - 1.2kT_e] + J_i(E + 3.2ZkT_e - 0.5ZeU_i) \end{aligned} \quad (5-4)$$

ここで、 e は電気素量、 U_D は空間電荷シースの電圧降下、 U_i はイオン化層の電圧降下、 T_e は電子温度、 k はボルツマン定数、 E はプラズマガスのイオン化エネルギーを示す。Sillero *et al.* (2010) は、イオン電荷を $Z=1$ に限定したとき、逆拡散電子流は十分小さい ($J_e \ll J_i$) と仮定し、次式 Eq. 5-5 のように簡略化した、

$$j_{em}(eU + 2kT - 3.2kT_e) = j_i(E + 3.2kT_e - 0.5eU_i) \quad (5-5)$$

ここで、 $U = U_D + U_i$ は陰極近傍における全電圧降下を示す。 $T_e = 18000 \sim 23000$ K, $U = 15 \sim 22$ V, $U_i = T_e / 7993$ V の値を用いることができる。アルゴンに 50% の窒素を添加したときの平均電離エネルギーとして $E = 17.96$ eV の値を用いる。陰極の表面温度が $T = 3000 \sim 5000$ K の範囲のとき、Eq. 5-5 から $j_i / j_{em} = 0.78 \pm 0.21$ が得られる。以上より、陰極電流密度 $j = j_{em} + j_i$ は次の近似式 Eq. 5-6 で表すことができる。

$$j = 1.78AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (5-6)$$

各アーク電流に対する陰極の温度分布の測定結果 (Figs. 5.6-8) から、先端高温部の面積と平均温度を求めることができるので、Eq. 5-6 を使って実効的な仕事関数を推算することができる。

Table 5.2 に代表的な電子エミッタとして ThO_2 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , Ce_2O_3 を添加したタングステン電極について、各添加濃度に応じた実効仕事関数を計算した結果を示す。電極先端部においてタングステン表面上に広がった添加物の厚さが常に 1 原子層以上となってタングス

テンが完全に覆われている場合（被覆率 100%）、電極の仕事関数は添加物のそれと一致する。また、添加物が溶融していない場合もしくはタングステン母材と共に溶融している場合には、添加物がタングステン母材中に分散した状態であるので、Eq. 5-7 のように質量分率 w を体積分率 v に換算し、次いで表面積比率 $v^{2/3}$ を求めることでこれを添加物の表面被覆率とみなして、Eq. 5-8 のように実効仕事関数を求めることができる。

$$v = \frac{w\rho_M}{\{(1-w)\rho_E + w\rho_M\}} \quad (5-7)$$

$$\Phi = v^{2/3}\Phi_E + \left(1 - v^{2/3}\right)\Phi_M \quad (5-8)$$

ここで、 ρ_M は電極母材の密度、 ρ_E は電子エミッタの密度、 Φ_M は電極母材の仕事関数、 Φ_E は電子エミッタの仕事関数を示す。

質量分率 $w = 2.0\text{wt}\%$ の ThO_2 入りタングステン電極の場合、体積分率は $v = 3.78\text{vol}\%$ 、表面積比率は 10.36% と計算される。仕事関数 4.5 eV のタングステンと仕事関数 2.6 eV の ThO_2 がこの割合で電極表面を占めると仮定すると、電極の実効的な仕事関数は $\Phi = 4.3\text{ eV}$ と求められる。ここで、タングステンと添加物の体積膨張係数は等しいと近似した。

Fig. 5.25 に電流密度 $j[\text{A}/\text{mm}^2]$ と電極温度 $T[\text{K}]$ の関係を示す。実線は仕事関数 $\Phi = 2.5 \sim 4.5\text{ eV}$ のときの Eq. 5-6 を用いて求めた計算値を示す。一方、プロット点はアーク電流 $I = 60 \sim 200\text{ A}$ に対する電極温度分布の測定結果 (Figs. 5.6-8) から得た値を示している。ここで電極温度 T は、先端の最高温度から -16% まで低下した部分を電子放出領域と定義してその平均温度を求めた。 $T = 3000 \sim 4500\text{ K}$ 、 $\Phi = 2.5 \sim 4.5\text{ eV}$ の範囲において、最高温度 T から -16% 温度が低下したときの電流密度の比率を Eq. 5-6 で見積もると $3\% \sim 21\%$ の値となる。この領域を電子放出領域と近似して問題無いと考える。電子放出領域の面積 S は斜面の長さ L の円錐形側面積として電流密度 $j = I/S$ を求めた。これら各計算値は Table 5.3 に示す。電極温度計算には 200×200 ドットの画像を用いており、 L の分解能は $0.028 \sim 0.068\text{ mm/dot}$ であった。これが求めた面積 S の誤差として与える影響は $6\% \sim 23\%$ である。

ThO_2 は高融点かつ高 ΔG を持つ。結果について図を参照すると、電流が小さい時 ($I = 60\text{ A}$) には電極温度は $T = 3204\text{ K}$ とタングステンの融点 (3695 K) 以下を示し、仕事関数は

$\Phi = 3.1\text{ eV}$ に相当する位置にある。これは電子エミッタの表面被覆率として 75% に相当する。一方、 $I = 100 \sim 200\text{ A}$ に電流を増加させたとき電極温度はタングステンの融点を超えて上昇し、実効仕事関数は $\Phi = 4.3 \sim 4.5\text{ eV}$ の間に位置しており、被覆率は約 10% と殆ど純タングステンに近い状態となっている。これは、電子エミッタが母材のタングステン中に分散し表面に占める割合が小さい状態となっているためである。この原因は、窒素ラジカルによる分解は受けにくいものの高温下での蒸発による減少が激しいため、低温部からの拡散に

よる供給が追いつかず枯渇した状態となっていると考えられる。

ZrO_2 は中程度の融点と中程度の ΔG を持つ。 $I=60\sim 200\text{ A}$ の全ての電流値において、実効仕事関数は $\phi=4.4\sim 4.5\text{ eV}$ の近辺に位置しており、被覆率は7%に低下している。このことから、やはり溶融したタングステンの表面に電子エミッタが存在しない状態であることがわかる。

Nd_2O_3 は低融点かつ低 ΔG を持つ。電極温度はタングステンの融点を超えているが実効仕事関数は $\phi=3.6\text{ eV}$ の近辺まで低下している。この値は電極表面の電子エミッタ被覆率として40%に相当する。これは、 Nd_2O_3 の融点が低いタングステン母材中での移動が容易で先端部への潤沢な量の供給が継続しているが、低 ΔG で窒化による消耗が激しいために被覆率が低下していることを示している。

Ce_2O_3 は低融点かつ高 ΔG を持つ。陰極は高電流の条件下 ($I=100\sim 200\text{ A}$)でもタングステンの融点以下の温度に留まりながら、殆ど Ce_2O_3 そのもの仕事関数に近い実効仕事関数 $\phi=3.3\text{ eV}$ を示している。電子エミッタとしては90%と高い被覆率を示している。

添加物の融点と ΔG の組み合わせにより電子エミッタとしての陰極の熱負荷を低減する効果の違いをまとめると、高融点の場合は高電流で効果が低下する、低 ΔG の場合は低融点であっても効果が低い、低融点かつ高 ΔG の場合が最も効果が高いことがわかる。

5.5 まとめ

- (1) 窒素雰囲気中で様々な電子エミッタを添加したタングステン陰極から発生する蒸気の観察および電極表面上の温度分布を、バンドパスフィルタを備えた高速度カメラを用いて行った。
- (2) 電子エミッタ種による消耗率の違いは、仕事関数の違いのみでなく、融点による熱的效果と窒化反応性による化学的效果を加えた3つのパラメータで整理して説明できることを示した。
- (3) 陰極放電点における温度と電流密度の実測値を **Richardson-Dushman** 式に適用して得られる実効仕事関数を用いて、電子エミッタの消耗率低減効果を定量的に比較評価できることを見出した。

参考文献

- Benilov, M. S., and Marotta, A.: A model of the cathode region of atmospheric pressure arcs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(9), 1869-1882, (1995).
- Coutures, J. P., and Rand, M. H.: Melting temperatures of refractory oxides: Part II Lanthanoid sesquioxides. *Pure and Applied Chemistry*, 61(8), 1461-1482, (1989).
- Fomenko, V. S.: Emission properties of materials. National Technical Reports Library, JPRS 56579(July), (1972).
- Hlavac, J.: Melting Temperatures of Refractory Oxides: Part I. *Pure and Applied Chemistry*, 54(3), 681-688, (1982).
- Matsuda, F., Cathode, G. T. A. M., and Kumagai, T.: Comparative Study on Fundamental Tungsten Arc Characteristics with La-, Y-, Ce-Oxide Tungsten Electrodes (in Japanese). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 6(2), 199-204 (1988).
- Sadek, A. A., Ushio, M., and Matsuda, F.: Effect of rare earth metal oxide additions to tungsten electrodes. *Metallurgical Transactions, A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 21 A(12), 3221-3236 (1990).
- Sillero, J. A., Ortega, D., Muñoz-Serrano, E., and Casado, E.: An experimental study of thoriated tungsten cathodes operating at different current intensities in an atmospheric-pressure plasma torch. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(18), (2010).

Table 5.1 Physical properties and Gibbs free energy for reduction of the metal oxides.

Emitter	Melting point [K]	Work Function [eV]	Temperature [K] at $\Delta G = 0$	ΔG [kJ/mol] at 4000 K
W	3695	4.5	-	-
ThO ₂	3323	2.6	4419	34.1
ZrO ₂	2983	3.1	4055	8.2
Lu ₂ O ₃	2763	2.3	4359	96.1
Y ₂ O ₃	2712	2.0	4210	62.2
Er ₂ O ₃	2691	2.4	-	-
Dy ₂ O ₃	2681	2.1	-	-
Nd ₂ O ₃	2593	2.3	3813	-43
Ce ₂ O ₃	2503	3.2	4556	90.6

Table 5.2 Emitter doping concentration and calculated work function in dispersion state.

	ThO ₂ -W	ZrO ₂ -W	Nd ₂ O ₃ -W	Ce ₂ O ₃ -W
Mass fraction	2.0wt%	0.37wt%	1.94wt%	0.39wt%
Volume fraction	3.8vol%	1.2vol%	5.0vol%	1.2vol%
Surface area ratio	10.4%	5.1%	12.3%	4.6%
Φ of base metal	4.5	4.5	4.5	4.5
Φ of dispersion	4.3	4.4	4.2	4.4
Φ of additive	2.6	3.1	2.3	3.2

Table 5.3 Measurement results of current density for each electrode.

(a) W

I [A]	60	100	150	200
T [K]	-	4137	4324	-
L [mm]	-	0.55	0.60	-
S [mm ²]	-	0.778	0.926	-
J [A/mm ²]	-	128	162	-

(b) 2.0wt%-ThO₂-W

I [A]	60	100	150	200
T [K]	3204	4235	4209	4171
L [mm]	0.32	0.43	0.60	0.90
S [mm ²]	0.185	0.373	0.727	1.80
J [A/mm ²]	325	268	206	111

(c) 0.37wt%-ZrO₂-W

I [A]	60	100	150	200
T [K]	3880	4079	3887	4129
L [mm]	0.70	0.70	0.96	0.96
S [mm ²]	1.13	1.09	1.86	2.05
J [A/mm ²]	53	92	81	98

(d) 1.94wt%-Nd₂O₃-W

I [A]	60	100	150	200
T [K]	-	3791	3949	-
L [mm]	-	0.30	0.30	-
S [mm ²]	-	0.162	0.182	-
J [A/mm ²]	-	617	825	-

(e) 0.39wt%-Ce₂O₃-W

I [A]	60	100	150	200
T [K]	-	3356	3375	3336
L [mm]	-	0.47	0.60	0.87
S [mm ²]	-	0.398	0.649	1.36
J [A/mm ²]	-	251	231	147

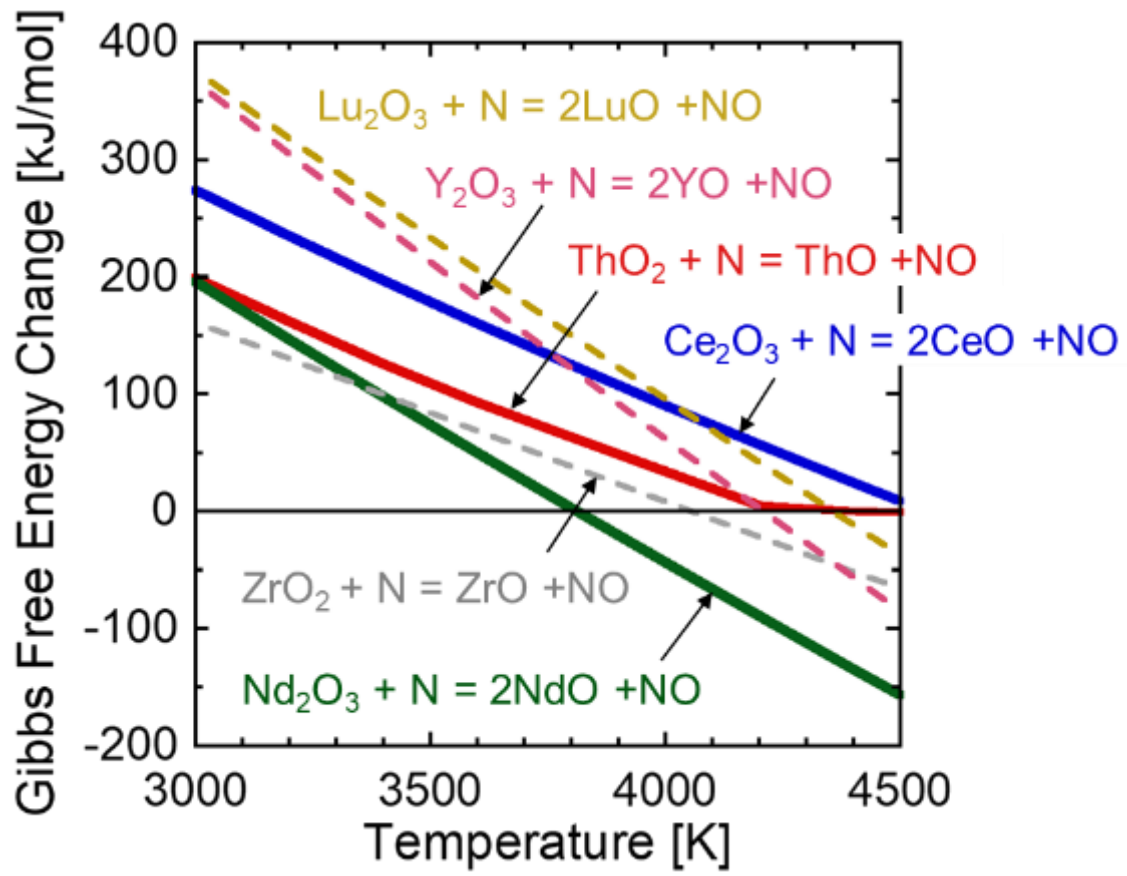


Fig. 5.1 Gibbs free energy change for the reduction of the metal oxide.

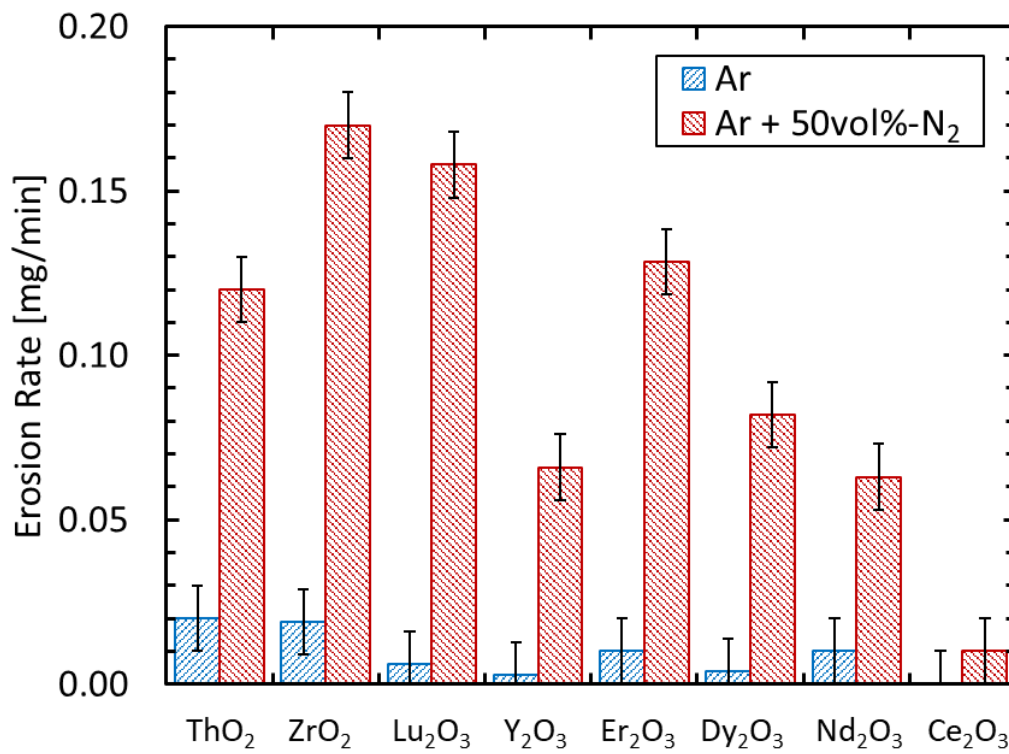


Fig. 5.2 Cathode erosion rates for various electron emitter types in argon and 50vol%-N₂ arc atmosphere at arc current of 100 A.

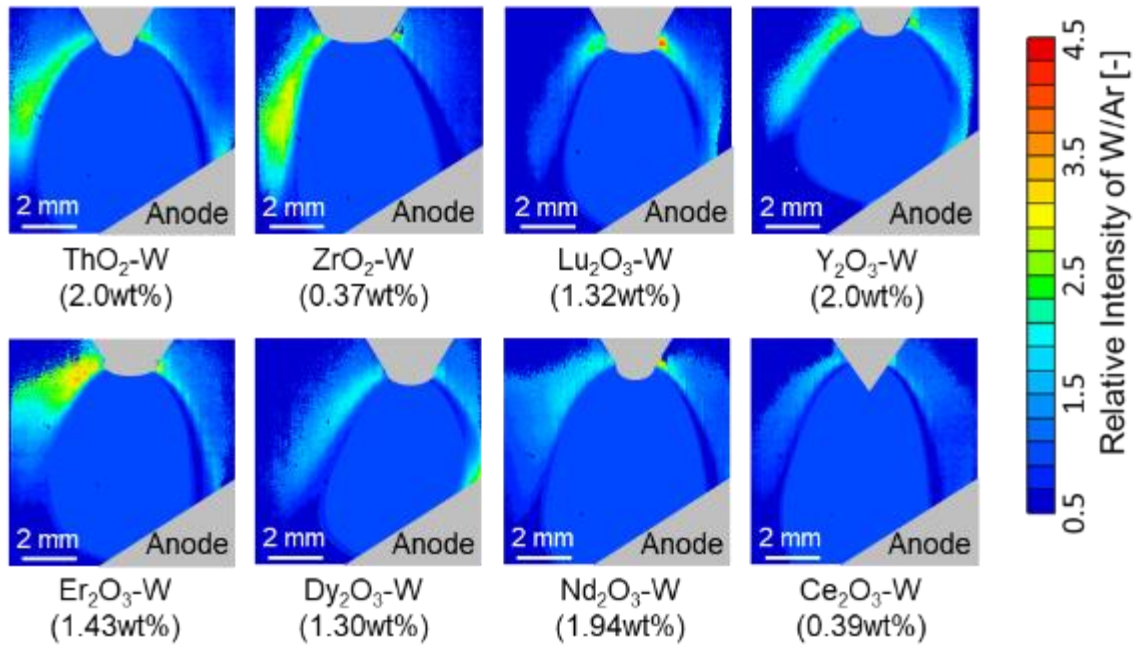


Fig. 5.3 Relative intensity distribution of W I to Ar I for tungsten-based cathodes with different emitters in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

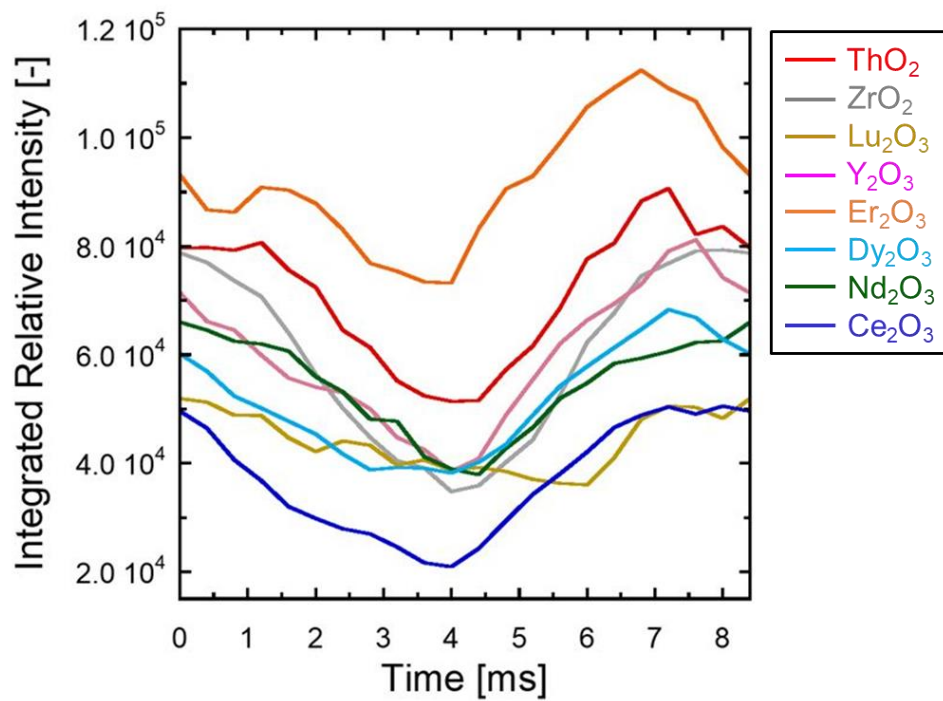


Fig. 5.4 Integrated relative intensities of W I from tungsten-based cathodes with different emitters in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

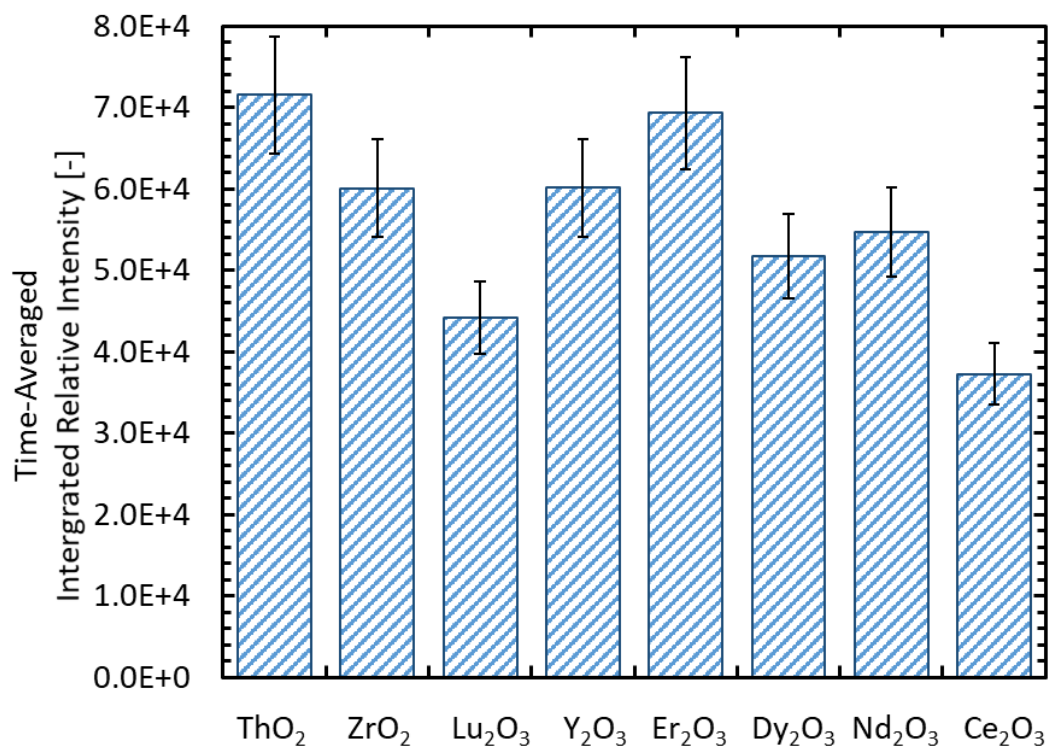


Fig. 5.5 Time-averaged luminance area for tungsten vapor generation of tungsten-based cathodes with different emitters in 50vol%-N₂ arc at arc current of 300 A.

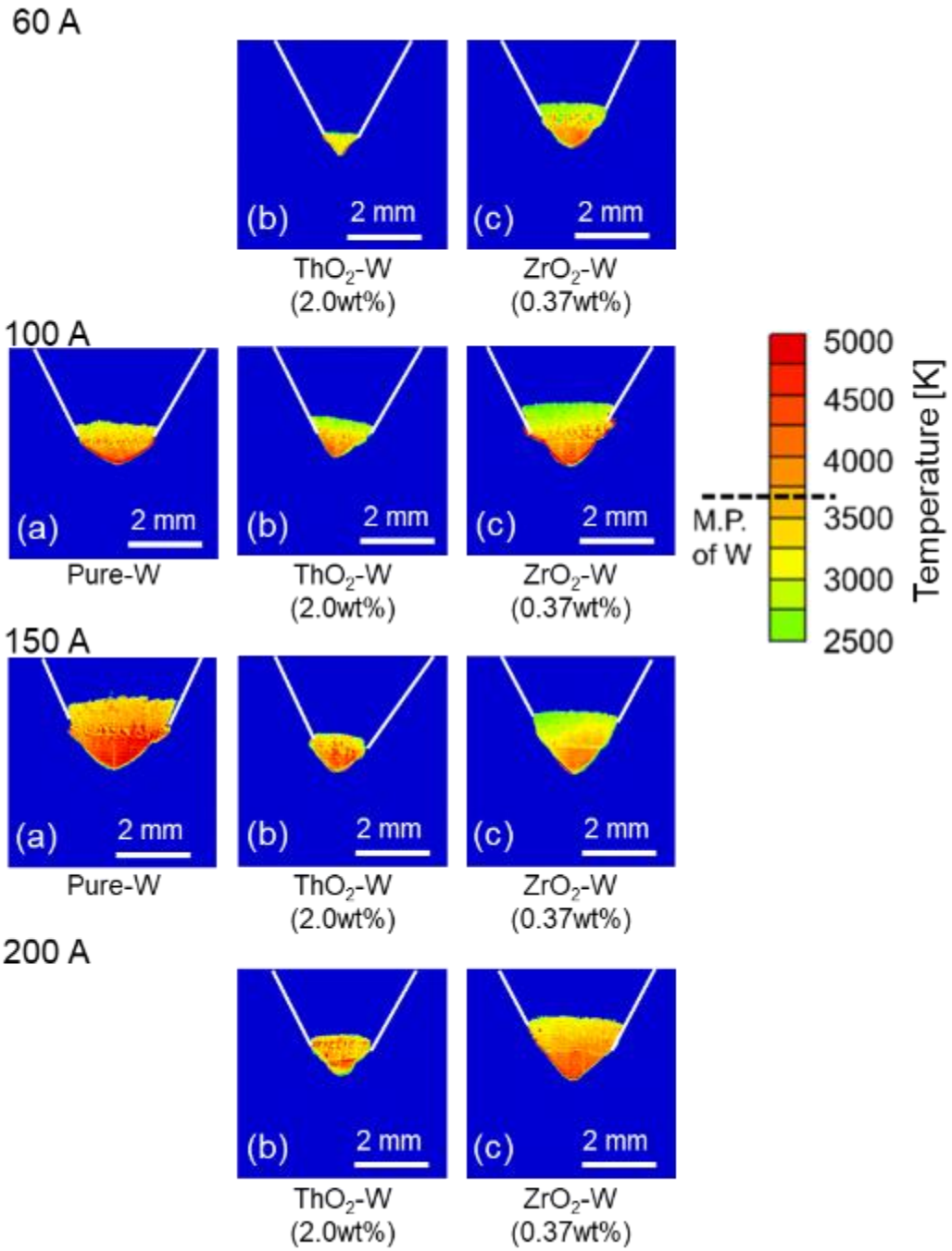


Fig. 5.6 Surface temperature distributions of tungsten-based cathodes with various emitters in 50vol%-N₂ arc at arc currents of 60 A to 200 A.

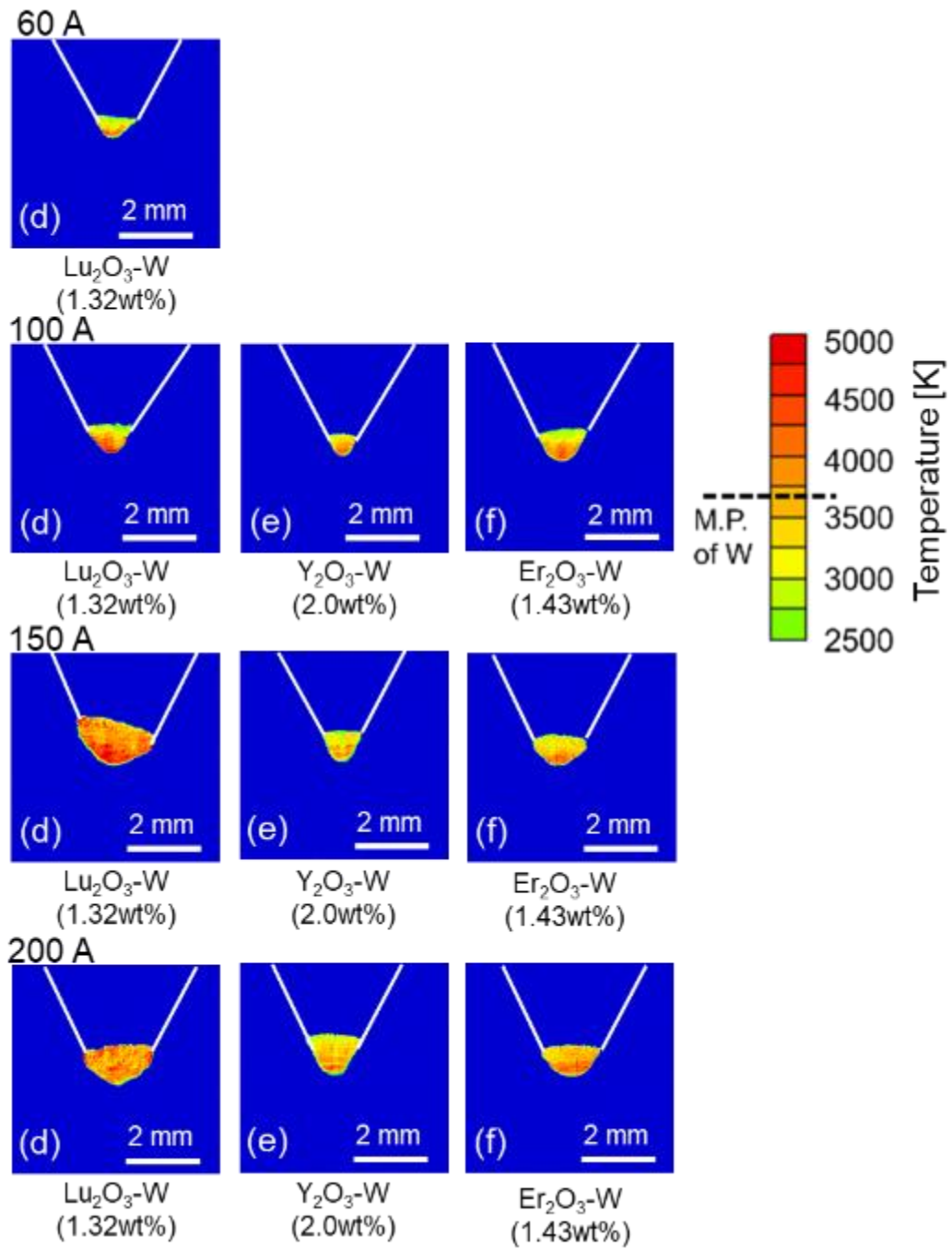


Fig. 5.7 Surface temperature distributions of tungsten-based cathodes with various emitters in 50vol%-N₂ arc at arc currents of 60 A to 200 A.

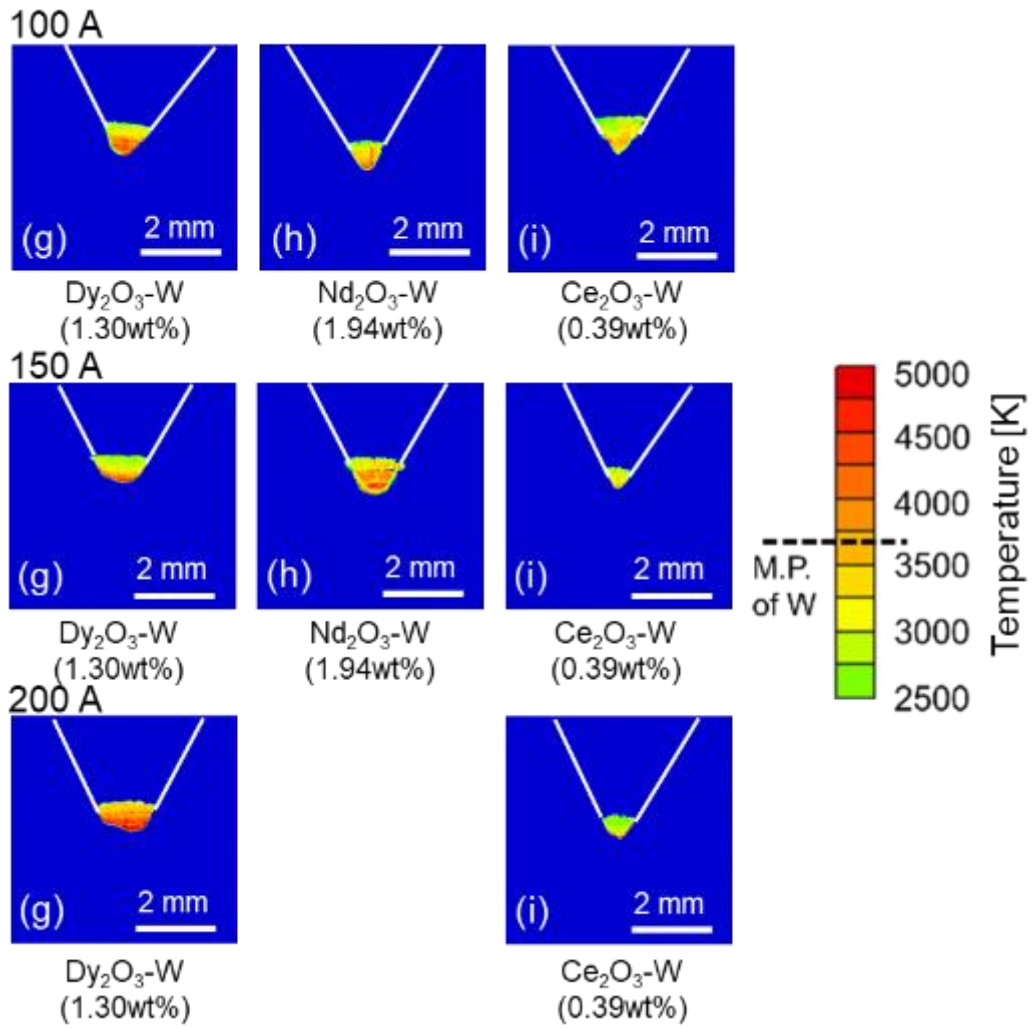
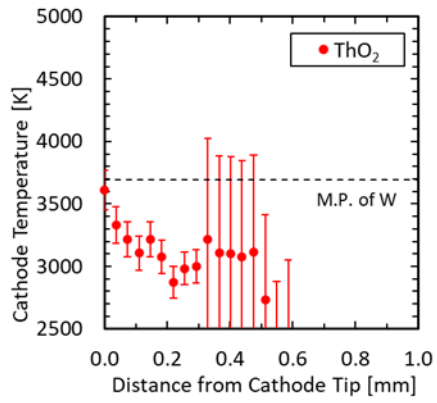
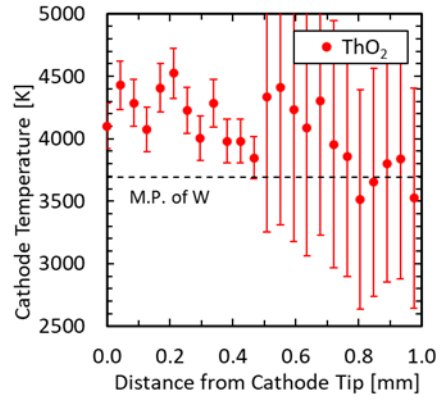


Fig. 5.8 Surface temperature distributions of tungsten-based cathodes with various emitters in 50vol%-N₂ arc at arc currents of 100 A to 200 A.

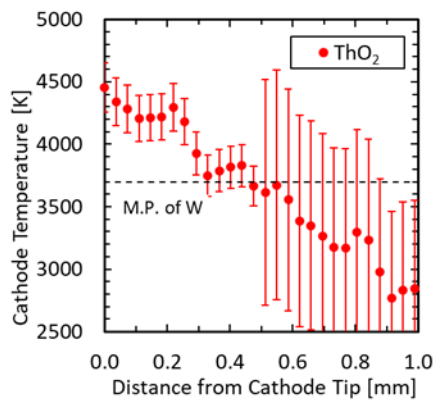
60 A



150 A



100 A



200 A

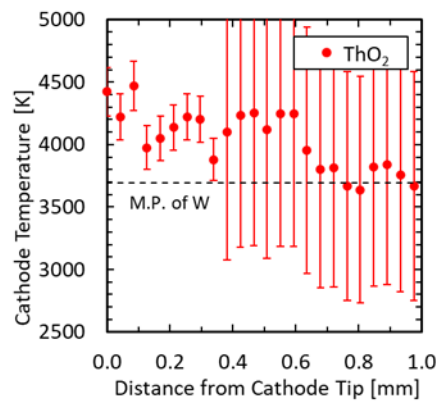


Fig. 5.9 Cathode temperature distribution with ThO₂ emitter in 50vol%-N₂ arc at arc currents 60 A to 200 A.

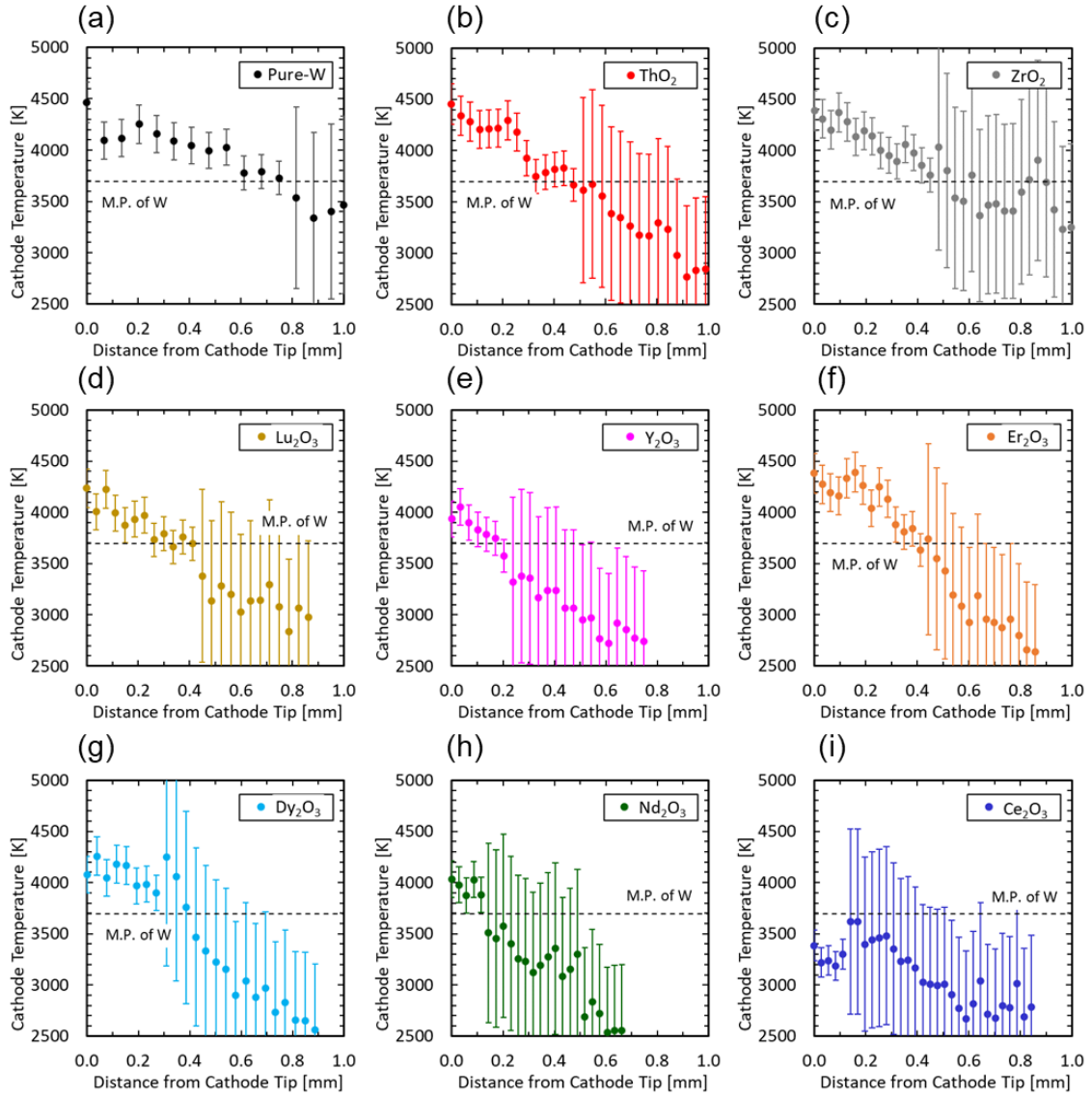


Fig. 5.10 Cathode temperature distribution with various emitters in 50vol%- N_2 arc at arc current 100 A.

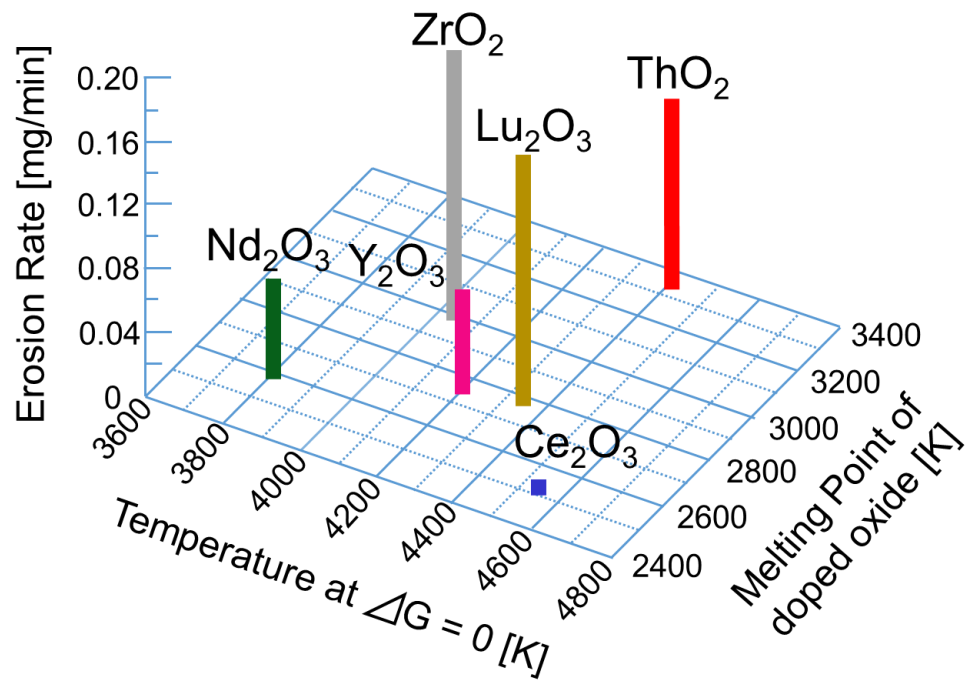


Fig. 5.11 Effects of reduction reactivity and melting point of additives on cathode erosion rate in 50vol%-N₂ arc at arc current 100 A.

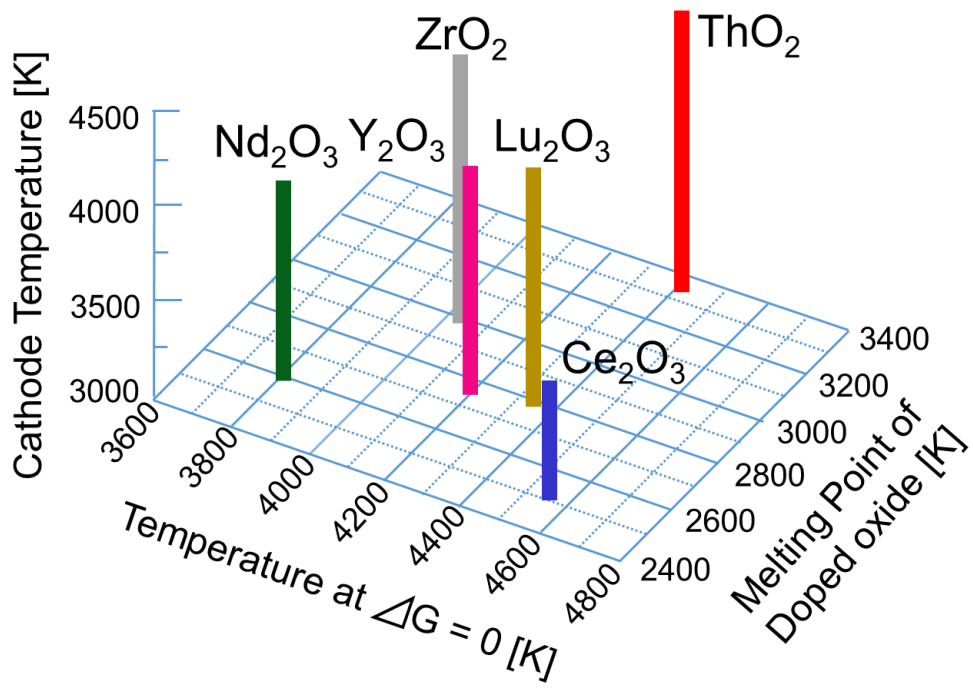


Fig. 5.12 Effects of reduction reactivity and melting point of additives on cathode temperature in 50vol%-N₂ arc at arc current 100 A.

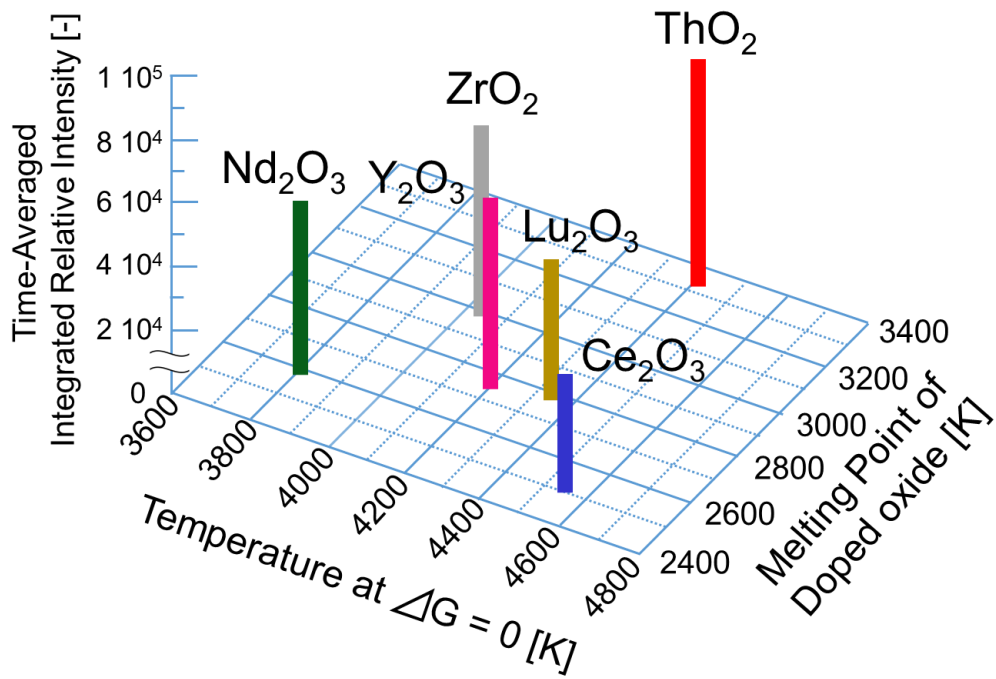


Fig. 5.13 Effects of reduction reactivity and melting point of additives on integrated luminance area in 50vol%-N₂ arc at arc current 300 A.

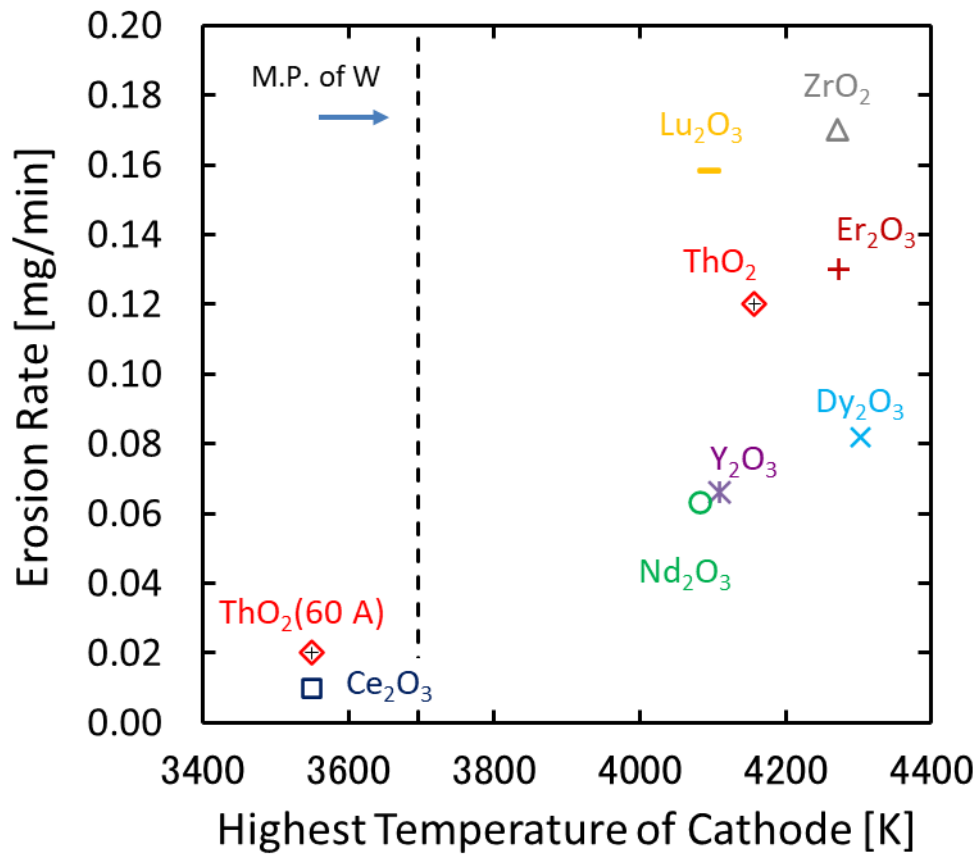


Fig. 5.14 Relationship between cathode temperature and erosion rate in 50vol%-N₂ arc at arc current of 100 A.

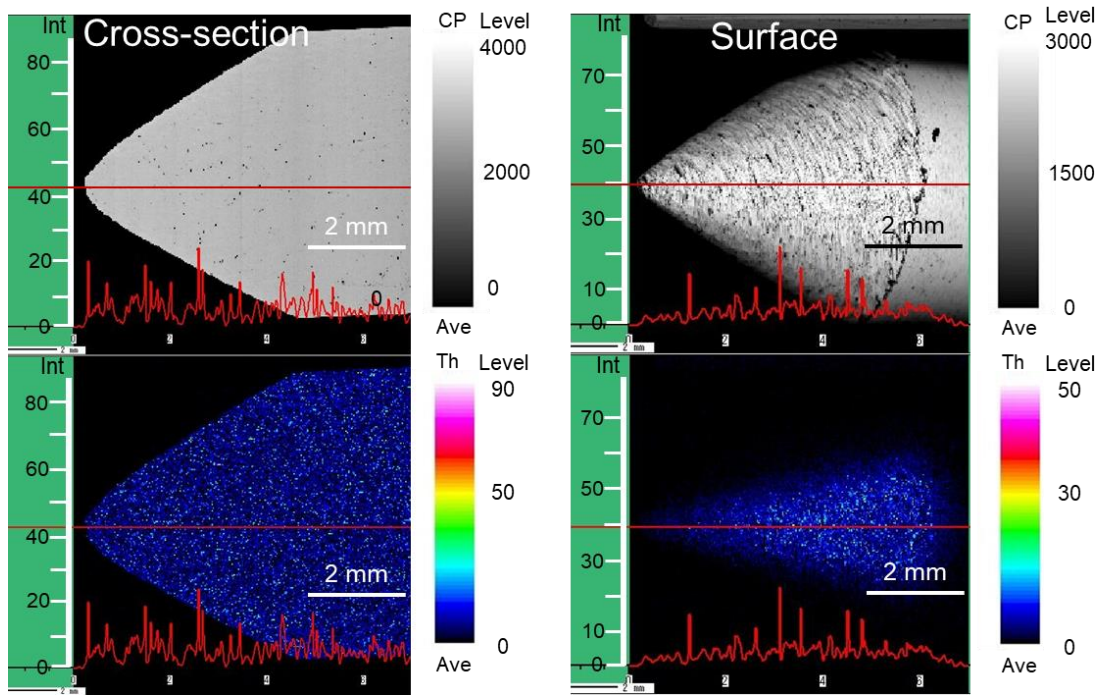


Fig. 5.15 EPMA elemental mapping of ThO₂-W before arc discharge.

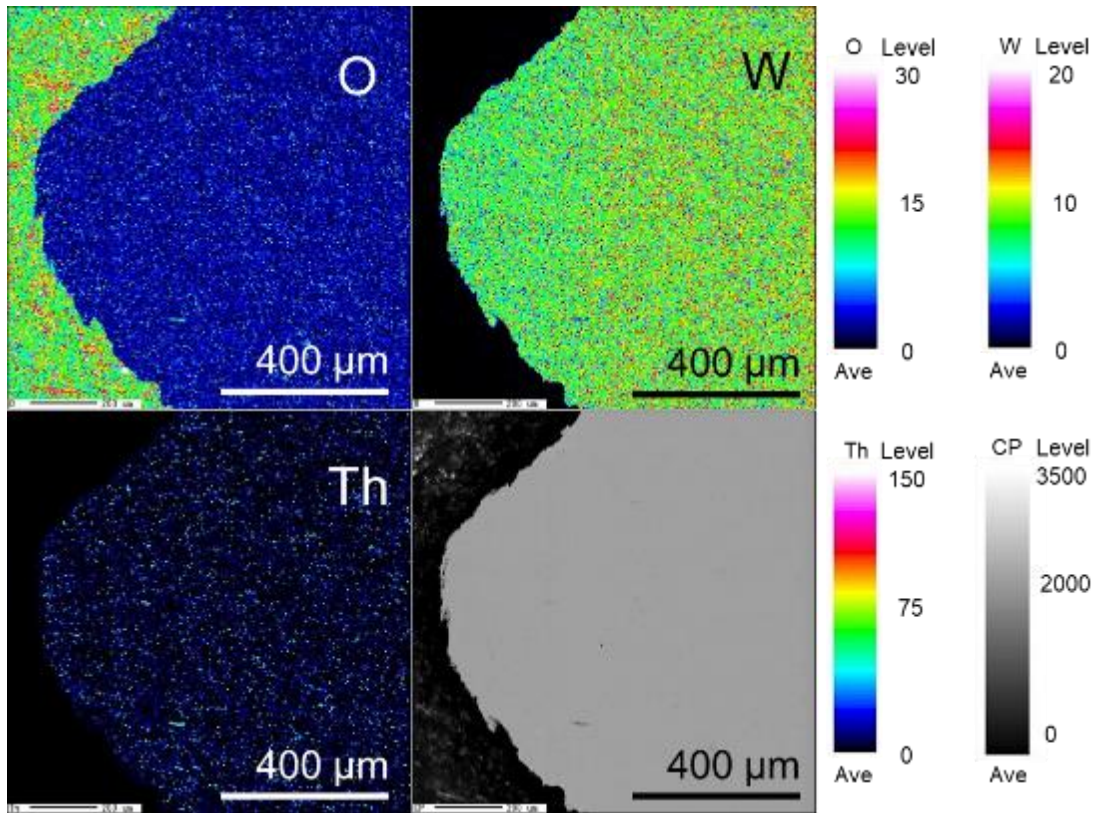


Fig. 5.16 EPMA elemental mapping of $\text{ThO}_2\text{-W}$ before arc discharge.

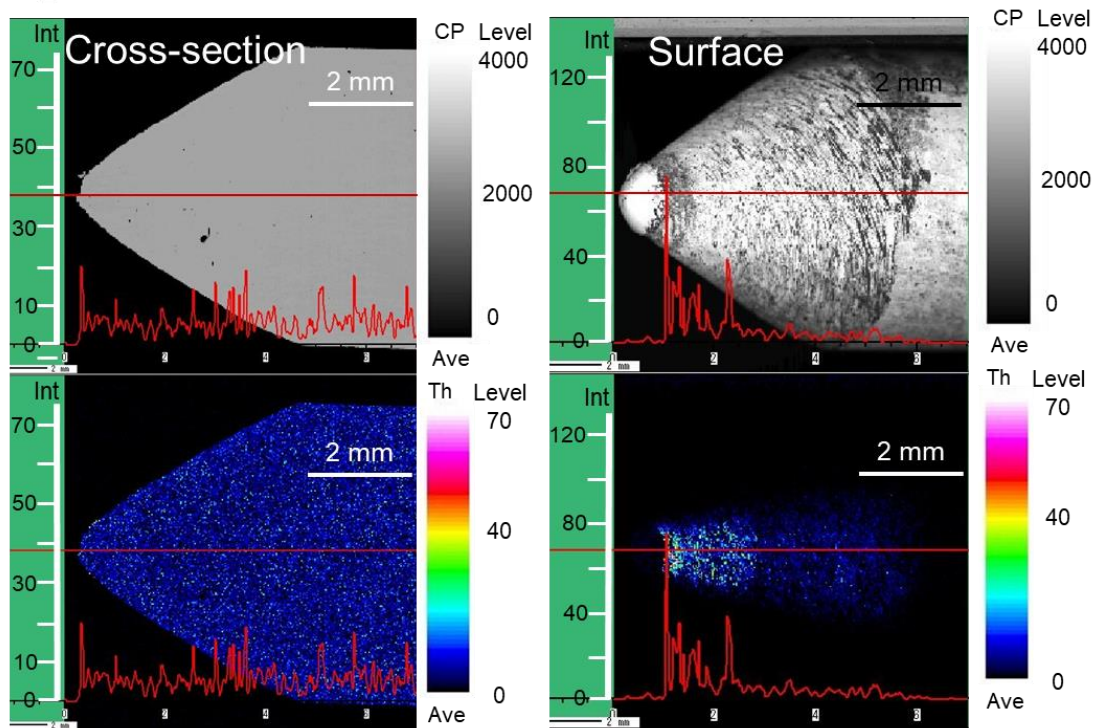


Fig. 5.17 EPMA elemental mapping of ThO₂-W after arc discharge.

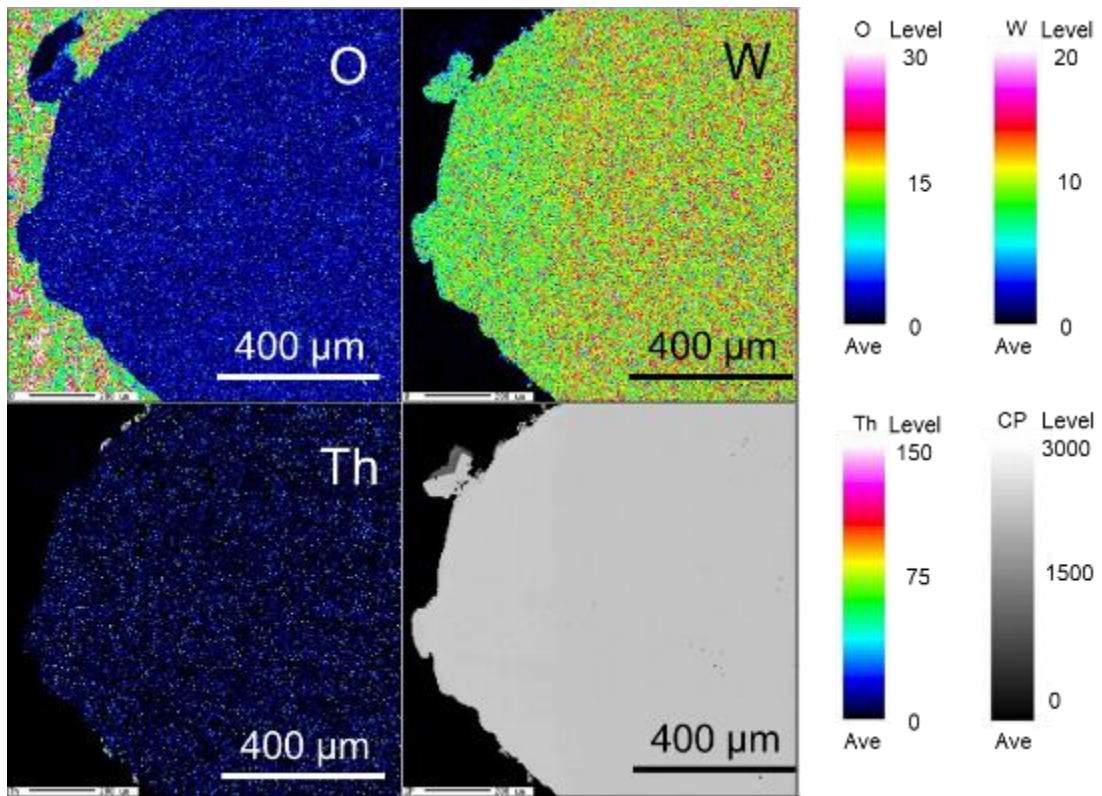


Fig. 5.18 EPMA elemental mapping of ThO₂-W after arc discharge.

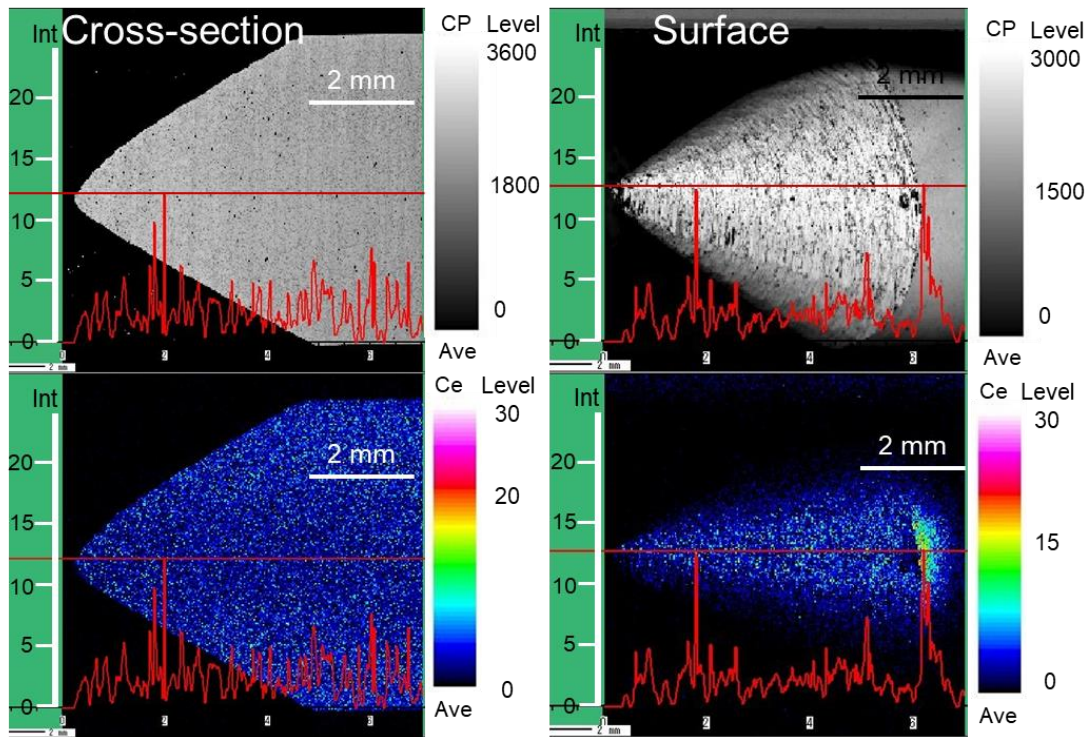


Fig. 5.19 EPMA elemental mapping of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ before arc discharge.

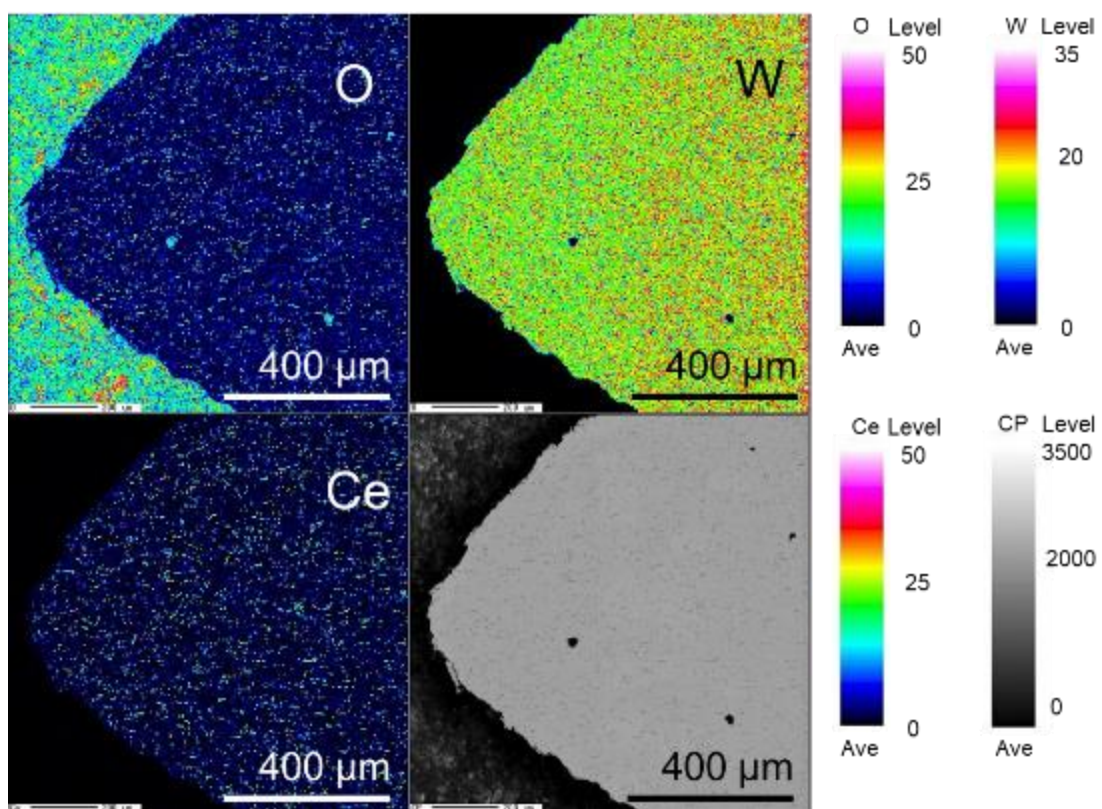


Fig. 5.20 EPMA elemental mapping of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ before arc discharge.

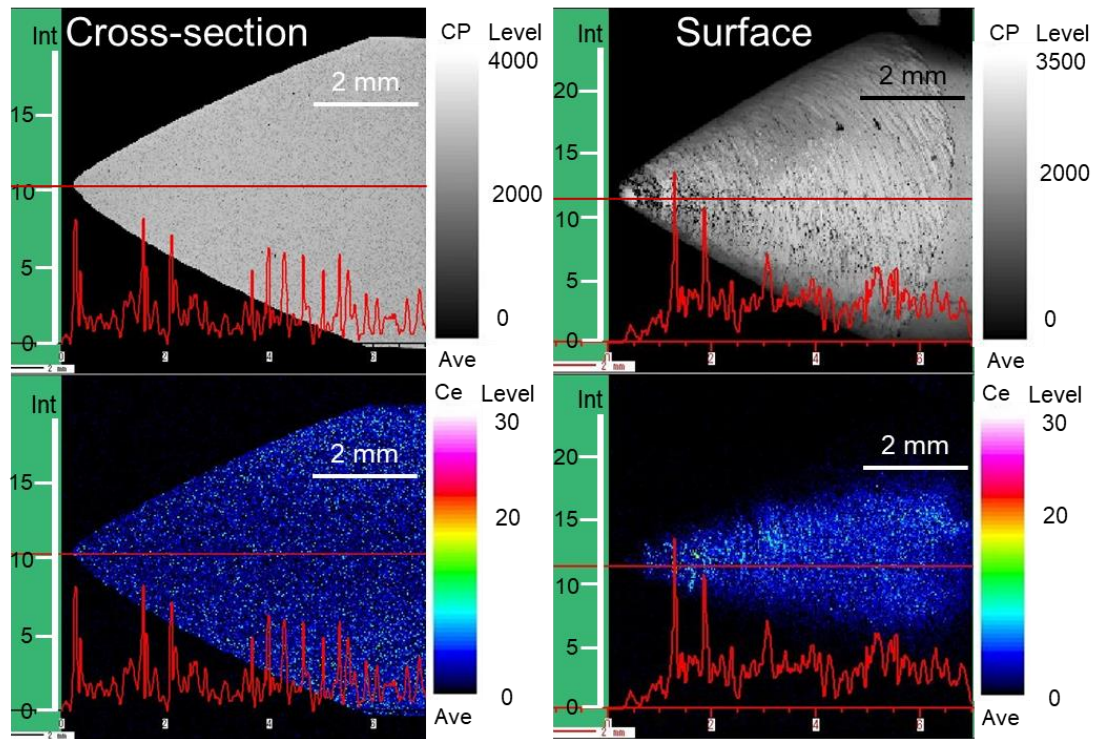


Fig. 5.21 EPMA elemental mapping of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ after arc discharge.

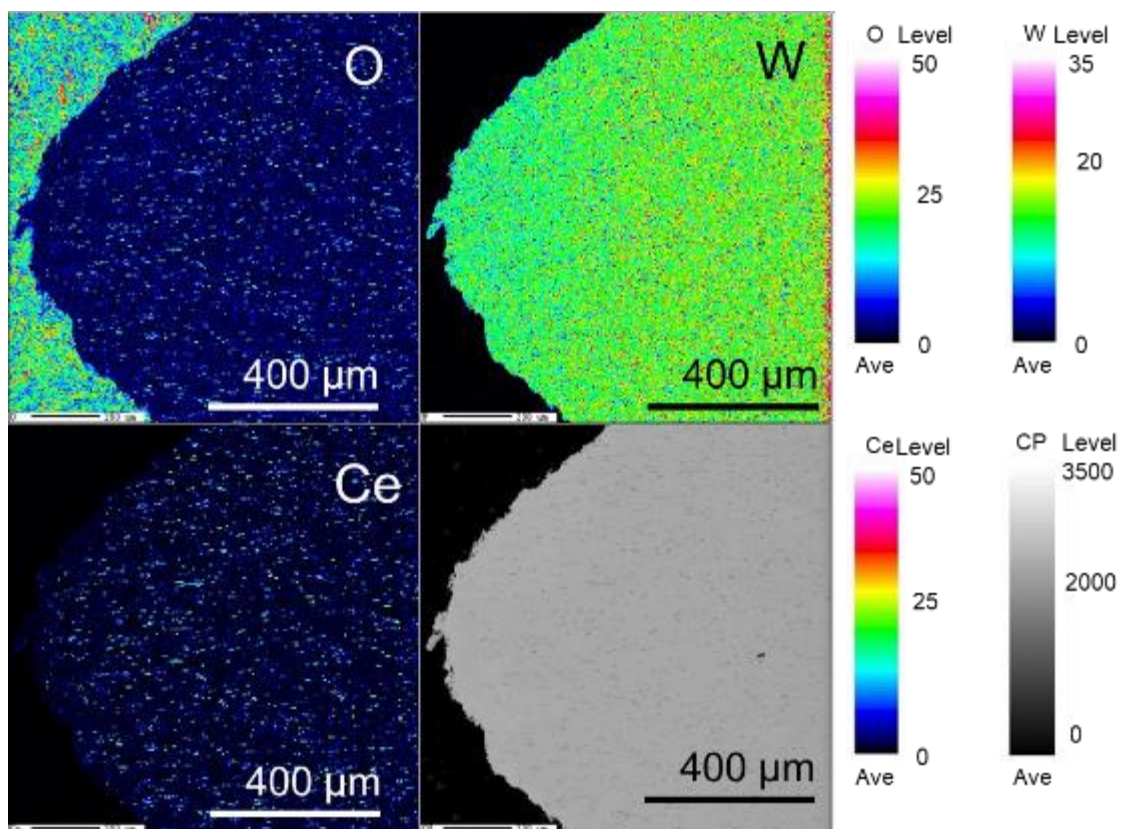


Fig. 5.22 EPMA elemental mapping of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-W}$ after arc discharge.

➤ **ThO₂: Higher melting point**



➤ **Ce₂O₃: Lower melting point**

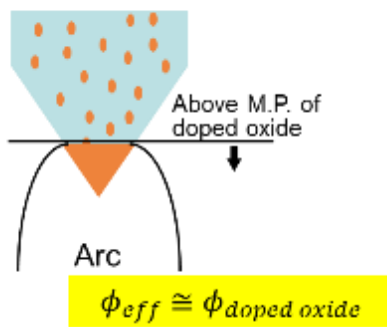
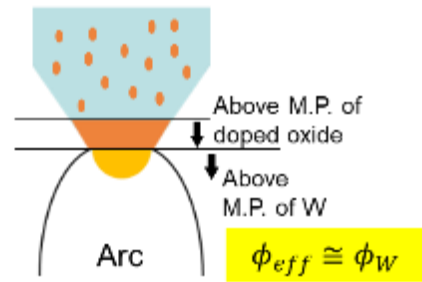
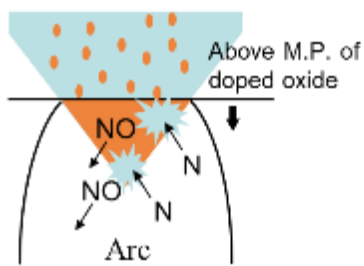
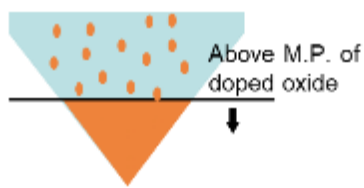


Fig. 5.23 Schematic diagram of cathode discharge from the viewpoint of thermal factors.

➤ **Nd₂O₃: Lower ΔG**



➤ **Ce₂O₃: Higher ΔG**



$\phi_{eff} \cong \phi_{doped\ oxide}$

Fig. 5.24 Schematic diagram of cathode discharge from the viewpoint of chemical factors.

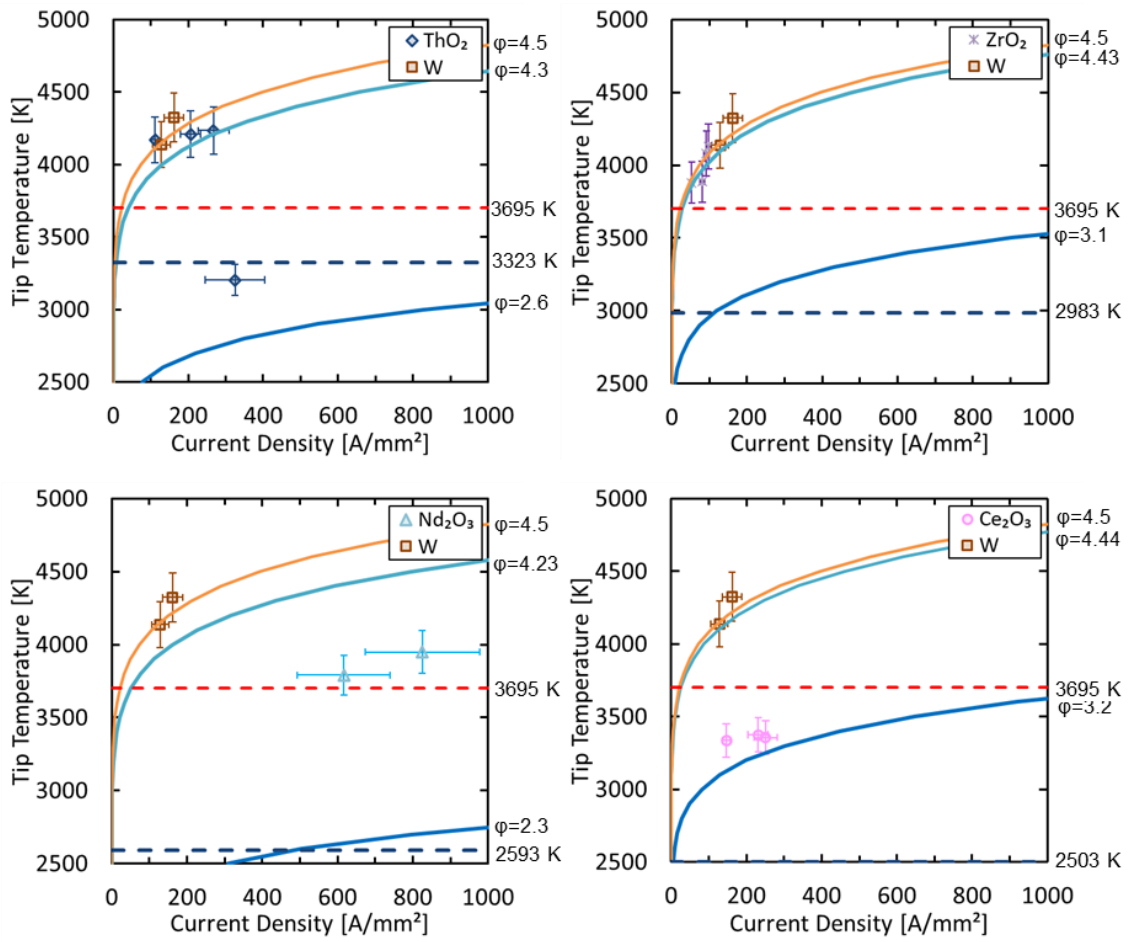


Fig. 5.25 Dependence of cathode current density on electrode tip temperature.

第6章 結論

6.1 本論文のまとめ

本論文では、熱プラズマの発生方法の一つである直流アークに着目し、特に窒素雰囲気中における陰極の消耗現象の研究についてまとめた。

直流アークは比較的廉価な装置により長時間安定に使用することができるといった特徴を持つ実用的な高熱源であり、ほぼ全ての導電性固体物質に対して蒸発プロセスへの応用が可能である。近年では特にナノ粒子合成への応用が期待されている。しかし産業応用の場面において必要とされる窒素雰囲気ガス中での電極消耗現象に関する研究例は少ない。そこで、本研究では陰極消耗現象の解明を目的とし、直流アークへの高速度カメラを用いた電極現象の可視化および温度測定技術を適用し、陰極消耗現象の主要機構である蒸発現象についての解明を行った。

6.1.1 窒素直流アークにおける電極現象の可視化

アーク中の金属蒸気を観察するため、分光器に代わってバンドパスフィルタ光学系を備えた高速度カメラを使用する手法を用いた。従来、陽極から発生する高濃度の金属蒸気の観察に用いられてきた方法であるが、今回はプラズマを構成する粒子からの放射光や電極の熱放射の強いバックグラウンドの中から、陰極由来の低密度の金属原子が発する微弱な固有線スペクトルの観測を試みた。本研究では、アークを構成するアルゴン原子の発光を基準にタングステン原子の発光強度比を求める解析手法と組み合わせた。タングステン原子の線発光スペクトル検出には波長 430 nm を中心とする帯域を選択し、アルゴン原子の線発光スペクトル検出には 738 nm の帯域を選択した。この二波長を同時に計測することで二次元の蒸気密度分布を得ることができた。陰極由来のタングステン蒸気は、高温アークの周囲を囲むように分布し、陰極先端部を離れた周辺部から発生する様子が明らかになった。

このような特徴的な蒸気分布は、従来の研究において陰極先端から蒸発した金属原子が高温のプラズマ中でイオン化して陰極へ引き戻される結果生じることが予想されていた。高速度カメラ光学系を用いた放射分光手法を用いて得られた電極温度分布やアーク温度分布と総合することで、今回の実測で得られた蒸気分布データが数値モデルを裏付けるものであることを示した。

6.1.2 窒素濃度が陰極消耗に与える影響

プラズマガスとしてアルゴンに対して窒素を混合したガスを用いたとき、窒素濃度の増加に伴い急激に陰極消耗率が増加する現象についての解析を行った。これまで水素をプラズマガスに混合した時に陽極の蒸発率が促進される現象に対して、分子ガスの再結合エネルギーに伴う加熱が原因であることは報告されていた。本研究では同様の分子ガスの再結

合現象が陰極表面で生じている可能性を検討した。同じ分子ガスとして窒素の代わりに水素を添加した場合には、陰極消耗率が大きく減少することから、両者の分子の再結合温度の違いに着目した。その結果、陰極表面における窒素の再結合に伴う加熱によって陰極先端温度が上昇し、熱的蒸発による陰極消耗が促進される機構を明らかにした。

6.1.3 電極添加酸化物が陰極消耗に与える影響

陰極消耗現象は高温となった先端部の蒸発現象が主要因と考えられる。金属酸化物をタングステン電極に添加することで、熱電子放出に必要な温度が低下し、電極消耗が低減できることが知られている。従来のタングステン電極に対するエミッタ添加の研究は、TIG 溶接用電極や水銀ランプの長寿命化を目的としたものが主であった。本研究では、窒素雰囲気中でのアークにおける陰極消耗現象に着目して、8種類の金属酸化物の電子エミッタとしての効果を比較した。その結果、融点が高いもしくは窒化による還元がされやすい酸化物は電極温度が高く、消耗率が高くなる傾向があり、一方、融点が低くかつ窒化還元されにくい酸化物は電極温度が低く、消耗率も低くなる傾向があることを明らかにした。これは、熔融した酸化物がタングステン電極表面を覆って仕事関数を下げる効果の違いによるものと考えられる。さらに、電極先端部における温度と電流密度の関係を Richardson-Dushman 式に適用することで実効的な仕事関数として定量化した。

6.2 今後の課題と展望

直流アークを用いた蒸発プロセスは、金属をはじめとする様々な材料のナノスケール微細粒子製造への応用が期待されている。製造プロセスとして用いる際には装置 1 台あたりの生産量を最大化するために、時間収量の増加と連続稼働時間の長時間化という相反する要求がある。これを陰極の稼働パラメータで表すと、アーク電流が大きくかつ電極消耗率が低いことに相当する。本研究では電極消耗機構の解明を通じて、本問題の解決への指針を示すことができた。

実際の産業応用の現場では、経済上の要求から生産規模のスケールアップが必要とされる。この時、実験に用いた装置から幾何学的相似に従って、電極形状、アーク電流、プラズマガス流量、陰極材料の蒸発量や随伴ガス流量などを 1, 2 桁のスケールで拡大することになる。この時、陰極消耗現象に関わる要因は増加する一方で、実スケールでの実験を多数回実施することは困難となる。材料工学的、機械工学的な設計により電極の放熱特性を最適化することは必要であるが、電極とプラズマの相互作用による消耗機構の理解に基づく予測は依然有効であると考えられる。そのためには窒素プラズマの電離モデルや陰極と陽極におけるプラズマとのエネルギー収支、などのモデル化をさらに精密化して、小規模実験データに基づくスケール予測が可能なモデルの構築が今後の課題となると考える。

謝辞

本論文は九州大学化学工学部門第5講座渡邊研究室において博士後期課程社会人コースに在籍中の研究成果をまとめたものです。

同部門教授 渡邊隆行先生には、指導教官として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始ご指導を頂きました。ここに深謝の意を表します。同部門助教 田中学先生には、実験方法から理論的背景まで詳細なご指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。

材料工学部門教授 金子賢治先生には、副査を担当していただき厳密かつ大変有益なご指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。化学工学部門教授 深井潤先生には、副査を担当していただき細部にわたり丁寧なご指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。

研究室学生の近藤大紀氏には、貴重な休日の時間を割いて私の実験に付き添っていただき、研究前半に関わるデータ取得、解析にご協力いただきました。吉田匡希氏には、研究後半のデータ取得にご協力いただくと共に有益な討論をいただきました。共同研究者として大変優秀な二人の学生との出会いが無ければこの研究は進められなかったと思います。ここに深く感謝の意を表します。同研究室の学生の皆様には、ゼミでの議論や、学会発表活動などを通じて多くの刺激と示唆をいただきました。感謝の意を表します。

本研究の機会を与えていただいた昭栄化学工業株式会社 代表取締役社長 浅田修一郎氏に心より深くお礼申し上げます。本来業務との両立にご理解、ご協力をいただいた同社 専務取締役 秋本裕二氏、取締役 清水史幸氏、取締役 野村武史氏はじめ上司、同僚の方々に深く感謝いたします。

最後に、長い期間にわたって見守り応援してくれた両親、妻 理香子と子供たちに心から感謝します。