

# Ar-H<sub>2</sub> アークプラズマ法による超微粒子生成過程に及ぼす電極形状の影響

斉藤勝男\* 中山満茂\*\* 柴田充蔵\*\*\*

\*群馬大学工学部機械システム工学科

\*\*国土館大学工学部機械工学科

\*\*\*新日本製鐵株式会社技術開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 1 (1995), pp. 65-70

## Effect of the Electrode Shape on the Formation of Ultrafine Particles in Ar-H<sub>2</sub> Arc Plasma Process

Katsuo Saitou\*, Mitsushige Nakayama\*\* and Jyuzo Shibata\*\*\*

\*Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu

\*\*Faculty of Engineering, Kokushikan University, Tokyo

\*\*\*Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Nagoya

Nickel ultrafine particles were produced using the Ar-H<sub>2</sub> arc plasma method under constant electric power. The factors which affect the ultrafine particle generation process were chosen as the hydrogen content in a mixed gas and the electrode angle. The generation rate of ultrafine particles depends on the electrode angle. The mean diameter of ultrafine particles converted from a specific surface area increases with increasing hydrogen content and electrode angle. In order to explain these phenomena, a new idea was proposed on the basis of a mass transport in the arc plasma.

(Received June 24, 1994)

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

### I. 緒 言

超微粒子はその比表面積が非常に大きいことにより種々の特性がバルク材とは異なるため、新しい機能を持った素材開発への有効手段となり得る。しかし、比表面積が大なることゆえに取扱いが容易ではなく、また、工業的に使用するには取扱い方法をも含めて、多量生産およびコストが重要な問題となる。この問題を解決する有効手段の一つとして宇田と大野によって開発されたAr-H<sub>2</sub>アークプラズマ法<sup>(1)-(3)</sup>を挙げることができる。

この方法を用いての各種金属<sup>(1)-(4)</sup>、合金<sup>(4)(5)</sup>、炭化物<sup>(3)(6)</sup>、窒化物<sup>(3)(7)-(9)</sup>超微粒子の作成については既に幾つかの報告がなされており、その有用性が認められている。しかし、超微粒子生成過程に及ぼす因子には詳しく触れられていないのが現状である。生成された超微粒子の粒径は超微粒子の特性を左右する重要な因子であるため、これについての知見を得ることがアークプラズマ法によって超微粒子を製造するうえで重要である。

この方法は直流アークによって金属を溶解し、蒸発させることにその基礎があるため、発生したアークの形状に影響を及ぼ

す因子は自ずから超微粒子の生成過程に影響を及ぼすことは明らかである。本研究ではその因子として電極先端の形状に注目し、それが超微粒子生成速度と平均粒子径にどのような影響を及ぼすかについて調べることを目的としている。

### II. 装置および実験方法

実験には富士電波工機(株)製のマイクロナイザーを使用した。この装置は基本的には真空容器、ガス循環系、補集フィルターおよびアーク発生電源より構成されており、その概略をFig. 1に示す。

超微粒子作成は、まず容器を真空にした後、Ar-H<sub>2</sub>混合ガスをほぼ大気圧まで導入し、その後、銅製の水冷ハース上の試料(+)とタングステン電極(-)との間で直流アークを発生させることによる。発生した超微粒子は循環しているガスに搬送されフィルターで補集される。補集した超微粒子をそのまま系外へ取り出すと燃焼するため、徐酸化処理を施した。これはAr-H<sub>2</sub>混合ガスをAr-0.5%O<sub>2</sub>混合ガスで置換し、所定時間放置することによった。本研究では作製した超微粒子の物性調査が主目的ではないため、装置外で安全に超微粒子を取扱えれば良いとの観点に立ち、Niの場合について徐酸化時間を経験的に約1h

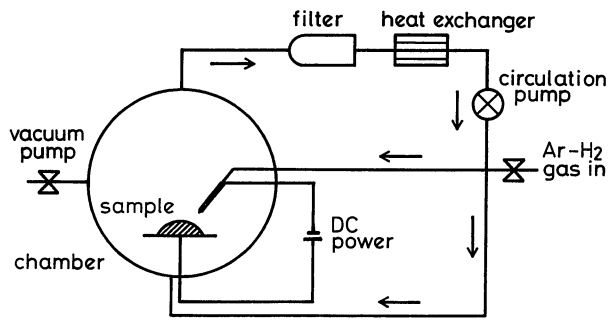


Fig. 1 Schematic representation of apparatus.

以上とした。

試料には純度99.95%のNiを用い、大きさは約4 ccの塊状とした。実験は、アーク発生を30 V, 180 Aの一定条件とし、混合ガスの水素濃度は10~100%の範囲内とした。電極形状を表す因子として電極先端角度(以下、電極角度と称する)を選び、Fig. 2に示すような45, 90および135°の3種類の形状の電極を用いた。Table 1に実験条件をまとめて示す。

超微粒子生成速度は実験前後の試料の重量差をアーク発生時間で除した値とした。

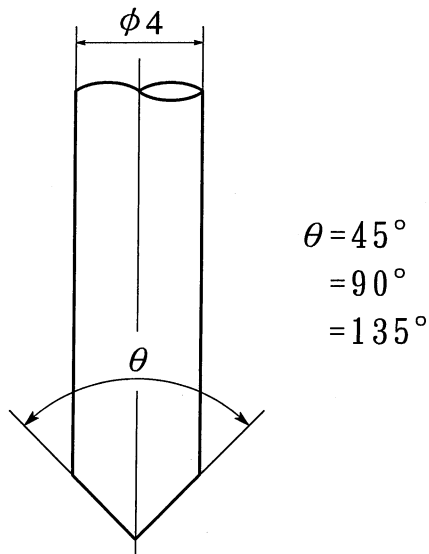


Fig. 2 Shape of electrode.

Table 1 Experimental condition.

Voltage : 30 V
Current : 180 A
Gas : Ar-H <sub>2</sub> mixed gas (H <sub>2</sub> content 10~100%)
Gas flow rate at torch : 15 L/min
Gas flow rate at hearth : 20 L/min
Total pressure : 0.1 MPa
Vertex angle of electrode : 45°, 90°, 135°
Diameter of electrode : 4 mm
Material of electrode : W-2%ThO <sub>2</sub>

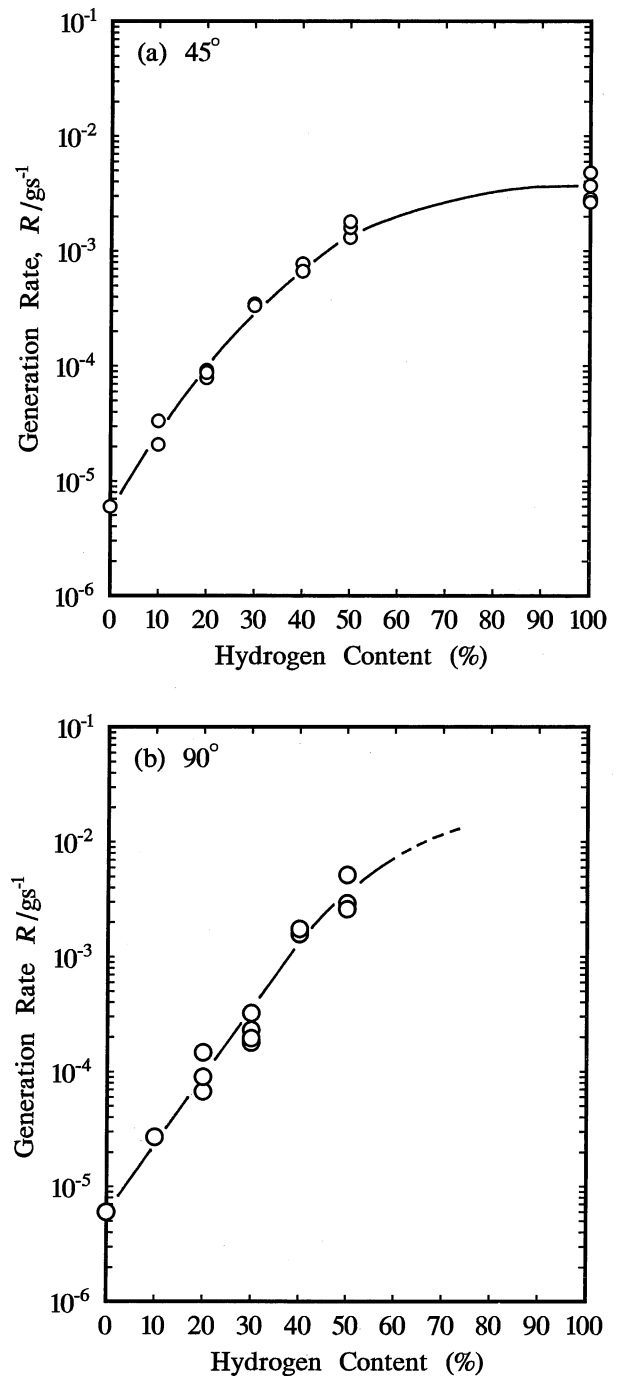
超微粒子の平均直径は生成された粒子が同一径の球であると仮定し、比表面積から算出した。比表面積測定はカンタソープ(ユアサイオニクス株)を用い、BET 1点法で行った。

アーク形状の写真撮影は溶接用色ガラス板を透して行った。

### III. 実験結果

#### 1. 超微粒子生成速度

Fig. 3に各電極角度( $\theta$ )での水素濃度と超微粒子生成速度



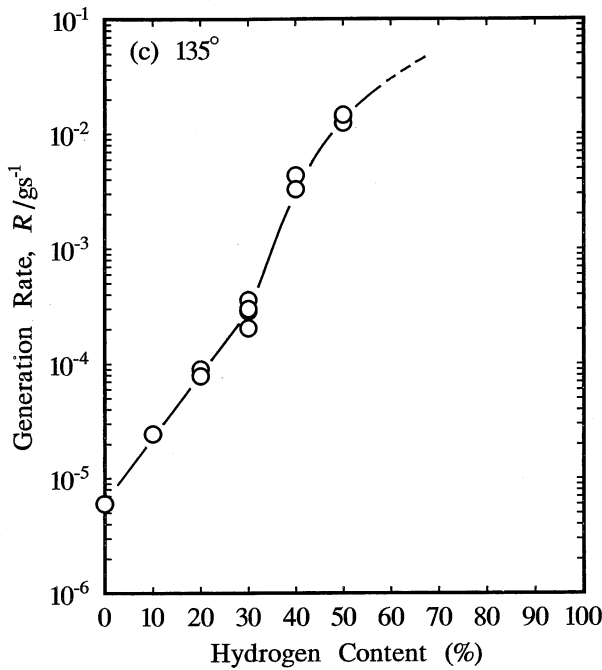


Fig. 3 Relation between hydrogen content and generation rate. Electrode angle is (a) 45°, (b) 90° and (c) 135°.

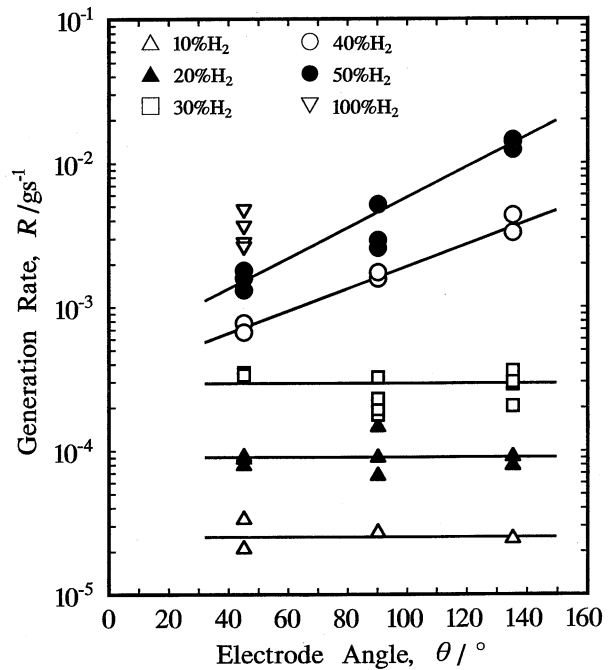


Fig. 4 Relation between electrode angle and generation rate.

(R)との関係を示す。生成速度は電極角度の大小にかかわらず、水素濃度が約30%まではほぼ同様であり、水素の増加とともに急増している。しかし、それ以上の水素濃度での生成速度の水素濃度依存性は電極角度によって異なり、電極角度が大きいほど生成速度が急増する傾向にある。電極角度45°では、生成速度の増加割合は水素濃度50~100%の間で低下あるいは飽和する傾向にある。電極角度90および135°では水素濃度100%で実験を行っていないため不明であるが、電極角度45°の場合と同様な傾向を有するものと推測できる。

生成速度に及ぼす電極角度の影響をより明らかにするため Fig. 3 のデータを電極角度で整理しなおした結果を Fig. 4 に示す。水素濃度が30%以下では生成速度は電極角度に依存しないが、水素濃度がそれ以上での生成速度は電極角度に大きく依存している。特に水素濃度50%では、電極角度45°と135°では生成速度に約10倍の差のあることがわかる。

生成速度が水素濃度の増加に伴い急増し、その後飽和する傾向は従来の実験<sup>(1)(10)</sup>でも得られているが、Fig. 3(c)のような傾向は示されていない。これは電極角度によって生成速度が大きく異なる現象が従来では知られていなかったため、電極角度に注意を払わなかったことによると考えられる。この原因について調べることはアークプラズマによる超微粒子生成機構を検討するうえで重要である。実験では電極角度以外の条件は一定としているため、アークの形態が超微粒子発生に大きく関与していると考えられる。このため、アークの形態を写真撮影した。

2. アークの観察

一般にアークは非常に高温かつ高輝度であるため、その全体

像の写真撮影は非常に困難である。このため、本実験では溶接用の色ガラス板を透して観察し、写真撮影を行った。色ガラス板を透しても高輝度のため写真はハレーション現象を呈し、肉眼で見た様子が撮影できなかった。少しでも肉眼で見た(色ガラス板を透して)色調が得られるようにシャッター速度を高速にして撮影することによりこれを回避するようにした。しかし、これにより撮影した写真は、アークの色調は肉眼で見た様子に近づいたが、アークの太さは実際よりも小さくなった。

このようにして撮影したアークの写真を Fig. 5 に示す。

試料と電極との間隔が水素濃度20%と50%とは異なっているが、これは電圧一定でアークを持続発生させるに必要な間隔が水素濃度の増加によって減少することに起因している。

アークは赤みを帯びた部分(電極側)と青みを帯びた部分(試料側)に大別できる。水素濃度20%では赤みを帯びた部分がアークの大部分を占めているが、50%の水素濃度では45°の電極角度の場合を除くと青みを帯びた部分の割合が増加している。45°の場合でも20%水素濃度でのそれと比較すれば青みを帯びた部分の割合は増加している。Fig. 5 では水素濃度20%と50%の結果のみを示したが、一般的傾向として水素濃度の増加とともに青みを帯びた部分の割合が増す傾向にあった。

アークの形は水素濃度20%では電極角度によらず箒状である。50%水素濃度では、電極角度45°ではまだ箒状であるが、これより角度が増すと試料に接している青みがかかった部分が電極側へ吹き上がるような様子を呈するようになる。電極からのアークの出方は電極角度が大きいほど太いように見られる。

超微粒子がどのような所から発生しているかは写真撮影の結果からでは判断できないが、肉眼ではアークの赤い部分と青い部分との境界から煙あるいは蒸気状として発生していることが

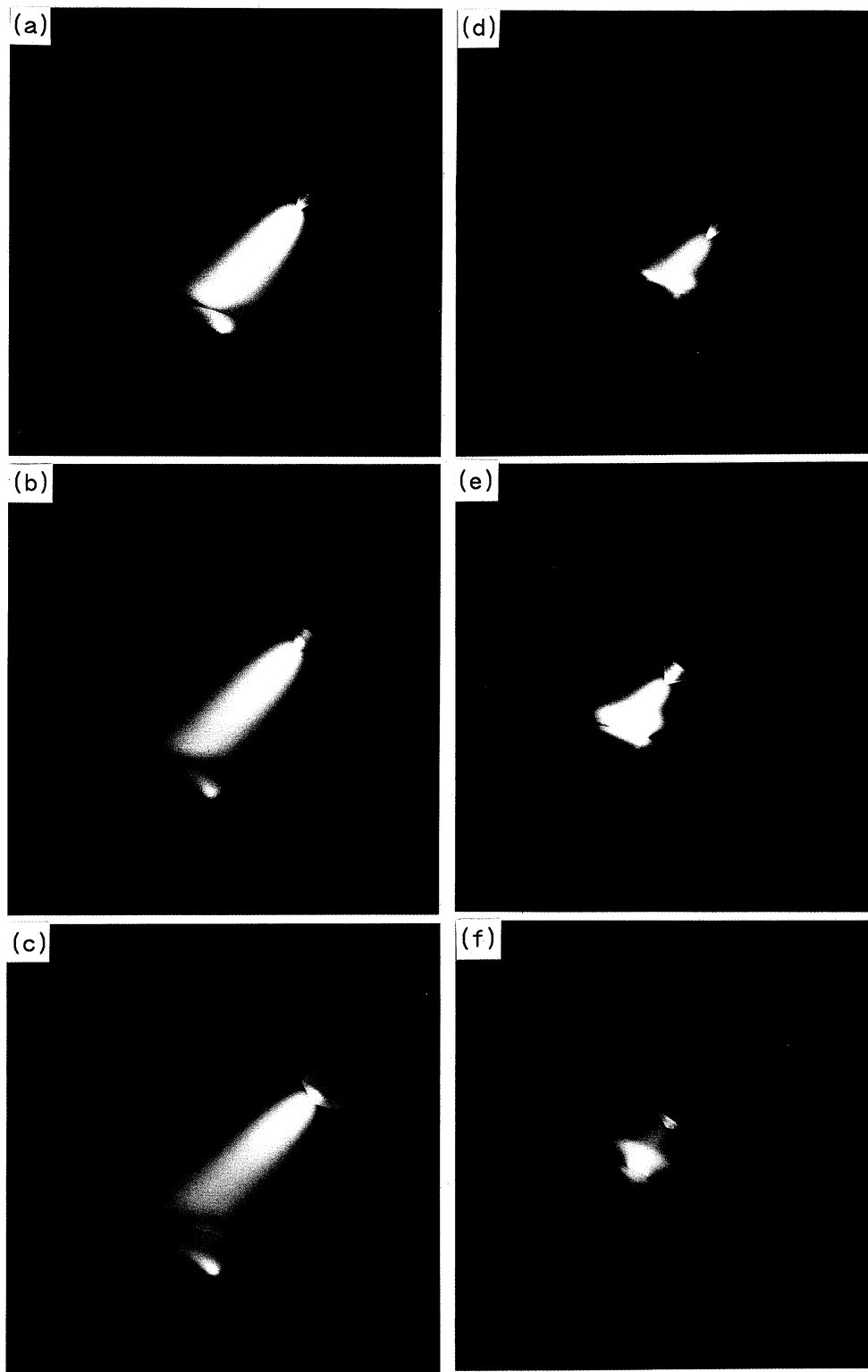


Fig. 5 Photographs of arc. Photograph was taken using shielding glass for welding. Hydrogen content is (a), (b), (c) 20% and (d), (e), (f) 50%. Electrode angle is (a), (d) 45°, (b), (e) 90° and (c), (f) 135°.

確認された。

水素濃度100%では、電極と試料との間隔は非常に狭く(数mm以下)、発生したアークは融液中に入り込むような様子を呈していた。また、これに関連して融液表面の変動が激しいた

めにアーク電圧の安定性が非常に悪かった。更にアーク発生後直ちに電極先端は付着物で覆われ先端形状が著しく変化した。このような実験的困難さにより水素濃度100%での電極角度の効果については未確認の点が残されている。

### 3. 超微粒子の平均直径

発生した超微粒子の大きさが水素濃度および電極角度とどのような関係にあるかを検討するため、比表面積から算出した超微粒子の平均直径(BET 径,  $d$ )と水素濃度との関係を Fig. 6 に示す。

BET 径は電極角度の大小にかかわらず水素濃度とともに増加している。また、BET 径の増加割合は電極角度が大きいほど大きい。この傾向は Fig. 3 および Fig. 4 の傾向に類似している。すなわち、生成速度が大きいほど BET 径が大きいことを意味する。このことは生成速度と、生成される、あるいは生成された粒子の大きさとの間に何らかの相関関係のあることを示唆している。

## IV. 考 察

超微粒子の発生機構は宇田と大野<sup>(1)-(3)</sup>によれば、過飽和に固溶した水素が平衡濃度に移行する際に粒子の発生を伴うとしている。これによれば超微粒子はアークが溶湯に当たっている部分の外周から主に発生することになると考えられる。しかし、本実験では超微粒子は Fig. 5 に示した写真の赤い部分と青い部分の境界から発生することが観察された。このことは、宇田らの提案している機構が現象を完全に説明するものではないことを示している。

一方、岡田ら<sup>(11)</sup>はアーク形状の変化に伴う超微粒子生成速度の大小をプラズマ気流とアーク低圧部の発生によって論じており、生成速度は陽極で発生した金属蒸気が低圧部へ迅速に持ち去られることにより大きくなるとしている。しかし超微粒子発生機構については明確にされておらず、宇田らの機構に立脚しているものと思われる。

いずれにせよ、宇田ら、岡田らは金属蒸気が直接的に超微粒子になると考えているように思われる。しかし、衆知のようにアークの当たっている陽極部の温度は 2000~3000 K である

が、アーク中心の温度は約 10<sup>4</sup> K とみなされるため、陽極から発生した金属蒸気は雰囲気ガスよりも容易に電離し、正イオン化すると考えられる。

超微粒子発生がアーク周辺の陽極表面から観察されなかったことを陽極物質の正イオンのアーク内部の移動によるものとして捉え、以下のような説明を試みた。

一般に直流アークは陰極電圧降下領域、プラズマを形成しているアーク柱(陽光柱)および陽極電圧降下領域に分けられる。陽極は陰極から発生した電子によって加熱溶解され、加熱の中心で陽極物質の蒸気が発生する。加熱中心では電流密度が最大になり、発生した蒸気は電離し、正イオン化していると考えられる。正イオン化した陽極物質は陽極電界によって加速されアーク柱へ拡散する。アーク柱の性質は電氣的に中性であるため、アーク柱へ拡散した正イオンは電子と結合し、中性化せられることになる。アーク柱の圧力は中心で最も高いため、中性化した陽極物質は半径方向へ急速に拡散することになる。このように考えると超微粒子はアーク柱と陽極電圧降下領域との境界から発生することになる。Fig. 4 での赤みを帯びた部分はアーク柱であり、また、青い部分はイオン化物質が高密度に存在する陽極電圧降下領域であると考え、実験で観察した結果を説明することが可能である。

電極角度が大きくなった場合に生成速度が増加した理由はこの考え方に基けば、次のように説明される。電極角度の増加はアーク中心での圧力の低下につながり、アークの太さを増加させる傾向にある<sup>(12)</sup>。このため、陽極から発生した蒸気はアーク中心に閉じこめられる程度が低くなり、容易にアークから発散することになると考えられる。よって電極角度が大きいほど生成速度が増加する。

水素濃度が30%以下で生成速度への電極角度の影響が認められなかった理由は、アーク全長が長くなったことによりアーク圧力に及ぼす電極角度の影響が小さくなったためと考えられる。

このような考え方に基いた場合、混合ガス中の水素の効果については明確ではないが、宇田らが指摘しているように電離した水素原子の再結合による反応熱が陽極物質を過熱させることが原因として考えられ、これに関連した結果が報告されている。Erokin<sup>(13)</sup>はアーク溶融された鉄の表面温度分布測定時に、シールドガスとしてアルゴンに窒素を添加するとアーク直下の溶湯温度が添加窒素量の増加とともに上昇することを見出している。また同様な効果は水素の添加でも観察されている<sup>(14)</sup>。したがって、電離した雰囲気ガスの再結合による反応熱がアーク直下での金属蒸気の発生を促進し、結果として超微粒子生成速度を増加させたものとして考えることが可能である。しかし、超微粒子が発生している際にこの効果が実際に起きているか否かは明らかにされていないため、アーク直下の陽極温度を調べるのが超微粒子発生機構を検討するうえで必要であり、今後検討すべき問題である。

## V. 結 言

Ar-H<sub>2</sub> アークプラズマ法による Ni 超微粒子の生成過程に及ぼす電極角度の影響を電力条件一定で調べた結果をまとめると

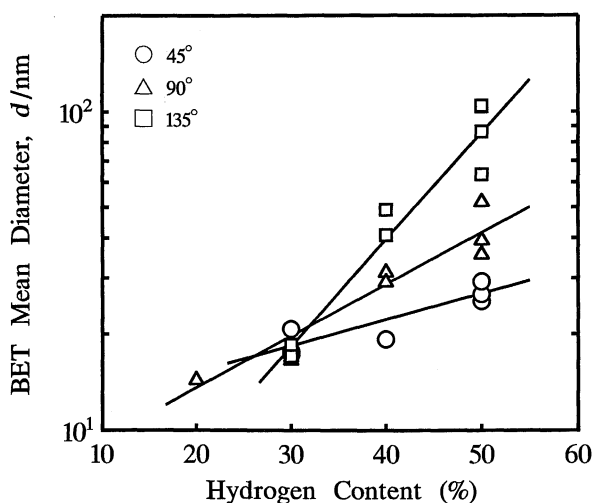


Fig. 6 Relation between hydrogen content and BET mean diameter.

次のようになる。

- (1) 水素濃度40および50%での超微粒子生成速度は電極角度の増加とともに増す。
- (2) 超微粒子の平均直径は水素濃度の増加とともに増加し、電極角度が大きいほど水素濃度に対する増加割合が大きい。
- (3) 超微粒子がアーク柱と陽極電圧降下領域との境界から発生する機構を提案した。

本研究は文部省科学研究費平成5年度重点領域研究「蒸気爆発，課題番号05246202」による助成を受けた。記してここに謝意を表す。

#### 文 献

- (1) 宇田雅広：日本金属学会会報，**22**(1983)，412。
- (2) 大野 悟，宇田雅広：日本金属学会誌，**48**(1984)，640。
- (3) 宇田雅広，大野 悟，小沢英一，奥山秀男，目 義雄：

- 金属材料技術研究報告集，**7**(1986)，59。
- (4) M. Uda: *Nano Structured Material*, **1**(1992)，101。
- (5) 大野 悟，宇田雅広：日本金属学会誌，**48**(1984)，640。
- (6) 大野 悟，姜 春生，奥山秀男，本間一廣：粉体および粉末冶金，**39**(1992)，221。
- (7) 大野 悟，本間一廣，奥山秀男，尾澤正也：日本金属学会誌，**53**(1989)，936。
- (8) M. Uda, K. Ohsaki and Y. Morita: *Physical Chemistry of Powder Metals Production and Processing.*, Ed. by W. M. Small, TMS (1989)，261。
- (9) Y. Sakka, S. Ohno, H. Okuyama and M. Ozawa: *Science of Sintering.*, Ed. by D. P. Uskokovic *et al.*, Plenum Press, (1989)，203。
- (10) 斉藤勝男：日本機械学会 RC96 研究分科会最終報告書，日本機械学会，(1992)，225。
- (11) 岡田亮二，茨木善朗，荒谷 雄，日置 進：溶接学会論文集，**3**(1985)，68。
- (12) A. A. Sadek: Dissertation Dr. Eng., Osaka University, 1989。
- (13) A. A. Erohkin: *Int. Inst. Welding Document 212-427-78*, 1978。
- (14) D. G. Howden: *Welding J.*, **48** (1969)，125。