

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧マイクロ放電における液体および気体とのプラズマ界面現象とその応用に関する研究
Title(English)	Characterization of interface phenomena between microdischarges and liquids or gases at atmospheric pressure and their applications
著者(和文)	金丸誠
Author(English)	Makoto Kanemaru
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8327号, 授与年月日:2011年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石井 彰三
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8327号, Conferred date:2011/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

大気圧マイクロ放電における液体および気体との
プラズマ界面現象とその応用に関する研究

2011 年 3 月

指導教員 石井 彰三 教授

東京工業大学 大学院理工学研究科

電気電子工学専攻

金丸 誠

目次

第1章 諸論	1
1.1 はじめに	1
1.2 マイクロ放電	2
1.2.1 マイクロ放電の特性	2
1.2.2 マイクロ放電の現状	4
1.2.3 マイクロ放電の媒質と放電形態	7
1.2.4 マイクロ放電の応用	9
1.3 本研究の目的	11
1.4 論文の構成	12
参考文献	13
第2章 プラズマ界面現象の研究	15
2.1 はじめに	15
2.2 液体・プラズマ界面反応場の生成	15
2.2.1 液中パルス高電圧を用いたプラズマ界面反応	15
2.2.2 液中の気泡を利用したプラズマ界面反応の生成	18
2.2.3 液中プラズマ界面反応場を利用した応用	20
2.2.4 液体電極放電	25
2.3 ガス流・プラズマ界面反応場の生成	28
2.3.1 ガス遮断器の特徴	28
2.3.2 ガス遮断器の研究	29
参考文献	31
第3章 液中微小ギャップパルス放電の進展	39
3.1 はじめに	39
3.2 実験装置	39
3.2.1 放電回路	39
3.3 測定系	41
3.3.1 電圧電流測定系	41
3.3.2 ICCD カメラ	41
3.3.3 光電子増倍管	42
3.3.4 分光器	43
3.4 液中微小ギャップアーク放電の発生	45
3.4.1 放電電圧電流特性	45
3.4.2 放電遅れ特性	46

3.5	破壊前駆過程	50
3.5.1	極性による影響	50
3.5.2	導電率による影響	52
3.5.3	電界分布による影響	54
3.6	アーク進展過程	56
3.6.1	衝撃波の発生	56
3.6.2	放電進展過程	58
3.6.3	分光計測	62
3.7	まとめ	69
	参考文献	70
第4章	パルス放電による気泡の発生とラジカルの評価	75
4.1	はじめに	75
4.2	気泡の発生とその特性	76
4.2.1	気泡メカニズム	76
4.2.2	気泡の膨張と収縮過程	82
4.2.3	気泡破壊にともなう形状の変化と電流波形	90
4.3	気泡内のガス温度	91
4.3.1	分光法によるガス温度の計測	91
4.3.2	気泡内のガス温度分布	92
4.4	電子・ラジカル・イオン数密度	94
4.4.1	水熱プラズマの構成粒子	94
4.4.2	電子・ラジカル・イオン数密度の時間変化	96
4.4.3	電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布	100
4.5	まとめ	108
	参考文献	109
第5章	気泡のプラズマリアクタとしての利用	111
5.1	はじめに	111
5.2	気泡内の放電と反応場	111
5.3	ダブルパルス放電を用いたプラズマリアクタ	111
5.3.1	ダブルパルス放電生成装置	113
5.3.2	ダブルパルス放電の特性	114
5.3.3	気中放電との相違	121
5.4	銅の励起温度および電子数密度の評価	122
5.4.1	銅の励起温度	122
5.4.2	電子数密度	124
5.4.3	放電間隔による影響	126
5.5	電極表面形状の評価	127
5.6	まとめ	130
	参考文献	131

第 6 章 非平衡プラズマと液体界面の反応	133
6.1 はじめに	133
6.2 微細液体流を用いた直流放電	133
6.2.1 実験装置	133
6.2.2 測定系	135
6.3 微細液体流を用いたマイクロ放電の生成	136
6.3.1 電流による放電の変化	136
6.3.2 極性による放電の変化	138
6.3.3 電極間距離による放電の変化	139
6.3.4 液体の流量による放電の変化	140
6.4 放電と液体流の形状	141
6.4.1 高速度カメラによる液体流の挙動の観測	141
6.5 発光分光計測による検討	143
6.5.1 電解質濃度による発光スペクトルの変化	143
6.5.2 放電電流による発光スペクトルの空間分解分布への影響	143
6.5.3 極性による発光スペクトルの空間分解分布への影響	147
6.6 プラズマの温度・電子数密度	148
6.6.1 非平衡プラズマの温度	148
6.6.2 振動温度・回転温度	148
6.6.3 振動温度、回転温度、電子数密度の空間分布	148
6.6.4 振動温度、回転温度、電子数密度の放電電流による影響	150
6.7 微細液体流とガス流を用いた高周波グロー放電	151
6.7.1 実験装置	151
6.8 微細な液体流をとり囲む高周波グロー放電の生成	154
6.8.1 高周波電力による放電の変化	156
6.8.2 電極間距離による放電の変化	157
6.8.3 液体の流量による放電の変化	159
6.8.4 He ガス流のみの放電との比較	160
6.9 発光分光計測による検討	162
6.9.1 発光スペクトル	162
6.9.2 OH と HeI 発光スペクトル強度の半径方向分布	164
6.9.3 振動温度、回転温度	165
6.10 まとめ	166
参考文献	167
第 7 章 ガス遮断器のモデル実験への適用	169
7.1 はじめに	169
7.2 模擬実験における電流零点付近の di/dt	169
7.3 実験装置	170
7.3.1 放電回路とその回路動作	171
7.4 ICCD カメラによる微小ギャップ放電の観測	173
7.4.1 各種ガスと放電の挙動	173

7.4.2	ガス流速および消弧室の圧力と放電の消弧過程	175
7.5	各種ガスおよび消弧室の圧力に対するアークパラメータの変化	177
7.5.1	アーク熱損失	177
7.5.2	アーク時定数	178
7.5.3	アークコンダクタンス	179
7.6	発光分光計測による検討	180
7.6.1	微小ギャップ放電からの発光スペクトル	180
7.6.2	各種ガスとアーク温度	181
7.6.3	消弧室の圧力とアーク温度	181
7.6.4	各種ガスと電子数密度	182
7.6.5	消弧室の圧力と電子数密度	182
7.6.6	電流零点近傍のアーク温度と電子数密度の変化	184
7.6.7	微小ギャップ放電の構造	185
7.7	ガス種による遮断性能の評価	188
7.8	まとめ	191
	参考文献	192
第 8 章	結論	193
8.1	結果の総括	193
8.2	今後の展望	194
謝辞		195
付録		197
	参考文献	215
研究業績		217

第1章 諸論

1.1 はじめに

気体中である値以上の電圧が加わると、導体として作用するようになる。この現象を絶縁破壊といい、絶縁破壊に伴って電流が流れることを放電という。このとき、放電空間中には気体の電離によって作られる正電荷をもつイオンと負電荷をもつ電子が多数できる。このように電離した気体をプラズマという。

プラズマの語源はギリシャ語で母体、基盤を意味し、また、生物・医学方面では、今日でも原形質や輸血の際の血漿の意味に使われている。電離気体としてのプラズマは、正負の荷電粒子を同時に含み、全体としてほぼ電氣的に中性の粒子の集団をいう。宇宙では太陽をはじめとする恒星や、星間物質などはプラズマ状態であり、極域付近の上空で神秘的な光を放つオーロラもまたプラズマで構成されている。放電とプラズマの応用は多岐にわたり、身近なところでは、プラズマディスプレイや蛍光灯等に利用されている。

従来、大容積・大口徑で均一な放電生成が主流であったが、電子デバイスの微小化やMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)等の登場により、必要な場所に必要な大きさで所定の特性を有する放電を生成する必要性に迫られた。そこで、放電そのものを小さくする技術が開発された。これをマイクロ放電と言う。マイクロ放電は、マイクロメートルオーダの寸法を有する放電である。放電容積や生成位置を局在化でき、使用するガスの量や消費電力の低減が可能である [1]。

マイクロ放電の特徴は、放電体積に対する表面積の割合が大きいことである。さらに、パッシェンの法則から大気圧で生成される場合が多いので、初期粒子数密度が高いこともプラズマ界面での損失を増加させる。すなわち大気圧下のマイクロ放電研究は、プラズマ界面特性とそこで発現する現象を調べることが必要とされる。ここで、プラズマ界面は、媒質の種類と放電形態によって区別される。媒質の種類は気体だけでなく、液体や固体がある。放電形態とは、コロナ放電、グロー放電、アーク放電のことである。本論文では、「液体とプラズマ界面」および「ガス流とプラズマ界面」の2つの側面から、大気圧マイクロ放電の現象と特性を検討した。特に、放電形態はアーク放電もしくはグロー放電である。

「液体とプラズマ界面 (アーク放電)」では、液体中に電極を設置し、電極に高電圧を印加し放電を発生させて、破壊前駆過程、アーク進展過程、気泡特性、電子・ラジカル・イオン数密度分布の評価を行い、水中放電の物理現象の理解を図る。「液体とプラズマ界面 (グロー放電)」では、微細液体流を用いて液体流界面にプラズマが発生する反応場を構築し、液体とプラズマ界面物理を調べて新たなプラズマ物理・プラズマ化学を切り開く。これまで液体を電極として用いる放電の研究が行われているが、負グロー付近のみが液体と接触しているだけであった。液体とグロー放電界面の反応場は従来にない反応場であるため興味深い。液体のみならず、「ガス流とプラズマ界面 (アーク放電)」の反応も本論文の

範疇になる。特に、プラズマ界面での損失にテーマを絞り小型ガス遮断器のモデル実験の構築を視野に入れている。ガス流がプラズマの生成にどのように寄与するのかではなく、ガス流がプラズマの消失にどのように寄与するのかという逆転の発想に基づき、各種ガスとプラズマ界面の反応に着目した。

1.2 マイクロ放電

1.2.1 マイクロ放電の特性

産業応用のプラズマ生成は、処理速度や効率の観点から大面積 (体積) のプラズマを生成するのが一般的である。この従来のプラズマの典型的な大きさは数 10 cm 程度であり、この寸法に対してマイクロ放電はおよそ 1/1000 の大きさでしかない。たとえば、従来のプラズマを 10 階建ての建物とすると、マイクロ放電はゴルフボールほどでしかない。そのため、従来のプラズマの性質とは異なる特徴を有すると考えなければならない。以下に、マイクロ放電の特徴を示す。

(a) 微小性

マイクロ放電は、その小ささそのものである「微小性」が最も大きな特徴である。反応場が数 μm ~ 1 mm になることにより、高気圧動作が可能となるなど、従来のプラズマと異なる動作条件でプラズマの生成が可能となる。必要な箇所に所要のプラズマを生成する発生装置の小型化・単純化が可能となり、携帯可能なサイズのプラズマ生成装置やガス処理装置が実現できる。また、現行の大体積のプラズマによる一様なプロセスとは異なり、局所的で複雑な処理が可能となるため複雑な微細加工や機能性材料の形成に適する。近年、マイクロアクチュエータやマイクロセンサ、バイオメディカル分野への応用が期待されているマイクロマシン (MEMS、Micro Electro Mechanical System、微小電気機械システム) や、携帯可能なほど小型で独立動作が可能な微小集積分析システム (μTAS) や Lab-on-a-Chip が積極的に開発が進められており、マイクロ放電の適用が期待されている。

(b) 高密度性

電子数密度 n_e はプラズマの物理的特性や反応性を理解するうえで重要なパラメータである。プラズマの特性長が 1 mm 程度以下で動作させる場合、最適な動作ガス圧 p は $10^4 \sim 10^7$ Pa 程度となり、高気圧 (あるいは高媒質密度) の領域に対応する。そのため、電離度が低くても電子数密度は低気圧放電と比較すると高くなる。図 1.1 に示すように、従来の低圧プラズマ領域とは異なり、メゾエキゾテック領域などの高密度プラズマの特性も期待される。メゾエキゾテック領域が、マイクロ放電の最大の特徴であり、新たな物理現象とその応用が期待される。例えば、デバイスプロセス、超小型大強度紫外光源、薄膜/超微粒子生成、MEMS への適用など、従来の放電技術では実現できない特徴を持つ応用への可能性がある。

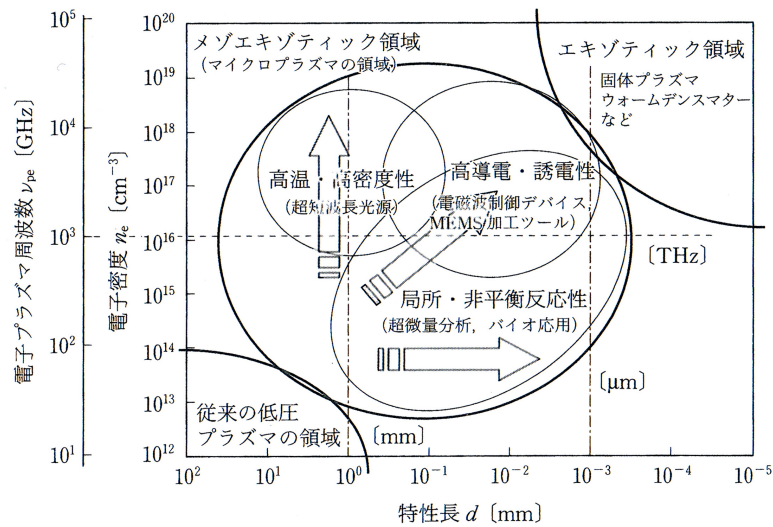


図 1.1: 特性長 d と電子数密度 n_e の平面上で表したマイクロ放電の占める領域 [2]

(c) 反応性

プラズマ体積と表面積を比較すると、プラズマの寸法が小さくなるのに従い比表面積が大きくなる。例えば、一辺 10 cm の立方体を一辺 100 μm の立方体にすると比表面積は 1000 倍にもなる。電極や放電壁、周囲気体とプラズマ表面の作用が大きくなり、プラズマのパラメータ自体も表面の影響を受けやすくなる。図 1.2 にプラズマ界面反応の概念図を示す。マイクロ放電のエネルギー収支を考えると、放電によるエネルギー注入で加熱されやすく、放射や熱による損失が素早く進むため冷めやすい放電でもある。

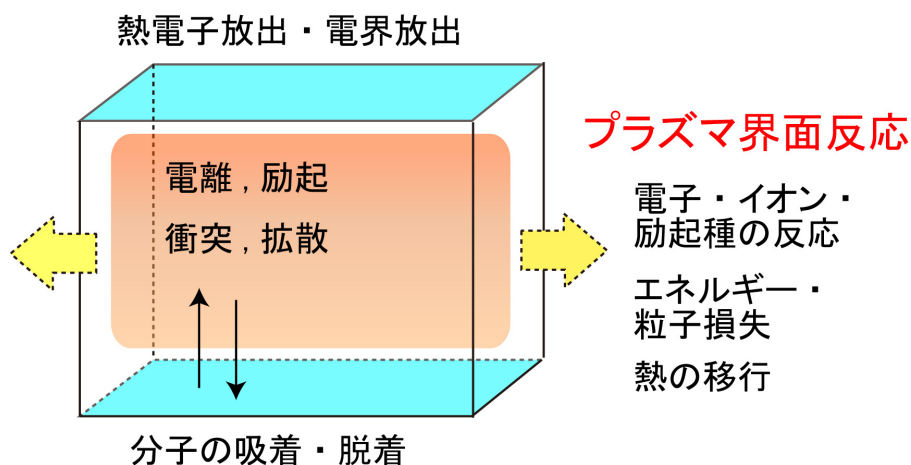


図 1.2: プラズマ界面反応の概念図

1.2.2 マイクロ放電の現状

マイクロ放電は2003年から特定領域研究で重点的に研究が進められ、同年日本で開催されたワークショップ 'The new World of Microplasmas' を皮切りに2004年にはアメリカ、2006年にはドイツ、2007年には台湾、2009年にはアメリカでそれぞれ開催され、2011年にはフランスで6回目のワークショップが開催される予定である。

マイクロ放電の研究は1987年に上智大学の岡崎、小駒らによって開発された誘電体バリア放電方式による大気圧放電との関係が深い[3]。大気圧放電は、半導体産業の発展に必須の技術であるとされている。大気圧放電を安定化させる条件として、以下の3点が指摘されている。(1) 両電極間に誘電固体を配置する、(2) 希釈気体はHeとする、(3) 電源周波数は1 kHz以上とする。これらは大気圧のように気圧の高い気体中で、放電開始とともにグロー放電は安定に維持されずにアーク放電に進展してしまう現象を回避した方法である。

1990年代には電極に直径100 μm 程度の穴を設けたマイクロホローカソード(MHCD: Micro Hollow Cathode Discharge)型の大気圧下における放電が研究された。図1.3にその電極構造を示す[4]。MHCD放電はSchoenbachらによって主に紫外光源やレーザ等の応用に向けて研究されている放電方式である。図1.3(a)のように陰極側に空洞を形成する方式や図1.3(b)では逆ピラミッド型の溝を形成する方式が研究されている。MHCDでは、陰極降下領域で電子が閉じ込められ、電離効率が平板構造に比べて著しく向上し、大気圧程度で安定な放電を形成可能である。パッシェンの pd 則が検討され、最適な動作圧と電極の寸法が考察されている。さらに、アレイ化させることで高密度プラズマ源、光源への応用に踏み出している。一つのマイクロ放電の大きさは小さいが、放電電圧-電流特性が正特性を示すならば多数並列に設置して放電を生成でき、大面積化が可能となる。図1.3(c)は陰極形状を陽極形状と同様に穴のあいた構造としている。中央部にガスを流すことも可能となり、この方式を利用したオゾン生成、水処理などの技術が開発されている。図1.3(d)は、Shoenbachらによって、精力的な研究が進められた。直径100 μm の穴が空いた電極で、Xeガスを用いて直流放電を発生させた。放電電流と圧力を変えることによって、放電パターンが変化し自己組織化する特殊な反応を観測している。マイクロ放電を利用した特殊な反応の一つである。

2005年にStaackらによって、棒-平板電極構造による大気圧グロー放電の生成と特性評価が行われた[5]。電極間距離は20 μm ~ 1.5 cmで、主にマイクロ放電の実験が中心となっている。単純な電極構造、ガスフローなし、直流印加という基本的な条件としている。放電部の寸法が小さいことが大気圧グローを安定化させると述べている。図1.4に放電写真を示す。グロー放電の特徴である負グロー、ファラデー暗部、陽光柱領域が観測されている。電極間隔を広げると陽光柱部分が伸び、電流値を上昇させると陽光柱、負グロー領域ともに増大する。

横山らは図1.5に示すように微細ガス流を媒質とする大気圧マイクロ放電の生成を実現した[6]。直径200 μm 程度のノズル電極からガス流を流し直流電圧を印加した。特に、ヘリウムガス流を用いた直流放電では、安定した大気圧グロー放電になることが報告されている。直流をパルス変調することにより、アークに移行せず高いピークのエネルギーを注入することを可能とした。南野らは直径0.4 ~ 6 mmの穴を空けた平板陰極とガス流を適用することにより、直流と高周波電源のそれぞれでプラズマを電極間外へ取り出す方式を

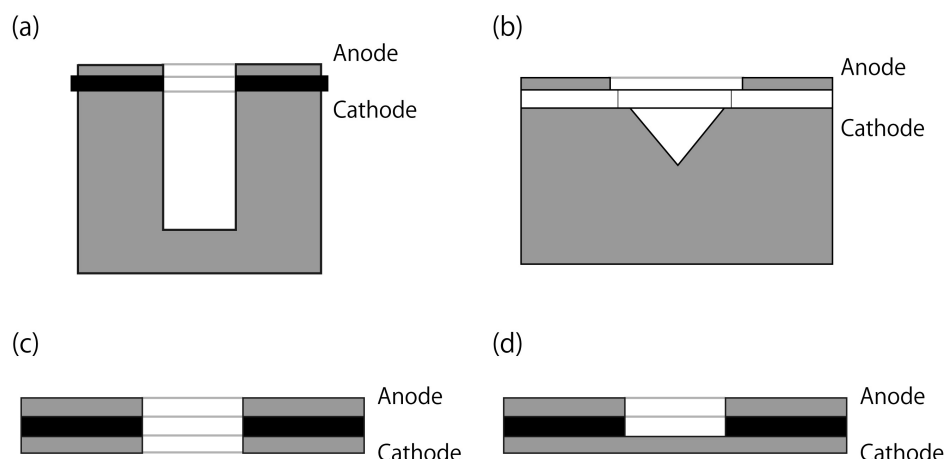


図 1.3: 様々なマイクロ放電生成用の電極構造 [4]

検討した [7]。電圧を変化させることにより、コロナ放電、グロー放電、アーク放電などの放電モードが存在することを報告している。白井らは、2 種類のガスを交差させて、ガス流に沿ったグロー放電の生成に成功した [8]。ガス流自体で放電路を形成できるため、任意の交差ガス角度で基板や液体への照射を行い、表面処理や脱色作用を検討している。

プラズマを電極間の外に取り出す方式である大気圧マイクロプラズマジェットがホローカソードや交差ガス流と同様に研究されている。大気圧マイクロプラズマジェットは 2005 年にドイツの Wuppertal 大学の Engemann らのグループにより報告された [9]。電極構造は、図 1.6 に示すように、誘電体パイプに電極を巻き付けた誘電体バリア放電構造である。2 つの電極と低周波高压電源（10 kHz, 10kV 程度）を用いて放電を発生させている。パイプ先端から速度が 10 km/s とガス流に比べて 1 万倍程度の高速で、細く伸びるプラズマジェットの生成に成功している。ヘリウム、アルゴンなどの希ガスをはじめとして空気を利用する場合もあり、プラズマ発生用電源には直流からマイクロ波までの幅広い帯域が用いられ、各種の電極形状を組み合わせることにより、多種多様な大気圧プラズマジェット生成が実現されている。それらのほとんどは、誘電体パイプ内で生成された高温のプラズマを、ガス流により大気中へ押し流して低温化されたプラズマを利用するアフターグロー方式である。ハンディー型のプラズマジェット生成装置も開発され、ポリマー表面の親水化処理などは特に問題なく行えることが確認されている [10]。

近年は、大気圧マイクロプラズマジェットを用いた手術・治療に関する研究が積極的に行われており、医療分野へ応用する研究が目立つ。E. Stoffels のグループは先端の尖った直径 150 μm ほどの金属針と、作動流体を導くための内径 3 ~ 4 mm の絶縁チューブから構成されるプラズマニードルを用いた方法で、処理対象への反応性やその制御性を検討している [11]。まだ、臨床応用はされていないが、歯科や皮膚科の治療などにおいて実験研究とともに、その動作特性の数値解析も進められている。A. Fridman らは 2008 年の論文で、皮膚への照射処理、血液への照射を報告している [12]。"Plasma Medicine Journal" という新しい雑誌が発行され、国際会議の場でも医療応用を目指した研究が目立つなど、精力的に研究が進められている。

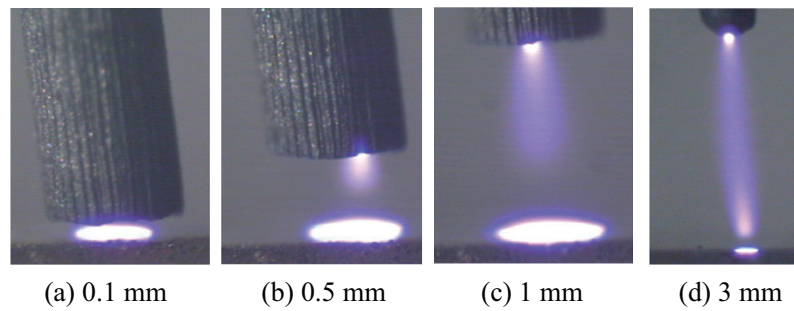


図 1.4: 大気圧マイクロ放電 (a) 0.1 mm (b) 0.5 mm (c) 1 mm (d) 3 mm [5]

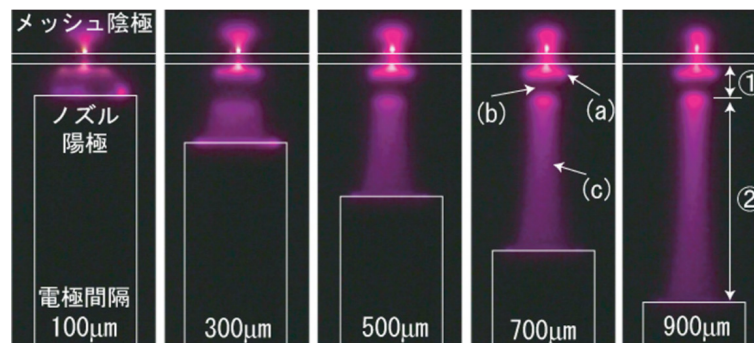


図 1.5: 大気圧微細ガス流放電 (a) 負グロー (b) ファラデー暗部 (c) 陽光柱 [6]

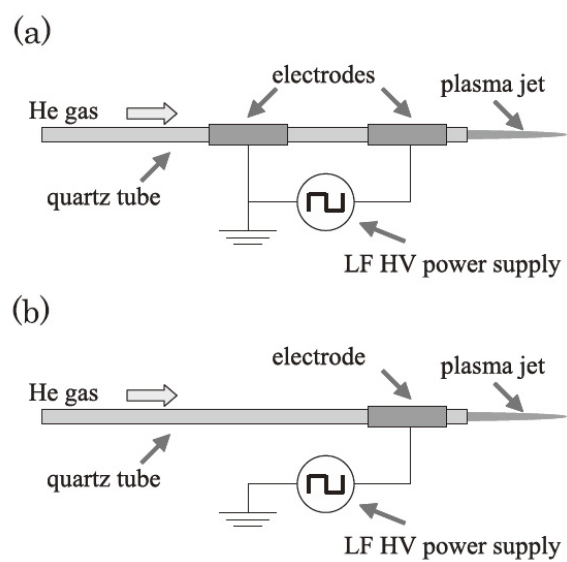


図 1.6: 低周波大気圧マイクロプラズマジェット (a) 2 電極方式 (b) 単電極方式 [10]

1.2.3 マイクロ放電の媒質と放電形態

ここでは、マイクロ放電の媒質と放電形態の組み合わせを考える。通常、マイクロ放電を生成するために大気圧程度の気体が用いられる。寸法をさらに小さくしていくと、図 1.7 に示すように、液体や固体の状態の媒質も範疇に入ってくる [13]。そのため、図 1.8 のように、マイクロ放電は 3 つの媒質と 3 つの放電形態の組み合わせが考えられる。ただし、固体を媒質としたコロナ放電、グロー放電の研究例はない。

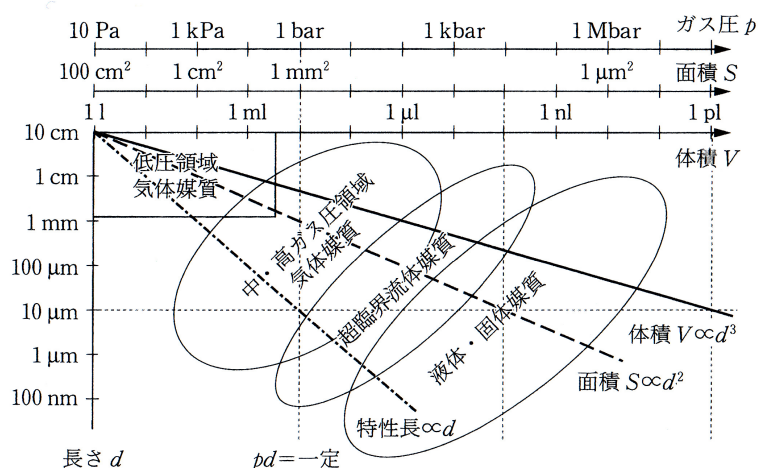


図 1.7: 微小化に伴う特性長、面積、体積および最適動作ガス圧と適合媒質の変化 [13]

		放電形態		
		コロナ	グロー	アーク
媒質	固体			1.2.3 節
	液体	1.2.3 節	6 章	1.2.3 節 3 ~ 5 章
	気体	1.2.2 節	1.2.2 節	7 章

図 1.8: 放電形態と媒質の組み合わせ

1.2.2 節で述べたように、これまでのマイクロ放電は主に気体を媒質としたコロナ放電とグロー放電について調べられてきた。以下に固体を媒質とした放電と液体を媒質とした放電を示す。

固体を媒質とした放電

電極間に直径 $100\ \mu\text{m}$ 程度の銅微粒子を挟み込み、パルス放電によりプラズマを生成する方式を図 1.9 に示す [14]。電源は $2\ \mu\text{F}$ のコンデンサを $1\ \text{kV}$ に充電し、ギャップスイッチにより放電させている。放電は電極と微粒子の接触点付近で開始し、電流の立ち上がり時に、固相から液相、気相へと相転移が起こる。分光計測から、銅の原子線およびイオン線を確認し、気化、電離が起こっていることが明らかとなっている。

液体を媒質とした放電

液体を初期媒質としたアーク放電の実験が白井らによって行われた [15]。図 1.10 にその結果を示す。電極間の上部から直径 $300\ \mu\text{m}$ 程度のエタノール液滴を落下させて、パルス放電によりプラズマ化させる。放電の発光スペクトルを観測した結果、窒素イオンと水素のスペクトルが観測された。また、ICCD(Intensified Charge Coupled Device) カメラを用いた撮影から、放電は液体界面の周辺気体より進展していることがわかった。直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度の液体フィラメントを利用したプラズマ生成も検討されている。液滴の放電同様、気液界面から放電が進展することがわかった。

また、Staack らは液中で極微小先端電極を用いて数十 μm 程度の大きさのコロナ放電を発生させている [16]。電極先端径 $50\ \text{nm}$ 、印加電圧 $3\ \text{kV}$ のとき、電極先端の電界は $12.8\ \text{GV/m}$ に達し、電界放出によって放電が生成される様子を図 1.11 に示す。液中のコロナ放電生成はこれが初めてであり、同様の論文が 2008 年の Nature に記載された [17]。

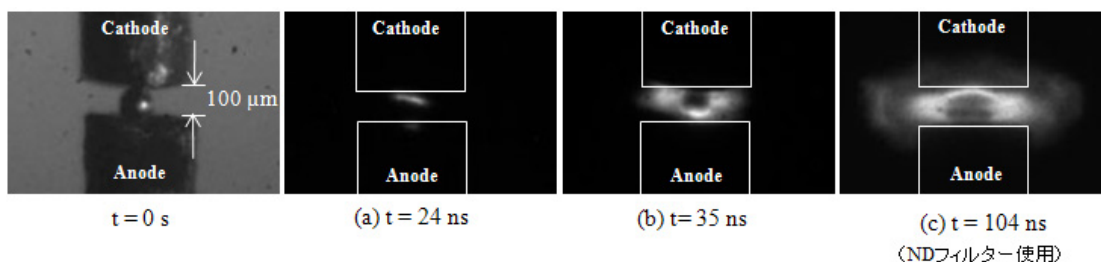


図 1.9: 単一銅微粒子プラズマの放電進展過程 [14]



図 1.10: 微小液滴を初期媒質としたマイクロ放電生成 [15]

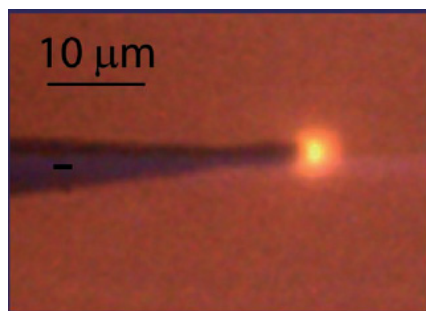


図 1.11: 液中のコロナ放電生成 [16]

1.2.4 マイクロ放電の応用

マイクロ放電の発想は、「必要な場所に必要な大きさで、必要な特性を持ったプラズマを生成して、ミクロなスポットでごく微量の材料合成、微細加工あるいは化学分析を行う」ということである [13]。そして、プラズマの高密度性、電子温度とガス温度の非平衡性、小型化によるオンデマンド性などの種々の特徴を生かした応用研究が自由なアイデアに基づいてなされている。図 1.12 には、このようなマイクロ放電の応用技術の展開を樹木図にして示している。

材料の分野では、清水らが UHF 電源 (450 MHz) での AP-ICMP (Atmosphere Pressure Inductively Coupled Microplasma): (大気圧誘導結合マイクロプラズマ) ジェットを利用した金属ワイヤーの溶融、気化を実現しており、その応用として高分子膜上への局所堆積、溶射を行っている [18]。堆積物の微細構造の観察だけでなく、EDX (Energy Dispersive

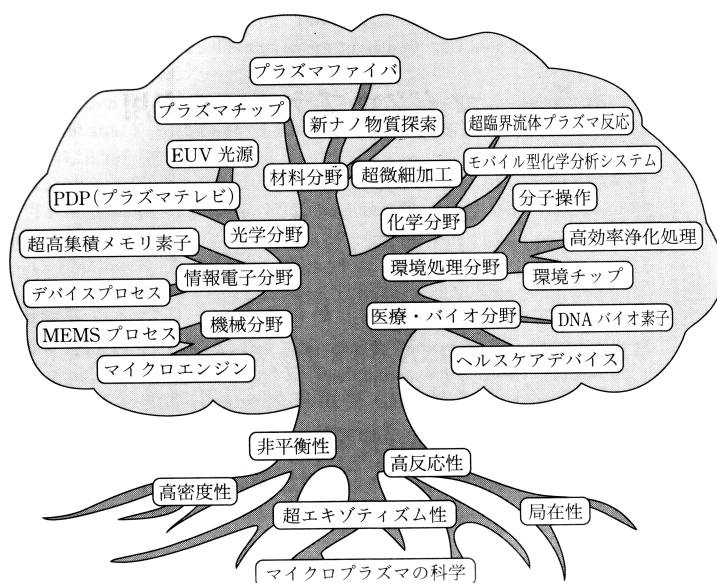


図 1.12: マイクロ放電の応用技術の展開 [13]

X-ray spectroscopy) や TED (Transmission Electron. Diffraction) で材料の評価を行っている。野崎らは VHF 電源 (144 MHz) で、容量結合型のマイクロプラズマジェットを生成し、テトラエトキシシラン (TEOS: Tetraethoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を供給することで直径 3 ~ 20 nm 程度のシリコンナノ粒子を生成することに成功している [19]。それぞれの粒子は気相で生成されており、粒子の直径が 10 nm 以上に成長すると、結晶面に依存した特徴的な形状を示す。また、この粒径を制御することによって 420 nm から 800 nm までシリコンナノ粒子を可視発光させることが可能となった。Staack らは、 CH_4/H_2 混合ガス中で大気圧直流放電を適用することによりシリコンウェハ上にアモルファスカーボンを堆積させた [20]。外部回路を接続し、熱的安定を保ち一様な大気圧放電を発生させている。

微細加工の分野では、大気圧下で放電が生成可能となり、真空装置を必要としないマスクレスエッチングの研究が進められている。一木らは外径 3 mm、内径 1 mm の石英管内を流れる Ar に、小型ソレノイドコイルを介して 100 MHz の VHF 電力を投入して大気圧マイクロプラズマジェットを発生させ、図 1.13 のように Si や酸化シリコン (SiO_2) のエッチングへ応用した [21]。半導体製造で利用されるプラズマの 1000 ~ 10000 倍の高密度、高反応性で、数百 μm レベルの局所プロセスが可能である。また、小電力でも大気圧動作可能と言った特徴があり、従来のプラズマ加工装置よりも 2 ~ 3 桁大きな加工速度、例えば、Ar/ SF_6 ガスにより、数百 $\mu\text{m}/\text{min}$ から数千 $\mu\text{m}/\text{min}$ にも達する。

化学分析の分野では、マイクロ放電による原子発光分析の研究が注目を浴びている。2004 年に液体電極プラズマ発光分析法 (LEP-AES 法) が高村らによって開発された [22]。図 1.14 のように、中央にくびれを持つ容器に、測定する電解質溶液を満たす。両端に電圧をかけると、狭小部でジュール熱による溶液の温度上昇が起こり、気泡が発生する。電圧は印加され続けているので、気泡内部にプラズマが発生し、溶液中の原子による発光が生じる。ハンディ型の装置が開発され、商品化についても検討されている。

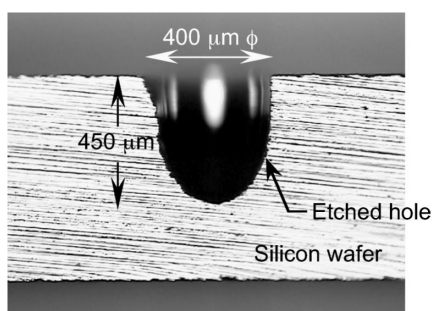


図 1.13: シリコンの高速エッチング [21]

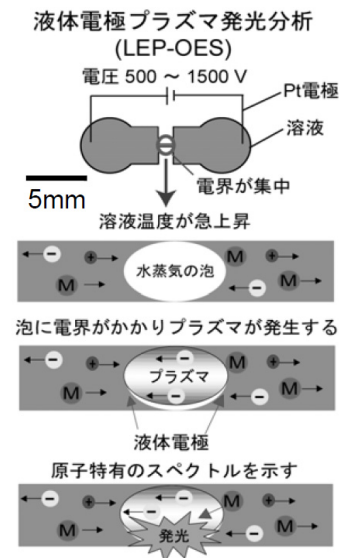


図 1.14: 液体電極プラズマ発光分析のメカニズム [22]

1.3 本研究の目的

本論文では、液体および気体とのプラズマ界面において発現する現象の特性に着目し、それを利用した応用を検討することを目的とする。具体的には「液体とプラズマ界面」と「ガス流とプラズマ界面」の2つの側面から、アーク放電とグロー放電に分けて検討する。

(a) 液体とプラズマ界面

アーク放電 (第3章 ~ 第5章)

液体とアーク放電の反応を調べるために水中で微小ギャップ間に高電圧パルスを印加し、水中放電の物理現象の理解を図る。細線と平面電極を適用することによって、放電箇所を特定でき現象把握が容易になるという利点を得ている。次に、ダブルパルス放電により気泡内をプラズマリアクタとする新しい概念を提案する。冷却効果が高く、急激な圧力変化を伴うため、特殊反応場における新しいプラズマプロセスが可能になると考えられる。

グロー放電 (第6章)

液体とグロー放電の反応を調べるために微細液体流放電方式を構築する。微細液体流を適用することによって、液体体積に対する界面反応面積を大きくすることができる。またグロー放電は、アーク放電と異なりガス温度が低く、電子温度が高い特徴を持ち、熱的な非平衡性を有する。そのために、直流電圧印加と高周波電圧印加で実験を行い、定常的なグロー放電を生成し、放電形態、電気的特性、発光特性からプラズマを評価する。そして、新規反応プロセスへの応用を検討する。

(b) ガス流とプラズマ界面

アーク放電 (第7章)

ガス流とアーク放電の界面では、1 mm の電極間に放電を発生させ、実際のガス遮断器におけるアーク放電が切れる一部分を模擬する。 SF_6 ガスや CO_2 ガスとプラズマとの界面反応を調べて、電力用ガス遮断器のモデル実験が可能であることを示す。そして、遮断器内部におけるアーク消弧現象の直接観測を基本に消弧特性を評価する。

1.4 論文の構成

本論文は、8章で構成される。論文構成のフローチャートを図 1.15 に示す。

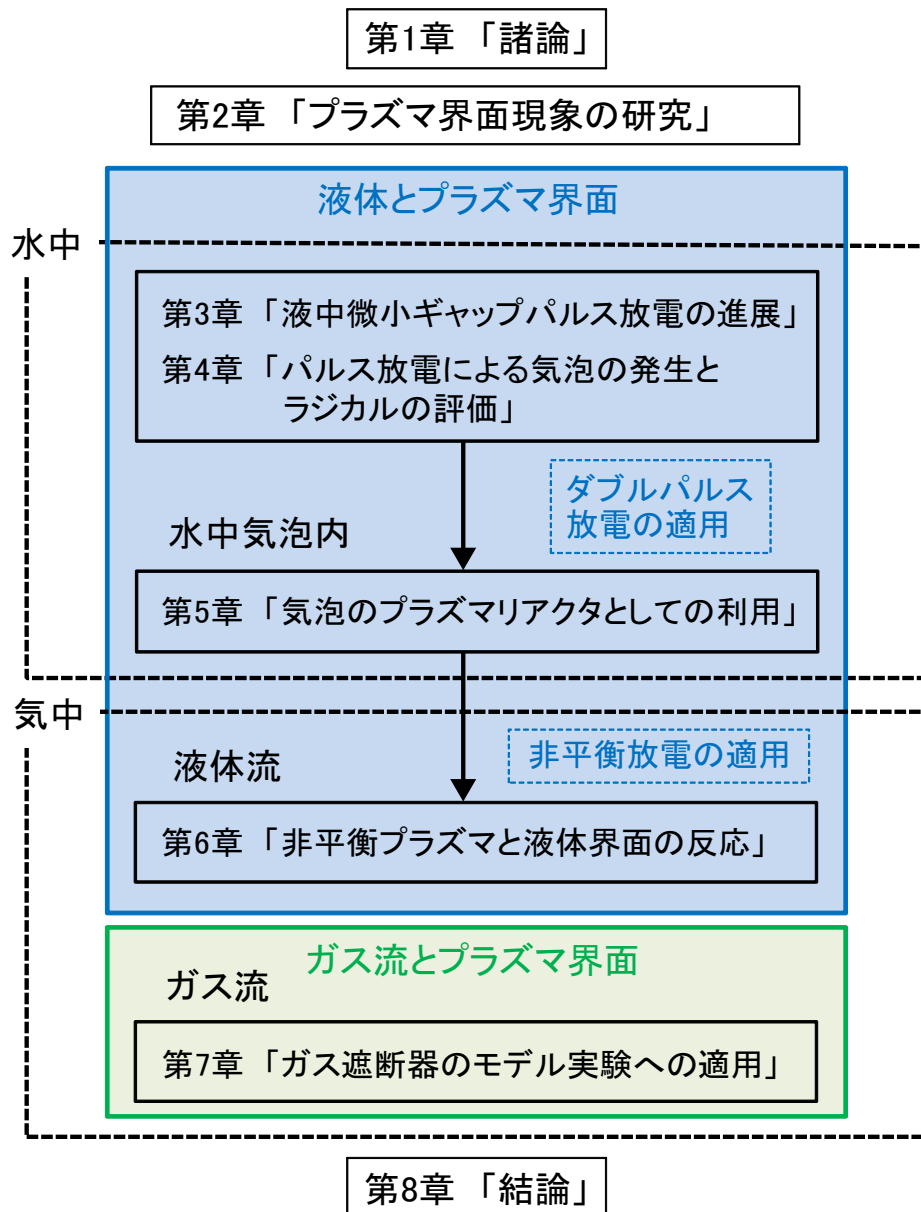


図 1.15: 本論文のフローチャート

参考文献

- [1] 橘邦英, “マイクロプラズマの基礎と展望”, 応用物理学会誌, Vol. 75, pp. 399, 2006.
- [2] Kunihide Tachibana, “Current Status of Microplasma Research”, *IEEJ Trans.*, Vol. 1, pp. 145-155, 2006.
- [3] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 838-840, 1988.
- [4] K. H. Becker, K. H. Schoenbach and J. G. Eden, “Microplasmas and applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 39, R55 - R70, 2006.
- [5] David Staack, Bakhtier Farouk, Alexander Gutsol and Alexander Fridman, “Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 14, pp.700-711, 2005.
- [6] 横山拓馬, “微細ガス流を用いた大気圧マイクロプラズマ生成とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 博士論文, 2006.
- [7] 南野健一, “直流・高周波放電によるマイクロプラズマおよびプラズマ流の生成とその応用に関する研究”, 東京工業大学, 修士論文, 2008.
- [8] 白井直機, “液体と微細ガス流を用いた大気圧マイクロプラズマの生成とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 博士論文, 2008.
- [9] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann, “High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet”, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, Vol. 33, No. 2, pp. 310-311, 2005.
- [10] 北野勝久, 谷口和成, 酒井道, 高木浩一, 浪平隆男, 服部邦彦, “大気圧プラズマを点けてみよう”, *J. Plasma Fusion Res.*, Vol. 84, No. 1, pp. 19-28, 2008.
- [11] E. Stoffels, I. E. Kieft, R. E. J. Sladek, L. J. M. van den Bedem, E. P. van der Laan, M. Steinbuch, “Plasma needle for in vivo medical treatment: recent developments and perspectives”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 15, pp. S169-S180, 2006.
- [12] Gregory Fridman, Gary Friedman, Alexander Gutsol, Anatoly B. Shekhter, Victor N. Vasilets, Alexander Fridman, “Applied Plasma Medicine”, *Plasma Process. Polym.*, Vol. 5, pp. 503-533, 2008.

- [13] 橘邦英, 石井彰三, 寺嶋和夫, 白藤立, “マイクロプラズマ 基礎と応用”, オーム社, 2009.
- [14] 天野孝浩, “微粒子マイクロプラズマへの高効率電力注入とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 修士論文, 2005.
- [15] 白井直機, “エタノール液滴を用いたマイクロプラズマとその制御に関する研究”, 東京工業大学, 修士論文, 2005.
- [16] David Staack, Alexander Fridman, Alexander Gutsol, Yury Gogotsi, and Gary Friedman, “Nanoscale Corona Discharge in Liquids, Enabling Nanosecond Optical Emission Spectroscopy”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 47, pp. 8020-8024, 2008.
- [17] Jose A. C. Broekaert, “Plasma bubbles detect elements”, *Nature*, Vol. 455, pp. 1185-1186, 2008.
- [18] Shimizu Yoshiki, Takeshi Sasaki, Arumugam Chandra Bose, Kazuo Terashima, Naoto Koshizaki, “Development of wire spraying for direct micro-patterning via an atmospheric-pressure UHF inductively coupled microplasma jet”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.200, pp.4251-4256, 2006.
- [19] Tomohiro Nozaki and Ken Okazaki, “Materials processing at atmospheric pressure: Nonequilibrium effects on nanotechnology and mega-industries”, *Pure Appl. Chem.*, Vol.78, No.6, pp.1157-1172, 2006.
- [20] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman, “Stabilization of the ionization overheating thermal instability in atmospheric pressure microplasmas”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol.106, pp.013303-1-7, 2009.
- [21] Takanori Ichiki, Ryo Taura and Yasuhiro Horiike, “Localized and ultrahigh-rate etching of silicon wafers using atmospheric-pressure microplasma jets”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol.95, No.1, pp.35-39, 2004.
- [22] 山本保, 高村禪, “超小型元素分析装置の開発”, *ぶんせき*, Vol. 1, pp. 32-36, 2009.

第2章 プラズマ界面現象の研究

2.1 はじめに

放電サイズを小さくすると、プラズマ体積に対する表面積の割合が増加するため界面における反応が重要となる。理想気体を仮定すると気体の状態方程式から、圧力が 1/1000 気圧から 1 気圧に増えると粒子数がおおよそ 1000 倍となり、プラズマ体積に対する界面で反応する粒子数の割合が格段に増える。さらに、空気中と水中で比較すると水の方が密度が大きいため、水中の放電では大気圧下の空気中の粒子数よりもさらに 1000 倍多くの粒子が関与する。そのため、プラズマと液体が接する反応は気体を用いたときより粒子衝突が頻繁で、反応性が高い。本章では、大気圧放電が液体もしくは気体とどのように反応し、どのような現象が発生するのかを述べる。

2.2 液体・プラズマ界面反応場の生成

液体中でのイオン（電子を含めて）の現象は電気化学の分野で多く研究されているが、プラズマの分野では不明な点がある。これは、気体と比べると液体を用いたプラズマの現象が複雑であることに起因する。液体とプラズマ界面反応を利用すると、反応生成粒子の増大がもたらす化学的活性度の高い反応場の形成のほかに、プラズマ粒子種類の多様化がもたらされる。溶液成分が異なれば、異なる反応性粒子を生成できるため応用の幅が格段に広がる。本節では、液体とプラズマ界面反応に着目した研究の動向を述べる。

2.2.1 液中パルス高電圧を用いたプラズマ界面反応

高電界発生のため高電圧パルス在線電極や針電極に印加することにより、ストリーマ状放電を水中で生成できる。ストリーマとは絶縁物が絶縁破壊したときに見られる現象である。液中放電は急速なジュール熱の注入により、プラズマ界面で気泡・衝撃波の発生、液体の熱膨張、固体・液体・気体への相転移が起こる。これまでに、絶縁耐力の面から液中における電気伝導特性や液体中のキャリア、絶縁破壊に関する研究が進められている。しかしながら、液体中の不純物の影響や、複雑な機構が関係していることから、液体中絶縁破壊について決定的な理論は確立されていない。液体中絶縁破壊は液体・プラズマ界面の反応がナノ秒オーダーで高速に進展し形成される。気体中では、Meek と Loeb のストリーマ理論が確立されているが、液体中では現在においても議論されている。

前駆現象

液体中の絶縁破壊機構は、1928 年 Nikuradse によって提案された電子の衝突電離に基づく破壊機構、および同年 Fowler-Nordheim によって提案された量子論的伝導に基づく破壊機構などが破壊理論の基礎になっている。これに対し、経験的あるいは実験事実の洞察に基づいた気泡的破壊理論も古くから支持されている。1970 年前後から液体中の電子現象が詳細に測定できるようになり、液体中の電子的破壊機構の現象解明が期待された。

2008 年に J. F. Kolb らが液中の絶縁破壊 (前駆現象、ストリーマ) 研究の総論を述べている。図 2.1 はその一例である。絶縁耐力の面から、油中の絶縁破壊過程に着目した研究で、絶縁破壊過程は針先端から開始され、枝部から発光が生じていることを示している。すなわち、枝部で局所的なプラズマが発生している。比較として極性を変えた実験も試みられている。図 2.1(b) は負極性で、図 2.1(c) は正極性である。負極性では、太い枝状になり、より強い発光を伴う。また、正極性では枝が細く高速に進展する。より詳細なところでは、液体の種類 [4]-[10]、圧力 [11]-[15]、導電率 [16]-[17]、電極材質 [18]-[19] による絶縁破壊過程への影響が報告されている。

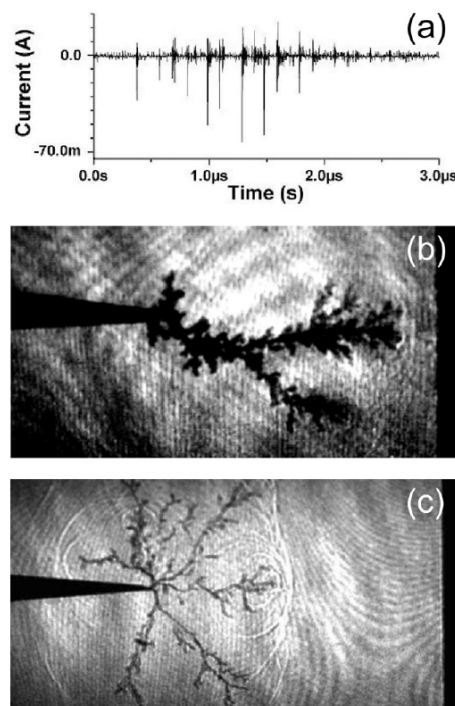


図 2.1: 油中の前駆現象 (a) 電流波形 (b) 負極性 (c) 正極性 [2]

水中ストリーマ

水中ストリーマ現象を観測した論文が発表されている [20]。水中に電極を設置し、印加電圧 17 ~ 25 kV、コンデンサ容量 2.7 nF、ギャップ間隔 12 mm としたときのパルス放電現象が可視化されている。このとき、シャドウグラフ法、シュリーレン法、マッハツェンダー干渉計、ストリークカメラが用いられた。図 2.2 は、水中ストリーマの進展過程をシュリーレン法で観測した結果である。1 次ストリーマと 2 次ストリーマをナノ秒オーダで観測し、ストリーマ進展のメカニズムについて考察している。2 次ストリーマの分光計測を行った結果、水素と酸素スペクトルと OH バンドスペクトルを観測している。これは、水の解離反応が起きているためである。H α のシュタルク幅から電子数密度は $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、また、OH バンドスペクトルから振動温度は 800 K、回転温度は 5000 K であると報告している。ストリーマチャンネルの膨張に注目し進展速度や圧力分布を測定し計算結果と比較している。液体中ストリーマ現象のメカニズムについて詳細に議論されている。

熊本大学の研究グループは、尖った電極に正のパルス高電圧を印加した結果、図 2.3 の現象を観測した [21]。電極先端を中心とした放射状のストリーマ放電先端から衝撃波が形成されること、電界が数 MV/cm を超える高電界に達するため、紫外線、ラジカルが生成されることを明らかにした。ストリーマ放電を用いて淡水におけるアオコの増殖防止への応用を検討している。これまでに、アオコが水底に沈降していくことが確認されている。そして、アオコの細胞内にある気泡を破壊するが、細胞膜は破壊しないということがわかっている。

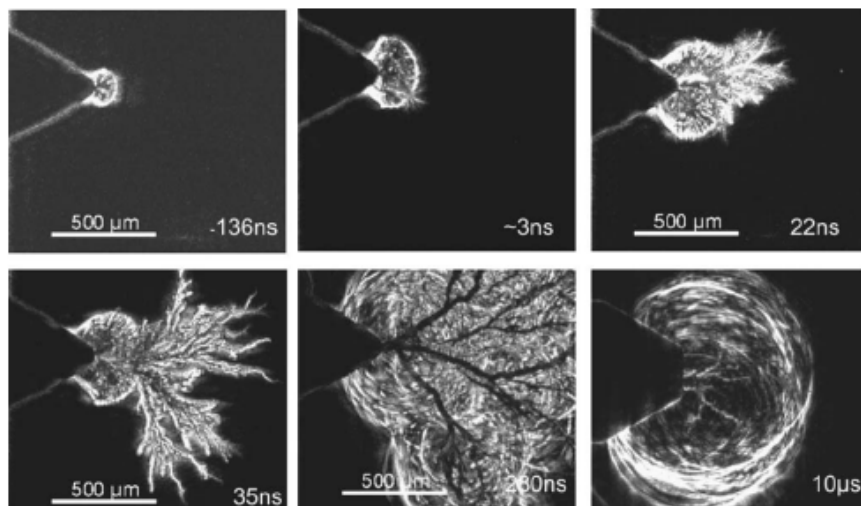


図 2.2: 水中ストリーマの進展過程 [20]

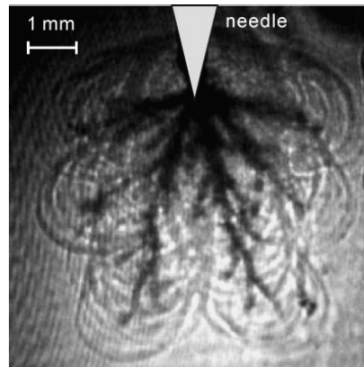


図 2.3: 水中ストリーマ放電 [21]

2.2.2 液中の気泡を利用したプラズマ界面反応の生成

液中で放電を発生させるためには気泡の存在が重要になる。それは、液相よりも気相で放電が生成しやすいからにほかならない。そのために、電極と気体を接触させて放電を生成する必要がある。もしくは、液中の電極間に存在する気泡内で放電を生成するために、気泡内で初期電子を生成させる工夫が不可欠である。典型的な放電方式を図 2.4 に示す [22]。これらの場合、気泡内もしくは気泡界面がプラズマ反応場となるため、液中の高電圧パルス放電とは様相が異なる。特に、水は誘電率が高いため気泡界面に電界が集中する傾向にある。

水中の単一気泡パルス放電

図 2.4(a) は水中の単一気泡パルス放電方式である [23]。電極構造は上部中央に針電極を設置し、対向電極としてディスク型の電極を用いて気泡内で放電を生成するためにパルス幅 $1\ \mu\text{s}$ の電圧を印加している。無数の放電が針電極から発生しており、その放電は水の層が誘電体として機能するため電流が制限される。また、気泡表面に電荷が蓄積され、外部電圧休止時に気泡内に逆極性の電圧が誘起され放電が起こる。

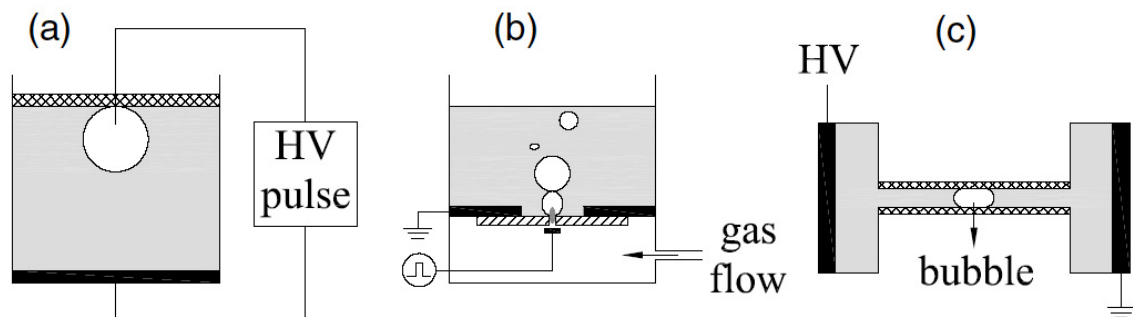


図 2.4: 水中気泡内放電の電極構造 (a) 水中の単一気泡パルス放電 (b) 水中気泡内放電 (c) 細管中気泡内放電 [22]

水中気泡内放電

図 2.4(b) は、セラミックス板に開けた直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小孔を通してガスを水中に供給し、小孔下部に置いた金属電極に高速高電圧パルスを加えて気泡内にプラズマを発生させる方式である [24]。図 2.5 に、アルゴン気泡内に発生したプラズマの ICCD 写真 (露光時間 5 ns) を示す。電圧印加直後 ($5\sim 10\text{ ns}$) において、小孔上部に左右対称な弱い発光のプラズマが発生する。その後 15 ns になると発光部分が拡大する。このようにプラズマは気泡の形状に沿って広がっていく。さらに時間が経過するとプラズマは収縮しはじめ、気泡内面に沿って大きく移動する。

細管中気泡内放電

図 2.4(c) は、細管中の気泡内直流放電方式である [25]。細管に NaCl 溶液が満たされており、そこに外部から熱を加えて気泡を生成し、電圧を印加して放電を形成している。図 2.6 では印加電圧が 9 kV で、左側が陽極である。分光計測から NaI スペクトルと OH ラジカルが発生していることが確認されている。発光スペクトルの時間変化測定から Na の発光は、放電後 1 ms の遅れがある。これは、 Na を気化するために、 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の熱が必要であり、そのためのプラズマ加熱の時間が必要であるためと述べている。

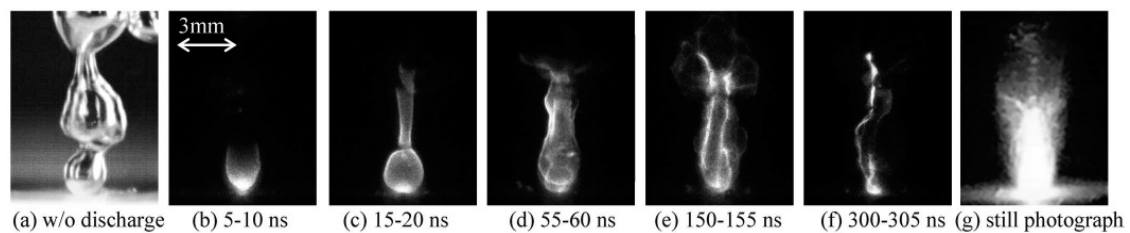


図 2.5: 気泡内放電 [24]

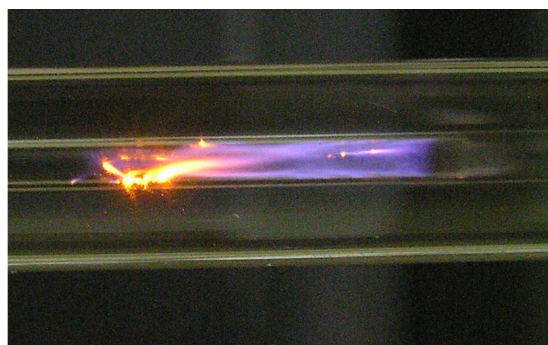


図 2.6: 細管中の気泡を利用した放電 [25]

2.2.3 液中プラズマ界面反応場を利用した応用

液体は気体と同様に流体であるので、液体の導電率、誘電率、粘性率、表面張力など多くの物性が関与する。プラズマと液体との界面では、従来の化学反応では起こりえない特殊な反応の形成が可能である。それによって、これまでできなかった新しいプラズマプロセスを実現できる。本節では、主に液中プラズマ界面反応場を利用した応用例を紹介する。

超微粒子生成

液体中のアーク放電による $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子生成の試みが数多くなされている [26]-[40]。超微粒子の生成方法は、直流アーク放電法、レーザ・アブレーション法、化学蒸着法などがあるが、これらの技術は超微粒子を生成するのに時間がかかり、高価で所定の生成物を得るのが難しい。そこで文献 [26] は、装置が単純で比較的安価な液体中パルスアーク放電を利用して超微粒子を生成している。図 2.7 は炭素電極間で生成されたカーボンオニオン粒子であり、大きさは $50\sim 60\text{ nm}$ である。単純な構造でかつ低コストで容易にカーボン超微粒子を得ることができるのが特徴である。さらに、図 2.8 のように通常の電気分解のように電極を溶液内に沈めて電流を増加させ、電極-溶液界面でジュール熱による放電を利用した方式がある。電極を溶解、凝集させることで超微粒子が形成される [41]。このとき、電極表面に形成されるシース領域が放電の安定化をもたらしている。図 2.9(a) は生成された Ni 超微粒子、(b) は Ti 超微粒子、(c) は Ag 超微粒子、(d) は Au 超微粒子である。この方法は真空装置が不要で、安価で大量に各種金属の超微粒子を生成可能であるという利点を持つ。

近年、プラズマ材料科学分野において、液中で生成するプラズマ（「ソリューションプラズマ」と呼ばれている）を、21 世紀のコア技術とし研究を進めていく動向が、世界的に起きようとしている。溶質と溶媒の組み合わせにより、さまざまなプラズマを生じさせることができる。反応速度が大きい（気相プラズマ法の約 1 万倍）ため、材料の表面に膜をつくる時間が非常に短くなる。名古屋大学の高井らは液中における新規プロセスを構築するための開発を精力的に行っている。2つのワイヤー状金属電極を用い、パルス電源条件としては、パルス幅が $2\text{ }\mu\text{s}$ 、パルス周波数が 15 kHz で 2.5 kV としている。塩化金酸水溶液を用い、塩化カリウムにて導電率を変化させた。その結果、図 2.10 のように TEM 像から、球状以外に、平面的には三角形、五角形、六角形のさまざまな形状の多角形超微粒子の生成に成功している [42]。

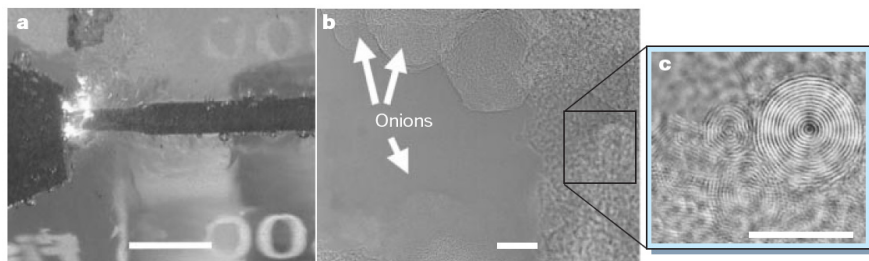


図 2.7: 液中放電を用いたカーボンオニオン粒子の生成 [26]

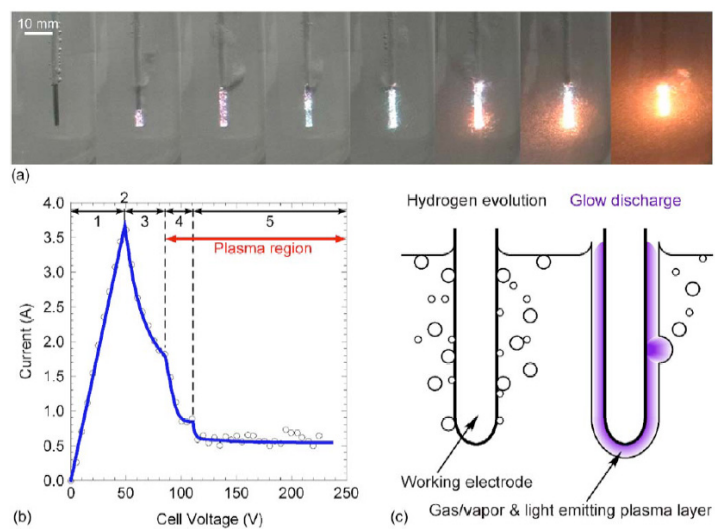


図 2.8: 電気分解反応によるグロー放電と金属微粒子の生成 [41]

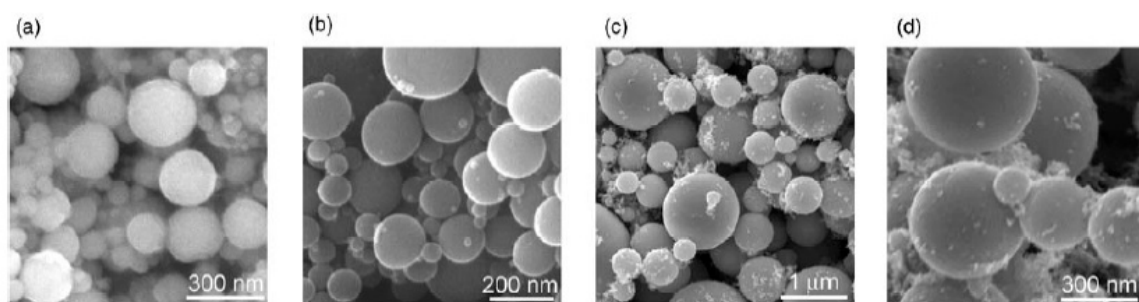


図 2.9: 生成された金属微粒子 (a) Ni 超微粒子 (b) Ti 超微粒子 (c) Ag 超微粒子 (d) Au 超微粒子 [41]

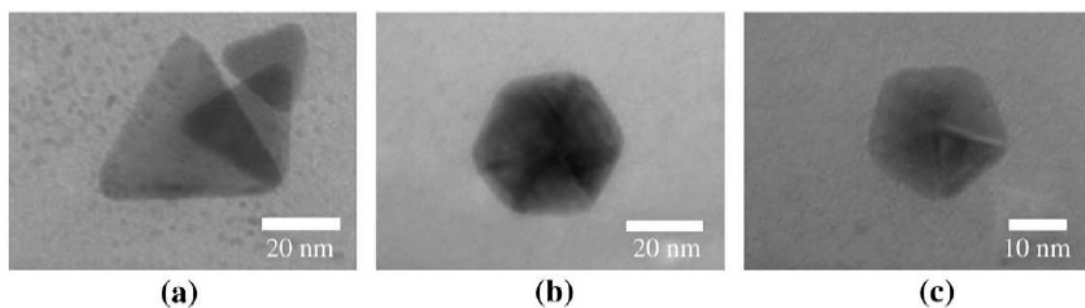


図 2.10: ソリューションプラズマによって生成された多角形金超微粒子 [42]

微細加工

液体中の微小電極間におけるパルス放電は高電界、微細性、高い反応性を利用した微細放電加工への応用が期待されている [43]-[52]。放電加工は強度や硬度がきわめて高い WC (タングステンカーバイド) などの材料の加工や、微細な寸法部品の精密加工が可能であるなどの特徴を有する [43][44]。放電加工技術は 1943 年に B.R. Lazarenko と N.I. Lazarenko の両氏によって発見されたと言われており、その歴史は古い。

文献 [52] では、微細な電極を用いた放電加工によりステンレス基板上に $6.5\ \mu\text{m}$ から $12.5\ \mu\text{m}$ の大きさの穴加工 (図 2.11(a)) と花の形を施した加工 (図 2.11(b)) を行っている。微細加工では、電極間制御、電流波形制御、電極先端径が精度に大きく影響する。

これまで放電加工の分野では、放電電流、表面粗さ、工具電極消耗率などによる加工特性の評価が多いため、放電そのものの研究が不足していた。近年、微細加工の需要が高まっているため、加工性能を向上する取り組みが必要とされている。そのためには放電自体に着目した研究が求められる [53]。しかしながら、放電電極間が微小であること、固体・液体・気体の相転移を含むこと、化学反応や物質輸送が複雑に絡むことから現象の理解は難しい。プラズマと液体の相互作用が加工に影響を与える要素を含むため、液中微小電極間の放電現象の理解を深めることによって、加工プロセスや微細化の限界といった知見を得られる可能性がある。

最近では、電解放電加工にも注目が集まっている。文献 [54] では、電解質溶液中 (NaOH 水溶液：濃度 20 %) で直流電源が用いられている。電極構造は陽極 (reference electrode) がニッケル、陰極 (tool electrode) がタングステンカーバイドで、加工材料 (workpiece material) がボロシリケートガラスである。バブル層を考慮した等価回路、ガスフィルム形成のメカニズムと理論計算、電解液中で安定なスパークの生成を検討しており、気泡と放電との関係を示し、微細加工への展望も述べられている。

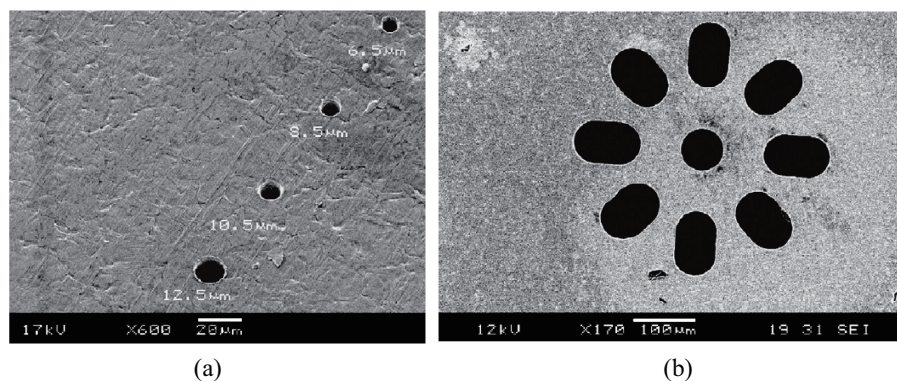


図 2.11: 微細放電加工を用いたステンレス基板の加工 (a) 微細穴加工 $6.5\ \mu\text{m}$ ~ $12.5\ \mu\text{m}$ (b) 花形加工 [52]

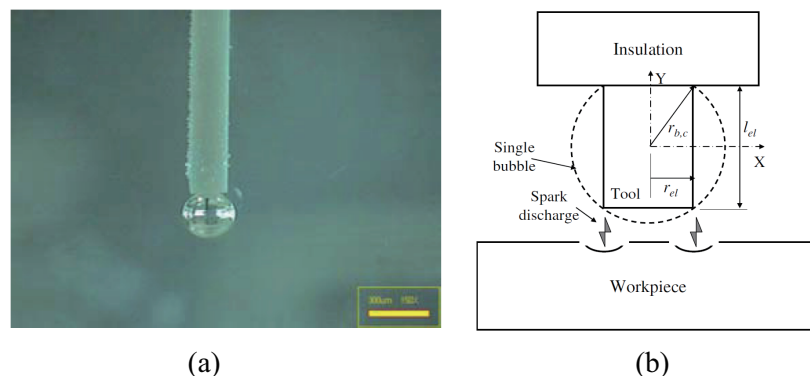


図 2.12: 電解放電加工 (a) 気泡の形成 (b) 電極先端付近のモデル図 [54]

水処理

近年の海・河川・湖沼における水道源水の汚染の進行、また半導体・液晶などの電子部品の排水洗浄への応用のため、急速に高まる品質の要求等の観点から、水に対する重要性、関心が高まってきている。水処理技術は大別して上水処理と下水処理の二つに分けられる。従来の水処理技術は、目的とする被対象物に対して特定の処理法が用いられ、いくつかの処理法を組み合わせることによってその処理を行うのが一般的である。このことから、処理コストが高いことや、装置占有面積が大きくなってしまいう等の問題点がある。また塩素等の薬品を使用しない環境に配慮した水処理技術の開発が望まれている。そこで近年は、プラズマによる水処理技術の応用・研究が注目を集めている。

プラズマによる処理法は大別して遠隔・間接・直接プラズマ法に分けることができる。遠隔プラズマ法は、低温プラズマにより生成した O_3 、 OH 等の活性種の酸化作用を用い、間接プラズマ法はプラズマによる紫外線等の放射線を光触媒と組み合わせて処理を行う。直接プラズマ法は水中で直接パルス状の放電を発生させることにより、遠隔、間接プラズマ法による各処理効果を同時に得られることから最も進んだ技術と言える。直接プラズマ法は、パルスコロナ (PCED: Pulsed Corona Electrohydraulic Discharge)・パルススパーク (PSED: Pulsed Spark Electrohydraulic Discharge)・パルスアーク (PAED: Pulsed Arc Electrohydraulic Discharge) の方式が提案されている [55]-[62]。

Sahni らは図 2.14 に示す装置で水中放電を形成し、水中に生成される H_2O_2 や OH ラジカル生成量を測定することにより、水中放電において、プラズマ中で形成されたラジカルが図 2.14 中のラジカル結合領域で結合し、水に溶け込むという化学反応モデルを提案している [57]。

パルスアーク放電は対向する 2 つの電極間に数 kA 以上の大電流を流して、それによって発生した物理的作用（衝撃波）、化学的作用（ O_3 、 OH 、 O 、 H 等）、光学的作用（UV-A 365 nm、UV-B 254 nm 等）、熱的作用により水処理を行う手法である [61][62]。水中微生物・有機化学汚染物質を同時に分解することが可能であると考えられ、水質制御・汚泥改質等、幅広い効果が期待できるため、次世代の水処理技術の有力候補である。

parameter	Value	
	pulsed corona	pulsed arc
operating frequency	10^2-10^3 Hz	$10^{-2}-10^{-3}$ Hz
current (peak)	$10-10^2$ A	10^3-10^4 A
voltage (peak)	10^4-10^6 V	10^3-10^4 V
voltage rise	$10^{-7}-10^{-9}$ s	$10^{-5}-10^{-6}$ s
pressure wave generation	weak to moderate	strong
UV generation	weak to moderate	strong

図 2.13: Electrohydraulic discharge の各パラメータ [55]

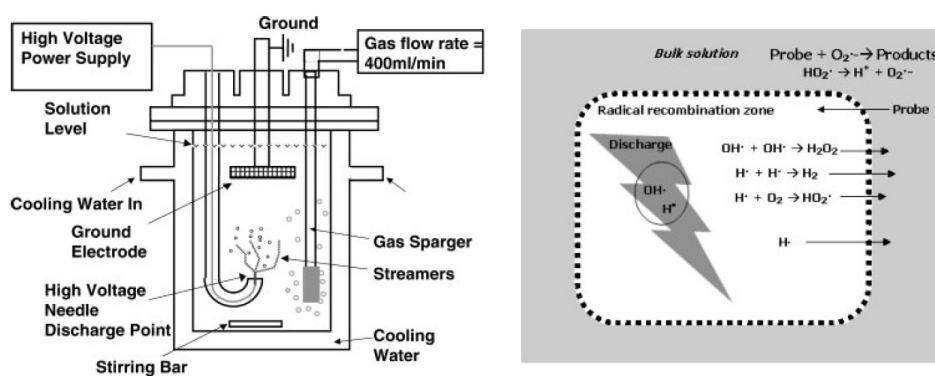


図 2.14: PCED による水処理 [57]

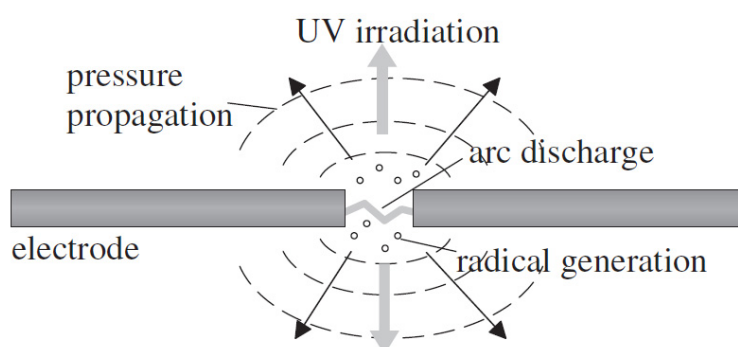


図 2.15: PAED による水処理 [59]

2.2.4 液体電極放電

液体とプラズマ界面の現象を取り扱う方式として液体電極放電がある。液体を電極としてプラズマを生成する研究は 100 年以上前に、すでに Gubkin [63] らによって行われ、その後 1950 年代には Hickling らによって、有機物、無機物の合成に液体電極を用いた放電の基礎的な研究がなされた [64][65]。当時は、グロー放電電解法（GDE: Glow Discharge Electrolysis）という方式で、溶液表面と、その上方に設置された電極間にグロー放電を発生させる方式であった。放電によって気相中に生成された荷電粒子は、電界勾配により溶液表面に向かって加速され、溶媒分子と衝突して、通常の溶液中の電気分解では生成しないようなラジカルやイオン、励起種を発生させる。これまで GDE 法を用いて、種々の水溶液中における過酸化水素の生成や、液体アンモニア中のヒドラジンの生成が報告されている。しかしながらこの方法の応用は今日まで非常に限られている。

以下に、液体電極放電の研究例を示す。近年、液体陰極放電は分析や材料プロセスの分野で盛んに研究が行われるようになった。しかし同時に、放電の安定動作条件や放電機構の解明はいまだ十分に解明されていない。

1990 年代に Cerfalvi らによって液体を陰極とした大気圧放電で、陰極とした液体中に溶けた金属の成分を分析する手法が提案された。これらは Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge を簡略化して ELCAD と総称される。彼等は溶液を酸性にすると、溶液中に含まれる微量元素の発光効率が高くなることを示し、大量のアルゴンが必要とする誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析に代わる、比較的安価な成分分析装置としての可能性を示し、その後、その放電のメカニズムの解析や、溶液部分の面積を制限することによる改良を加えるなど、精力的に研究を行った [66]–[77]。

しかし、その後 Jenkins らによって微小な ELCAD を用いた分析システムや [78]、材料の分野でも数多くの研究がなされた。また、ほかの研究者たちも、その放電についての研究を行ったが [79]–[83]、いまだその詳細な放電のメカニズムは解明されていない [81]。

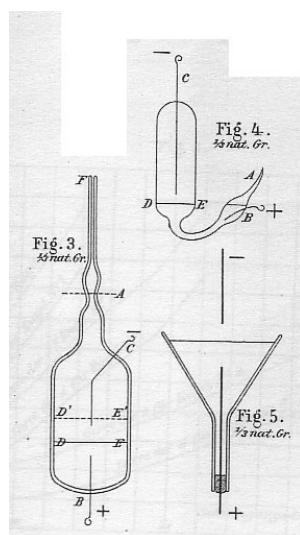


図 2.16: 1800 年代に研究された液体電極を用いたプラズマ生成用実験装置図 [63]

Michael R. Webb らは、Cerfalvi らの液体陰極を用いた大気圧グロー放電の結果をもとに、その放電の発光分布 [81]、電子温度 [82] について議論している。彼等の実験結果によると放電が生じてから電流に対する電子数密度の変化、pH に対する密度の変化はほとんどなく、その電子数密度は陽光柱領域で $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、負グロー領域では $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。

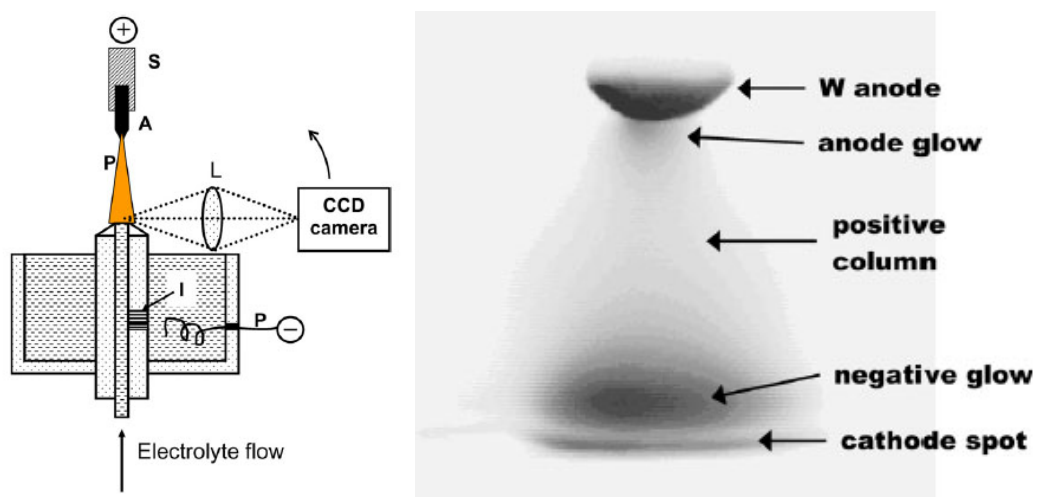


図 2.17: Cerfalvi らによる ELCAD の実験装置と放電写真 [77]

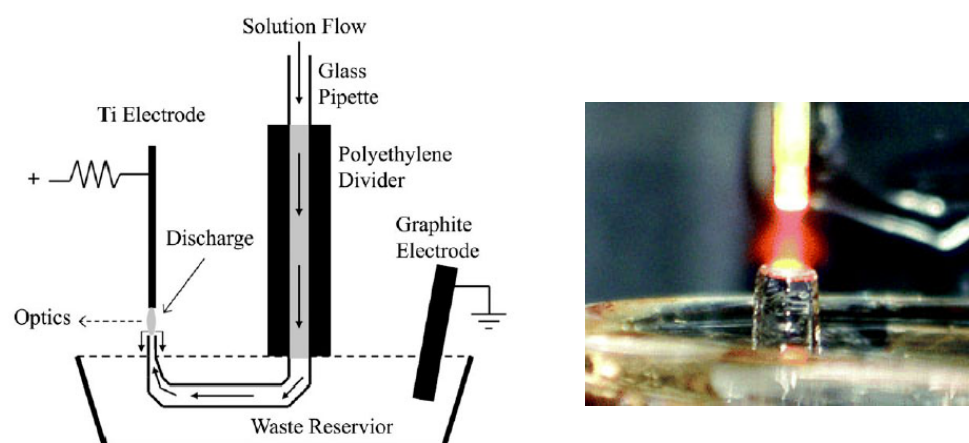


図 2.18: Webb らによる ELCAD 実験装置と放電写真 [81]

最近では、液体電極放電について P. Bruggeman が精力的に研究を行っている [84]-[87]。文献 [85] では、液体陰極と金属陽極におけるプラズマの電氣的・光学的性質を調べ、特に蒸留水と電解質溶液を陰極として使った場合の違いについて議論している。電極間距離を 5 mm とし、電流を 0 ~ 140 mA 程度にまで変化させており、その結果蒸留水を使用した時、10 分程度で pH は 6.5 から 3 付近にまで減少し、導電率は $0 \mu\text{S}/\text{cm}$ から $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ に変化すると述べている。OH と N_2 の回転温度はそれぞれ、OH バンドスペクトルから 3200 ~ 3750 K で、 N_2 スペクトルから 2500 ~ 2750 K であることがわかり、 H_β のシュタルク拡がりから求めた電子数密度は $5.5 \sim 8.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であった。文献 [87] では、金属針対液体電極とする構造で電極間距離を 1.5 mm とし、周波数 3 kHz、パルス幅 600 ns、電圧 4 kV 程度のパルス電圧を印加したときの放電形状、発光特性を調べている。液体は水道水 ($590 \mu\text{S}/\text{cm}$) を使用している。OI、 H_α 、NH(A-X) は時間の増加とともに発光強度が上昇する。これは、プラズマ中で温度、水蒸気密度が増加するためである。一方、OH(A) の発光のピークはほぼ一定である。水処理でも注目されている OH(A) の反応について、その生成経路が議論されている。

白井らは液体を陽極としたときに液面での放電で自己組織化現象がみられることを報告している [88]。ノズル対液体電極構造で、穴径 500 μm のノズルからヘリウムガスを流している。電極間距離を 1 mm から 10 mm まで変化させており、5 mm 以上のときに、図 2.19 に示されるような自己組織化が観測された。P. Bruggeman も同様の自己組織化現象を測定しているが、形状がやや異なる [89]。詳細なメカニズムはまだわかっていないが、ヘリウムガス流量、電極間距離、溶液濃度、周囲ガスが重要な要素である。それと、液体中のアニオンやカチオンの存在も考慮する必要があると述べている。

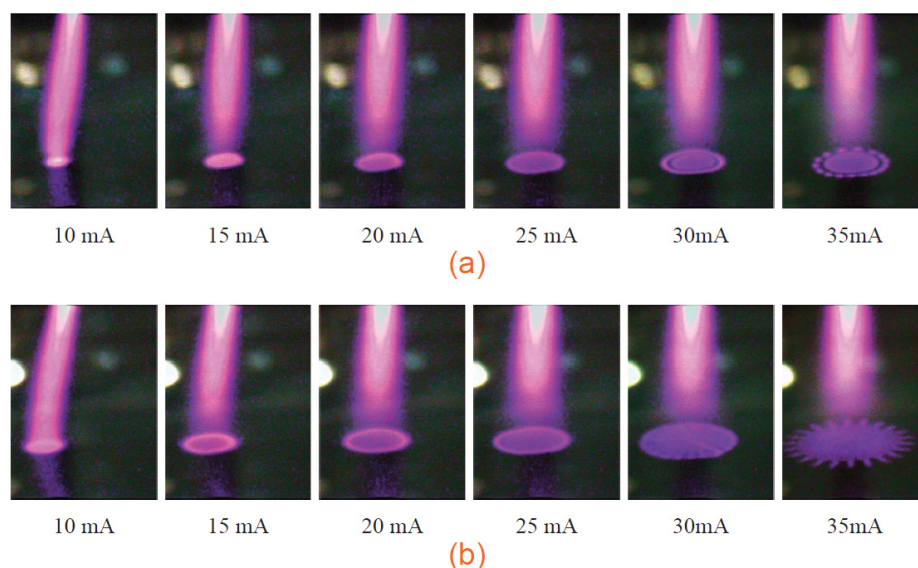


図 2.19: 液体電極を陽極としたときに発現する自己組織化現象 (a) Na_2SO_4 1 % (b) 精製水 [88]

2.3 ガス流・プラズマ界面反応場の生成

ガス流とプラズマの反応は、例えばヘリウムガス流を用いた場合では、陽光柱はペニング効果により窒素の励起が盛んに行われ、負グロー領域では二次電子によるヘリウム原子の励起が盛んに行われる。ヘリウムガス流を用いたグロー放電は、ヘリウムと微量の窒素が混合した放電となる。また、ガス流による流体安定化効果により放電が安定して発生しやすい効果がある。このように、通常は放電生成時の放電特性を調べる研究が主となるが、本節では放電が消える瞬間のガス流とプラズマの界面反応の利用について述べる。これは、ガス流-プラズマ間の反応に伴うエネルギー損失の観点から検討を行うことを目的としており、ガス遮断器の考え方と一致している。

2.3.1 ガス遮断器の特徴

ガス遮断器とは、図 2.20 に示すように電力系統で線間短絡や地絡のような異常状態が発生したときに、開閉器の電極間に発生するアーク放電に対し、ガス流を吹き付けることで消滅（消弧）させる装置である。ガス遮断器では、一般的に SF_6 （六フッ化硫黄）ガスが用いられている。 SF_6 の優れた絶縁特性により気中絶縁の変電所に比べ、大幅に縮小化し耐環境性、安全性を実現したため、これらの機器が広く採用されている。

SF_6 ガスには熱化学的特性に優れており、電気的負性という顕著な特徴がある [90]。 SF_6 ガスの熱化学的特性について、 SF_6 アークの断面温度分布を図 2.21 に示す。温度は中心部の弧心で顕著なピークを示し、外炎部は低く、かつフラットで、このため電流はほとんど集中的に弧心部に流れる。アーク時定数はアーク断面積に比例する。電流零点に近づくにつれて、アークの断面積は急激に小さくなり、空気の場合のように、外炎に電流を残すことができない。よって、細いアークが小の電流域まで存在し、アーク時定数が極端に小さくなる。ここで、アーク時定数とはアークコンダクタンスに対する慣性効果を示し、この値が小さいほど消弧しやすいので、 SF_6 アークは電流遮断が起りやすいアークである。1995 年の世界の SF_6 生産量は約 8500 トン程度と推定されており、そのうち、約 30 % が日本で生産され、主に電気絶縁用として電力機器メーカーが使用している。

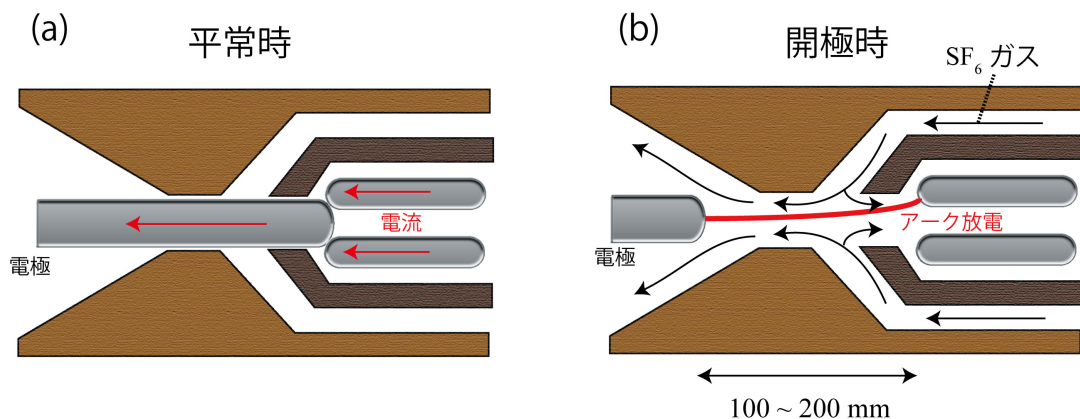


図 2.20: ガス遮断器の開極時の様子 (a) 平常時 (b) 開極時

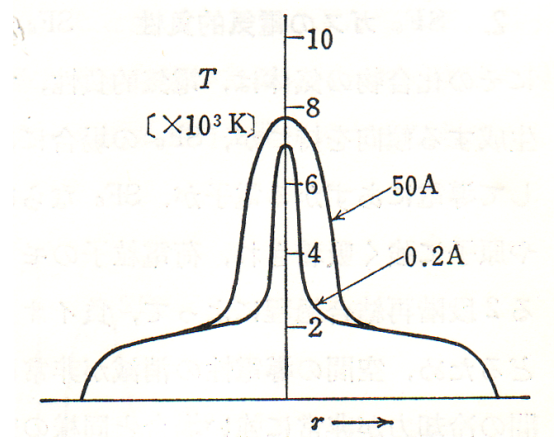


図 2.21: SF₆ アーク断面の温度分布 [90]

SF₆ ガスアークの電流遮断能力、すなわち、その特異な熱化学的特性、ならびに著しい電気的負性に依存している。その結果としてアーク時定数が窒素や空気に比較して、100分の1もしくはそれ以下という顕著な特性が、きわめて優れた性能の消弧室の実現を可能としている。

ここで重要なことは、アーク遮断は、空気遮断器や油遮断器の消弧室の場合、ガス流、プラズマ流の圧力勾配による等エントロピー的冷却作用、あるいは断熱膨張作用に依存するのに対して、SF₆ ガス遮断器では、アーク遮断がSF₆ ガス自体の特異な性質を利用することにある。このため、発生したプラズマ空間にできるだけ多量の新鮮なSF₆ ガス分子を供給する、すなわち SF₆ ガス分子のアークとの接触反応を促進することが、SF₆ ガス遮断器では要求される。

2.3.2 ガス遮断器の研究

ガス遮断器にはSF₆ ガスが多く用いられる。SF₆ ガスは電力系統の変電・配電設備において、アーク放電に対する絶縁・消弧媒体として多く使われている重要なガスである。しかし、このガスは表 2.1 に見られるように地球温暖化係数がCO₂ の23900倍ときわめて大きく、1997年の地球温暖化防止京都会議で排出規制対象ガスに指定されたため、SF₆ 代替ガスに関する研究が盛んに進められている。代替ガスの候補としてはN₂、CO₂ などがあげられており、実際の遮断器あるいは同等の寸法の遮断実験装置を用いて代替ガス遮断器の遮断性能が調査されている。

SF₆ に対する最も有力な代替ガスとしてCO₂ が考えられている。CO₂ を用いたガス遮断器に関しては、実規模の遮断器モデルによる開発まで進められており、その結果として、SF₆ ガスの場合に比べて遮断性能は約50%程度であり、遮断器自体も大型化してしまうということが報告されている[92]。従って、現時点では現行のSF₆ ガス遮断器をそのまま代替ガスに置き換えただけで、同等の遮断性能を期待するのは困難であるといえるが、さまざまな新しい技術を組み合わせることで、代替ガスCO₂ の遮断性能をSF₆ ガスに近づけることができる。

文献 [93] では、CO₂ ガス遮断器の遮断能力の向上について、アークパラメータを用いて考察している。図 2.22 の電極構造で、高圧および低圧 2 種類の系統のガス室を用いてガス流を発生させていて、高圧ガス室の圧力を変化させてアークパラメータを操作している。CO₂ ガス遮断器の遮断能力は、アークパラメータの熱損失には依存せず、アークパラメータのアーク時定数 θ が小さいほど向上することがわかっている。文献 [94] は、真空遮断器と SF₆ ガス遮断器を直列に接続したハイブリッド遮断器を用いて、SF₆ ガスの使用量を減らす検討を行っている。

表 2.1: SF₆、CO₂、N₂ の基礎物性比較 [92]

ガス種	SF ₆	CO ₂	N ₂
分子量	146.06	44.01	28.01
密度 (kg/m ³)* ¹	5.9	1.8	1.1
地球温暖化係数	23900	1	-
化学的安定度	安定	安定	安定
可燃性	なし	なし	なし
沸点 (°C)* ²	- 51	-78	-198
絶縁耐力 (%)* ³	100 (-)	34 (-)	25 (+)
アーク時定数 (μ s)* ⁴	0.8	15	220

*1 300 K, 1atm *2 1 atm

*3 同軸円筒型電極構造による 50 % 絶縁破壊確率。雷インパルス、0.9 気圧 (abs)

*4 1 気圧、自由アークによる測定

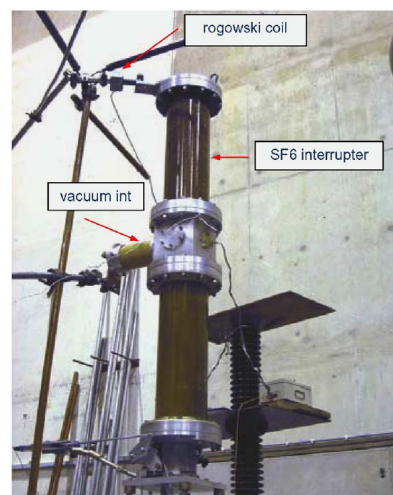
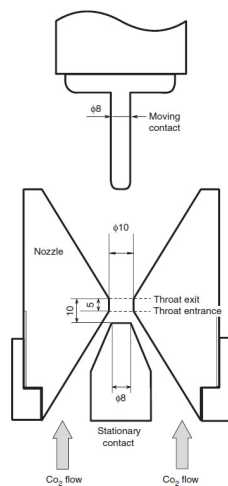


図 2.22: アーク消弧チャンバの断面図 [93]

図 2.23: ハイブリッド型の遮断器 [94]

参考文献

- [1] M. Butcher, A.A. Neuber, M. D. Cevallos, J. C. Dickens and H. Krompholz, “Conduction and Breakdown Mechanisms in Transformer Oil”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 34, pp. 467, 2006.
- [2] J. F. Kolb, R. P. Joshi, S. Xiao and K. H. Schoenbach, “Streamers in water and other dielectric liquids”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 234007 (22pp), 2008.
- [3] J. Qian, R. P. Joshi, J. Kolb, K. H. Schoenbach, J. Dickens, A. Neuber, M. Butcher, M. Cevallos, H. Krompholz, E. Schamiloglu and J. Gaudet, “Microbubble-based model analysis of liquid breakdown initiation by a submicrosecond pulse”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 97, pp. 113304, 2005.
- [4] N. Gee, M. A. Floriano, T. Wada, S. S-S. Huang and G. R. Freeman, “ION AND ELECTRON MOBILITIES IN CRYOGENIC LIQUIDS: ARGON, NITROGEN, METHANE, AND ETHANE”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, No. 4, pp. 1097-1101, 1985.
- [5] P. E. Frayssines, O. Lesaint, N. Bonifaci and A. Denat, “Prebreakdown and Breakdown Phenomena under Uniform Field in Liquid Nitrogen and Comparison with Mineral Oil”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 10, No. 6, pp. 970-976, 2003.
- [6] W. F. Schmidt, “Electronic Conduction Processes in Dielectric Liquids”, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 19, pp. 389, 1984.
- [7] W. G. Scaife, “NATURAL ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ORGANIC LIQUIDS SUBJECTED TO HYDROSTATIC PRESSURES”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 7, pp. 647-652, 1974.
- [8] J. Kedzia, “Investigation of transformer oil electrification in a spinning disk system”, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 24, pp. 59, 1989.
- [9] M. Zahn, T. Takada and S. Voldman, “KERR ELECTRO-OPTIC FIELD MAPPING MEASUREMENTS IN WATER USING PARALLEL CYLINDRICAL ELECTRODES”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 54, pp. 4749, 1983.
- [10] D. A. Wetz, J. J. Mankowski, J. C. Dickens and M. Kristiansen, “The impact of field enhancements and charge injection on the pulsed breakdown strength of water”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 34, pp. 1670, 2006.

- [11] H. M. Jones and E. E. Kunhardt, "Development of pulsed dielectric breakdown in liquids", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 28, pp. 178, 1995.
- [12] H. M. Jones and E. E. Kunhardt, "Pulsed dielectric breakdown of pressurized water and salt solutions", *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, pp. 795, 1995.
- [13] N. Bonifaci, A. Denat and V. Atrazhev, "Ionization phenomenon in high-density gaseous and liquid argon in corona discharge experiments", *J. Phys. D: Appl.*, Vol. 30, pp. 2717, 1997.
- [14] K. C. Kao and J. P. C. McMath, "TIME-DEPENDENT PRESSURE EFFECT IN LIQUID DIELECTRICS", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 5, pp. 64, 1970.
- [15] P. E. Frayssines, O. Lesaint, N. Bonifaci, A. Denat and F. Devaux, "Prebreakdown and Breakdown Phenomena under Uniform Field in Liquid Nitrogen and Comparison with Mineral Oil", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 10, pp. 970, 2003.
- [16] H. M. Jones and E. E. Kunhardt, "Influence of pressure and conductivity on the pulsed breakdown of water", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 1, pp. 1016-1025, 1994.
- [17] H. M. Jones and E. E. Kunhardt, "Pre-breakdown currents in water and aqueous solutions and their influence on pulsed dielectric breakdown", *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, pp. 3308, 1995.
- [18] D. A. Wetz, J. J. Mankowski, J. C. Dickens and M. Kristiansen, "The impact of field enhancements and charge injection on the pulsed breakdown strength of water", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 34, pp. 1670-1679, 2006.
- [19] M. Szklarczyk, R. C. Kainthla and J. O' M. Bockris, "On the dielectric breakdown of water: an electrochemical approach", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, pp. 2512-2521, 1989.
- [20] Wladimir An, Kurt Baumung, and Hansjoachim Bluhm, "Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release", *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, pp. 053302, 2007.
- [21] Sunao KATSUKI, Keiichi TANAKA, Taisuke FUDAMOTO, Takao NAMIHIRA, Hidenori AKIYAMA and Hansjoachim BLUHM, "Shock Waves due to Pulsed Streamer Discharges in Water", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 1A, pp. 239-42, 2006.
- [22] P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 42, pp. 053001 (28pp), 2009.

- [23] S. Gershman, O. Mozgina, A. Belkind, K. Becker and E. Kunhardt, “Pulsed electrical discharge in bubbled water”, *Contrib. Plasma Phys.*, Vol. 47, pp. 19-25, 2007.
- [24] K. Sato and K. Yasuoka, “Pulsed discharge development in oxygen, argon, and helium bubbles in water”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 36, pp. 1145-1145, 2008.
- [25] P. Bruggeman, J. Degroote, J. Vierendeels and C. Leys, “Dc-excited discharges in vapour bubbles in capillaries”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 17, pp. 025008 (7pp), 2008.
- [26] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, “Synthesis of carbon ‘ onions ’ in water”, *Nature*, Vol. 49, pp. 506-507, 2001.
- [27] N. Parkansky, B. Alterkop, R.L. Boxman, S. Goldsmith, Z. Barkay, Y. Lereah, “Pulsed discharge production of nano- and microparticles in ethanol and their characterization”, *Powder Technology*, Vol. 150, pp. 36-41, 2005.
- [28] Shing-Dar Wang a,* , Ming-Hao Chang a, Jen-Jui Cheng b, Hsun-Kai Chang b, Kenneth Ming-Der Lan, “Unusual morphologies of carbon nanoparticles obtained by arc discharge in deionized water”, *Carbon*, Vol. 43, pp. 1317-1339, 2005.
- [29] Noriaki Sano, Jun Nakano, Tatsuo Kanki, “Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen”, *Carbon*, Vol. 42, pp. 667-691, 2004.
- [30] Shu-Man Liu, Mikihiro Kobayashi, Seichi Sato and Keisaku Kimura, “Synthesis of silicon nanowires and nanoparticles by arc-discharge in water”, *Chem. Commun.*, pp. 4690-4693, 2005.
- [31] M. Bystrzejewski, H. Lange, A. Huczko, M. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler, “Synthesis of Heterogenous Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Carbon Arc in Water”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 14, pp. 207-213, 2006.
- [32] Junjie Guoa, Xiaomin Wang, Yanli Yao, Xiaowei Yang, Xuguang Liu, Bingshe Xu, “Structure of nanocarbons prepared by arc discharge in water”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 105, pp. 175-178, 2007.
- [33] K. Imasaka, Y. Kanatake, Y. Ohshiro, J. Suehiro, M. Hara, “Production of carbon nanoonions and nanotubes using an intermittent arc discharge in water”, *Thin Solid Films*, Vol. 506-507, pp. 250-254, 2006.
- [34] Chih-Hung Lo, Tsing-Tshih Tsung, Hong-Ming Lin, “Preparation of silver nanofluid by the submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS)”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434-435, pp. 659-662, 2007.

- [35] Jen-Kuang Lung, Jen-Chuen Huang, Der-Chi Tien, Chih-Yu Liao, Kuo-Hsiung Tseng, Tsing-Tshin Tsung, Wen-Shiow Kao, Teh-Hua Tsai, Ching-Song Jwo, Hong-Ming Lin, Leszek Stobinski, "Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434-435, pp. 655-658, 2007.
- [36] Mikihiro KOBAYASHI, Shu-Man LIU, Seiichi SATO, Hiroshi YAO and Keisaku KIMURA, "Optical Evaluation of Silicon Nanoparticles Prepared by Arc Discharge Method in Liquid Nitrogen", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 8A, pp. 6146-6152, 2006.
- [37] H. Langea, M. Sioda, A. Huczko, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, "Nanocarbon production by arc discharge in water", *Carbon*, Vol. 41, pp. 1617-1623, 2003.
- [38] Yuan Yao, RuiWang, DaZhong Wei, Dong Du and Ji Liang, "Investigation of carbon nanotube deposits and their formation conditions by an arc-plasma method in water", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 555-558, 2004.
- [39] N. Parkansky, G. Frenkel, B. Alterkop, R.L. Boxman, S. Goldsmith, Z. Barkay, Yu. Rosenberg, O. Goldstein, "Influence of pulsed arc parameters on powder production in ethanol", *Powder Technology*, Vol. 162, pp. 121-125, 2006.
- [40] H.W. Zhu, X.S. Li, B. Jiang, C.L. Xu, Y.F. Zhu, D.H. Wu, X.H. Chen, "Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique", *Chemical Physics Letters*, Vol. 366, pp. 664-669, 2002.
- [41] Yu Toriyabe, Seiichi Watanabe, Shigeo Yatsu, and Tamaki Shibayama, Tadahiko Mizuno "Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis" *Journal of Molecular Spectroscopy* Vol. 91, 2007.
- [42] Nagahiro Saito, Junko Hieda, Osamu Takai "Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma" *Thin Solid Films* Vol. 518, pp. 912-917, 2009.
- [43] M.P. Jahan, Y.S. Wong, M. Rahman, "A study on the finefinish die-sinking micro-EDM of tungsten carbide using different electrode materials", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 3956-3967, 2009.
- [44] Y.-S. Liao, S.-T. Chen, C.-S. Lin, "Development of a High Precision Tabletop Versatile CNC Wire-EDM for Making Intricate Micro Parts", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 15, pp. 245-253, 2005.
- [45] K.P. Rajurkar, G. Levy, A. Malshe, M.M. Sundaram, J. McGeough, X. Hu, R. Resnick, A. DeSilva, "Micro and Nano Machining by Electro-Physical and Chemical Processes", *Annals of the CIRP*, Vol. 55, pp. 643-666, 2006.

- [46] D.T. Pham, S.S. Dimov, S. Bigot, A. Ivanov and K. Popov, “Micro-EDM.recent developments and research issues”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 149, pp. 50-57, 2004.
- [47] Mu-Tian Yan and Hsing-Tsung Chien, “Monitoring and control of the micro wire-EDM process”, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 47, pp. 148-157, 2007.
- [48] 毛利尚武, “放電加工技術の新展開”, 精密工学会誌, Vol. 71, No. 5, pp. 537-540, 2005.
- [49] 国枝正典, “放電加工の基礎と将来展望 - I 基礎 -”, 精密工学会誌, Vol. 71, No. 1, pp. 58-62, 2005.
- [50] 国枝正典, “放電加工の基礎と将来展望 - II 将来展望 -”, 精密工学会誌, Vol. 71, No. 2, pp. 189-194, 2005.
- [51] 山 実, 森紀年, 武井健三郎, 國枝正典, “微細放電加工機による微細穴の加工技術開発”, 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 4 号, pp. 1-4, 2001.
- [52] A.B.M.A. Asad, Takeshi Masaki, M. Rahman, H.S. Lim, Y.S. Wong, “Tool-based micro-machining”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 192, pp. 204-211, 2007.
- [53] A. Descoeudres, C. Hollenstein, G. Walder and R. Perez, “Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 38, pp. 4066-4073, 2005.
- [54] Min-Seop Han, Byung-Kwon Min and Sang Jo Lee, “Modeling gas film formation in electrochemical discharge machining processes using a side-insulated electrode”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 18, pp. 045019, 2008.
- [55] B. R. Locke et al., “Electrohydraulic discharge and non thermal plasma for water treatment”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 882-905, 2006.
- [56] J. S. Chang et al., “Electrohydraulic discharge direct plasma water treatment”, *Advanced plasma technology*, pp. 421-432, 2008.
- [57] Mayank Sahni, Bruce R. Locke, “Quantification of Reductive Species Produced by High Voltage Electrical Discharges in Water”, *Plasma Process. Polym.*, Vol. 3, pp. 342-354, 2006.
- [58] J. S. Chang et al., “UV and optical emission generated by the pulsed arc electrohydraulic discharge”, *International journal of plasma enviromental science & technology*, pp. 130-134, 2007.
- [59] A. Yamatake et al., “Characteristics of pulsed arc electrohydraulic discharge for eccentric electrode cylindrical reactor using phosphate-buffered saline water”, *Jap. Jour. Appl. Phys.*, Vol. 45, pp. 8298-8305, 2006.

- [60] O.L. Li et al, "Characteristics of pulsed arc electrohydraulic discharge for eccentric electrode cylindrical reactor using phosphate-buffered saline water", *Jap. Jour. Appl. Phys.*, Vol. 45, pp. 8298-8305, 2006.
- [61] M. Sato et al, "Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 32, pp. 106-112, 1996.
- [62] J. S. Chang et al, "Characteristics of Pulsed Arc Electrohydraulic Discharges and Their Application to Water Treatment", *Res. Rep. Tokyo Denki University Engineering Research*, Vol. 50, pp. 1-12, 2002.
- [63] J. Gubkin, "Electrolytische metallabscheidung an der freien oberfläche einer salzlösung", *Ann. Phys. Chem. N. F.*, Vol. 32, pp. 114-115, 1887.
- [64] R. A. Davies, et al., "Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes", *J. Chem. Soc.*, pp. 3595-3602, 1952.
- [65] A. Hickling, et al., "Glow-discharge electrolysis. Part II. The anodic oxidation of ferrous sulphate", *J. Chem. Soc.*, pp. 711-721, 1954.
- [66] T. Cserfalvi, et al., "Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 26, No. 12, pp. 2184-2188, 1993.
- [67] T. Cserfalvi, et al., "Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte-cathode discharge spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 9, No. 3, pp. 345-349, 1994.
- [68] T. Cserfalvi, et al., "Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge", *Fresenius J Anal Chem*, Vol. 355, pp. 813-819, 1996.
- [69] P. Mezei, et al., "Pressure Dependence of the Atmospheric Electrolyte Cathode Glow Discharge Spectrum", *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 12, pp. 1203-1208, 1997.
- [70] P. Mezei, et al., "The gas temperature in the cathode surface—dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 31, pp. 41-42, 1998.
- [71] P. Mezei, et al. "Similarity laws for glow discharges with cathodes of metal and an electrolyte" *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 31, pp. 2818-2825, 1998.
- [72] H. Kim, et al. "Development of open-air type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace metals in water", *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 55, pp. 823-831, 2000.
- [73] P. Mezei, et al. "The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge" *Analyst*, Vol. 126, pp. 71-73, 2001.

- [74] T. Cserfalvi, et al. "Subnanogram sensitive multimetal detector with atmospheric electrolyte cathode glow discharge" *J. Anal. At. Spectrom*, Vol. 18, pp. 596-602, 2003.
- [75] P. Mezei, et al. "The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge" *Journal of Physics D: Applied Physics* Vol. 38, No. 16, pp. 2804-2811, 2005.
- [76] T. Cserfalvi, et al. "Investigations on the element dependency of sputtering process in the electrolyte cathode atmospheric discharger" *J. Anal. At. Spectrom* Vol. 20, No. 9 , pp. 939-944, 2005
- [77] P. Mezei, et al. "The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)" *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39, pp. 2534-2539 2006
- [78] G. Jenkins, J. Franzke and A. Manz, "Direct optical emission spectroscopy of liquid analytes using an electrolyte as a cathode discharge source (ELCAD) integrated on a micro-fluidic chip," *Lab Chip*, Vol. 5, pp. 711-718, 2005.
- [79] V.A. Titova, V.V. Rybkina, T.G. Shikovaa, T.A. Ageevaa, O.A. Golubchikova, H.S. Choib "Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials" *Surface & Coatings Technology* Vol. 199 pp. 231-236 2005
- [80] H.S. Choi, .G. Shikovab, V.A. Titov and V.V. Rybkin "Surface oxidation of polyethylene using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode" *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 300 pp. 640-647, 2006
- [81] M. R. Webb, et al. "Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge" *J. Anal. At. Spectrom*, Vol. 20, pp. 1218-1225, 2005.
- [82] M. R. Webb, et al. "Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge" *J. Anal. At. Spectrom*, Vol. 21, pp. 525-530, 2006.
- [83] M. R. Webb, et al. "Use of electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) for the analysis of complex mixturesw" *J. Anal. At. Spectrom*, Vol. 22, pp. 766-774, 2007.
- [84] Peter Bruggeman, Leigh Graham, Joris Degroote, Jan Vierendeels and Christophe Leys "Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system" *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 40, No. 16, pp. 4779-4786, 2008.
- [85] Peter Bruggeman, Eva Ríbezl, Alan Maslani, Joris Degroote, Alexander Malesevic, Robby Rego, Jan Vierendeels and Christophe Leys "Characteristics of atmospheric

- pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode” *Plasma Sources Science and Technology* , Vol. 17, No. 2, pp. 025012 (11pp), 2008.
- [86] Peter Bruggeman, Peter Guns, Joris Degroote, Jan Vierendeels and Christophe Leys “Influence of the water surface on the glow-to-spark transition in a metal-pin-to-water electrode system” *Plasma Sources Science and Technology* , Vol. 17, No. 2, pp. 045014 (7pp), 2008.
- [87] Peter Bruggeman, James L Walsh, Daan C Schram, Christophe Leys and Michael G Kong “Time dependent optical emission spectroscopy of sub-microsecond pulsed plasmas in air with water cathode” *Plasma Sources Science and Technology* , Vol. 18, No. 4, pp. 045023 (5pp), 2009.
- [88] Naoki Shirai, Shinji Ibuka, and Shozo Ishii “Self-Organization Pattern in the Anode Spot of an Atmospheric Glow Microdischarge using an Electrolyte Anode and Axial Miniature Helium Flow” *Applied Physics Express*, Vol. 2, pp. 036001 (3pp), 2009.
- [89] T. Verreycken, P. Bruggeman and C. Leys “Anode pattern formation in atmospheric pressure air glow discharges with water anode” *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, pp. 083312 (4pp), 2009.
- [90] 中西邦雄, 潮恒郎, 大谷和夫, 山崎精二, ”電力用しゃ断器”, 電気学会
- [91] 林泉,”電力系統”, 昭晃堂株式会社
- [92] 内井敏之, 保科好一, 宮崎健作, 森正, 河野広道, 中本哲哉, 平野嘉彦, ”環境低負荷型 72kV 級 CO₂ ガス遮断器モデルの開発”, 電学論 B, 124 巻 3 号, (2004)
- [93] Toshiro Matsumura, Ikuma Morooka, Yasunobu Yokomizu, Masato Suzuki, “Arc Parameters in CO₂-blast quenching chamber with high-pressure storage tank of different pressures”, *Vacuum*, Vol. 80, pp. 1305-1310, 2006.
- [94] Rene Peter Paul Smeets, Viktor Kertesz, Denis Dufournet, Dan Penache and Martin Schlaug, “Interaction of a Vacuum Arc With an SF₆ Arc in a Hybrid Circuit Breaker During High-Current Interruption”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 35, No. 4, pp. 933-938, 2007.

第3章 液中微小ギャップパルス放電の進展

3.1 はじめに

水中の放電生成は、近年名古屋大学でソリューションプラズマ [1] が戦略的推進事業として進められていることから関心の高さが伺える。液体とプラズマ界面で生じる物理・化学反応が従来のプラズマとは異なり、新しい材料合成・加工反応場として期待できる。しかしながら、電極間で発生する現象はストリーマ進展 [2]-[10]、衝撃波 [11]-[17]、ラジカル・紫外光の発生 [18]-[24] などの複雑な機構が伴い詳細な理解がなされていない。特に、繰り返しパルス電源やマイクロ波電源を用いた放電生成では放電箇所や放電タイミングなどを制御できない。そこで、本章では、ギャップスイッチを介したコンデンサ放電を適用し、ギャップスイッチのタイミングを制御してひとつのアーク放電を ns ~ μ s オーダーでとらえることを試みた。通常、連続的に見える放電は小さい時間スケールで観測すると個々の放電の集まりであるため、ひとつのアーク放電を観測するのは重要である。微小ギャップにおける液中放電を破壊前駆過程とアーク進展過程の2つに分けて検討し、それらの物理・化学反応について明らかにすることを目的とする。

3.2 実験装置

3.2.1 放電回路

図 3.1 に実験装置の概要を示す。電極はワイヤ対平面構造で、ワイヤはタングステンで直径 100 μ m、平面電極は直径 3 mm の銅棒の側面を研磨し、研磨した平面に対してワイヤが垂直になるように配置した。電極間距離は 200 ~ 800 μ m の範囲で変化させた。この電極を精製水（導電率 1 ~ 5 μ S/cm）もしくは硫酸ナトリウム水溶液（濃度 0.01 ~ 0.1 %、導電率 180 ~ 1500 μ S/cm）中に置いた。図 3.2 に硫酸ナトリウムの濃度と導電率の関係を示す。単発の放電を発生させるためにコンデンサパルス放電を用いた。コンデンサ放電は、800 pF あるいは 2000 pF のコンデンサにギャップスイッチを介して行った。高電圧プローブ (Tektronix 製: P6015) により電極間電圧を測定し、電流測定はカレントプローブ (PEARSONELECTRONICS, INC 製: 411) を使用した。電極間隔の調節にはピエゾステージ (sigma koki SFS-60X) とステッピングモータ (SURUGA SEIKI D220) を使用しワイヤ電極を制御した。スイッチを主回路から接触確認回路に切り変えて、ステッピングモータとピエゾステージを駆動させ、ワイヤを平面に接触させる。ここで電極と試料が接触したときに流れる短絡電流（数 mA に制限）を微小電流計で確認し、試料表面と接触した位置とした。その後、所定の電極間距離に設定し、スイッチを主回路側に接続し放電実験を行った。

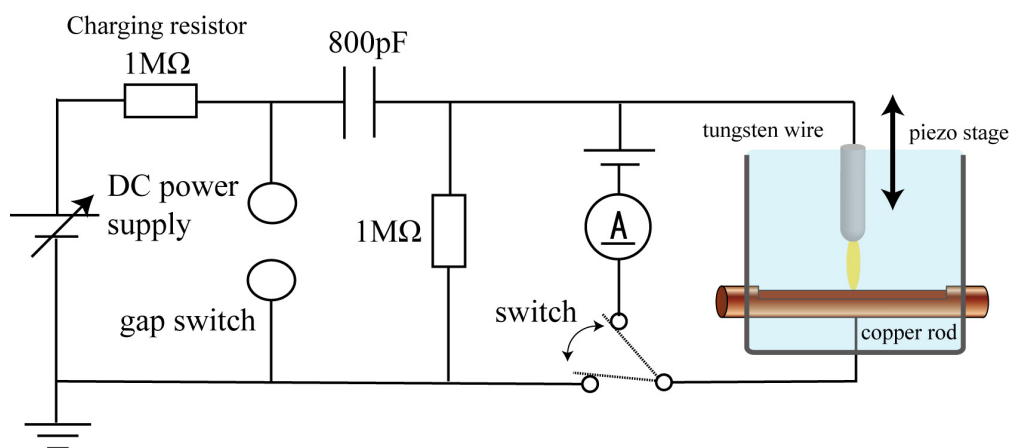


図 3.1: 液中微小ギャップパルス放電の実験装置

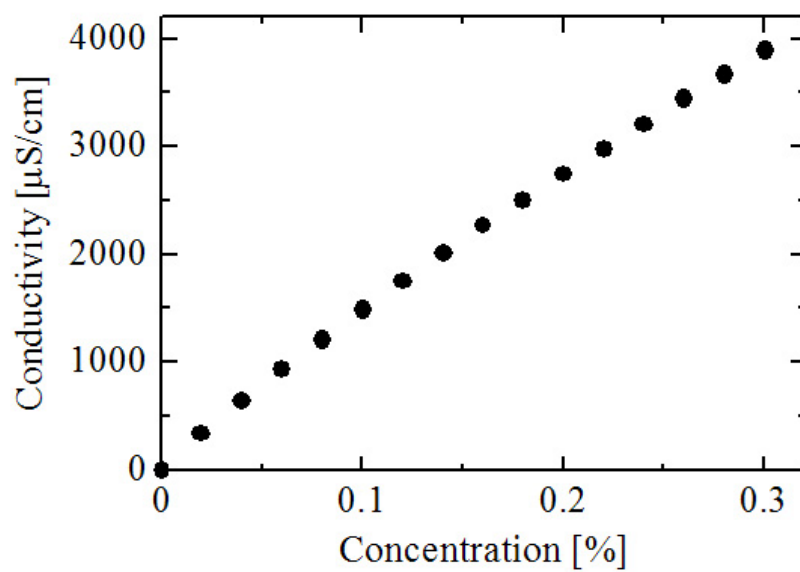


図 3.2: 硫酸ナトリウム水溶液の濃度と導電率の関係

3.3 測定系

以下に本実験で用いた測定系を示す。なお、以下に示す測定系は第3章以降についての放電実験でも用いられる。

3.3.1 電圧電流測定系

電極間電圧は、高電圧プローブ (Tektronix P6015) により測定した。また放電時の電流は、カレントプローブをコンデンサと電極で構成される放電回路内に挿入して測定した。本研究では、コンデンサを電極と並列に挿入するとパルス放電により数 100 A の電流が流れる。一般に大電流計測では非接触で測定可能なログスキーコイルが用いられ、本研究でもこれを用いた。ログスキーコイルは半径の小さいコイルをトーラス状の絶縁物に巻きつけた構造である。被測定電流が変化することによりその周囲の磁界が変化すると、コイルに鎖交する磁束を時間微分した電圧がコイルの両端に生じる。この電圧を内部、または外部に取り付けた積分器により積分することで、電流に比例した電圧を得ることができる [26]。本研究で使用したログスキーコイル (PEARSON ELECTRONICS, INC 製:411) の特性を表 3.1 に示す。

3.3.2 ICCD カメラ

詳細な放電の進展過程を調べるために、ICCD カメラ (Andor Technology 製:DH734-18U-03) の撮影により放電初期の放電部の撮影を行った。ICCD 検出器は極微弱光測定や極小時間分解測定では重要なツールであり、本研究で用いた ICCD カメラは高感度 ICCD 検出器にディレイジェネレータを内蔵し、最小ゲート幅 2 ns で捉える測定機器である。専用のソフトウェアを用いて、ゲート幅からトリガタイミングまでリアルタイムで設定できる。この ICCD 検出器は電子冷却と低ノイズ回路により、フォトンカウンティングレベルまで測定が可能である。

ICCD の原理を図 3.3 に示す。ICCD の性能はフォトカソード上で光子が光電子となって発生する確率によって決まる。フォトカソードで発生した光電子はマイクロチャネルプレートで電子増幅され、フォスファーで光に変換され検出される。インテンシファイアにゲートがかかっているとき、印加された電圧はフォトカソード上で発生した光電子をマイクロチャネルプレートに引き込む。マイクロチャネルプレートに印加された高電圧により光電子は加速されマイクロチャネルプレート内壁で衝突を繰り返し、連鎖的に多量の 2

表 3.1: 本研究で用いたログスキーコイルの時間周波数特性

型番	時間領域特性				周波数領域特性			
	最大電流値	垂下特性	有効立ち上がり時間	最大 IT	最大電流	最小周波数	最大周波数	最大電流/周波数
411	5 kA	9×10^{-4}	20 ns	0.2 As	50 A	1 Hz	20 MHz	1.5 A/Hz

次電子を発生する。これらの電子がさらに加速されフォスファーに衝突し光に変換されて CCD によって検出される [27]。表 3.2 に ICCD カメラの仕様を示す。

撮影は外部トリガにより、ICCD カメラヘゲート信号を送ることで行った。外部トリガは、ディレイパルスジェネレータ (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, INC 製 MODEL DG535) からの電気信号を入力し、ギャップスイッチへの信号に時間差をつけて、所望の放電タイミングで撮影した。撮影時は必要に応じて減光フィルタを挿入した。

3.3.3 光電子増倍管

放電により放出される可視光の時間変化を光電子増倍管で測定した。この測定機器は発光の時間変化を観測することによりプラズマの変化を大まかに捉えることができるため、プラズマ診断では有効な方法である。

光電子増倍管には浜松ホトニクス製 R446 を使用した。光電子増倍管は、略してフォトマルとも呼ばれ、弱い光を検出するのに用いる真空管である。光が光電面に入射し、光電子を放出すると、ダイノードと呼ばれる 2 次電子放出膜を塗布した電極に衝突し、それが 8~17 段くらい設けられたダイノードに次々衝突し、2 次電子を放出しそれらが最後に陽極に集められる構造になっている。2 ns くらいの速い立ち上がりをもち、数 10 μA が出力として取り出せる。ノイズ低減の目的で、光電子を冷却して使用することもある [28]。

表 3.2: ICCD カメラ (Andor Technology 製:DH734-18U-03) の仕様

有効画素数	検出波長 (nm)	ゲート速度 (ns)	最大量子効率	最大ゲイン (counts/phoe)
1024×1024	180~ 850	2	18 %	1000

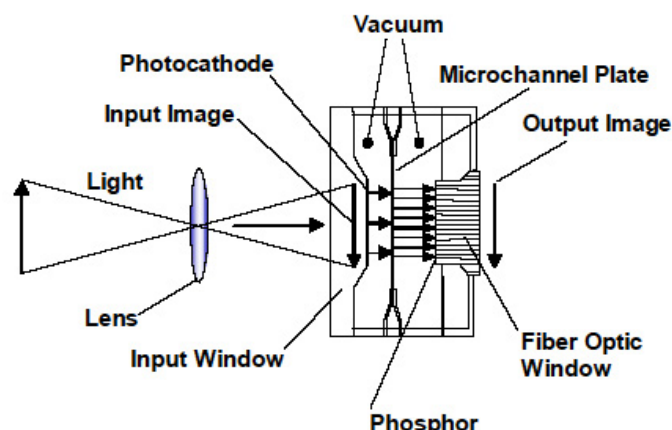


図 3.3: ICCD カメラの原理 [27]

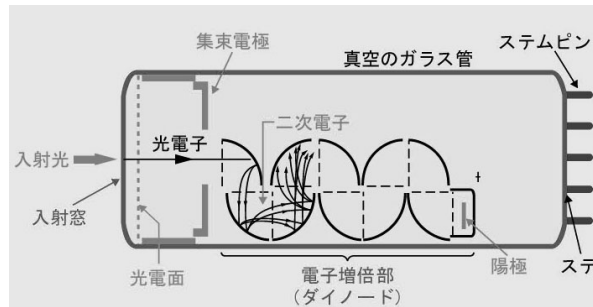


図 3.4: 光電子増倍管の原理図 [29]

3.3.4 分光器

分光測定とは、プラズマが発するさまざまな波長の光を分析してプラズマの情報を得ることである。非接触な計測法であるため、プラズマ自体に影響を与えずにプラズマ診断できる。

200 ～ 850 nm の可視光領域を調べるために小型分光器 (StellarNet 社製:EPP2000C-UV+VIS,EPP2000-VIS) を使用した。波長分解数は高くないが、一度に広範囲の波長領域のデータを取得可能であるという特徴を持つ。ゲート時間を 2 s に設定し、繰り返し放電周期を 10 Hz として平均化された波長データを取得した。

この分光器とは別に、マルチチャネル分光 OMA (Optical Multichannel Analyzer) モードと、特定の波長のみ取り出して時間分解することができる単一チャネル (モノクロメータ) モードの次の 2 種類の動作が可能な分光器がある。

マルチチャネル分光モード (OMA)

単発の放電の電流継続時間は 1 μ s 程度であるため光検出器は高速なゲート時間を必要とする。そこで、分光器本体 (Acton Research Corporation 製:AM-505) に ICCD (Andor Technology 製:DH734-18U-03) を取り付け、ゲート時間 200 ns として図 3.5 のように測定した。また、分光器本体の仕様を表 3.3 に示す。マイクロ放電からの発光を UV グレード光ファイバ (三菱電線製:ST-U200D-SY) の先端から採取し分光器に導く。分光器で波長分解された光は、ICCD に入力され、PC に出力される。放電現象はきわめて短いことから、放電トリガと ICCD タイミングをディレイパルスジェネレータによって調節した。取り込まれた光は、横軸が波長で縦軸が発光の相対強度の波形のスペクトルとなって現れる。ICCD 検出器は CCD よりも光感度が 2～4 桁高い。通常、ノイズが多いという問題があるが、ノイズ低減のために冷却機能を使用している。一度に測定できる波長領域が 20 nm 程度と制限されるため、波長コントローラによって分光器本体の回折格子を回転させ測定したい波長領域に合わせる。波長領域を正確に合わせるには、水銀ランプやネオンランプなど各種放電灯を用い、測定波長範囲内の既知の波長を入力してソフトウェアにより演算をする。

単一チャネルモード (モノクロメータモード)

分光器からの光をモノクロメータモードを用いることで、測定光の時間分解測定が可能になる。分光器から出力される光の中から任意の波長のみを取り出し、スリットを介して光電子増倍管 (浜松フォトニクス製:R955) へと伝送し、その出力をオシロスコープで記録する。スリット幅を $10\ \mu\text{m}$ としたときの波長分解能は半値幅で $0.1\ \text{nm}$ である。スリット幅を小さくすれば、波長分解能は向上するが、それに伴い光の強度は弱くなる。測定に関しては入射スリットと出射スリットの幅を等しく揃えなければならない。本研究で使用したモノクロメータの仕様を表 3.3 に示す。

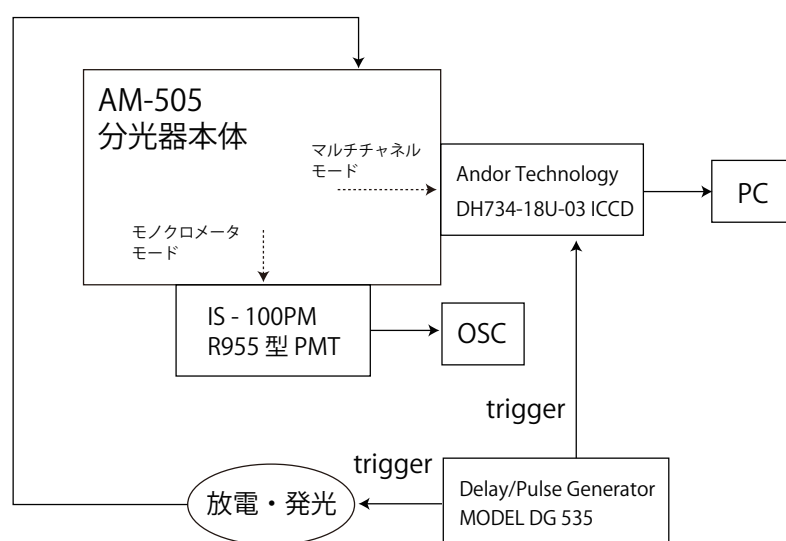


図 3.5: 分光計測システムの構成

表 3.3: 分光器本体 (AM-505) とモノクロメータ (G-250) の仕様

分光器本体 (AM-505)		モノクロメータ (G-250)	
光学形式	Czerny-Turner 型	光学形式	Czerny-Turner 型
焦点距離	500mm	焦点距離	250 mm
回折格子	1200 本/mm	回折格子	1200 本/mm
刻線面積	52 mm × 52 mm	口径比	F = 250 mm
検出可能波長域	200 ~ 800 nm	光学的波長範囲	170 ~ 800 nm
逆線分散	1.67nm/mm	機械的波長範囲	0 ~ 800 nm
波長分解能	0.028nm slit width 10 μm	波長分解能	FWHM 0.1 nm at 546.07 nm

3.4 液中微小ギャップアーク放電の発生

3.4.1 放電電圧電流特性

水中微小ギャップ放電の電圧電流の時間変化について示す。単発の放電を発生させるためにコンデンサパルス放電を用いた。コンデンサ放電は 800 pF のコンデンサにギャップスイッチを介して行った。精製水 (導電率: $1 \sim 5 \mu\text{S}/\text{cm}$) 中で電極間距離を $500 \mu\text{m}$ に設定して、充電電圧 -10 kV でコンデンサを充電し、放電させたときの電圧・電流・入力電力波形を図 3.6 に示す。

電圧の立ち上がり速度は $1.0 \times 10^{11} \text{ V/s}$ で、7.5 kV の電圧が電極間に印加される。電圧が印加されてから $1 \mu\text{s}$ 程度の放電遅れがあった後、全路破壊が生じ放電電流が流れ始める。放電遅れは液中放電特有の現象であり、破壊前駆過程を理解する上で重要となるため、次に電極間距離と極性による放電遅れ特性への影響を明らかにする。

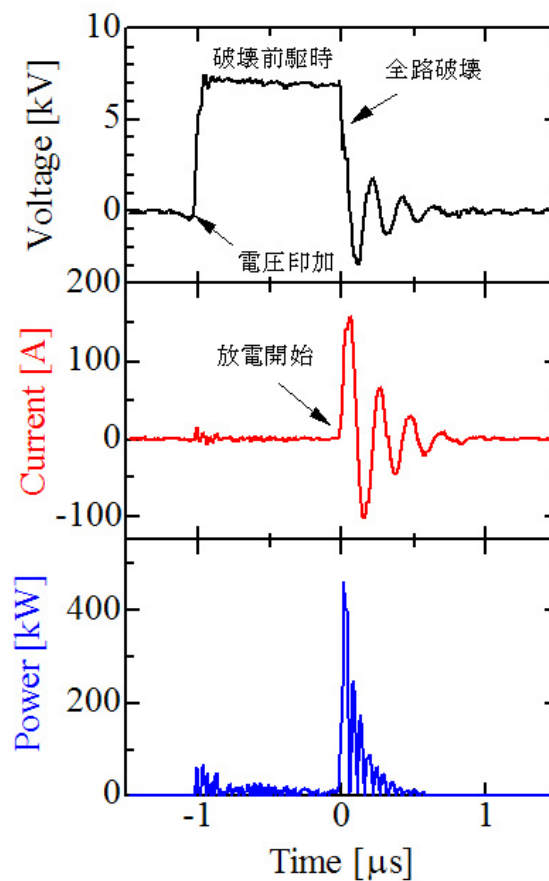


図 3.6: 電圧・電流・入力電力波形 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 $500 \mu\text{m}$)

3.4.2 放電遅れ特性

通常、液体誘電体に図 3.7 に示すインパルス電圧を印加した場合、その瞬時値が直流破壊電圧 V_D になっても直ちに破壊せず、ある時間後に破壊する。この時間を放電遅れ時間と言う [30]。放電遅れ時間は、破壊誘発因子 (初期電子) が電圧印加後に放電空間内に出現するまでの時間 t_s と、その後初期電子が更に破壊 (火花) を形成するのに要する時間 t_f の和として与えられ、前者を統計遅れ時間 (statistical time lag)、後者を形成遅れ時間 (formative time lag) と呼ぶ。すなわち、放電遅れ時間 t は

$$t = t_s + t_f \quad (3.1)$$

である。電圧印加後に時刻 t までで破壊しない確率を $p(t)$ とすると、その後引き続き時刻 t から $t + dt$ の間も破壊しない確率 $p(t + dt)$ は次式で与えられる。

$$p(t + dt) = p(t)(1 - \lambda_L dt) \quad (3.2)$$

ここで、 λ_L は火花を形成する初期電子のギャップ中における単位時間当たりの生成率であり、時間に依存せず一定と仮定する。 $p(0) = 1$ を考慮して、式 (3.2) より導かれる微分方程式を解くと

$$p(t) = \exp(-\lambda_L t) \quad (3.3)$$

が得られる。同一波形のパルス電圧を N 回印加して破壊遅れ時間が t 以上である回数が n であった場合は、 $p(t) = n/N$ であるので、

$$\frac{n}{N} = \exp(-\lambda_L t) \quad (3.4)$$

n/N と t の関係を表す曲線をラウエプロットと呼ぶ。

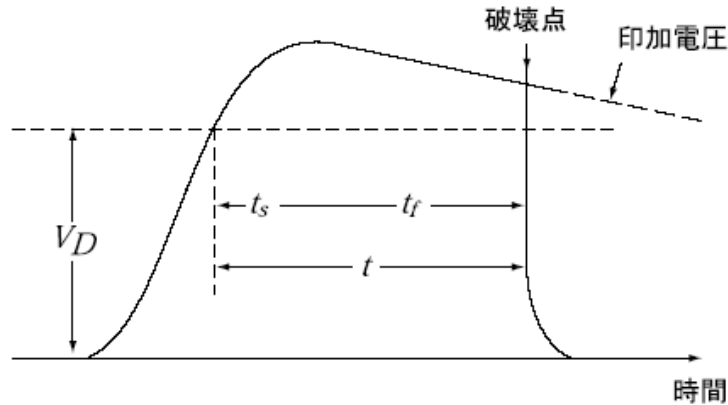


図 3.7: 放電遅れ時間の定義 [30]

電極間距離と極性による影響

精製水中で電極間電圧を ± 10 kV に設定したときの放電遅れ時間の電極間距離変化を図 3.8 に示す。(a) は正極性で、(b) は負極性である。電極間距離は $200 \sim 800 \mu\text{m}$ に変化させている。その結果、電極間距離が長いほど放電遅れ時間が長いことがわかる。これは電極間を短絡させるために必要なエネルギーが電極間距離の増加とともに増大するためである。また、正極性の方が放電遅れ時間が短く、プロットにばらつきが多い。これは、放電路を形成する全路破壊の物理機構に起因すると考え、次節でその詳細を明らかにする。

ラウエプロットから求めた放電遅れ時間の電極間距離変化を図 3.9 に示す。このとき、 $n/N = 0.368$ となる t を放電遅れ時間と定義している。ひとつのプロットは 50 回試行した結果である。電極間距離を広げていくと、正極性と負極性の放電遅れ時間の差が顕著に見られる。正極性時、電極間距離 $200 \sim 800 \mu\text{m}$ で放電遅れ時間は $0.12 \sim 1.2 \mu\text{s}$ に線形的に増大する。一方、負極性時、電極間距離 $400 \mu\text{m}$ 程度から上昇率が増加し、 $800 \mu\text{m}$ で放電遅れ時間は $6.1 \mu\text{s}$ となる。印加電圧を上げると放電遅れ時間は短くなる。一方、球電極 (曲率半径: 1 mm) を用いて電極間の電界を減少させると、放電遅れ時間が長くなる。また、実験時の時刻、天気、気温、湿度などによっても変化を及ぼすと考えられる。電極表面で発現する仕事関数を考慮すると電極材質、形状によっても影響を受ける。

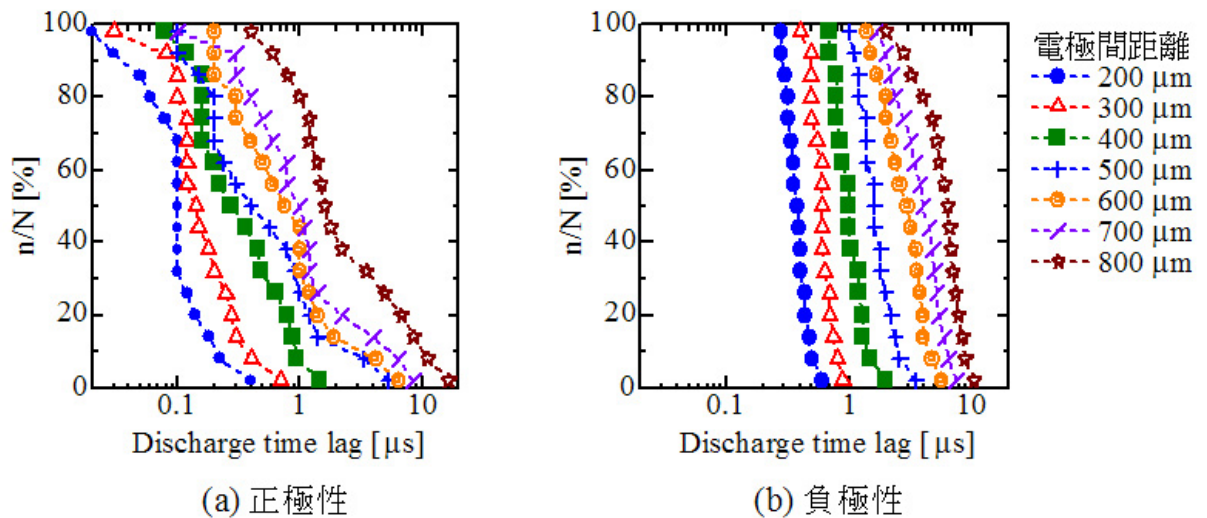


図 3.8: 放電遅れ時間のラウエプロット (a) 正極性 (b) 負極性

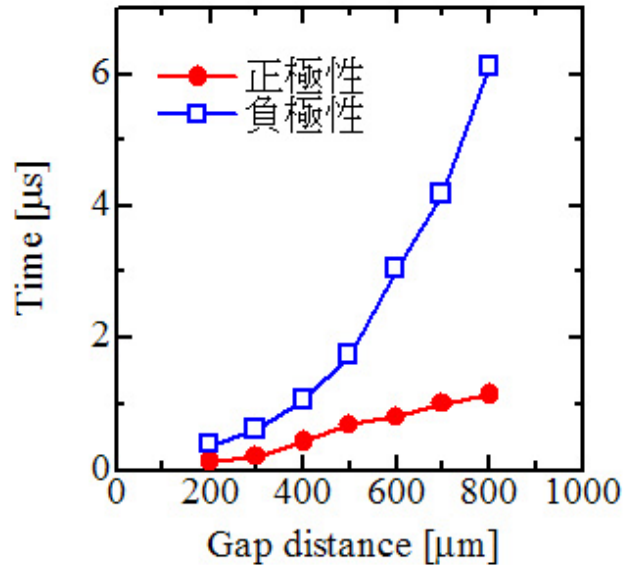


図 3.9: 極性を変えたときの放電遅れ時間

形成遅れ時間と統計遅れ時間

続いて、式 (3.1) から放電遅れ時間を形成遅れ時間と統計遅れ時間に分けて考える。形成遅れ時間が t_f の場合、 $t - t_f$ が (3.4) 式の t に対応し、また、 $\lambda_L = 1/t_s$ であるから、結局、

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{t - t_f}{t_s}\right) \quad (3.5)$$

となる。(3.5) 式より、 $n/N = 1$ のときの t が t_f 、 $n/N = 0.368$ のときの t が $t_f + t_s$ となるので、ラウエプロットより t_f 、 t_s を決定できる (図 3.10)。図 3.11(a) は正極性、(b) は負極性時の結果である。正極性時、統計遅れ時間 > 形成遅れ時間となり、一方負極性時、形成遅れ時間 > 統計遅れ時間となる。図 3.8(a) に示したように、正極性では放電遅れ時間にばらつきが生じたことから放電が毎回安定に発生し難いが、ひとたび放電路の形成が始まると $1 \mu s$ 以下で高速進展するという特徴がある。負極性では正極性と逆の傾向になり、放電時間のばらつきは小さいが放電路の形成時間が長い特徴をもつ。

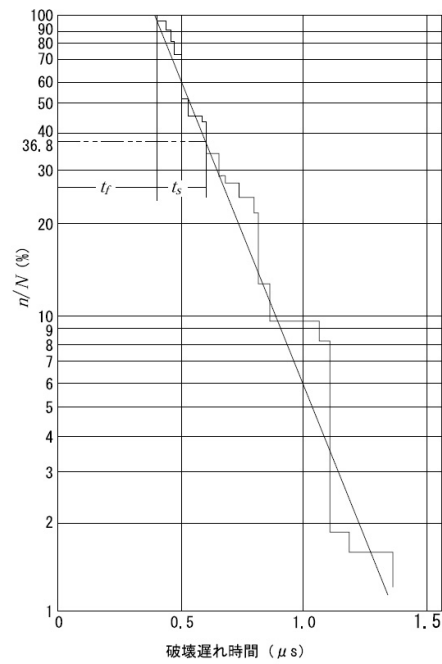
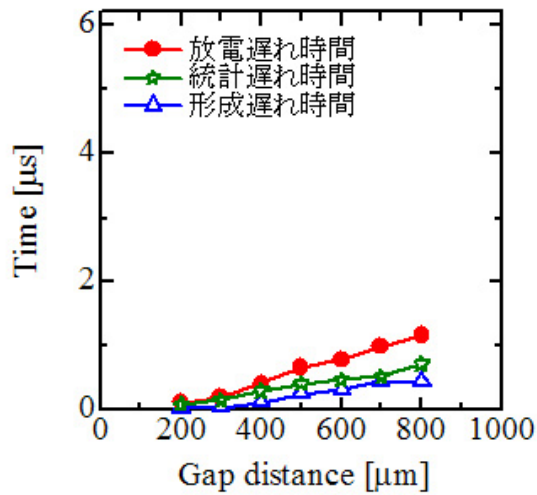
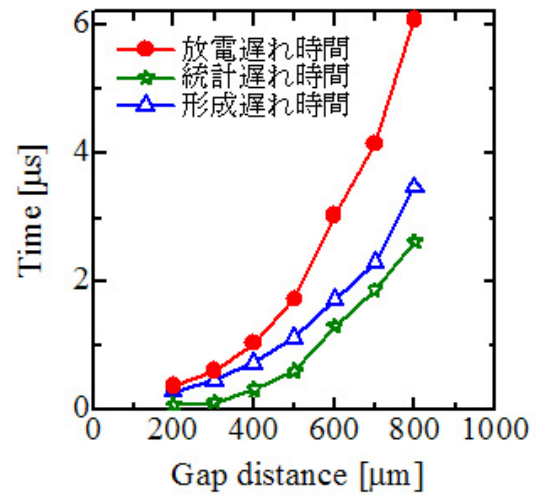


図 3.10: 放電遅れ時間の定義 t_f : 形成遅れ時間、 t_s : 統計遅れ時間 [30]



(a) 正極性



(b) 負極性

図 3.11: 形成・統計遅れ時間 (a) 正極性 (b) 負極性

3.5 破壊前駆過程

3.4.2 節から、同じ電極間距離でも極性によって放電遅れ時間特性が異なることがわかった。そこで、極性による影響についてレーザを用いた可視化 (付録 A 参照) により検討し、液体の絶縁破壊理論について考察する。また、導電率、電界分布による影響についても調べ破壊前駆過程の新しい知見を得る。

3.5.1 極性による影響

図 3.12 はワイヤ電極が正極性と負極性のそれぞれの場合における、破壊前駆時のレーザ・シャドウグラフ法による観測結果である。絶縁破壊した時刻を $t = 0$ s とする。図 3.12(a) の正極性の場合、放電遅れ時間が 300 ns の時の現象を観測している。 $t = -160$ ns でワイヤ先端から樹枝状のものが放射状に生じる。枝の発生は電圧印加と同時にではなく、電圧が印加されてから 100 ~ 200 ns 後に現れる。 $t = -80$ ns で広範囲な半円を形成し、速度 2 km/s 程度で対向電極へ進展する。対向電極へ達すると全路破壊が生じ、放電電流が流れる。一本の枝の直径は 10 μm 程度である。電極間距離を 200 μm としたときも同様の進展結果であった。枝状の先端部分は高電界が形成されているため衝撃波、紫外線や OH 等のラジカルが発生している [35]。電極間距離を大きくして絶縁破壊が起こらない条件にしても、ワイヤ近傍のみ枝状のものが観測された。

負極性の場合の結果を図 3.12(b) に示す。放電遅れ時間は 4500 ns である。 $t = -3300$ ns でワイヤ先端から凝集形状のものが生じる。 $t = -600$ ns で不規則に対向電極へ進展する。進展速度は 0.1 ~ 0.5 km/s 程度で、正極性の場合より 1 桁程度遅い速度である。極性によらず前駆現象はいずれもワイヤ側から進展し、対向の電極には変化がないことがわかる。また、ICCD カメラを用いて破壊前駆現象の発光を観測した結果、図 3.13 のようにワイヤ先端周りでわずかに発光が観測される。ワイヤを負極としたときにもワイヤ先端周りで発光が観測される。以上のように、進展開始位置は同じであるが、全路破壊の進展メカニズムは異なると言える。図 3.9 で正極性と負極性で放電遅れ特性を示した。正極性では、破壊前駆時の現象がストリーマ的であり、絶縁破壊を形成するまでの時間が短くなる。一方、負極性では、凝集状態のものが不規則な進展を示すため放電形成時間が長くなる。

ワイヤ電極先端の電界強度を有限要素法解析ソフトウェア (FEMLAB: Finite Element Modeling Laboratory) を用いて評価した。図 3.14 は電極間電圧 8 kV、電極間距離 500 μm のときの結果である。最大電界で 60 MV/m となっている。さらに電極間距離を 200 μm にすると、100 MV/m 程度の電界となる。水中の放電では、水中に存在するマイクロバブル内で高電界によって絶縁破壊し、その後、衝突電離が放射状の進展に寄与しており、枝状先端の電界放出が成長と進展に関与していると言われている [36]。

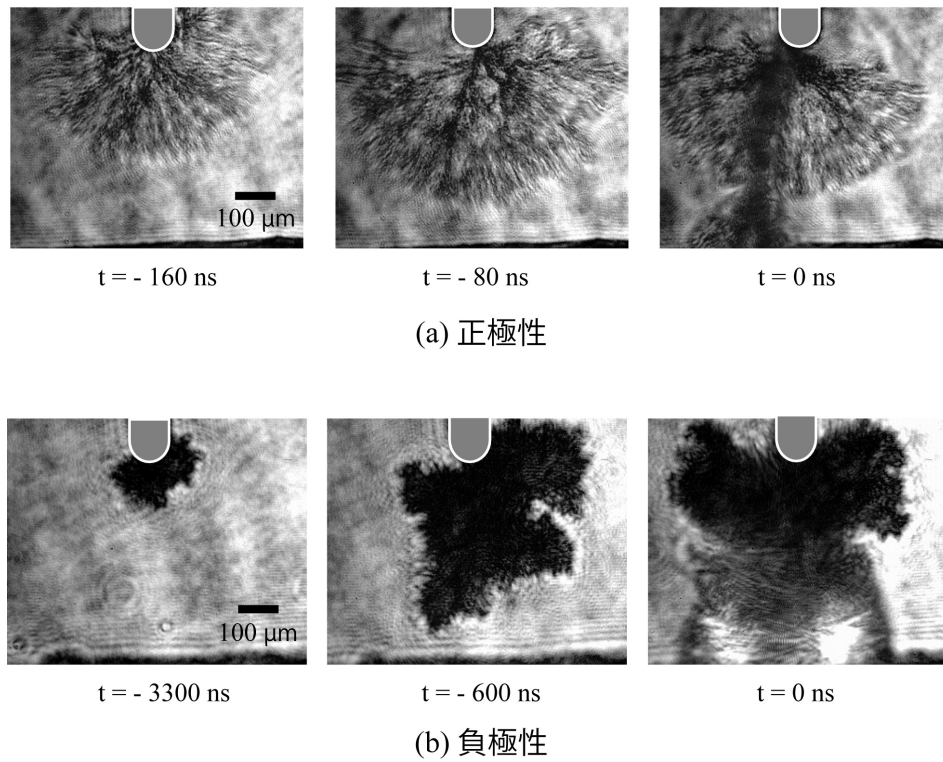


図 3.12: 極性による前駆現象の変化 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 $\pm 10 \text{ kV}$, 電極間距離 $500 \mu\text{m}$) (a) 正極性 (b) 負極性

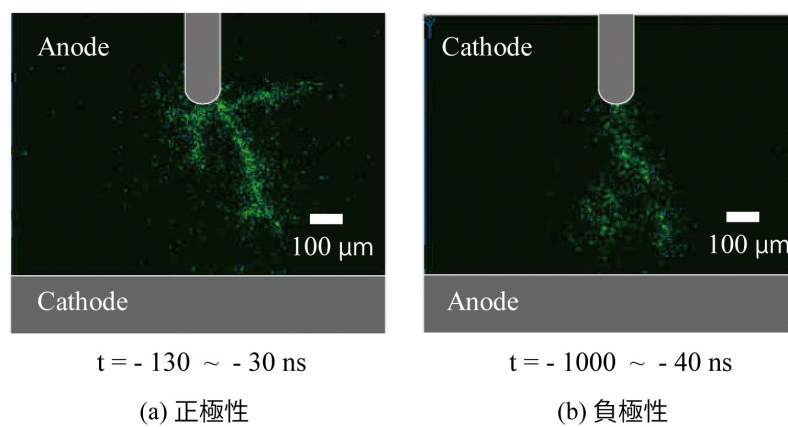


図 3.13: 前駆現象に伴う発光 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 $\pm 10 \text{ kV}$, 電極間距離 $500 \mu\text{m}$)

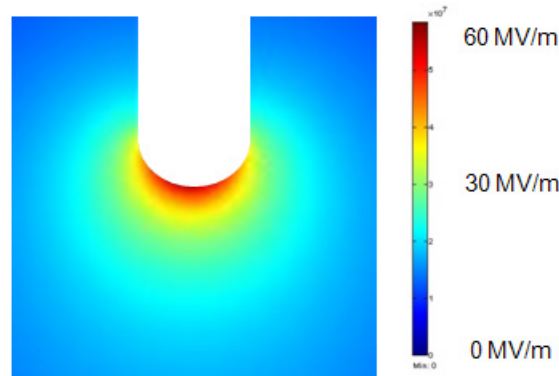


図 3.14: ワイヤ電極先端の電界シミュレーション (電極間電圧 8 kV, 電極間距離 500 μm)

3.5.2 導電率による影響

これまで、液体中での絶縁破壊研究は絶縁耐力の評価を目的として、変圧器油や精製水などの絶縁性液体を用いた研究が行われてきた。一方、導電性液体は電極間に印加される電圧が低下し、全路破壊が起こりにくいため、放電の分野では関心が持たれてこなかった。近年、化学的なメカニズムで加工する電解加工が研究されている [37]-[49]。工具電極の消耗が少ないことや硬さや靱性などには無関係に高速度の加工や複雑な形状を一工程で加工できる特徴を有している。また、放電を繰り返すと液体の導電率が変化することがわかっている。導電率が上昇すると液体中に電流が流れやすくなるため、導電率の低い精製水とは異なる現象が起こる。

そこで、精製水と硫酸ナトリウム水溶液を用いて、導電率の違いによる破壊前駆現象の変化を調べた。電極間距離は 500 μm であり、充電電圧は -10 kV でコンデンサ容量は 2000 pF である。導電率 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のときの電圧電流波形を図 3.15 に示す。電圧印加直後 10 kV 程度まで電圧が上昇するが、絶縁破壊のときには 5 kV にまで減少している。その間、電流は 35 A 程度流れる。高導電率の場合、電圧印加と同時に電流が流れ、電圧波形の減衰が速くなり放電が起こりにくい。コンデンサの容量が小さいほど、または溶液の濃度が高いほど電圧減衰の傾向が顕著になる。800 pF のコンデンサに 10 kV を充電したとき、導電率 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液では放電が発生しない。

図 3.16 はレーザ・シャドウグラフ法により観測した結果である。精製水 (図 3.16(a)) と Na_2SO_4 水溶液 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (図 3.16(b)) では樹枝形状がほぼ同様であるが、導電率が高い図 3.16(c),(d) では個々の樹枝径が大きくなる。放電の前駆段階における Na_2SO_4 水溶液 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を流れる電流は 5 A 程度であるが、1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の導電率では 70 A 程度に達する。その結果、高導電率になると絶縁破壊前の注入エネルギーが大きくなるため、樹枝形状が大きくなると考えられる。これは、ジュール熱の効果を受けて液体を蒸気化しているからである。そのため、導電率の違いによって前駆現象の進展メカニズムが変わる。ただし、放射状に広がること、ワイヤ側から進展することに関しては変わりがない。

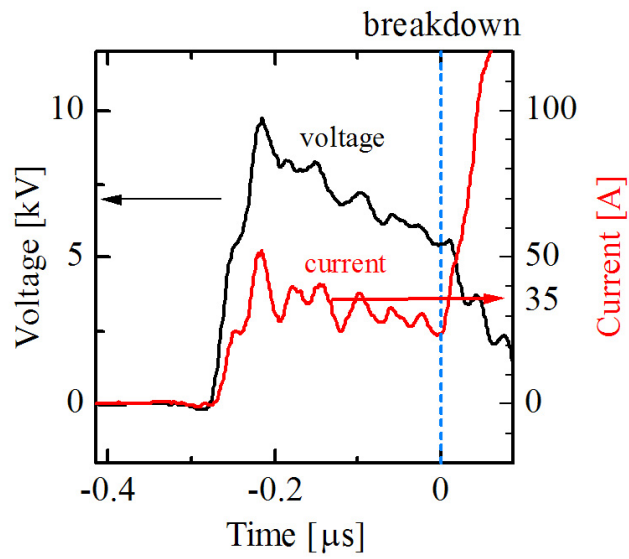


図 3.15: 電圧電流波形 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , Na_2SO_4 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

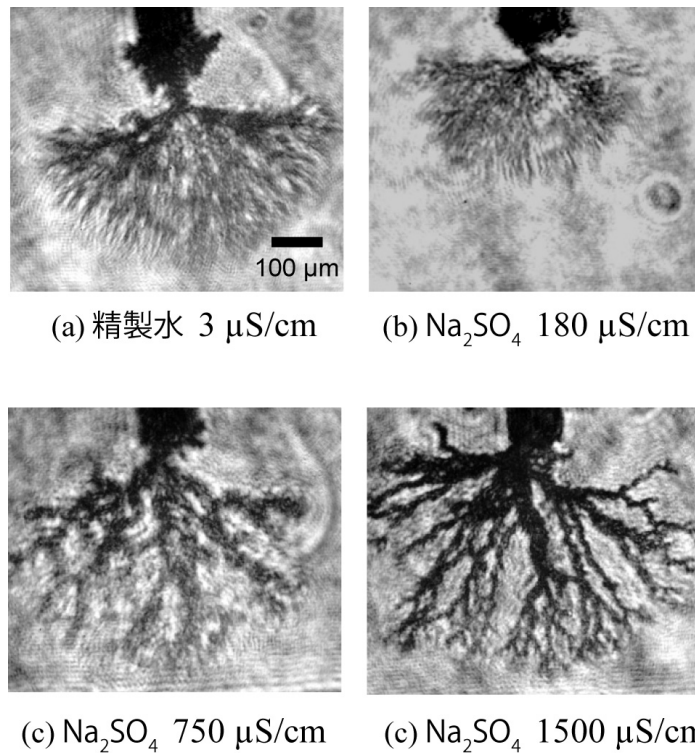


図 3.16: 導電率による前駆現象の変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

3.5.3 電界分布による影響

一様電界

直径 $100\ \mu\text{m}$ のタングステンワイヤ電極の代わりに、曲率半径 $1\ \text{mm}$ のタングステンカーバイド球電極を用いて、一様電界中での破壊前駆現象を調べた。図 3.17 はレーザ・シャドウグラフ写真である。電極間距離は $400\ \mu\text{m}$ であり、充電電圧は $-10\ \text{kV}$ でコンデンサ容量は $2000\ \text{pF}$ である。液体は精製水 (導電率: $1 \sim 5\ \mu\text{S}/\text{cm}$) である。ワイヤ電極と異なり、球電極を用いると電極間の電界は最大電界 $20\ \text{MV}/\text{m}$ の一様電界が形成される。その結果、局所的な電界が緩和され、破壊前駆時ではワイヤ電極の場合と異なり、放射状の進展が見られず、直径 $200\ \mu\text{m}$ 程度の気泡状のものが対向電極に向かって進展する。この理由は以下の 3 つが考えられる。

1. 電極に吸着していた気体に起因する気泡の成長
2. 水に溶け込んでいた気泡の絶縁破壊
3. 電気分解による気泡の発生

放電遅れ時間が $10 \sim 20\ \mu\text{s}$ 程度となり絶縁破壊に到るまでの時間が長くなったことから、電気分解による気泡の発生の可能性が高い。このことから、前駆現象が液体に与える影響は電子衝突プロセスや気泡絶縁破壊プロセスのほかに、化学的な電気分解の要素を含む。

球電極を用いた微小ギャップの水中放電について、文献 [50] ではマッハツェンダー干渉計による測定やシミュレーション計算を行っている。その結果、気泡の存在が重要視されている。気泡内の低密度領域における電界放出過程と気泡・液体間の誘電率の非連続性の結果、気泡中が高電界になり全路破壊を促すことが述べられている。

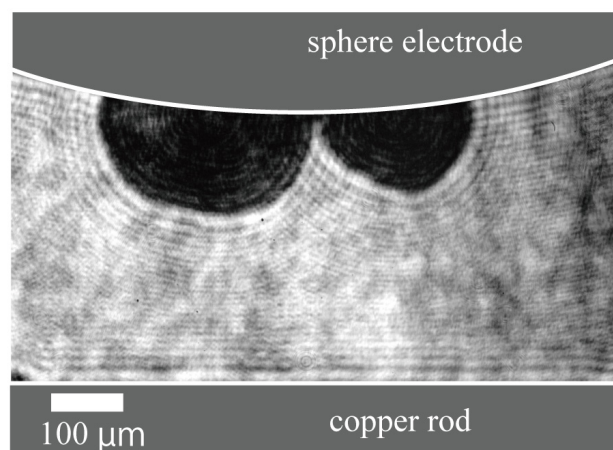


図 3.17: 球電極を用いた前駆現象の特性 (コンデンサ $2000\ \text{pF}$, 充電電圧 $-10\ \text{kV}$, 曲率半径 $2\ \text{mm}$, 電極間距離 $400\ \mu\text{m}$)

非対称電界

軸対称な電界とは異なり、棒電極を誘電体被覆し電界分布を変化させたときの概念図とその結果をそれぞれ図 3.18 と図 3.19 に示す。電極間距離は $500\text{ }\mu\text{m}$ であり、充電電圧は -12 kV とした。コンデンサ容量は 2000 pF である。電極構造は直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ のワイヤ電極とポリオレフィン材質の誘電体で被覆した銅棒電極である。誘電体厚さは $300\text{ }\mu\text{m}$ として、電界分布を変化させるために誘電体被覆位置を変化させた。それぞれの写真は放電遅れ時間が異なり、観測タイミングも異なる。全路破壊する数百 ns ～ 数 μs 前の現象である。図 3.19(a) では誘電体が被覆されている方向への枝状の進展は少なく、被覆なしの電極方向へ主に進展する。誘電体被覆がない場合と同様に枝状の進展であり、進展開始位置はワイヤ先端である。図 3.19(b) ～ (d) も進展方向と進展開始位置は同じである。誘電体被覆により、電界緩和がおこっているため、電界の強い方向へ枝状が進展する様子がわかる。図 3.19(e) ではワイヤ先端および誘電体の端部分で図 3.12(b) の負極性時に似た凝集状態のものが観測される。誘電体部分で電界放出が起こることはないので、電界印加による気泡の絶縁破壊が原因と考えられる。このように、電界分布を変化させることで発現する現象が異なる。

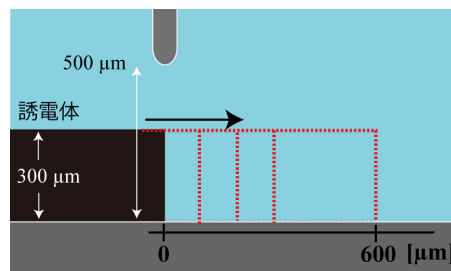


図 3.18: 非対称電界の概念図

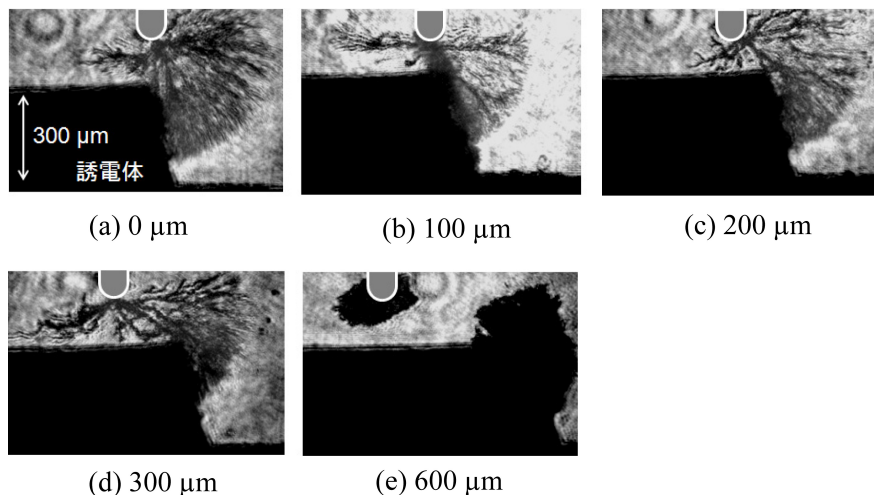


図 3.19: 誘電体被覆による前駆現象への影響 (コンデンサ 2000 pF , 充電電圧 -12 kV , 電極間距離 $500\text{ }\mu\text{m}$, 誘電体厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$)

3.6 アーク進展過程

放電路が形成されると、瞬時に水中でアーク放電に移行する。ここでは、液体とアークプラズマ界面の反応によって発生する衝撃波とアーク柱に着目し、水中放電の物理現象の理解を図る。まず始めに、レーザ・シュリーレン法を用いて衝撃波を可視化し、速度、圧力および進展過程を明らかにする。次に、レーザ・シャドウグラフ法および ICCD カメラを用いてアーク進展過程を調べる。最後に、分光器を用いて連続スペクトル発生要因と励起温度の時間変化を示す。

3.6.1 衝撃波の発生

レーザ・シュリーレン法を用いて絶縁破壊によって生じる衝撃波の可視化を行った (付録 B 参照)。衝撃波の観測時のみコンデンサ容量 200 pF で、電極間距離と印加電圧を変更した。図 3.20 は電極間距離 50 μm で、印加電圧が -5 kV のときのレーザ・シュリーレン写真である。水中での絶縁破壊によって衝撃波が生成され、衝撃波面が数層重なりつつ半同心円状に高速で広がる。 $t = 400 \text{ ns}$ を超えると衝撃波が写真枠より大きくなり、やがて消滅する。衝撃波の進展は拡張する方向のみ発生する。衝撃波は、エネルギーが非常に短時間に蓄積されて瞬間的に開放されるときに、例えば爆発、放電、高速の相変化、衝突、高速変形、あるいは高速飛行に伴って発生する圧力擾乱の伝播によって現れる、音速を超えて伝わる不連続な圧力波と定義される [51]。

衝撃波面位置の時間変化をプロットした結果を図 3.21(a) に示す。ワイヤの中心を 0 とし、横軸を x 座標として波面の位置を時間毎にプロットした結果である。 $t = 300 \text{ ns}$ 程度の時間で 500 μm 程度進展しており、高速な進展であることがわかる。図 3.21(a) から求めた速度の結果を図 3.21(b) に示す。伝搬速度は 1.5 km/s $\sim$ 2.5 km/s 程度である。水の音速は 1.45 km/s である。圧縮流体の力学的特性を用いて、衝撃波速度と圧力の関係を解析すると以下のユゴニオの関係式が得られる。

$$P = \rho_0 u_s u_p \quad (3.6)$$

$$u_s = A + B u_p \quad (3.7)$$

P は衝撃波の圧力、 ρ_0 は水の密度 (1 g/ m^3)、 u_s は水中衝撃波速度 (m/s)、 u_p は粒子速度 (1.45 km/s)、 A は水中の音速 (1.45 km/s) で、 B は係数 (1.99) である。衝撃波 P を u_s の関数として求めると、

$$P = \rho_0 u_s \frac{u_s - A}{B} \quad (3.8)$$

衝撃波の圧力を式 (3.8) より算出したところ約 0.6 GPa である。このように衝撃波のマッハ数が 1 に近くても衝撃波の過剰圧は容易に 1000 気圧を超える。この圧力が膨張波に作用して短時間で消滅するときには、大きな引っ張り力が発生して気泡が発生する。水の音速は 1.5 km/s で空気の音速の 4.5 倍である。したがって、水中では膨張波の伝搬速度は速く、圧力が減少する速度も気体の場合に比べて大きくなる [51]。

医療分野では、アークの熱で液体が爆発的に気化・膨張し衝撃波が発生することを利用した応用が考えられている。例えば、衝撃波を利用すると腎臓の奥などにできた結石を手

術せずに細かく砕くことができる。さらに、高圧は生命活動に影響を及ぼす因子であることがわかっている [54]。数百 MPa 以上の圧力で殺菌効果がある。また、圧力インパルスが数 Pa·Sec 程度で細菌、微生物などを死滅させることができる [55]。

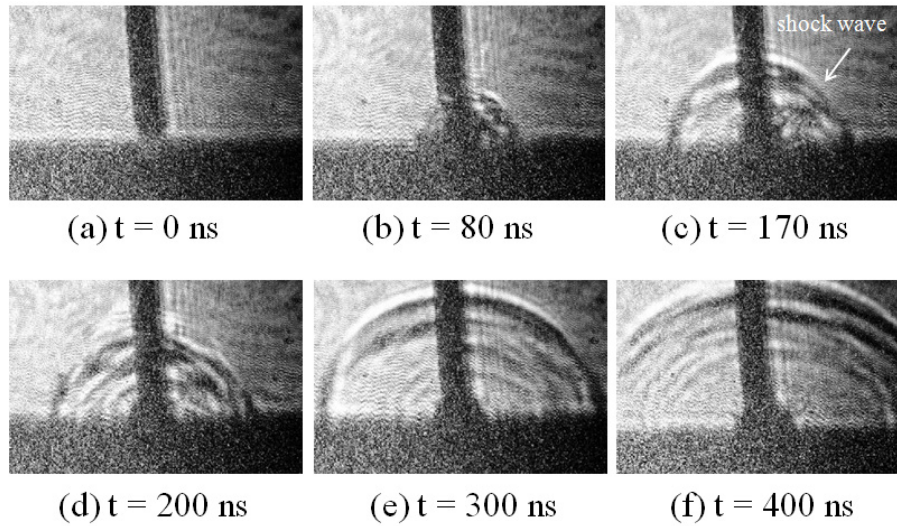


図 3.20: レーザ・シュリーレン法を用いた衝撃波の進展過程の観測 (コンデンサ 200 pF, 充電電圧 -5 kV, 電極間距離 50 μm)

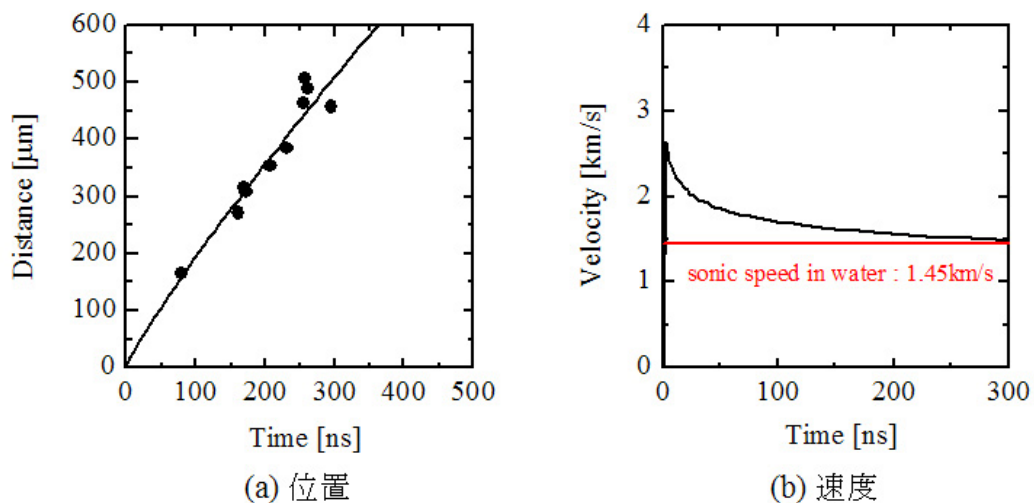


図 3.21: 衝撃波の特性 (コンデンサ 200 pF, 充電電圧 -5 kV, 電極間距離 50 μm) (a) 衝撃波面の位置 (b) 進展速度

3.6.2 放電進展過程

水中アーク放電は数 μs の過渡現象である。気中放電とは異なり、密度変化が大きく強い発光を伴う。ここでは、レーザ・シャドウグラフ法と ICCD カメラを用いた観測結果を示す。

図 3.22 は電極間距離 $500\text{ }\mu\text{m}$ で、印加電圧が -10 kV のときのレーザ・シャドウグラフ写真である。絶縁破壊した時刻を $t = 0\text{ s}$ とする。それぞれの写真は異なる放電で撮影したもので、図 3.23 の電圧電流波形の (a)～(c) に対応する。(a) $t = 100\text{ ns}$ では、絶縁破壊直後に電極間で高密度なアーク柱が形成され、その周りには衝撃波が観測される。このとき、最も発光の強い期間である。(b) $t = 200\text{ ns}$ の影はアークで加熱されて水が蒸発した様子を表している。周りの水と比較すると密度が高いため、光が透過できず黒い影となって写真に現れる。(c) $t = 700\text{ ns}$ になると、中心で発生した蒸気的气泡が半径方向へ広がる。このとき電流はほぼ 0 であるが、気泡はさらに広がりを見せる。

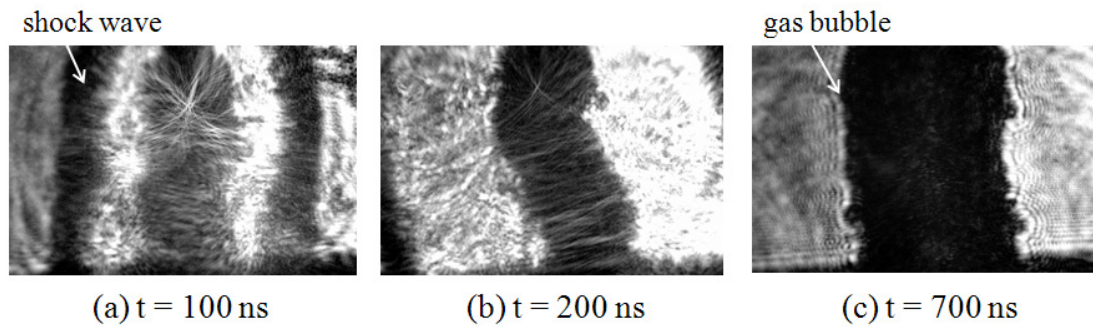


図 3.22: レーザ・シャドウグラフ法を用いたアーク進展の観測 (コンデンサ 800 pF , 充電電圧 -10 kV , 電極間距離 $500\text{ }\mu\text{m}$)

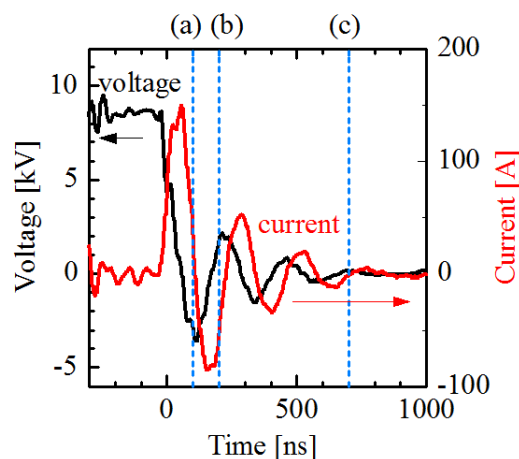


図 3.23: レーザ・シャドウグラフ法の測定タイミング (コンデンサ 800 pF , 充電電圧 -10 kV , 電極間距離 $500\text{ }\mu\text{m}$)

レーザ・シャドウグラフ法では衝撃波、アーク柱、気泡の観測ができた。次に放電時の発光の様子を調べるために ICCD カメラによる撮影を行った。放電と同期させることで ns の撮影が可能となる。そこで、ICCD カメラの撮影トリガをディレイパルスからの外部トリガとし、ディレイパルスからはそれとともにギャップスイッチへのパルスも出力する。ディレイパルスからの信号は、一度 E/O 変換された後にパルスジェネレータに入力され、ここから電圧 500 V 程度のパルスが出力される。これをサイリスタパルスによって 2 kV 程度まで昇圧し、ギャップスイッチに入力しスイッチングを行う。これにより電極間にコンデンサのエネルギーを注入して放電させ、その様子を ICCD カメラによって撮影した。ディレイパルスによって ICCD カメラへの信号にディレイを加えて撮影タイミングを変化させることで、放電による発光の進展を観測できる。

図 3.24 は電極間距離 500 μm で、印加電圧が -12 kV のときの放電写真である。露光時間は 10 ns とした。絶縁破壊した時刻を $t = 0$ s とする。それぞれの写真は異なる放電で撮影したもので、図 3.25 の電圧電流波形の (a)～(g) に対応する。

図 3.24(b),(c) では、絶縁破壊直後、主放電のアーク柱に加えて細いフィラメントが多数生成されている様子がわかる。フィラメントの直径は 10 μm ～ 20 μm 程度である。ワイヤ先端に数十～数百 MV/m 程度の高電界が印加されているため、電離プロセスでフィラメントが進展していると考えられる。ワイヤを負極、銅棒を正極として同じ電圧を印加した場合、正極性のときとは異なりフィラメント状の発光は観測されない。電界強度、電界分布が正極性と同一であるにもかかわらず、フィラメントが生成されないのはフィラメント先端で電子衝突電離プロセスがないためであると考えられる。図 3.24(d) $t = 260$ ns 時には強い発光を伴う太いアーク柱が電極間に形成される。その後、電流減少とともに徐々に発光が弱まりアーク柱は消滅する (図 3.24(e)～(g))。このときの発光の時間変化を光電子増倍管で観測した結果を図 3.26 に示す。一般に放電発光の減衰は指数的に減衰することが知られており、式 (3.9) であらわされる。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.9)$$

寿命時間は $\tau = 0.28 \mu\text{s}$ となる。正極性よりも負極性のときには寿命時間が 0.1 μs 程度短くなった。これは正極性時には、ワイヤ先端周辺の高電界領域によって加速された高エネルギーの電子が衝突するためであり、負極性時は電子の衝突が低電界領域であるからだと考えられる。

正極性

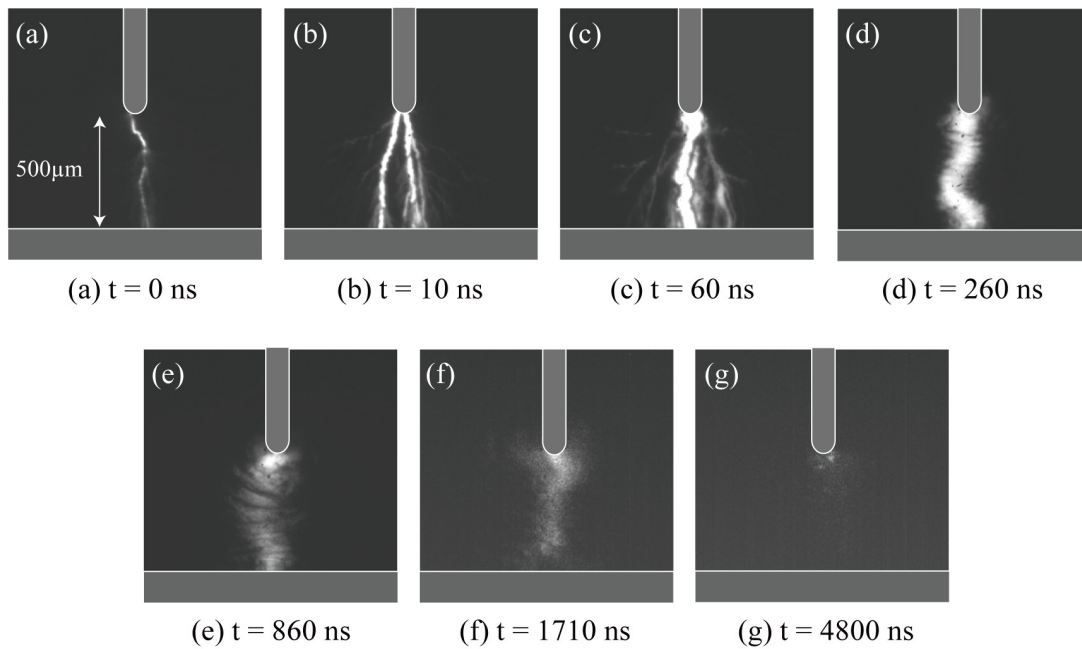


図 3.24: ICCD カメラを用いたアーク進展の観測 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -12 kV, 電極間距離 500 μm)

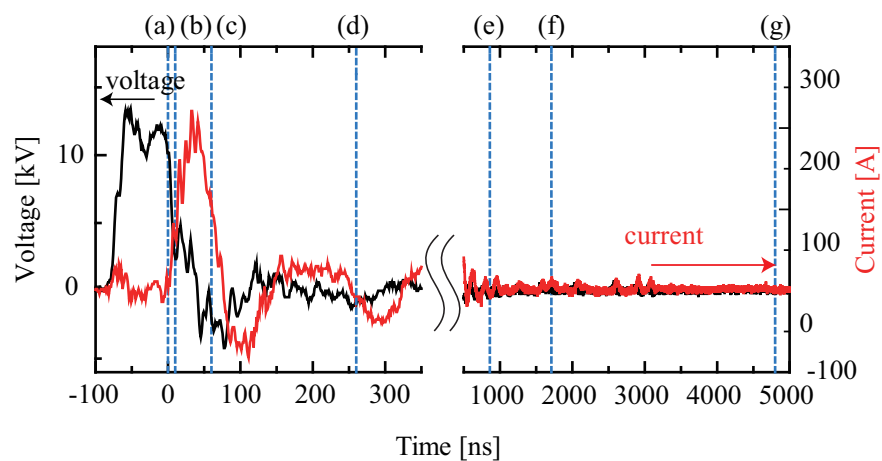


図 3.25: ICCD のタイミング

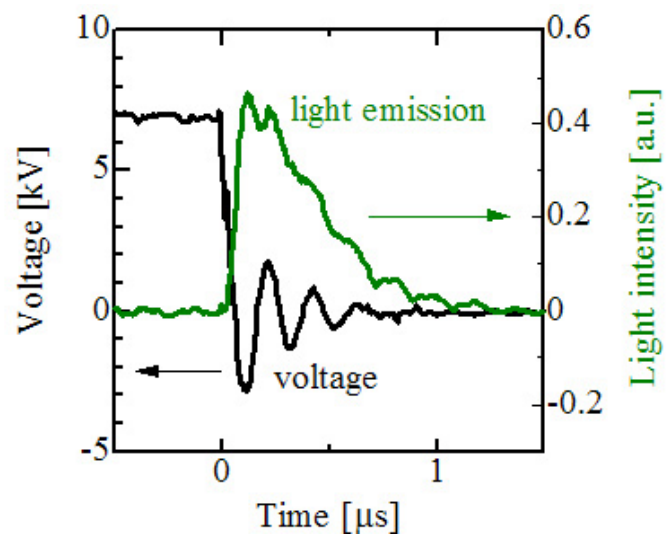


図 3.26: 放電電圧・可視光波形の時間変化 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

3.6.3 分光計測

次に、放電発光スペクトル分布の概略を調べた。測定用に小型分光器（Stellar Net 社製: EPP2000C - UV + VIS）を用いた。充電電圧 -10 kV、放電繰り返し周期 10 Hz、電極間距離 500 μm で、露光時間を 2 s として観測したときの発光スペクトルを図 3.27(a) に示す。比較として、同一電極での気中放電の発光スペクトルを図 3.27(b) に示す。図 3.27(a) の発光スペクトルから CuI、WI、 H_α 、OI のスペクトルをわずかに確認できる。しかし、350 ~ 800 nm のすべての領域にわたる連続スペクトル、線スペクトルの詳細な確認ができない。気中放電の場合では、CuI、WI、 H_α 、NI、OI のスペクトルが顕著に観測される。スペクトル線の広がりや、発光原子が周囲の電子やイオンと相互作用することによって生じる。これは、シュタルク効果やドップラー効果として知られている。液中は気中よりも原子数密度が大きく高密度の放電が発生するが、2つの効果で説明できるだけの電子数密度が発生しているとは考えられない。水中放電の場合、電極間距離を 3 mm 程度にまで広げてスペクトル観測を行い、同様の連続スペクトルの結果を得る。黒体放射と類似したスペクトル形状をしているためフィッティングを行った結果を図 3.28 に示す。水中の放電が黒体放射に類似した結果を示す報告がなされている [56]。黒体放射は熱平衡にある電磁場と同じスペクトルを持つことから、温度に応じて一意のスペクトル分布が下記の式 (3.10) で決定される。

$$B(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3.10)$$

本実験では、15000 K ~ 17000 K の温度に対応した黒体放射スペクトル分布に一致する。

放電発生直後の発光スペクトルに関して、分光器に ICCD カメラを取り付けて露光時間 200 ns として測定した。電極間距離 500 μm で 2000 pF のコンデンサに -10 kV 充電をした精製水中での放電について、波長領域 510 ~ 530 nm で求めた発光スペクトルの時間変化を図 3.29 に示す。全路破壊時を $t = 0$ とする。521.82 nm の波長の発光強度を

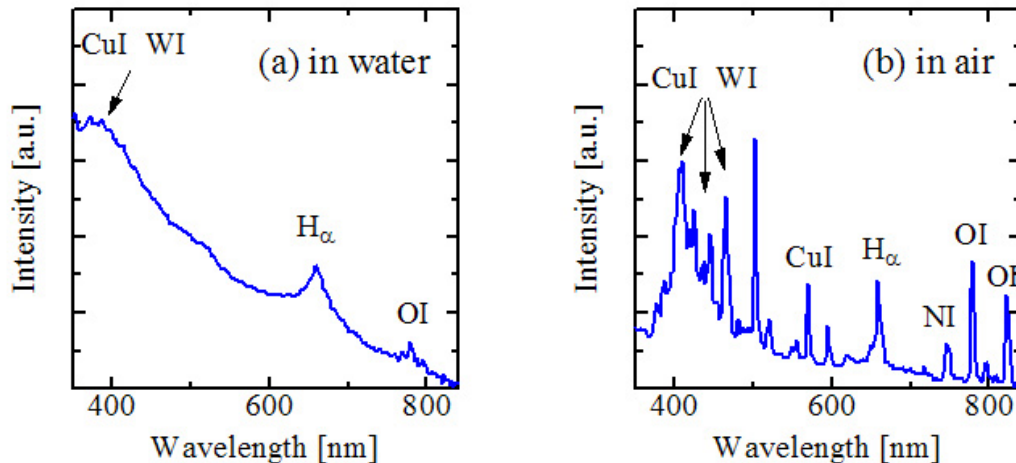


図 3.27: 微小ギャップ放電の発光スペクトル分布 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , 周波数 10 Hz) (a) 液中 (b) 気中

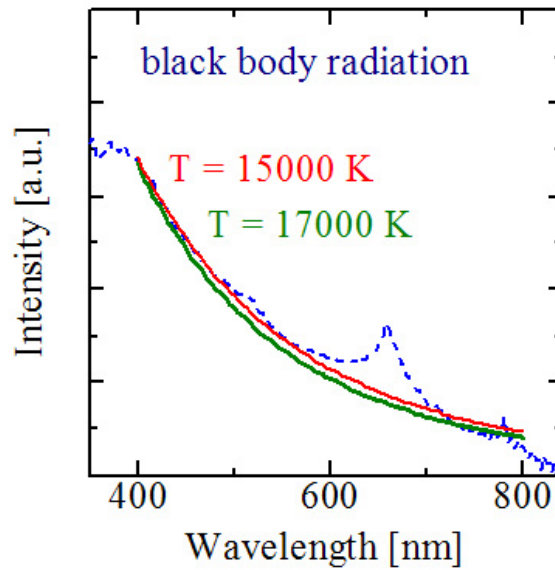


図 3.28: 黒体放射スペクトル分布による近似

1 に規格化している。

放電が開始しアーク電流が継続している $0 \sim 1.5 \mu\text{s}$ の時間では、連続スペクトルをもつ発光が観測される。このようにスペクトルが広がりを持つことの研究は放電分野以外に、ソノルミネッセンスの分野で幅広く研究されている。ソノルミネッセンス (sonoluminescence) とは、液体中の気泡が超音波によって圧壊したときに起こる発光である [57]。気泡の内部では、高温によって熱励起された原子・分子による発光や、ラジカルによる化学発光が生じる。また、強く圧縮された気泡からは電離した気体からのプラズマ発光も生じると言われている。単一気泡ソノルミネッセンスの発光は、気泡内気体のプラズマ化に伴い生じた電子の熱運動に伴う制動放射であると考えられており、同様の理論が水中放電で適用できる可能性が高い。制動放射は自由電子が正イオン近傍でのクーロン場で減速され、この減速のエネルギー低下に対応する自由電子-自由電子間遷移に伴う連続スペクトルを発生する。特に、高気圧・高温ガスからの連続スペクトルでは重要となる放射である。ICCD カメラを用いて連続スペクトル発生期間の発光観測を行った結果、直径 $100 \mu\text{m}$ 程度の強い発光を伴うアーク柱が観測された。このアークは周囲を水で取り囲まれた状態にあり、高密度・高温な放電が形成され、水と接していることから電子が水に吸収および再結合されたと考えられる。再結合放射も同様に連続スペクトルとなる。

$t = 1.5 \mu\text{s}$ 後、連続スペクトルは線スペクトルに変化する。放電電流消滅後は、気中放電と同様に電極材料である銅の原子線 510.55 nm 、 515.32 nm 、 521.82 nm 、 529.25 nm の発光が観測される。

発光強度が大きい 521.82 nm 付近の $t = 0.5 \sim 2.6 \mu\text{s}$ におけるスペクトルの時間変化を図 3.30 に示す。全路破壊後から徐々にスペクトル幅が狭くなる。 $1.5 \mu\text{s}$ 程度で放電電流が流れ終わった後もスペクトルが観測される理由は、放電によって生成された銅の励起種が基底準位に落ちるまでに $1 \mu\text{s}$ 程度要するためである。

単一チャネルモードを使用すると、特定の励起種の発光強度の時間変化を測定できる。これは、励起種の生成過程や発光寿命を知る上で必要となる。発光時間は放電電流時間に依存するため、電流と同期を取り測定した。CuI 521.82 nm の発光強度と放電電流の時間変化を図 3.31 に示す。放電電流の流れ始めと同時に急激に発光強度が高くなり、 $t = 0.15 \mu\text{s}$ 程度で最大となる。その後、指数関数的に減少し、電流が 0 となる付近で発光強度がわずかに増える。ICCD カメラの観測からも放電電流が 0 になった後も発光が長く観測される結果が示されており、金属電極が放電によって溶融除去されたものが水中に長く存在する。もしくは、光や放射線で励起された物質が、励起を止めた後も長時間にわたって発する燐光の影響もある。

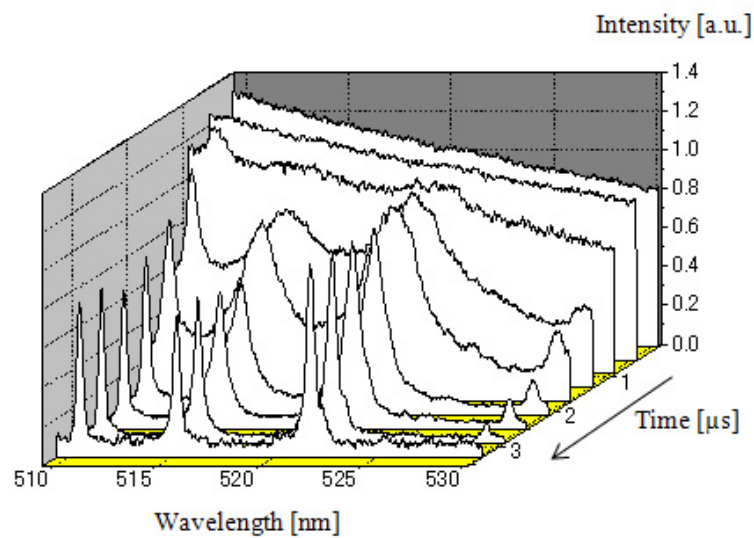


図 3.29: 水中微小ギャップ放電による銅スペクトルの時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , $\lambda = 510 \sim 530 \text{ nm}$)

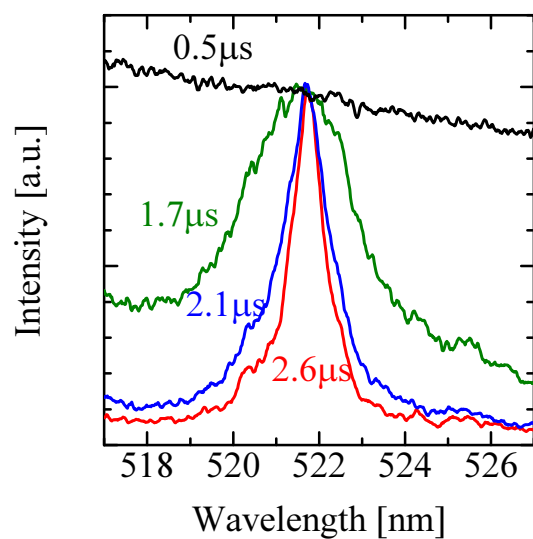


図 3.30: CuI (521.82 nm) 付近のスペクトルの時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , $t = 0.5 \sim 2.6 \mu\text{s}$)

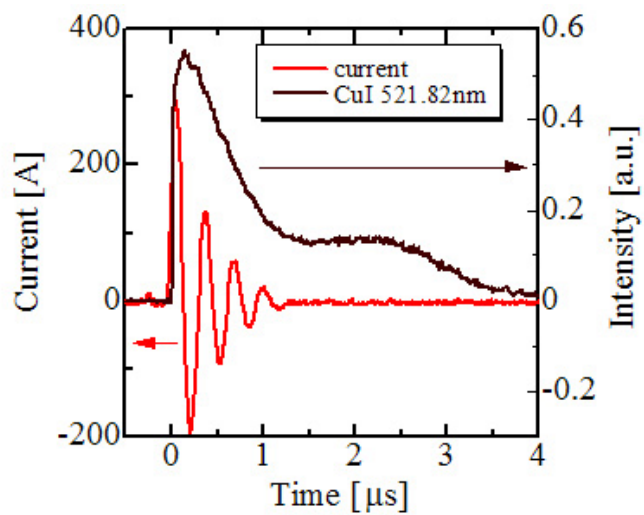


図 3.31: 放電電流と銅スペクトルの時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

波長領域 392 ～ 412 nm で求めた発光スペクトルの時間変化を図 3.32 に、波長領域 648 ～ 668 nm で求めた発光スペクトルの時間変化を図 3.33 に示す。全路破壊時を $t = 0$ とする。図 3.32 は主に電極材質のタングステンのスペクトル線 400.88 nm の強度を 1 として規格化している。また、図 3.33 は水の解離によって発生する H_{α} のスペクトル線で、656.28 nm で規格化している。

$t = 0 \sim 1.5 \mu\text{s}$ の時刻では、ブロードな連続スペクトルをもつ発光が観測され、その後線スペクトルに変化する。これは銅スペクトルの時と同様である。

図 3.34 は単一波長分解計測の結果で、電流、CuI(521.82 nm)、WI(400.88 nm)、 H_{α} (656.28 nm) の発光強度の時間変化である。WI は最初の減衰は速いが $t = 1 \mu\text{s}$ 程度から減衰が緩やかになる。一方、 H_{α} の減衰は直線的である。また、CuI の発光のみ $t = 1.5 \mu\text{s}$ 付近で発光強度が一定になり、その後徐々に減衰する変化が見られる。

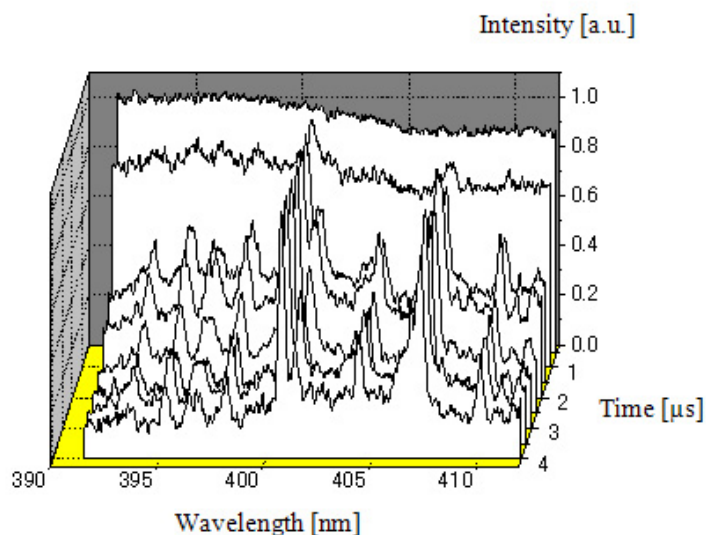


図 3.32: 水中微小ギャップ放電によるタングステンスペクトルの時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , $\lambda = 392 \sim 412 \text{ nm}$)

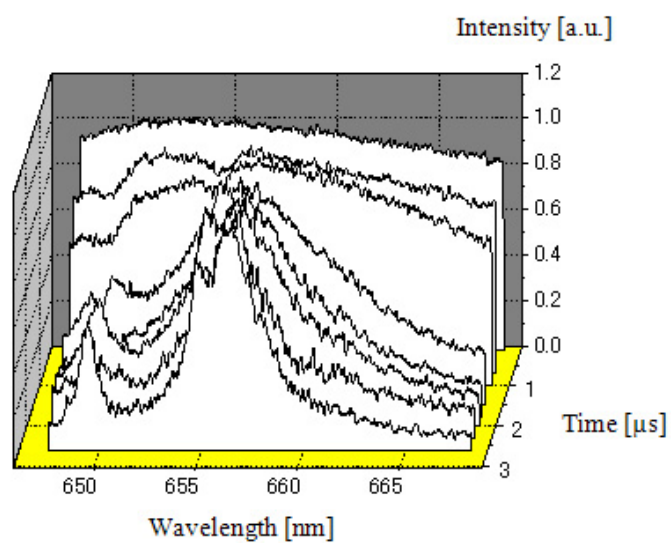


図 3.33: 水中微小ギャップ放電による水素スペクトルの時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm , $\lambda = 648 \sim 668 \text{ nm}$)

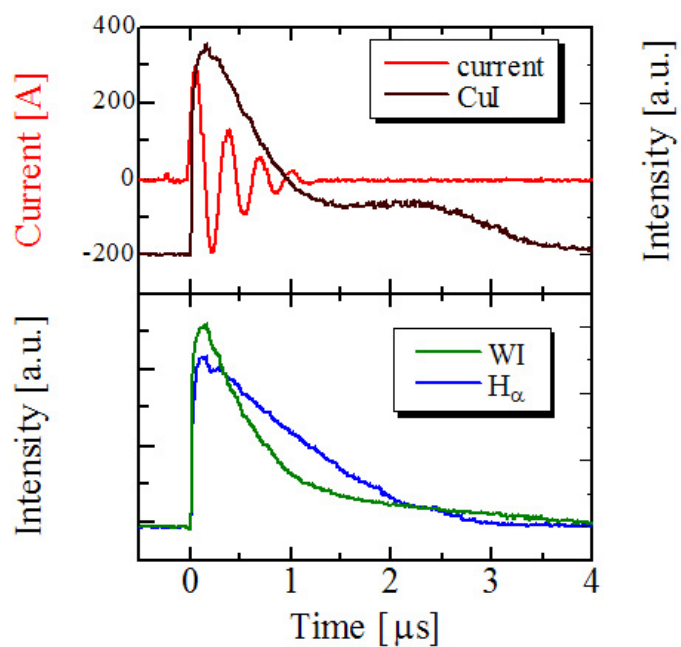


図 3.34: 放電電流と CuI, WI, H_{α} の時間変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

励起温度測定

線スペクトルの強度比からボルツマンプロットを利用し (付録 H 参照)、銅の励起温度を算出した結果を図 5.15 に示す。コンデンサ容量 800 pF と 2000 pF の二種類を用いたときの放電による励起温度の結果をまとめている。放電開始直後は連続スペクトルとなるため、励起温度が求められない。放電電流消滅後は線スペクトルとなり、励起温度が算出可能となる。その結果、800 pF コンデンサの場合 7500 K ~ 11000 K、2000 pF コンデンサの場合 9500 K ~ 12000 K である。800 pF では電流が継続する時間が短く、注入エネルギーも小さいため温度がすみやかに低下する。放電開始直後の励起温度は算出できないが、急速に 1 万 K 以上に温度上昇していると考えられる。このとき、衝撃波の発生・伝搬が確認されており、温度が 1 万 K 以上、圧力が数百 MPa 程度という超高温高密度状態が瞬間的に発生している。圧力は式 (3.8) から約 0.6 GPa 程度であることをすでに算出している。

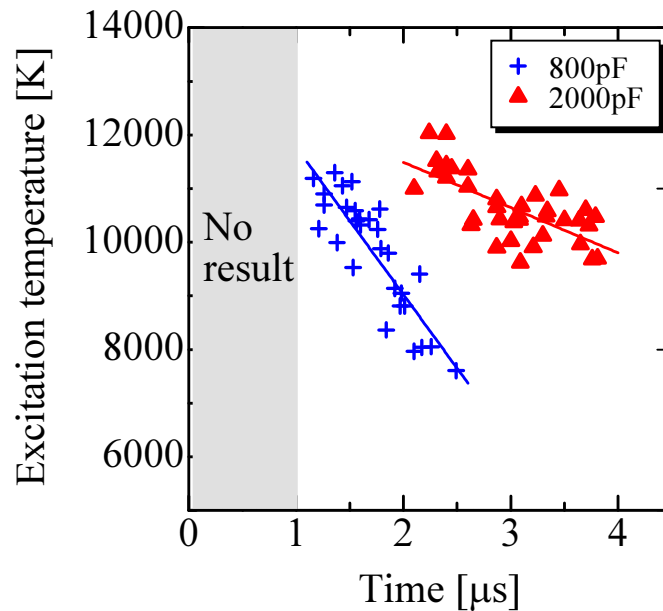


図 3.35: 励起温度の時間変化 (コンデンサ 800 pF と 2000 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

3.7 まとめ

ギャップスイッチを介したコンデンサパルス放電を用いて液体とプラズマ界面で発現する現象特性を評価した。具体的には、微小ギャップにおける液中放電を破壊前駆過程とアーク進展過程の2つに分けて検討し、水中放電の物理現象の理解を深めることができた。以下に主要な結果を述べる。

- 放電遅れ時間は、電極間距離を広げていくと、正極性と負極性で顕著な差が見られる。正極性時、電極間距離 $200 \sim 800 \mu\text{m}$ で放電遅れ時間は $0.12 \sim 1.2 \mu\text{s}$ に線形的に増大する。一方、負極性時、電極間距離 $400 \mu\text{m}$ 程度から上昇率が増加し、 $800 \mu\text{m}$ で放電遅れ時間は $6.1 \mu\text{s}$ となる。
- 破壊前駆過程は、極性によらずワイヤ電極側から対向電極に向けて進展する。ただし、正極性ではワイヤ先端から樹枝状のものが放射状に生じ、負極性では凝集状態のものが不規則な進展を示す。どちらの場合も、水中に存在するマイクロバブル内で高電界によって絶縁破壊し、衝突電離および枝状先端の電界放出が進展に寄与している。
- アーク進展過程は、絶縁破壊に伴う急激な圧力の上昇が起こり衝撃波やアーク柱が形成される。プラズマの周りが液体で満たされているため、放電が電極間の狭い空間に閉じ込められ、高温高密度プラズマによる連続スペクトルが発生する。

参考文献

- [1] Osamu Takai, “Solution plasma processing (SPP)”, *Pure Appl. Chem*, Vol. 80, No. 9, pp. 2003-2011, 2008.
- [2] Michael Butcher, et al., “Conduction and Breakdown Mechanisms in Transformer Oil”, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, Vol. 34, No. 2, pp. 467-475, 2006.
- [3] I. M. Gavrilov, et al., “Dynamics of Prebreakdown Phenomena in a Uniform Field in Water”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 1, No. 3, pp. 496-502, 1994.
- [4] S Ingebrigtsen, et al., “Effects of additives on prebreakdown phenomena in liquid cyclohexane: II. Streamer propagation”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 40, pp. 5624-5634, 2007.
- [5] Ryoichi Hanaoka, et al., “Electrical Treeing in Hexagonal Ice Crystals under Applied Impulse Voltage”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 6, pp. 939-945, 2004.
- [6] A. Denat, “High Field Conduction and Prebreakdown Phenomena in Dielectric Liquids”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 13, No. 3, pp. 518-525, 2006.
- [7] A. Larsson, et al., “Laser-Triggered Electrical Breakdown in Liquid Dielectrics Imaging of the Process by the Shadowing Technique”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 8, No. 2, pp. 212-219, 2001.
- [8] P. E. Frayssines, et al., “Prebreakdown Phenomena at High Voltage in Liquid Nitrogen and Comparison with Mineral Oil”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 9, No. 6, pp. 899-909, 2002.
- [9] H. Yarnashita, et al., “Prebreakdown Phenomena in Hydrocarbon Liquids”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 23, No. 4, pp. 739-750, 1988.
- [10] A. Beroual, et al., “PREBREAKDOWN PHENOMENA IN LIQUID DIELECTRICS”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-21, No. 4, pp. 613-627, 1986.

- [11] G Touya, et al., “Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 5236-5244, 2006.
- [12] YASUSHI OHSAGO, et al., “Effects of Shock Wave on Laser-Induced Discharge under a Nonuniform DC Electric Field”, *Electrical Engineering in Japan*, Vol. 137, No. 1, pp. 9-16, 2001.
- [13] A. Grinenko, et al., “Efficiency of the shock wave generation caused by underwater electrical wire explosion”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 100, pp. 113509 1-8, 2006.
- [14] Igor Ivanov, et al., “Investigations of shock wave interaction with nanosecond surface discharge”, *Exp Fluids*, Vol. 48, pp. 607-613, 2010.
- [15] A. V. Fedotov-Gefen, et al., “Polarimetry and Schlieren diagnostics of underwater exploding wires”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 106, pp. 093303 1-8, 2009.
- [16] K. Nagayama, et al., “Shock Hugoniot compression curve for water up to 1 GPa by using a compressed gas gun”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 91, No. 1, pp. 476-482, 2002.
- [17] A. V. Fedotov-Gefen, et al., “Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water”, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 100, No. 1, pp. 148-165, 1996.
- [18] Bruce R. Locke, et al., “The Effects of Reaction Conditions on Liquid-Phase Hydroxyl Radical Production in Gas-Liquid Pulsed-Electrical-Discharge Reactors”, *Plasma Process. Polym.*, Vol. 3, pp. 668-681, 2006.
- [19] Bruce R. Locke, et al., “Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 5819-5825, 2006.
- [20] Bruce R. Locke, et al., “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 41, pp. 3-30, 1995.
- [21] J.S. Clements, et al., “Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water”, *Journal of Electrostatics*, Vol. 43, pp. 115-126, 1998.
- [22] Chobei Yamabe, et al., “Generation of Radicals using Discharge inside Bubbles in Water for Water Treatment”, *OZONE SCIENCE & ENGINEERING*, Vol. 24, pp. 471-477, 2002.

- [23] Akira Mizuno, et al., “Radical formation due to discharge inside bubble in liquid”, *Journal of Electrostatics*, Vol. 42, pp. 93-105, 1997.
- [24] Atsushi Yamatake, et al., “Water Treatment by Fast Oxygen Radical Flow With DC-Driven Microhollow Cathode Discharge”, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, Vol. 34, No. 4, pp. 1375-1381, 2006.
- [25] 武田 進, 気体放電の基礎, 電機大出版, pp 89
- [26] 秋山秀典, 原雅則, “高電圧パルスパワー工学”, 森北出版,(1994)
- [27] <http://www.tokyoinst.co.jp/index.html>
- [28] 大浦宣利徳, 関根松夫, “電気電子計測”, 昭晃堂,(1998)
- [29] 浜松ホトニクス社, 光電子増倍管と関連製品, (1990)
- [30] “放電ハンドブック”, 気学会放電ハンドブック出版委員会編, pp. 1087-1088
- [31] 新家一郎, et al., “ラウエプロットを用いた放電加工の放電遅れ時間に関する研究”, 2006 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, pp. 675-676, 2006.
- [32] 新家一郎, et al., “放電加工における電極表面プロファイルが放電遅れ時間に及ぼす影響”, 電気加工学会誌, Vol. 41, No. 97, pp. 61-68, 2007.
- [33] NIKURADSE, A et al., *Arch. Elektrotech.*, Vol. 20, pp. 403, 1928.
- [34] R. H. Fowler, A et al., *Proc. R. Soc. London, Ser.*, Vol. 119, pp. 173, 1928.
- [35] 秋山秀典, 勝木淳, 浪平隆男, 石橋和生, 清崎典昭, *J. Plasma Fusion Res.*, Vol. 79, No. 1, pp. 26-30, 2003.
- [36] J. Qian et al., “Microbubble-based model analysis of liquid breakdown initiation by a submicrosecond pulse”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 97, pp. 113304 1-10, 2005.
- [37] B. Bhattacharyya et al., “Advancement in electrochemical micro-machining”, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 44, pp. 1577-1589, 2004.
- [38] Hong Shik Shin et al., “Analysis of the side gap resulting from micro electrochemical machining with a tungsten wire and ultrashort voltage pulses”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 18, pp. 075009 1-6, 2008.
- [39] M. Coteata et al., “Electrochemical discharge machining of small diameter holes”, *International Journal of Material Forming*, Vol. 1, pp. 1327-1330, 2008.
- [40] Amitabha Ghosh, “Electrochemical discharge machining: Principle and possibilities”, *Sadhana*, Vol. 22, pp. 435-447, 1997.

- [41] Cooper, J F et al., “Electrochemical Machining of Metal Plates”, *Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA (US)*, 2005.
- [42] Rolf Schuster, et al., “Electrochemical Micromachining”, *SCIENCE*, Vol. 289, pp. 98-101, 2000.
- [43] B. Bhattacharyya et al., “Experimental investigations into electrochemical discharge machining (ECDM) of non-conductive ceramic materials”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 95, pp. 145-154, 1999.
- [44] Zhi-Ping Zheng, et al., “Improving the machining efficiency in electrochemical discharge machining (ECDM) microhole drilling by offset pulse voltage”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 18, pp. 025014 1-6, 2008.
- [45] Indrajit Basak, et al., “Mechanism of material removal in electrochemical discharge machining: a theoretical model and experimental verification”, *Journal of materials processing technology*, Vol. 71, No. 3, pp. 352-361, 1997.
- [46] Ki Young Song, et al., “Micro electrical discharge drilling of tungsten carbide using deionized water”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 19, pp. 045006 1-10, 2009.
- [47] Min Soo Park, et al., “Micro-electrochemical machining using multiple tool electrodes”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 17, pp. 1451-1457, 2007.
- [48] R Wuthrich, et al., “Physical principles and miniaturization of spark assisted chemical engraving (SACE)”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 15, pp. S268-S275, 2005.
- [49] M Jalali, et al., “Toward a better understanding of glass gravity-feed micro-hole drilling with electrochemical discharges”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 19, pp. 045001 1-7, 2009.
- [50] Karl Schoenbach, et al., “Electrical breakdown of water in microgaps”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 17, pp. 024010 1-10, 2008.
- [51] 高山和喜, “ショックウェーブ”, オーム社, 1998.
- [52] S. PMarsh, “LASL Shock Hugoniot Data”, *University of California Press*, 1980.
- [53] R. Kinslow, et al., “High – Velocity Impact Phenomena”, *Academic, New Ybrk*, 1970.
- [54] 林力丸, “高圧加工食品の研究と開発”, *Foods and Food Ingredients Journal of Japan*, Vol. 210, No. 1, pp. 1-3, 2005.
- [55] J. S. Chang et al., “Bench-Scale Disinfection of Bacteria and Viruses with Pulsed Arc Electrohydraulic Discharge”, *Wat. Qual. Res. Jour. Canada.*, Vol. 43, pp. 77-84, 2008.

- [56] XinPei Lu et al., “Temporal emission behavior of pulsed discharges in water”, *14th IEEE Int. Pulsed Power Conf*, pp. 957-959, 2003.
- [57] Michael P. Brenner, Sascha Hilgenfeldt, and Detlef Lohse, “Single-bubble sonoluminescence”, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, Vol. 74, pp. 425-484, 2002.
- [58] 窪野隆能, et al., “Cu 電気接点における DC50V-10A 回路遮断時のアーク温度分光測定”, 電気学会通信学会 信学技法, pp. 1-6, 1998.
- [59] Charles H. Corliss, “Temperature of a copper arc”, *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, Vol. 66A, No. 1, pp. 5-12, 1962.
- [60] 田中康規, et al., “熱プラズマにおける非平衡性”, *J. Plasma Fusion Res*, Vol. 82, No. 8, pp. 479-483, 2006.
- [61] M A Hafez, et al., “Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target”, *Plasma Sources Sci. Technol*, Vol. 12, pp. 185-198, 2003.
- [62] Pavel Sunka, “Pulse electrical discharges in water and their applications”, *PHYSICS OF PLASMAS*, Vol. 8, No. 5, pp. 2587-2594, 2001.
- [63] 白井直機, “液体と微細ガス流を用いた大気圧マイクロプラズマの生成とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 博士論文, 2008.

第4章 パルス放電による気泡の発生とラジカルの評価

4.1 はじめに

第3章では、水中パルス放電における破壊前駆過程とアーク進展過程の基礎特性について述べた。本章では、水中パルス放電の電子・ラジカル・イオン数密度を求めて、大気圧マイクロ放電における液体・プラズマ界面反応を検討し、水中放電の物理現象を理解することを目的とする。まず始めに、図4.1のようにパルスアーク放電により気泡が発生することから、気泡の諸特性をレーザ・シャドウグラフ法、高速度カメラを用いて測定し、レイリーの気泡の運動方程式を用いて理論解析を行った。次に、プラズマ界面付近の気泡内の半径方向ガス温度分布を計算した。最後に、水熱プラズマのLTE(Local thermal equilibrium)モデルを用いて電子・ラジカル・イオン数密度を評価し、プラズマ界面反応を検討した。

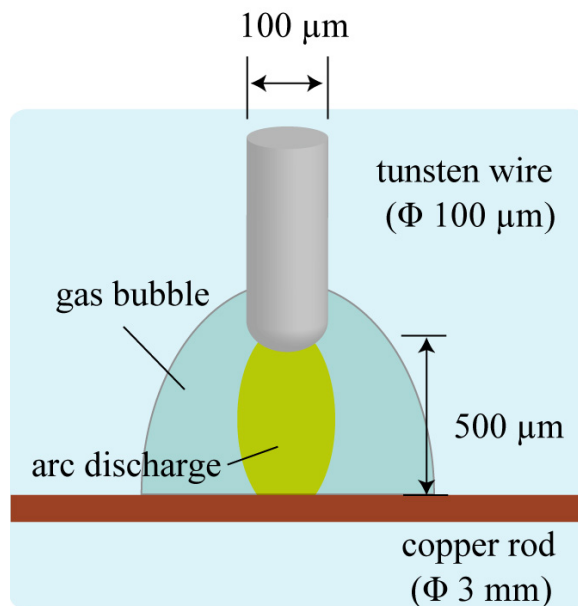


図 4.1: 水中微小ギャップ放電の概念図

4.2 気泡の発生とその特性

精製水中で高電圧を印加すると放電電流が流れ、ジュール加熱により 10000 K 程度の放電が発生するため水が蒸発し気泡となる。水中の気泡の特性は、水中放電によるもののほかに水中レーザー誘起プラズマにより気泡を発生させ、膨張と収縮の様子を調べた報告がある [1]-[5]。レーザー誘起プラズマの場合、気泡が電極の影響を受けないことやきれいな球状の気泡を発生させることができる利点がある。Rok Petkovsek らは beam-deflection probe 法を用いて気泡の膨張と収縮過程を詳細に測定している [1]。A. Philipp らはレーザーを固体に照射させ、固体壁付近の気泡のメカニズムを調べており、気泡崩壊と同時に固体壁が損傷を受ける結果を得た [2]。Sasaki らは容器内の圧力を変化させて気泡の半径の変化を測定した [4]。また、超音波を利用した方式もある [6]。気泡が圧縮されるとき高い温度と圧力から発生し、重水素-重水素核融合から生じる中性子を観測したとの報告があり、議論を呼び起こしている。しかし、単泡性あるいは多泡性ソノルミネッセンス中に、プラズマが存在することを示す確固たる実験証拠は今まで得られていない [7]。

実験的検討に加えて、気泡の運動理論が構築されており、数学的物理的な解析が行われている [8]-[14]。気泡の運動方程式や運動エネルギーを計算し、気泡壁の圧力や粘性による影響を記述している。有名なのが Rayleigh-Plesset の理論に基いた解析であり、気泡の特性を理解するために Rayleigh-Plesset の理論を適用する。

4.2.1 気泡メカニズム

気泡の成長・消滅について考える。気泡内の水蒸気の蒸気・凝縮が十分速やかであれば以下のように気泡の成長・消滅は内外の圧力差によって支配される。球形の気泡が液体中にあると、表面張力により図 4.2 に示すように、気泡内の圧力 p_v は気泡外の圧力 p_∞ より高く、

$$p_v - p_\infty = \frac{2\sigma}{R} \quad (4.1)$$

の関係がある。ここで σ ：表面張力、 R ：気泡の半径である。気泡の半径が小さいときは、 p_v と p_∞ の圧力差は大きい。通常の気泡ではこの条件があてはまる。膨張と収縮の速さは運動方程式によって決められる。

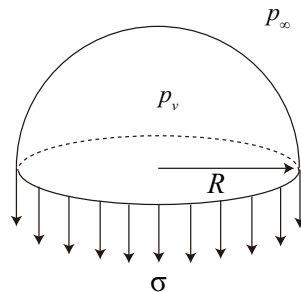


図 4.2: 球形気泡にかかる力

気泡の運動方程式

まず、液体の粘性や圧縮性を考慮しない基礎式を導く。また、簡単のため今後は球形の気泡のみに限って話を進める。

無限に広い液体中に半径 R の球形の気泡があり、その内外圧に差があるとする。時刻 t における気泡壁の速度を U とし、液体中の r 点での流速を u とする。 R 、 r と U 、 u の間には連続の条件

$$u = \frac{R^2}{r^2} U \quad (4.2)$$

が成り立つ。ここで次の速度ポテンシャルを考える。

$$\phi = \frac{R^2}{r} - \frac{dR}{dt} \quad (4.3)$$

$$u = -\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \quad (4.4)$$

式 (4.4) は式 (4.2) と同じで、したがって式 (4.3) で定義した速度ポテンシャルは連続の条件を満たしている。

一方、無限遠で

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{u^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \frac{p_\infty}{\rho} \quad (4.5)$$

ここで、式 (4.3) から

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{2R}{r} \dot{R} + \frac{R^2}{r} \ddot{R} \quad (4.6)$$

ただし、

$$\dot{R} \equiv \frac{dR}{dt}, \quad \ddot{R} \equiv \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (4.7)$$

式 (4.6) を式 (4.5) に代入し、 $r = R$ とすれば、

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{p - p_\infty}{\rho} \quad (4.8)$$

という基礎式が得られる。これを Rayleigh の式と呼ぶ。

気泡壁における圧力

気泡の中が水蒸気で満たされ、気泡の成長・消滅に伴う蒸発・凝縮が十分速やかであれば、気泡内の圧力は気泡の大きさに関係なく、そのときの温度によって決まる蒸気圧に一致する。このとき、気泡壁における圧力 p は

$$p = p_v - \frac{2\sigma}{R} \quad (4.9)$$

である。

もし水蒸気のほかに空気などのガスが入っている場合には、式 (4.9) にガスの分圧 p_g が加わり、さらに液体の粘性を考慮しなければならない場合は、粘性の項が加わって

$$p = p_v - \frac{2\sigma}{R} + p_g - \frac{4\mu\dot{R}}{R} \quad (4.10)$$

となる。式 (4.10) の右辺第 4 項は次のように導かれる。粘性流体において球座標系をとったとき r 方向の応力は

$$\sigma_r = -p - \frac{2}{3}\mu \operatorname{div} \mathbf{V} + 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} \quad (4.11)$$

で与えられる。ただし、 V : 速度ベクトル。ここで非圧縮性流体と仮定すると

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0 \quad (4.12)$$

式 (4.1) を使って

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=R} = -2 \frac{\dot{R}}{R} \quad (4.13)$$

を式 (4.11) に代入すれば、粘性項として $-4\mu \dot{R}/R$ が得られる。

気泡の安定性

気泡中には水蒸気とわずかなガス（ふつうは空気）が含まれているが、そのときの圧力については、すでに式 (4.10) に示した。簡単のためガスが圧力に対し等温変化し、また粘性の影響は無視できるとすると式 (4.10) は次のように書ける。

$$p = p_v - \frac{2\sigma}{R} + \frac{K}{R^3} \quad (4.14)$$

ここで、 K は気泡中に含まれるガス量に比例する定数である。

気泡の成長方程式 (4.8) を考慮して

$$f \equiv p - p_\infty = -(p_\infty - p_v) - \frac{2\sigma}{R} + \frac{K}{R^3} \quad (4.15)$$

とおくと、 f は気泡の成長に対する外力の項である。すなわち、

$$\left. \begin{array}{l} f > 0: \text{ 気泡内圧力が外圧より大きい。気泡が膨張する方向} \\ f < 0: \text{ 気泡内圧力が外圧より小さい。気泡が収縮する方向} \end{array} \right\} \quad (4.16)$$

と区別される。

また $f = 0$ は気泡内外の圧力が釣り合っている点であるが、この点の安定性を考えると

$$\left. \begin{array}{l} \frac{df}{dR} < 0 \quad \text{安定} \\ \frac{df}{dR} > 0 \quad \text{不安定} \end{array} \right\} \quad (4.17)$$

となる。 $df/dR = 0$ 、すなわち中立となる気泡の半径 R^* は式 (4.15) を R で微分することにより

$$R^* = \left(\frac{3K}{2\sigma} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

と求められる。このとき、式 (4.14) で $f = 0$ であるから式 (4.18) より K を消去して

$$R^* = \frac{-4\sigma}{3(p_\infty - p_v)} \quad (4.19)$$

と求められる。式 (4.19) でマイナスの符号が付いているのは、実際は $p_{\infty} < p_v$ であることを示している。

以上述べた関係を図示すると図 4.3 のようになる。図 4.3 は式 (4.15) で $f = 0$ とおいて得られたものである。

ガスの多い場合

曲線 A は気泡中のガスの量が多く、 K の値が大きい場合である。このとき、中立となる半径 R^* は大きく、それより小さい半径では、気泡は常に安定である。 R が大きくなるに従い、わずかの圧力降下でも、 R は急激に大きくなり新しい平衡点に落ち着く。

ガスを含まない場合

$K = 0$ のときは、曲線 C のように R について常に右上になり、すべての R において気泡は不安定である。すなわち、ガスを含まない蒸気泡が平衡状態にあるとき、周囲の圧力が少し下がると、気泡は膨張し表面張力による圧力は減少するから、式 (4.15) の f はますます増加し、気泡は膨張を続けることになる。一方、もし周囲の圧力が少し上昇すると、表面張力の効果がますます大きくなって、気泡は完全につぶされてしまう。

一般の場合

ふつうは曲線 B に示すようにあるあまり大きくない半径 R^* で極値を持つ曲線となる。そして $R > R^*$ のときは気泡は不安定、 $R < R^*$ のときは安定である。系の圧力が次第に下がると、気泡の状態は曲線 B の上で矢印のように動き、 R^* に達すると突然急激に膨張する。

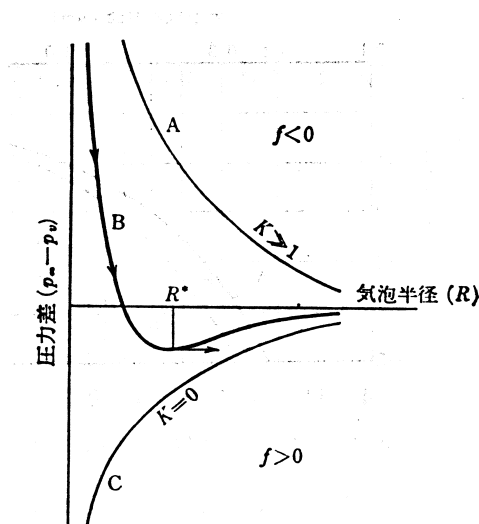


図 4.3: 気泡の安定生成 [14]

Rayleigh による解析

気泡の成長、崩壊についての最初の重要な解析は Rayleigh によってなされた。彼は次のような問題を解いた [14]。

”外力のない圧力一定の場において、無限に広い一様非圧縮性流体が静止の状態にあるとする。ある瞬間に流体中から球形の部分が消えうせたと考え、以後の流体の運動を求める。ただし、無限遠の圧力は常に一定であるとする”

この場合、運動は球対称であるので、気泡の成長方程式の場合と同様式 (4.2) が成り立つ。球形の部分のまわりの液体の全運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}\rho \int_R^\infty u^2 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2}\rho \int_R^\infty \left(\frac{R^2}{r^2} U \right) 4\pi r^2 dr = 2\pi\rho U^2 R^3 \quad (4.20)$$

一方、球形の部分の半径が R_0 から R まで変化したときの液体のなす仕事は

$$p_\infty \Delta V = p_\infty \frac{4}{3}\pi (R_0^3 - R^3) \quad (4.21)$$

ただし、気泡壁の圧力を 0 としている。式 (4.20) と式 (4.21) が等しいことから

$$U^2 = \frac{2}{3} \frac{p_\infty}{\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \quad (4.22)$$

一方、 $U = dR/dt$ より、

$$t = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\rho}{p_\infty}} \int_R^{R_0} \frac{R^{3/2}}{(R_0^3 - R^3)^{1/2}} dR \quad (4.23)$$

式 (4.23) より、最初の半径 R_0 が R まで減少するのに必要な時間 t が計算できる。

この球形のキャビティが完全に消滅するまでの時間 τ は式 (4.23) の積分を 0 から始めれば求められて、

$$\tau = 0.91468 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{p_\infty}} \quad (4.24)$$

となる。式 (4.24) を 2 倍した値が気泡寿命となる。

粘性を考慮した結果

気泡の成長・消滅を計算するには式 (4.8) に気泡の周囲圧力の時間変化を入れて数値的に解けばよい。実験と理論の一致は、気泡発生 of 初期と消滅時を除いてはかなり良い。このようなときに、両者の一致が悪くなるのは、気泡が小さいときには気泡中のガス圧の影響が無視できなくなること、系の変化率が大きいと液体の圧縮性や熱的效果が効いてくることなどによるものである。

粘性の影響は式 (4.10) に示したように $-4\mu\dot{R}/R$ で与えられる。粘性のみを考慮して式 (4.8) を書きなおすと

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + 4\frac{\mu}{\rho}\frac{\dot{R}}{R} = \frac{p_v - p_\infty}{\rho} \quad (4.25)$$

となる。

この式に $\rho R^2 \dot{R}$ を乗じて $t = 0 \sim t$ で積分すれば、エネルギーの関係式

$$\frac{(p_v - p_\infty)(R_0^3 - R^3)}{3} + \frac{\rho}{2} R^3 \dot{R}^2 + 4\mu \int_0^t R \dot{R}^2 dt = 0 \quad (4.26)$$

が得られる。第3項は粘性によるエネルギーの散逸の項である。

もし表面張力の項を加えると式 (4.25) に $-2\sigma/R$ が、式 (4.26) に $-\sigma(R_0^2 - R^2)$ が新たに加わる。Poritsky は、気泡の成長と消滅に対する粘性と表面張力の影響について調べている。粘性により気泡の成長・崩壊は大幅に遅くなるが、計算に使用している粘性の値は水などに比べ桁違いに大きく、 R_0 が特に小さい場合を除いては、粘性がきわめて大きい液体についてだけその影響が現れる。

4.2.2 気泡の膨張と収縮過程

気泡膨張の初期過程

$t = 0 \sim 2 \mu\text{s}$ における気液界面の沸騰現象をレーザ・シャドウグラフ法により観測した結果を図 4.4 に示す。沸騰現象はアーク柱を中心に開始され、円柱状に高速に進展する。 $2 \mu\text{s}$ の期間は放電電流が流れている時間領域で、アークの温度が高い。そのため、急激な沸騰現象 (付録 D 参照) が起こり、気液界面では沸点に近い温度をもつ。

電極間に存在する水が蒸発するのに要するエンタルピーは 10.2 mJ である。これは、電極間に存在する水の体積は $3.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ であるので、水の初期温度を 20°C とすると、 100°C の沸点に到達するためのエネルギーが 1.32 mJ で蒸発熱が 8.87 mJ であるからである。本実験では、 40 mJ のエネルギーを電極間に注入しているため、気泡を形成させるのに十分である。

このように、液体とプラズマの反応は第 3 章で説明した電子衝突プロセスのほかに、放電電流に伴うジュール熱の効果が大きい。特に、マイクロ放電の場合、小さい領域に瞬間的にエネルギーが注入されることから、高温・高密度状態を容易に生成できる。このとき、周りの液体の存在により放電回路が制限されるため、気中と比較して高い電流密度を有する。そして、放電体積に対する比表面積が大きいため液体との反応が大きくなる。また、全路破壊と同時に電極間が高温状態になるため、電極も溶融する。ここでは、電極のプラズマ化には触れずに、高温・高圧状態に伴う気泡の進展に注目する。気泡は数百 μs 程度の時間をかけて変化する。次に、時間領域を $1000 \mu\text{s}$ 程度にまで広げて気泡の進展の観測を行う。

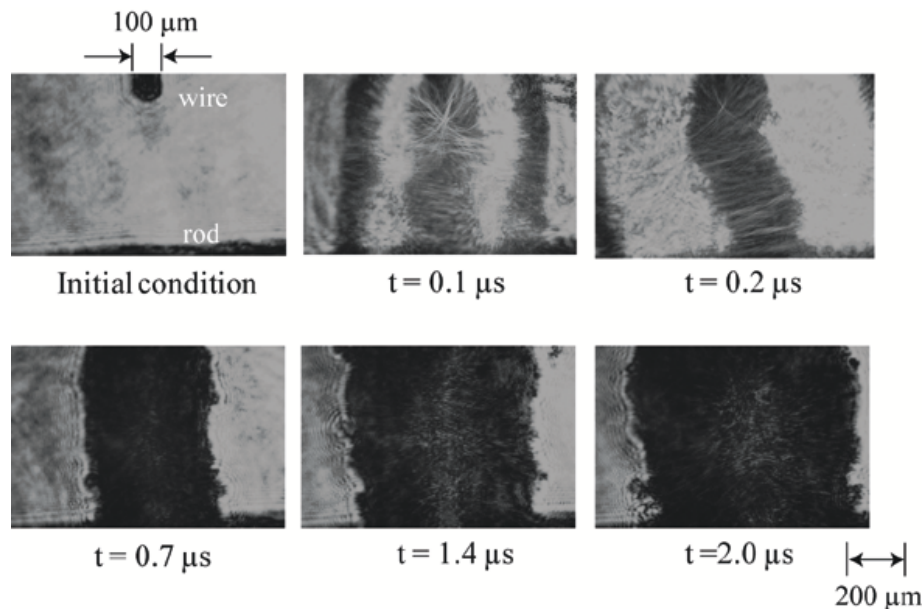


図 4.4: レーザ・シャドウグラフ法を用いた気液界面の可視化 (コンデンサ 800 pF , 充電電圧 -10 kV , 電極間距離 $500 \mu\text{m}$)

自由膨張と収縮過程における気液界面の形状と時間変化

フレーミングカメラ (Specialised Imaging 社 : SIM) を用いて気泡の膨張と収縮過程を観測した結果を図 4.5 に示す。このとき、シャッター幅は $5 \mu\text{s}$ である。電流は $1 \mu\text{s}$ 程度で減衰するが、気泡は $1000 \mu\text{s}$ 程度の時間で膨張と収縮が進行する。衝撃波やアーク放電の進展過程と比べるとゆっくりした現象である。 $t = 0 \sim 500 \mu\text{s}$ の期間は、 $20 \mu\text{s}$ 間隔で、 $t = 500 \sim 1000 \mu\text{s}$ の期間は $50 \mu\text{s}$ 間隔で測定した。

放電が発生すると放電部の圧力が上昇するため気泡が発生する。その後、数百 m/s 程度の速度で最大半径 2.5 mm まで膨張する。このとき、泡の形状は $t = 20 \mu\text{s}$ 以上で半球状となる。気泡の進展が電極の点熱源を中心に均等に行われていることを示している。そして、 $t = 210 \mu\text{s}$ 程度で最大半径に達し、その後電極中央に向けて収縮を始める。周囲の水に冷却され、ふたたび凝縮して水になるこの現象をサブクール沸騰と言う。収縮過程では、粘性と表面張力が作用して電極部に張り付きながら、くぼんだ形状となる。 $400 \sim 500 \mu\text{s}$ の時刻で周囲の液体が泡の中心に向かって集中する。気泡が消滅する瞬間に中心で強い圧力が生じ、その反動で上方向へ泡が吹き出す。または、電極間に高エネルギー粒子や電荷が残留していたために一種の静電気力で広がったとも考えられる。その後、細かな気泡となると同時に水中に気泡が溶けて消滅する。

直径 $100 \mu\text{m}$ のワイヤ電極の代わりに、曲率半径 1 mm の球電極を使用して放電を発生させた場合、半球状の気泡の進展とはならなかった。これは、電極が気泡径と同等の大きさであると電極が気泡の進展を妨げるためである。細いワイヤ電極を用いると放電箇所が局所に限定され、気泡進展が半球状に成長することからも気泡の観測と解析には有効である。

気液界面の位置と進展速度の時間変化

図 4.6(a) と (b) に、レーザ・シャドウグラフ法とフレーミングカメラを用いて観測した気液界面の位置の時間変化を示す。図 4.6(a) は $t = 0 \sim 2 \mu\text{s}$ の時間領域で、図 4.6(b) は $t = 0 \sim 420 \mu\text{s}$ である。 $t = 0 \sim 210 \mu\text{s}$ において沸騰現象が起こり、気泡が膨張する方向に進展する。 $t = 210 \sim 420 \mu\text{s}$ では凝縮現象が起こり、収縮する方向に進展する。 $t = 210 \mu\text{s}$ で最大半径 2.5 mm に達し、気泡寿命 $420 \mu\text{s}$ であることがわかった。気液界面の位置の時間変化は以下の式で示される。

$$r(t) = 2.5 \sqrt{1 - \frac{(t - 210)^2}{210^2}} \quad (4.27)$$

図 4.7 は図 4.6 から求めた気泡の進展速度の時間変化である。界面の速度は膨張に伴い時間とともに急激に減少する。 $t = 0.5 \mu\text{s}$ で、170 m/s に達しており、その後 $t = 10 \mu\text{s}$ で 40 m/s となった。最終的には $t = 210 \mu\text{s}$ で速度が 0 になり、気液界面の膨張は停止した。その後、収縮する方向に速度が上昇する。放電電流の継続時間は $1 \mu\text{s}$ 程度であるため、その後のエネルギー供給は無いので液体の粘性と圧力により気泡膨張が抑えられ急速な減速をもたらす。

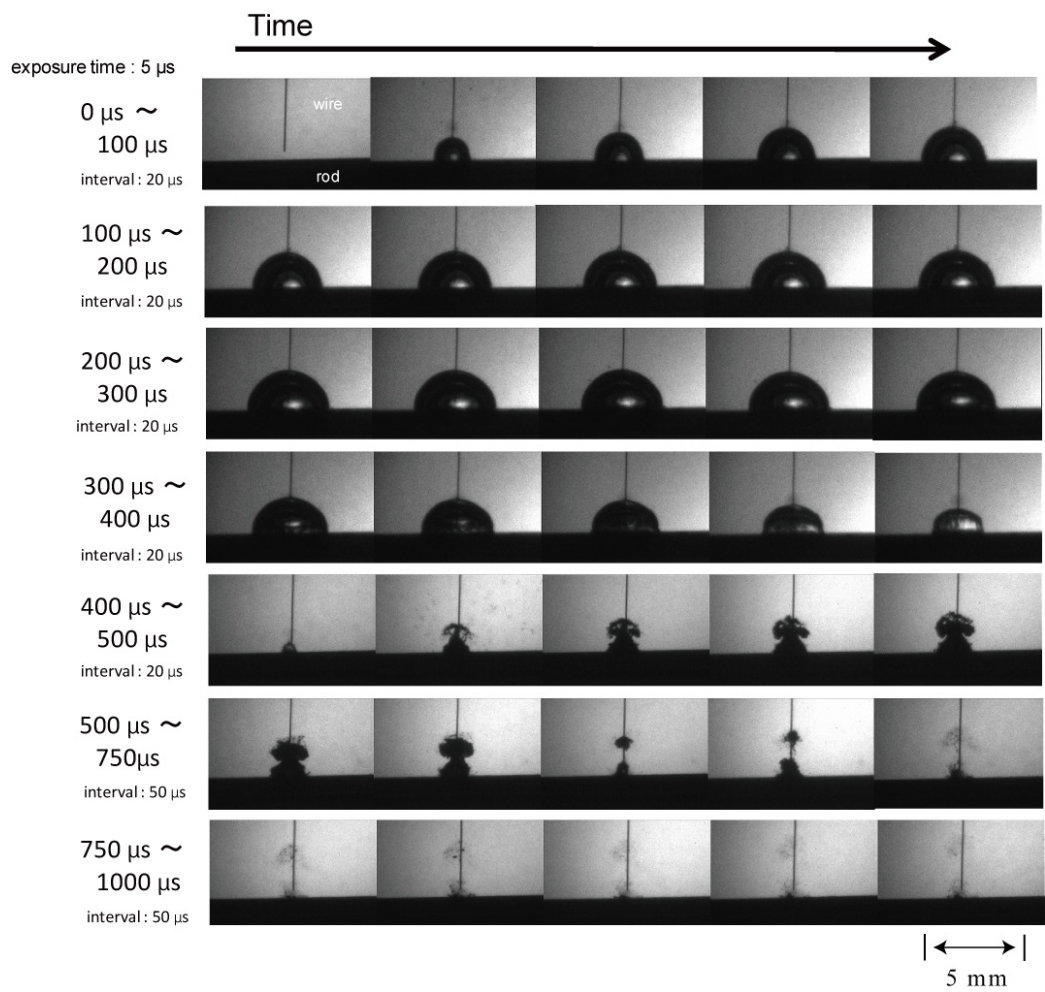


図 4.5: 気泡の膨張と収縮過程 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

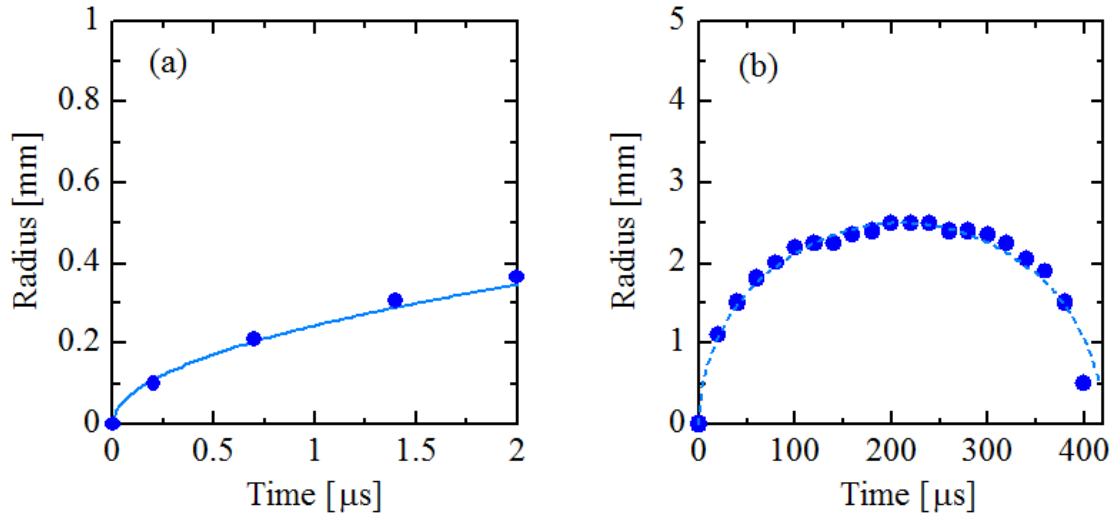


図 4.6: 気液界面位置の時間変化 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm) (a) $t = 0 \sim 2 \mu\text{s}$ (b) $t = 0 \sim 420 \mu\text{s}$

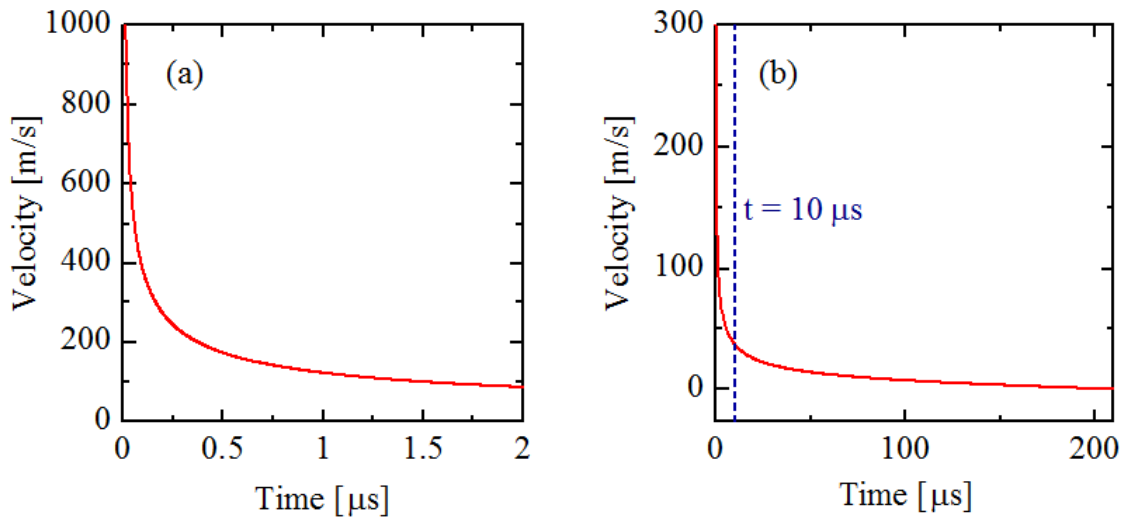


図 4.7: 気液界面速度の時間変化 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm) (a) $t = 0 \sim 2 \mu\text{s}$ (b) $t = 0 \sim 210 \mu\text{s}$

気泡内圧力の時間変化

図 4.8 にレイリーの式 (4.28) を用いて算出した圧力の時間変化を示す [14]。

$$p(t) = p_{\infty} + \rho \left(\frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + R \frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{R} \quad (4.28)$$

ここで、 R は気泡半径、 t は時間、 $p(t)$ は気泡内圧力、 p_{∞} は外部圧力、 ρ は水の密度、 μ は水の粘性、そして σ は表面張力である。 p_{∞} は一定で、大気圧の 1.013×10^5 Pa に相当する。密度、表面張力、水の粘性の値はそれぞれ、 1000 kg/m^3 、 72.75 mN/m 、 $0.89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。気泡半径の時間的变化は図 4.6(a) と (b) の値を用いて、圧力を計算した。その結果、圧力は $1 \mu\text{s}$ で 10^7 Pa 程度にまで達する。その後、 $10 \mu\text{s}$ で 7.4×10^6 Pa から 6.5×10^5 Pa に減少し、 $t = 40 \mu\text{s}$ でおおよそ大気圧に達する。今回の計算では、気泡内部が一定圧力であると仮定したが、気泡内の圧力は空間全体で必ずしも一定ではない。また、気泡界面で液体が気化するエネルギー収支を考慮しておらず、式 (4.28) に慣性項は含んでいない。本実験は電流継続期間が $1 \mu\text{s}$ であるため、放電初期に高い圧力が発生した後の気泡の膨張は慣性的な動きに過ぎない。圧力を計算するためにはエネルギー収支や慣性項も考慮する必要がある。

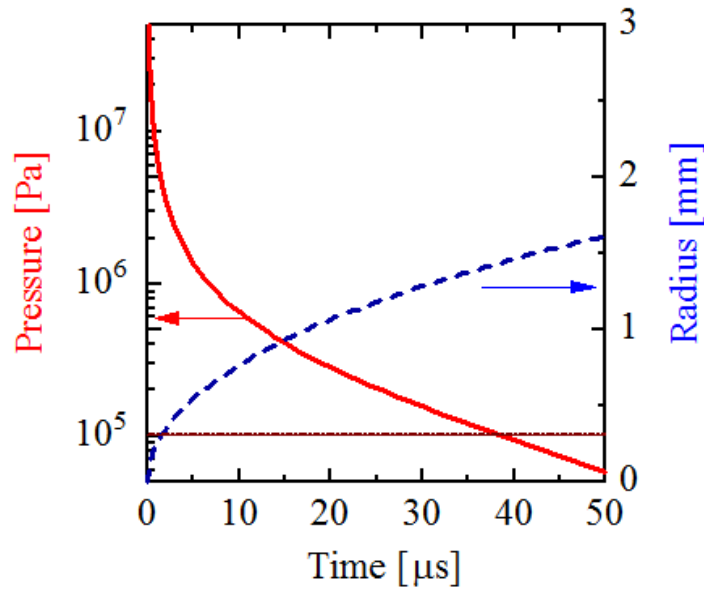


図 4.8: 気泡内圧力と半径の時間変化 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 500 μm)

エネルギー特性

気泡の成長は放電による熱膨張で開始するため、気泡成長は注入エネルギーに依存する。コンデンサのエネルギーを 25 mJ から 200 mJ に変えたときの変化を図 4.9 に示す。電極間距離は 500 μm 、充電電圧は -10 kV で同一とし、コンデンサ容量を 500 pF から 4000 pF に変えて注入エネルギーを変化させた。コンデンサ容量を大きくするほど、電極間に注入されるエネルギーが大きくなるため、ジュール熱による液体の加熱効果が大きくなる。注入エネルギーが増大すると最大気泡半径が増大し、気泡寿命も長くなる。電極間距離を 100 μm にすると、500 μm のときよりも同じ注入エネルギーで比較すると気泡半径は小さくなり、寿命も短くなる。これはジュール熱により液体が熱せられる領域が小さくなったためである。電極間距離を 1/5 にすると液体とプラズマ界面反応領域も 1/5 となるため、気泡の成長は小さくなる。

下記のレイリーモデルを適用すると図 4.10 になり、エネルギーによらず同じ曲線を描く。 ρ は液体の密度、 R_m は気泡最大半径である。これは、時間軸と気泡径で無次元化した結果を意味しており、エネルギーを変化させても気泡の相対的な変化量は変わらない。放電時間が 1 μs 程度と小さく、それ以外では気泡に対して重力以外の外力は働かず、自由膨張と収縮を行うのみだからである。

$$R^* = \frac{R}{R_m} \quad (4.29)$$

$$t^* = \frac{t}{R_m \sqrt{\rho/p_\infty}} \quad (4.30)$$

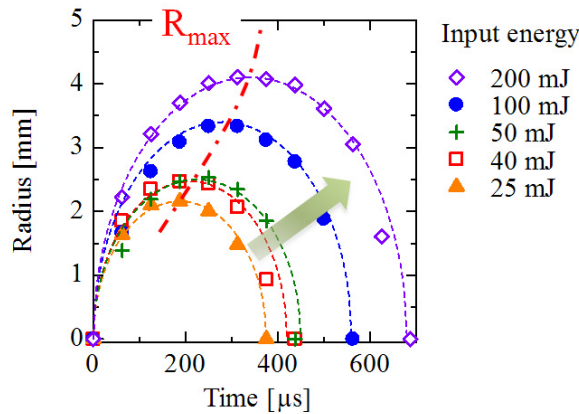


図 4.9: 注入エネルギーによる気泡半径の時間変化

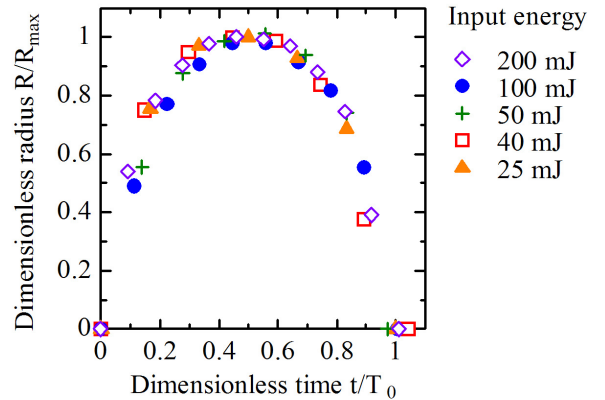


図 4.10: 気泡特性の無次元化

注入エネルギーを 25 mJ から 1000 mJ に変えて測定したときの気泡寿命の変化を図 4.11 に示す。気泡の寿命は、気泡半径を変数とした式 (4.24) で求めた。すなわち、気泡最大半径を高速度カメラの結果から実測し、式 (4.24) に代入し気泡寿命を計算した。実験結果と理論値は 100 mJ 以下の範囲で、ほぼ一致している。注入エネルギーが 1000 mJ のときに最も大きな誤差が生じているが、その誤差は 100 μ s 程度である。水の密度は温度によって変化をするが、それは微小であるので無視している。また、実験では平面電極と気泡の摩擦が発生するため、本来はその影響も考慮しなければならないが、今回は無視している。

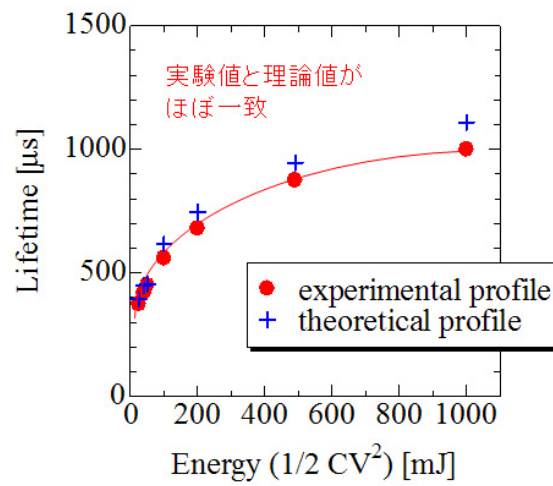


図 4.11: 注入エネルギーによる気泡 1 周期の寿命の変化

電極間距離特性

電極間距離を変化させたときの気泡の挙動について検討した。電極間距離は 1.5 ~ 4 mm とし、コンデンサ容量を 2000 pF、充電電圧を -12 kV としたときの高速度カメラ写真の結果を図 4.12 に示す。絶縁破壊し放電路が形成された後に、放電路に沿って気泡が形成されているのがわかる。気泡は放電路に沿って形成しているため、形成時は歪んだ形をしているが、時間とともに半球形状に拡大していく。この現象は表面張力によるもので、表面積を小さくするように水分子がお互いを凝縮するように引っ張り合い半球形状に変化すると考えられる。このことから、放電路がどのような形をとっても安定的に気泡が半球形状に形成されることが予想される。気泡径と高さについて調べたところ、電極間距離 1.5 mm では、気泡径と気泡高さが一致し、半球形状に気泡が拡大する。一方、電極間距離を 2 mm 以上にしたときは、気泡径が気泡高さよりも小さくなる。これは、放電によって電極間を包むように縦長な気泡が形成された後、気泡膨張に加えられるエネルギーが小さく気泡が半球形状に達することができないためである。電極間距離を増加させると気泡膨張に加わるエネルギーが足りなくなる理由は 2 つある。ひとつは、電極間距離の増加に応じて気泡高さが増加し、結果として半球形状になるのに必要なエネルギーが上昇するため。もうひとつは、電極間距離を広げた際に、全路破壊に至るためのエネルギーが増加するためであると考えられる。

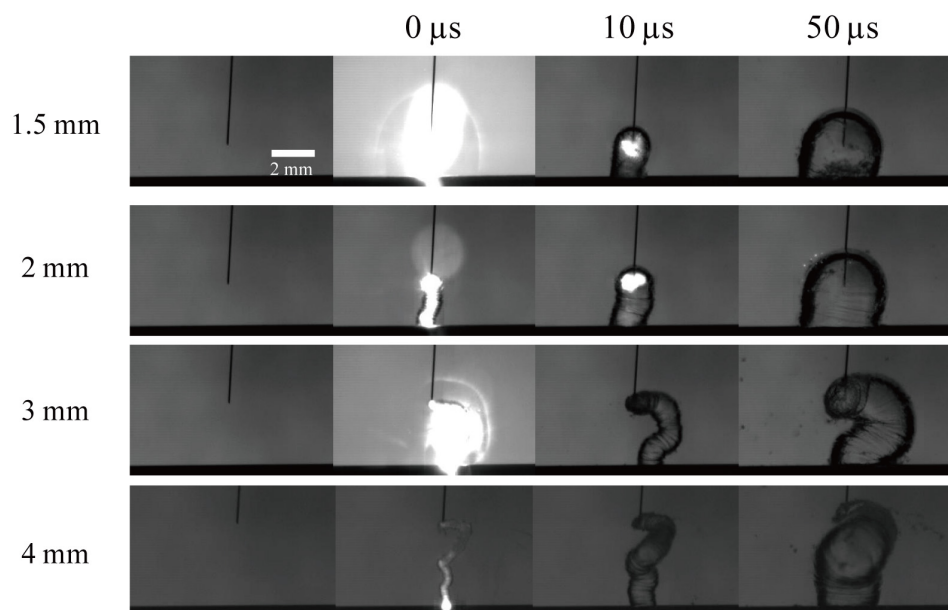


図 4.12: 電極間距離による気泡進展形状の変化 (コンデンサ 2000 pF, 充電電圧 -12 kV)

4.2.3 気泡破壊にともなう形状の変化と電流波形

高速度カメラ (FASTCAM SA1.1, Photoron Ltd) を用いて気泡崩壊にともなう形状の変化を調べた。フレームレートは 100,000 fps で ゲート時間は $5\ \mu\text{s}$ である。

図 4.13 から、気泡の収縮に伴い $t = 390\ \mu\text{s}$ ときに放電発光が観測される。この現象は気泡崩壊直前にのみ観測される。図 4.14 は気泡崩壊直前の電流電圧波形であり、 $360\ \mu\text{s} \sim 400\ \mu\text{s}$ の時刻で短パルスの電流が流れることを確認した。ただし、図 4.13 と図 4.14 は同じ時間に測定したものではない。導電率の高い液体では、電圧電流波形からパルス電流が流れていないことを確認した。導電率がきわめて低い液体を使用したときにのみ、気泡崩壊直前の発光が観測されることから残留電荷によるものと考えられる。この原因は、放電発生直後に電極間の絶縁が瞬時に保たれ、回路中に電荷が残留し、気泡収縮にともなう圧力変化によって放電が誘発されたものであると考えられる。

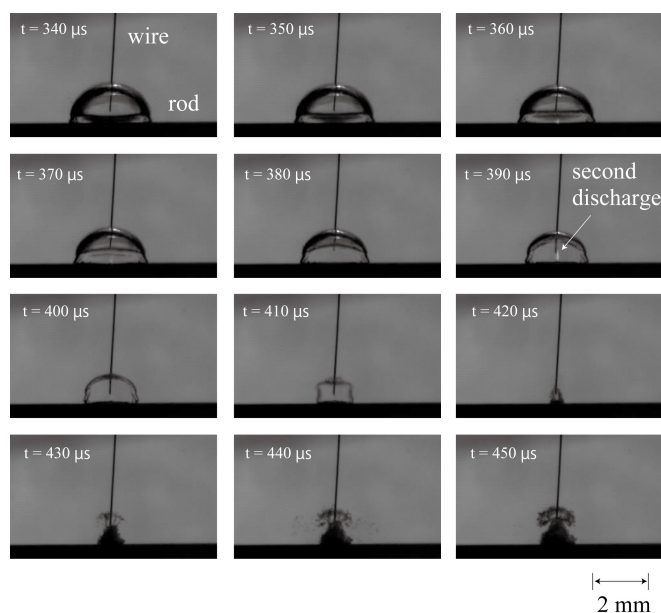


図 4.13: 高速度カメラを用いた気泡崩壊付近の写真 (コンデンサ 800 pF, 充電電圧 -10 kV, 電極間距離 $500\ \mu\text{m}$)

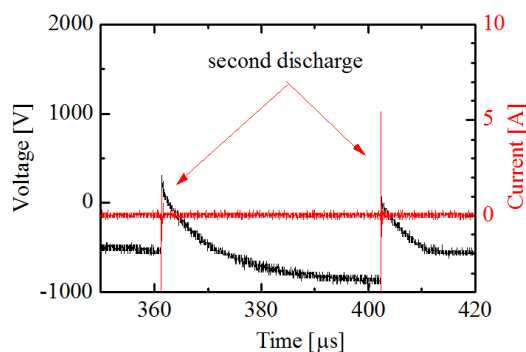


図 4.14: 気泡崩壊付近の電圧電流

4.3 気泡内のガス温度

4.3.1 分光法によるガス温度の計測

第3章の3.6.3節で述べたように、電極間距離 $500\ \mu\text{m}$ でパルス放電させた場合、CuI、WI、 H_α 、OI が観測された。発光スペクトルの時間変化を観測すると、放電電流が継続している $t = 0 \sim 1.5\ \mu\text{s}$ の時間では、連続スペクトルが観測された。その後、連続スペクトルは線スペクトルに変化する。放電電流が0になった後は、電極材料である CuI $510.5\ \text{nm}$ 、 $515.32\ \text{nm}$ 、 $521.82\ \text{nm}$ 、 $529.25\ \text{nm}$ の発光が観測された。線スペクトルの強度比からボルツマンプロットを利用し、銅の励起温度を算出した結果を図4.15に示す。励起温度は $7500 \sim 15000\ \text{K}$ の範囲であり時間とともに減衰する。

プラズマ内部エネルギーは損失(熱伝導、粒子拡散など)によって指数関数的に減少することから、温度の時間変化を指数関数として近似すると次式となる。

$$T(t) = 16058 \cdot \exp(-2.9 \times 10^5 t) \quad (4.31)$$

式(4.31)は、電流が継続する時間領域を含めて外挿している。放電電流が流れているときは連続スペクトルとなるため線スペクトルの比から励起温度を算出できないが、第3章の分光計測において、波長領域 $300 \sim 800\ \text{nm}$ を測定した結果から、レイリープランクの式で近似すると $15000 \sim 17000\ \text{K}$ と求められた。式(4.31)では、電流ピーク付近でおよそ $15000\ \text{K}$ であるため2つの測定法で大きな誤差はない。

温度の値から気泡内のガス温度分布モデルを構築できる。また、局所熱平衡状態を仮定したとき、LTEモデルによる活性種密度、電離度などを計算可能であるため、水中微小ギャップ放電の特性を評価できる。

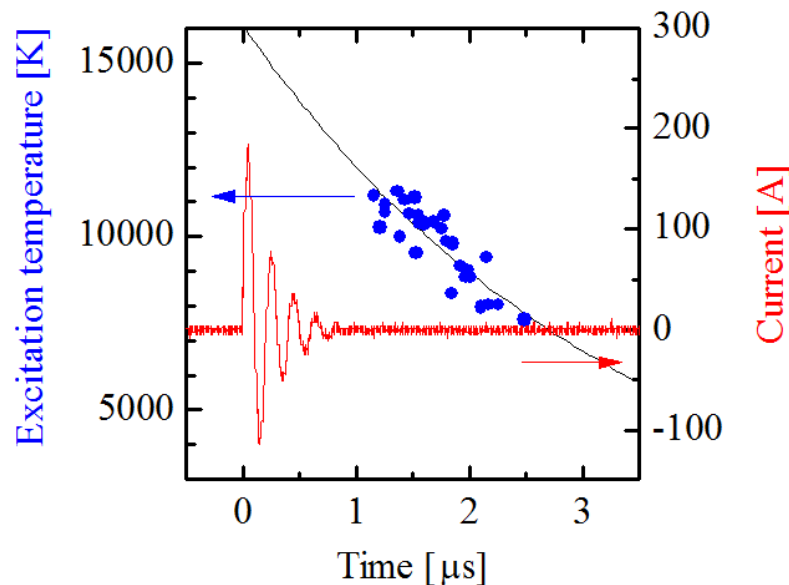


図 4.15: 励起温度の時間変化 (コンデンサ $800\ \text{pF}$ 、充電電圧 $-10\ \text{kV}$ 、電極間距離 $500\ \mu\text{m}$)

4.3.2 気泡内のガス温度分布

熱伝導方程式を用いて気泡内のガス温度の半径方向分布を計算する。円柱座標系における 1 次元の熱伝導方程式は、

$$k\nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.32)$$

である。 k は熱伝導率で、 T は温度である。図 3.33 からアーク径 (R_0) は、ICCD カメラによる放電発光の時間変化からワイヤ径にほぼ等しいことを確認している。式 (4.32) の境界条件として、アーク端の温度 (T_{plasma}) と気泡境界の温度 (T_{boil}) をそれぞれ決定する必要がある。アーク端温度は式 (4.31) で表され、気泡境界の温度は沸点 (373 K) とした。その結果、気泡内のガス温度の半径方向分布は、

$$T\left(\frac{r}{R_0}\right) = -\frac{T_{plasma} - T_{boil}}{\ln(\delta')} \ln\left(\frac{r}{R_0}\right) + T_{plasma} \quad (4.33)$$

となる。 r は気液界面の位置であり、 δ' は r/R_0 で規格化したものである。

図 4.16 は $t = 1 \mu s$ における気泡内のガス温度分布を計算した結果である。アーク端の温度が 12000 K 程度で、気泡内の温度は式 (4.33) に従い、気液界面に向かって減衰する分布となる。このとき、温度拡散率が時間に対してどの程度であるかを評価しておく必要がある。一般に温度拡散率は以下の式で求められる [5]。

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (4.34)$$

ここで、 k J/s·m·K は熱伝導率、 ρ kg/m³ は密度、 c_p J/kg·K は比熱容量である。水の蒸気の場合 (1 atm, 400 K) の温度拡散率は 2.338×10^{-5} である。 $t = 1 \mu s$ のとき、温度拡散面積は 2.338×10^{-11} m² となる。一方、気泡面積は 7.67×10^{-7} m² となる。熱伝導率は温度の増加とともに増加するため、実際には温度拡散率は上昇すると考えられる。また、気泡内は水の解離によって生成された水素と酸素を多く含む。水素の熱伝導率は水蒸気の 10 倍程度である。今回の検討では、熱伝導と圧力変化を無視しており、単純な気泡内のガス温度分布を構築する。

図 4.17 はガス温度の半径方向分布の時間変化である。 $t = 0.2 \mu s$ から $t = 2.0 \mu s$ まで計算した結果を示す。アーク中心の温度と気液界面の位置時間変化がわかっているため境界条件をあてはめて計算している。アークの径は一定とした半径方向分布である。アーク中心部分は時間とともに温度が低下し、気泡内温度分布は時間とともに減衰が緩やかになる。高温部分はアーク近辺、低温部分は気液界面付近に分かれる。表 4.1 は温度と気液界面の位置を数値化したものである。放電開始から $7 \mu s$ の期間で、ガス温度は 15153 K から 2109 K に減少し、気液界面の位置 (r) は 0.109 mm から 0.64 mm に増加した。

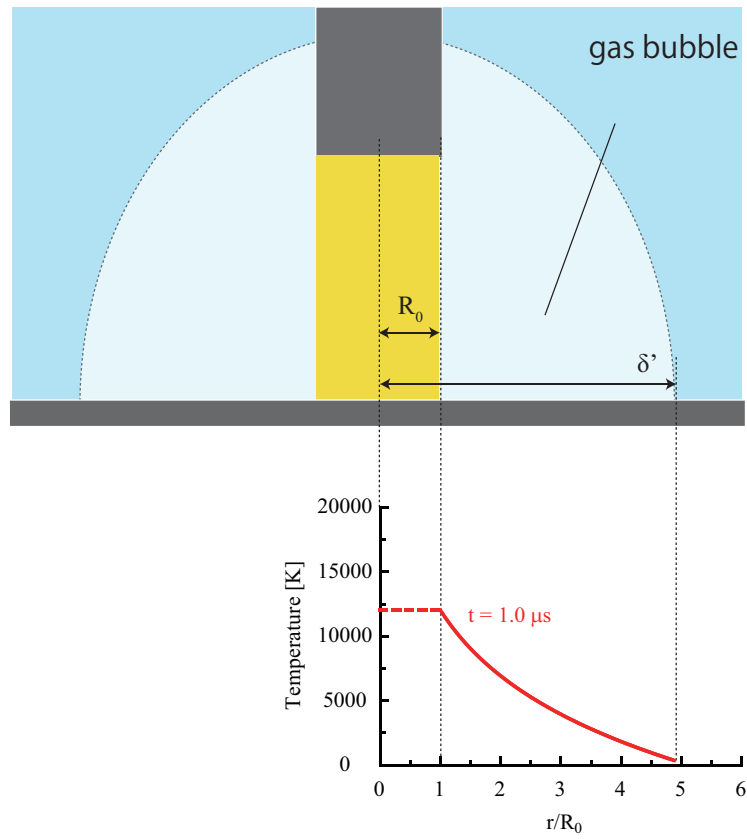


図 4.16: ガス温度の半径方向分布

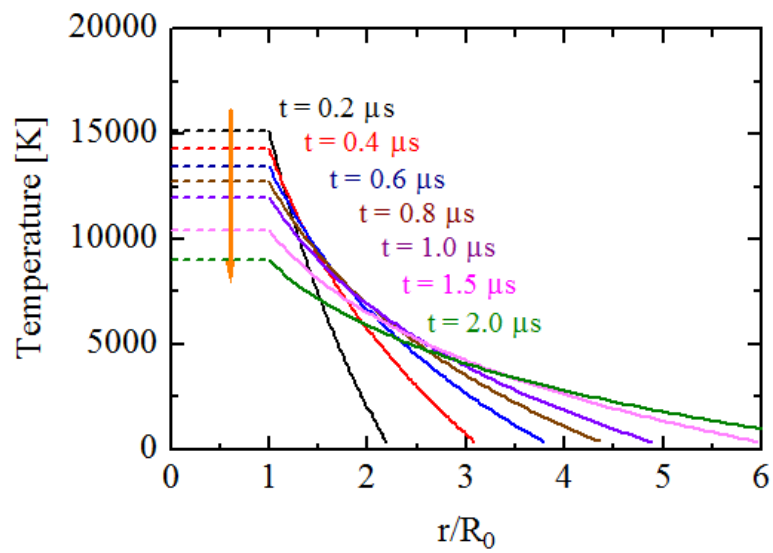


図 4.17: ガス温度の時間変化

表 4.1: ガス温度と気液界面の位置変化

t [μs]	T [K]	r [mm]	δ' (r/R_0)
0.2	15153	0.109	2.18
0.4	14299	0.154	3.08
0.6	13493	0.189	3.78
0.8	12733	0.218	4.36
1.0	12015	0.244	4.88
1.5	10394	0.298	5.96
2.0	8990	0.344	6.88
3.0	6728	0.421	8.42
4.0	5034	0.486	9.71
5.0	3767	0.542	10.8
6.0	2819	0.593	11.9
7.0	2109	0.640	12.8

4.4 電子・ラジカル・イオン数密度

4.4.1 水熱プラズマの構成粒子

放電発生時に電極間が1万 K 以上の高温状態になることがわかった。それに加えて、液体をプラズマ化させるため高密度なプラズマが発生していると考えられる。このとき、局所熱平衡 (LTE) を仮定すると、電子、ラジカル、イオンの数密度が計算可能になる。水 1 mol の局所熱平衡状態におけるプラズマ構成粒子組成は温度によって図 4.18 のように求められる。これは東京工業大学の渡辺隆行准教授によって FACT コードを用いて計算された。ギブスの自由エネルギーを最小化することによって得られた値である。3000 K までは H_2O が主で、4000 K 程度で 酸化力の強い OH ラジカルの生成量が多くなる。OH ラジカルは水中に溶解した難分解性有機化合物の処理に有効であるとされており、水処理において重要な構成粒子の一つである。4000 K を超えると H と O ラジカルが主要な構成粒子となり、さらに 10000 K 以上になると H や O イオンと電子の数密度が大きくなる。

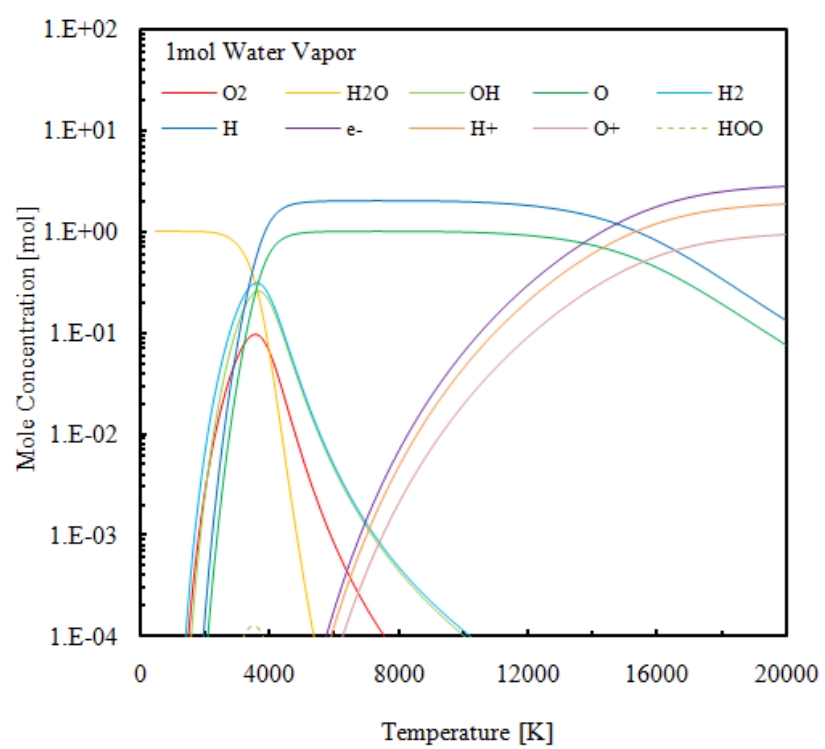


図 4.18: 水蒸気 1 mol を初期値とした水熱プラズマの構成粒子 [16]

4.4.2 電子・ラジカル・イオン数密度の時間変化

図 4.19 から図 4.23 は、図 4.17 と図 4.18 から計算した電子・ラジカル・イオン数密度の時間変化である。温度上昇に伴い水分子が解離され多くのラジカルが生成される。実際には気泡内部の圧力を考慮した計算が必要になる。電子数密度やラジカル数密度は正確な値を求めることは困難であり、本節では密度の桁数が重要な意味を持つと考える。

電子数密度はアーク端 ($r/R_0 = 1$) において $t = 0$ s のとき 10^{19} cm^{-3} となり、 $4 \mu\text{s}$ 後には 10^{15} cm^{-3} に減少することが図 4.19 からわかる。また、半径方向に向かって電子数密度は減少する。 $r/R_0 = 3$ における最大電子数密度は 10^{15} cm^{-3} 以下である。電子数密度はガス温度に依存し、ガス温度が高いほど電子数密度も大きくなる。本研究では放電電流が $1 \mu\text{s}$ 程度であるため、電子数密度の減少が早い。

次に、ラジカルの評価を行う。図 4.20 から図 4.23 はラジカル数密度の時間変化である。図 4.20 に示すように、OH ラジカル数密度の時間変化は図 4.19 の電子数密度の時間変化とは大きく異なり、残留時間が長い。これは、図 4.18 からわかるように OH ラジカルが 4000 K 程度で最も生成されやすいためである。すなわち、放電期間ではなく、アフターグロー期間に着目する必要がある。アフターグロー中では、放電を維持するためのエネルギーは注入されておらず、中性ラジカルを生成するための二次的な化学的反応が起こっている。そのため、アフターグローの化学反応はグロー放電とはきわめて異なる。また、図 4.20 の $r/R_0 = 1$ における OH ラジカルは $t = 5 \mu\text{s}$ で最大密度に達する。 $r/R_0 = 1.5, 2.0, 3.0$ の位置では密度のピークが 2 か所存在する。これらは、気液界面の位置変化と気泡内温度の減衰に関係がある。 $r/R_0 = 4.0$ 以上になると最大密度が減少する。

図 4.21 と 4.22 から、H と O ラジカル数密度の時間変化は似た傾向を示す。H と O ラジカルは 4.18 のように、 4000 K から 12000 K の領域でほぼ一定値である。これは、水の解離に伴う発生とイオンの再結合による生成が考えられる。

図 4.23 は HOO ラジカル数密度の時間変化である。HOO ラジカルはヒドロペルラジカルとも呼ばれる。2 つの酸素と一つの水素が 2 つの電子を共有（共有結合）し、酸素が不対電子を持つ。不対電子が一つあるのでフリーラジカル的一种で、HOO ラジカルも OH ラジカルと同様に水処理において重要な役割を果たす。しかしながら、OH ラジカルより酸化力が弱い。最大密度はほかのラジカルよりも小さく、最大でも 10^{15} cm^{-3} という結果であった。

図 4.24 と図 4.25 は、それぞれ H イオンと O イオン数密度の時間変化であり、電子数密度の時間変化と類似している。これは、図 4.18 からわかるように、電子とイオンは対で発生するためである。

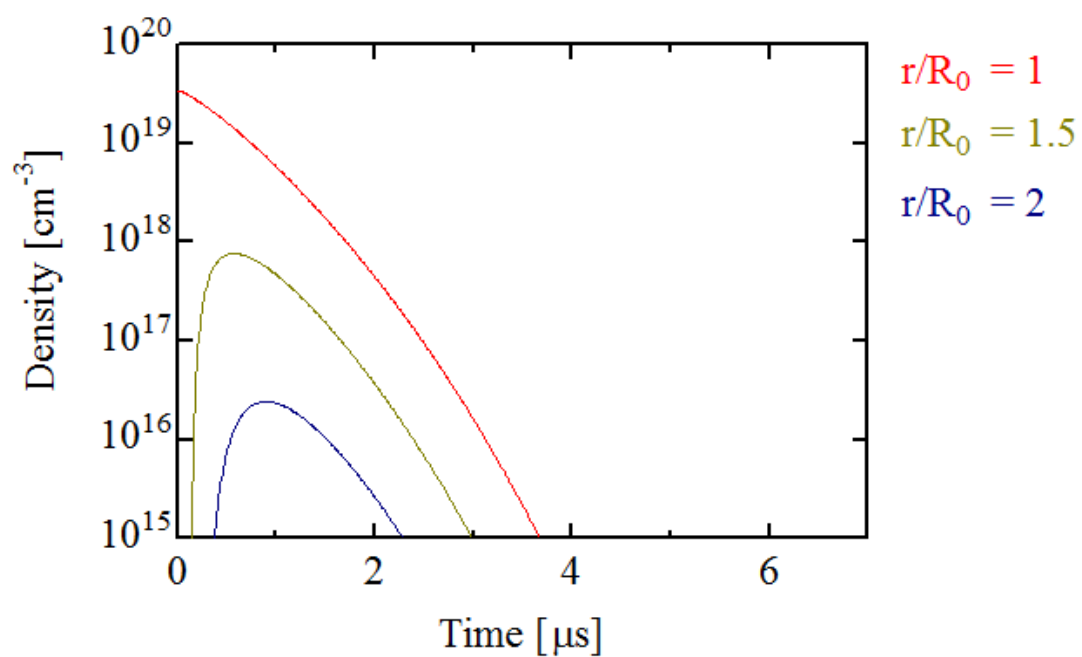


図 4.19: 電子数密度の時間変化

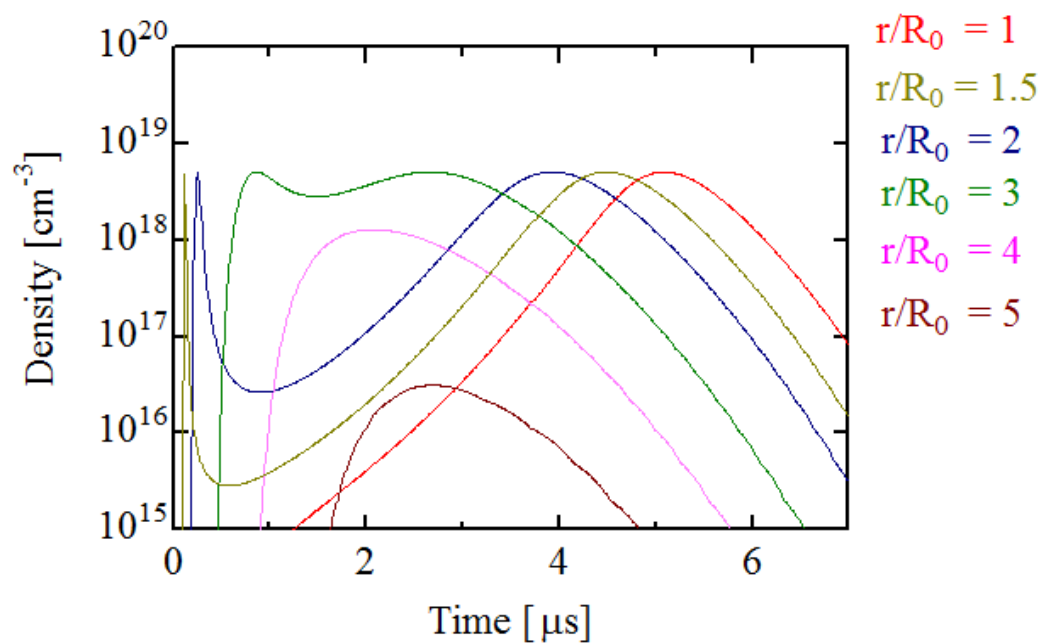


図 4.20: OH ラジカル数密度の時間変化

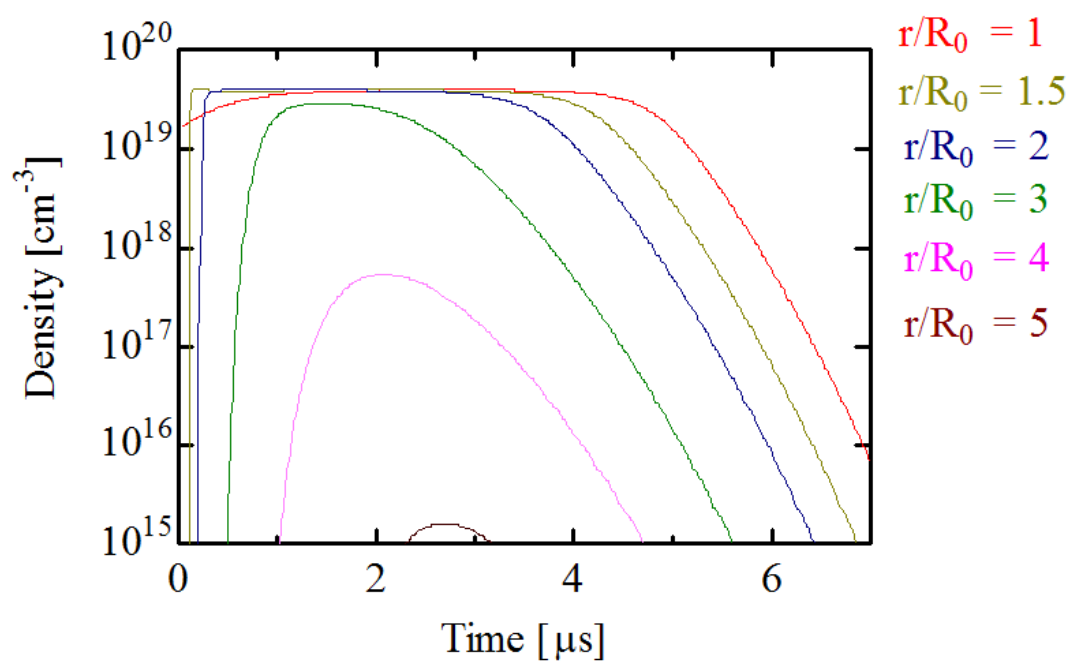


図 4.21: H ラジカル数密度の時間変化

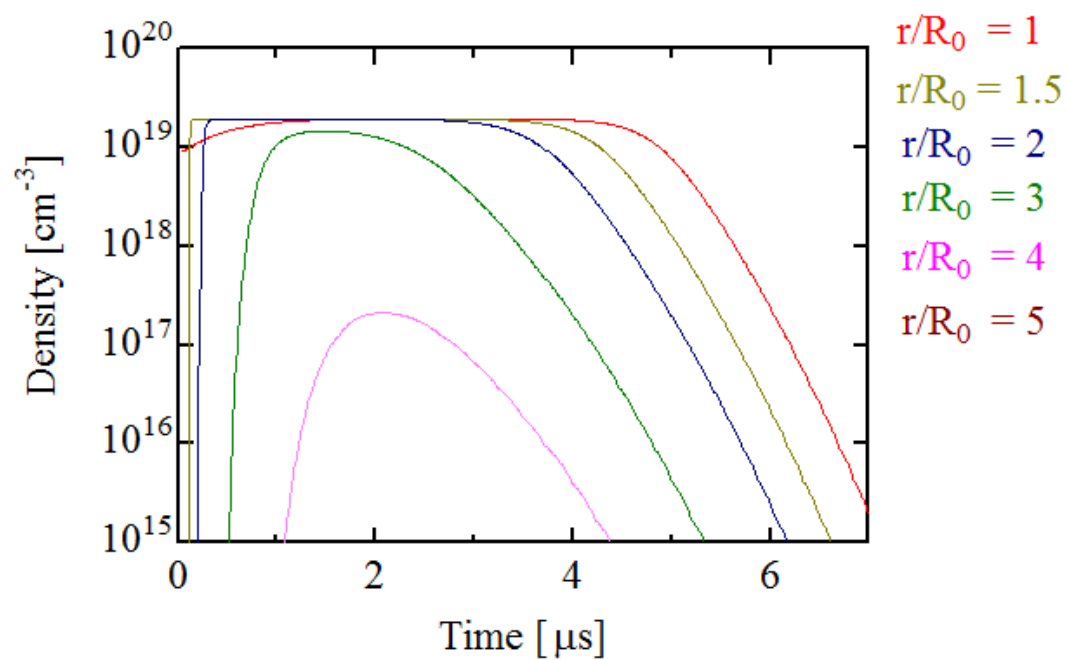


図 4.22: O ラジカル数密度の時間変化

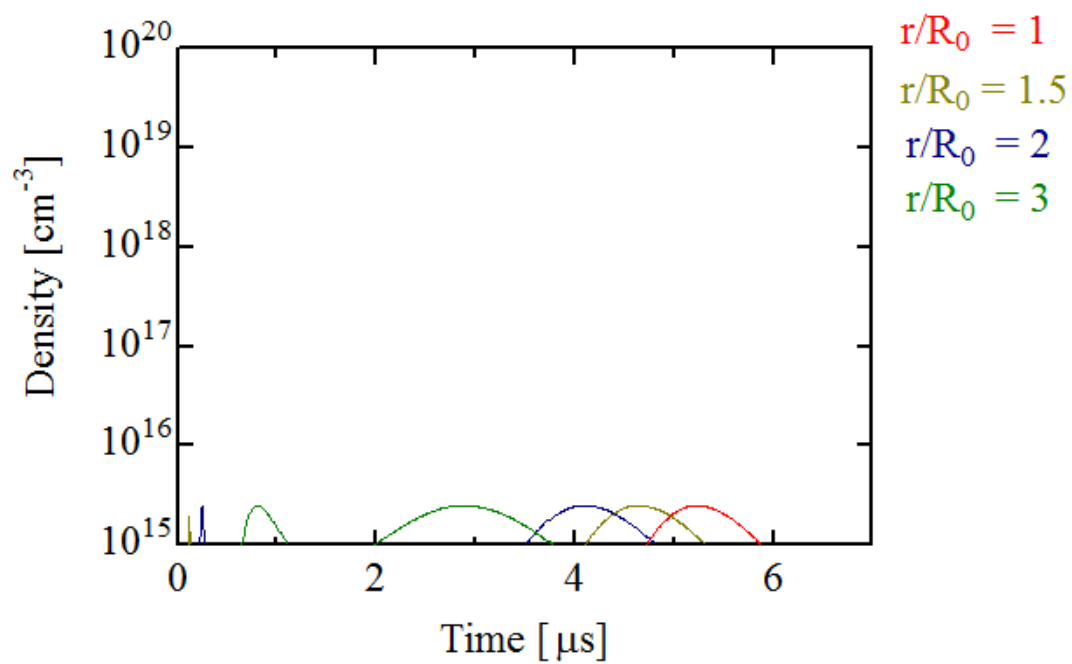


図 4.23: HOO ラジカル数密度の時間変化

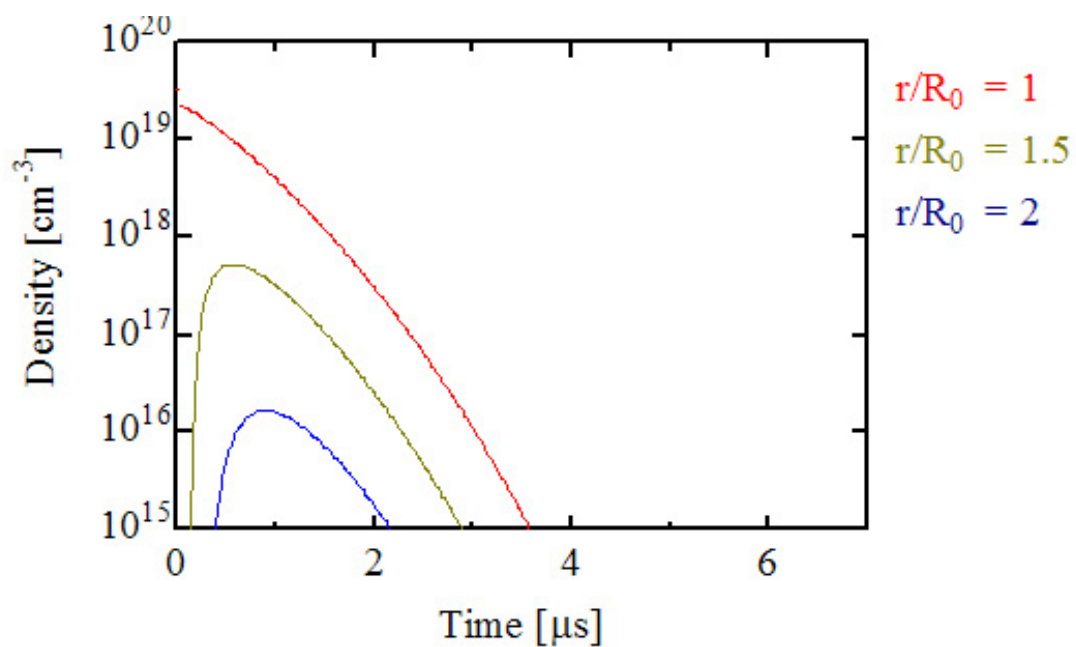


図 4.24: H イオン数密度の時間変化

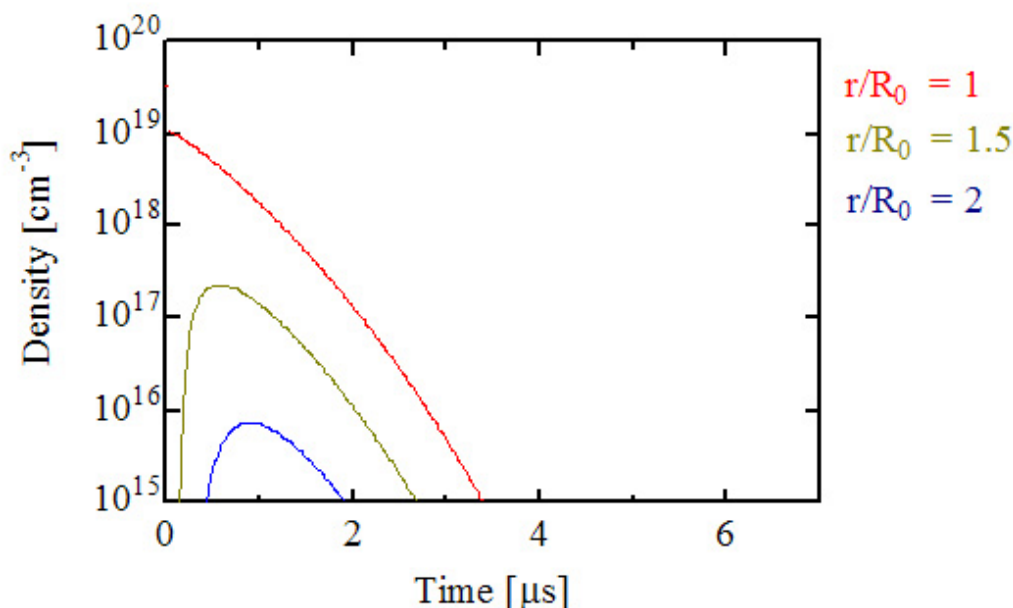


図 4.25: O イオン数密度の時間変化

4.4.3 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布

プラズマ界面の反応を調べるために、気泡内のガス温度分布 (図 4.17) と水熱プラズマの構成粒子 (図 4.18) から電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布を求めた。図 4.26 から図 4.37 にそれらの結果を示す。

電子数密度とイオン数密度はアーク端 ($r/R_0 = 1$) で最大となり、H と O ラジカルはアーク端から気液界面に近い領域まで広く分布している。OH ラジカルはアーク端では密度が低く、気液界面付近で最大値となる。HOO ラジカルは OH ラジカルと似た特性を持つが、密度がほかのラジカルと比べると低い。図 4.34 の結果から、電子とイオン数密度は $t = 4 \mu\text{s}$ で 10^{15} cm^{-3} 以下となる。イオン数密度を生成するためには 6000 K 以上が必要になる。4 μs 以上のアフターグロー中ではラジカルのみが気泡内に残留する。

OH ラジカルは水中の放電によって生成される酸化力の強い活性種の一つである。その生成反応は水分子への電子の衝突解離反応により生成する [17]。OH ラジカルの発生源となっている水分子は気泡内に存在するものと水中の水分子の両方がある。また、電子の衝突解離反応に加えて、酸素が放電により解離して生成する酸素原子の励起状態 $\text{O}(^1\text{D})$ (励起エネルギー 1.97 eV) や窒素の準安定励起状態 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma^+)$ (励起エネルギー 6.7 eV) が、これらの OH ラジカル生成への寄与も考えられる。一方、OH ラジカルは再結合反応による消滅もある。

A. Casavola らは水中レーザ放電を用いて水の解離反応を検討した [19]。この結果、式 (4.35) から式 (4.47) の反応が発生すると報告している。レーザ照射でも同様に熱平衡状態のプラズマを水中で生成可能であり、本研究と方式は異なるが反応メカニズムは同様であると考えられる。温度が 20000 K もしくは 30000 K 以上になると酸素の二価イオンも発

生する。また、今回示していないが金属電極のタングステンと銅の気化、イオン化の反応も考慮しなければならない。天野らはコンデンサ放電回路を用いて 900 mJ のエネルギーを固体微粒子に注入してプラズマ化する方式で、銅のイオン化を確認している [20]。

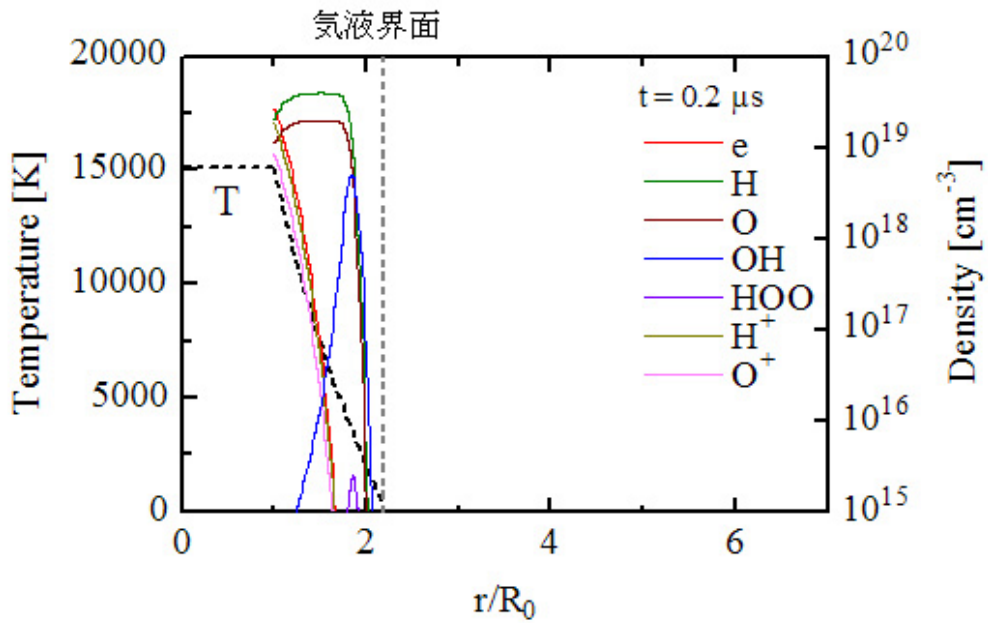


図 4.26: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 0.2 \mu s$

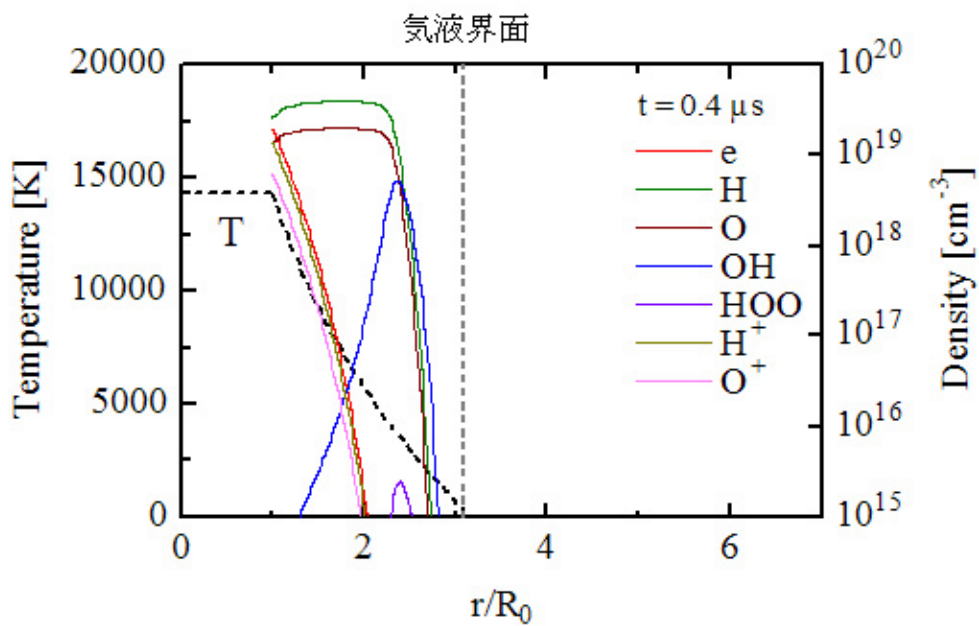


図 4.27: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 0.4 \mu\text{s}$

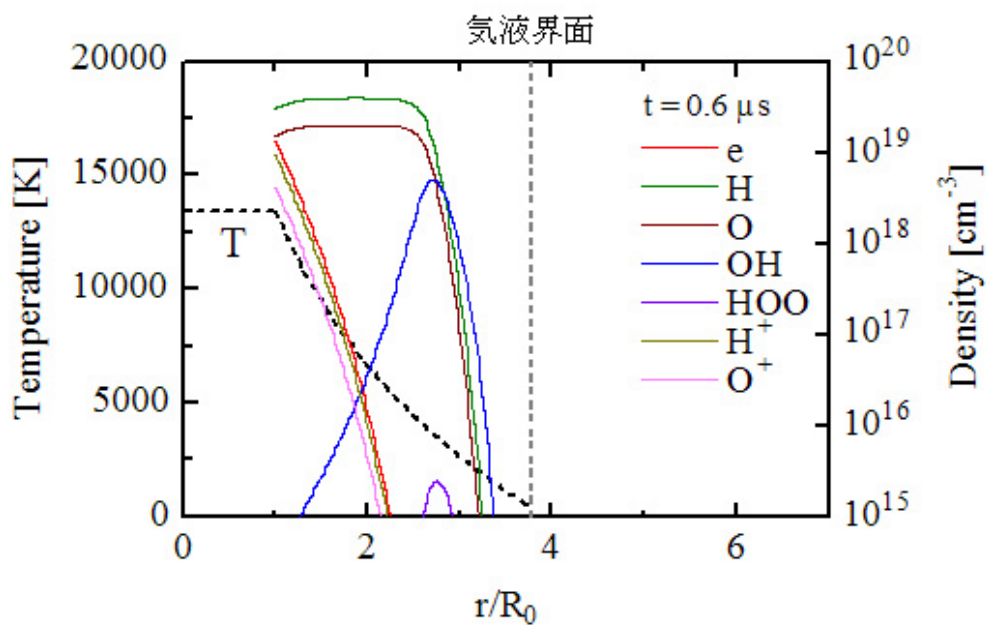


図 4.28: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 0.6 \mu\text{s}$

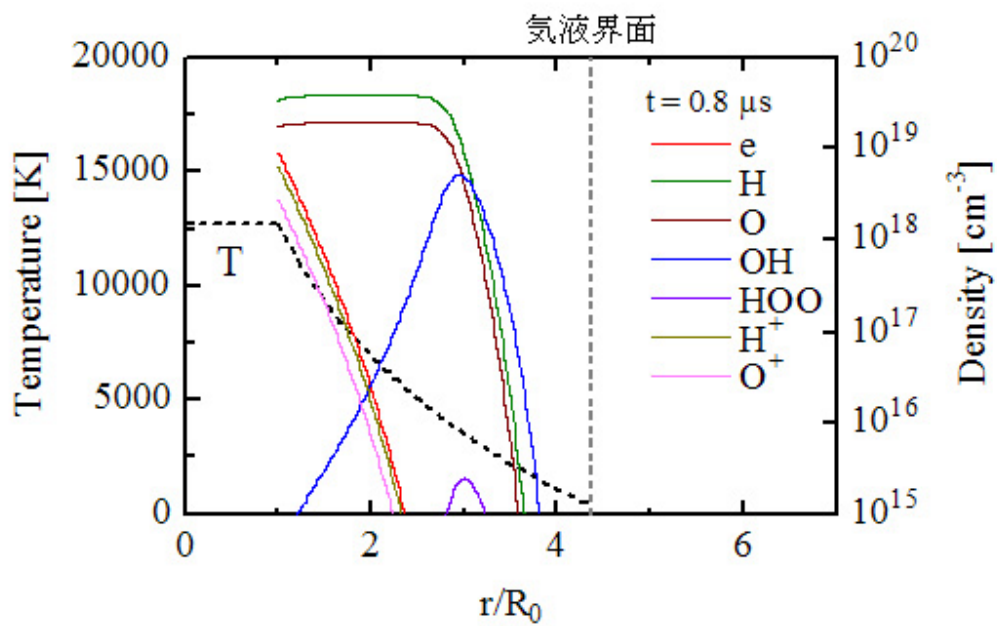


図 4.29: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 0.8 \mu\text{s}$

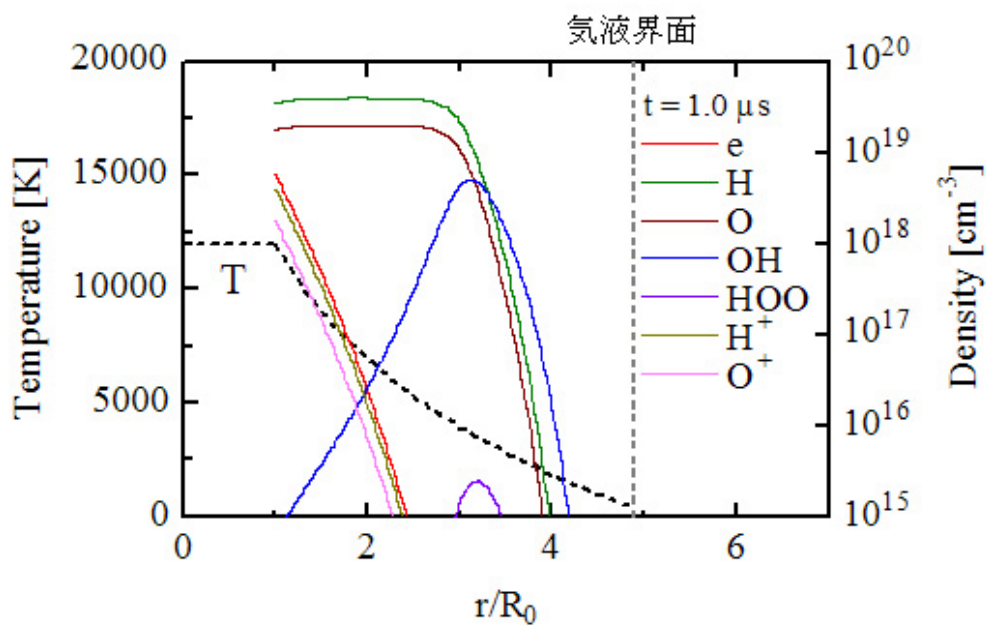


図 4.30: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 1.0 \mu\text{s}$

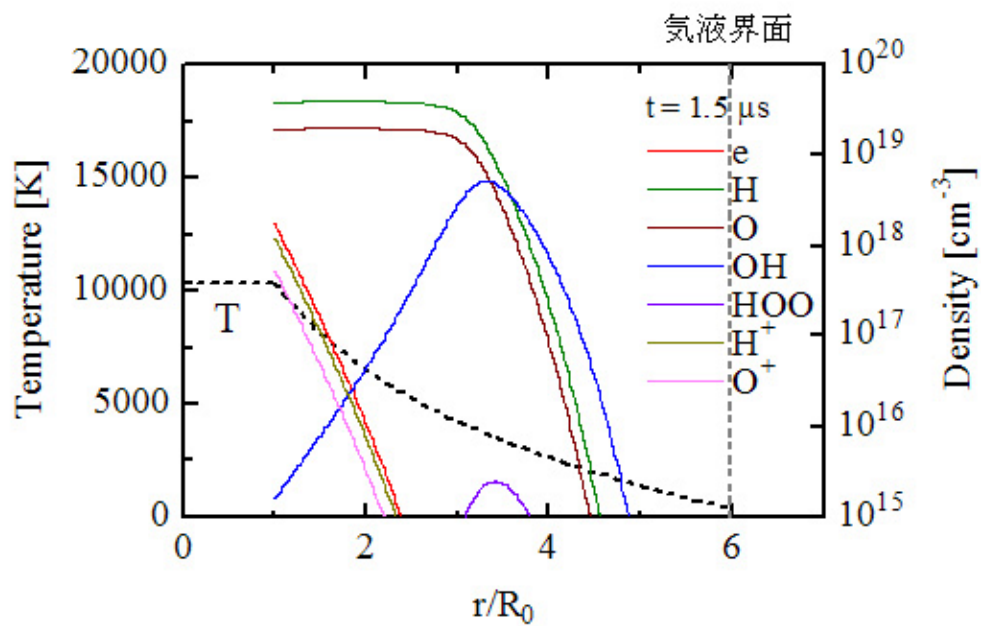


図 4.31: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 1.5 \mu\text{s}$

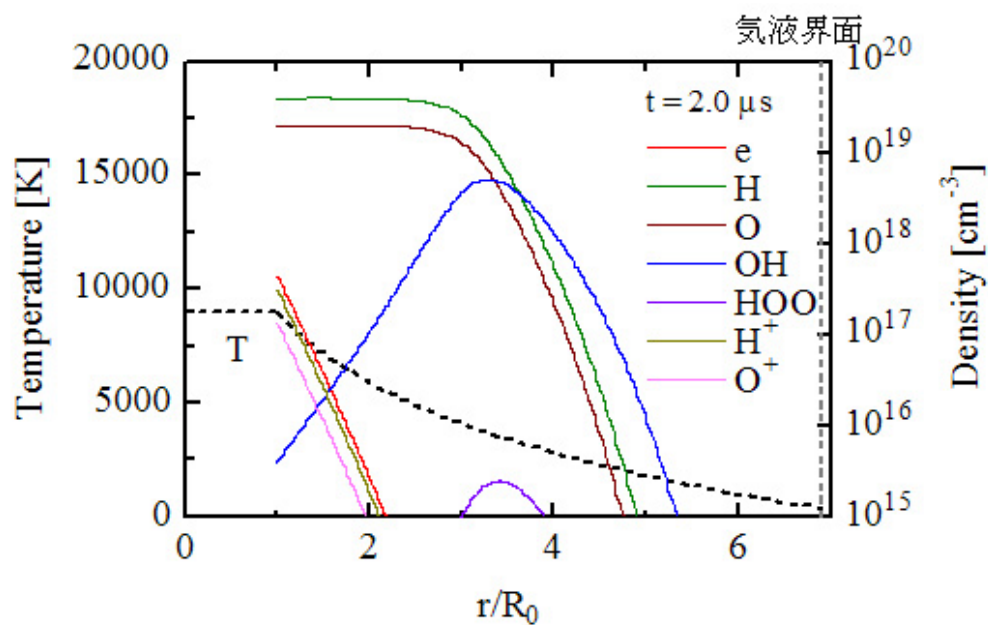


図 4.32: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 2.0 \mu\text{s}$

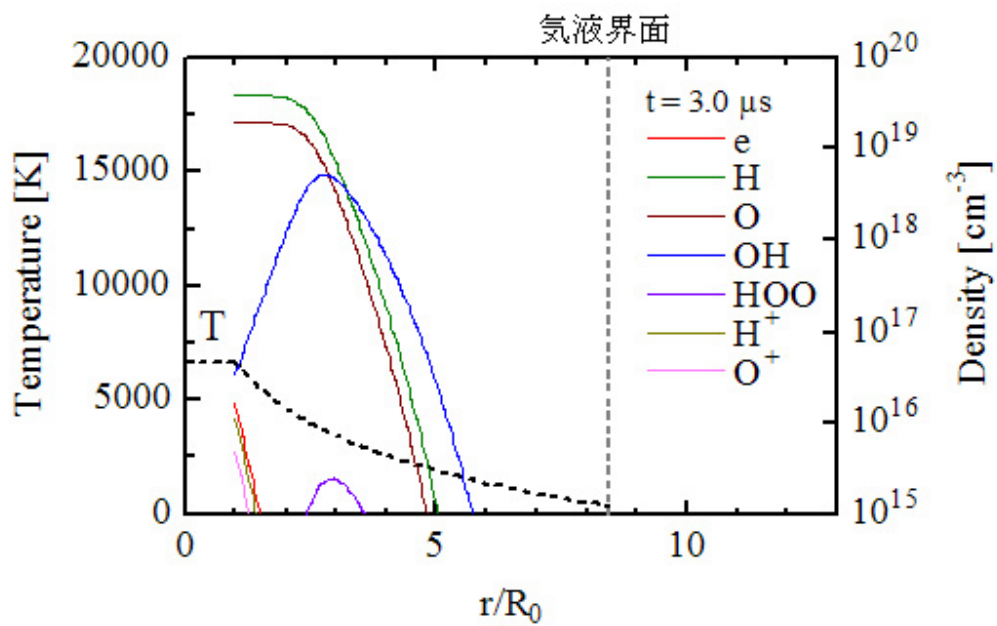


図 4.33: 電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布 $t = 3.0 \mu\text{s}$

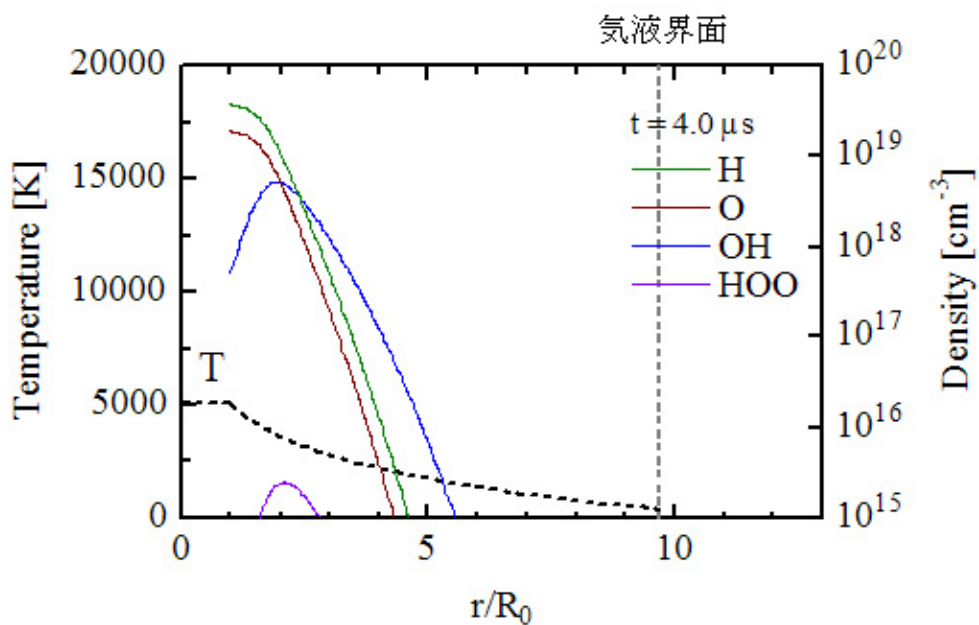


図 4.34: ラジカル数密度の半径方向分布 $t = 4.0 \mu\text{s}$

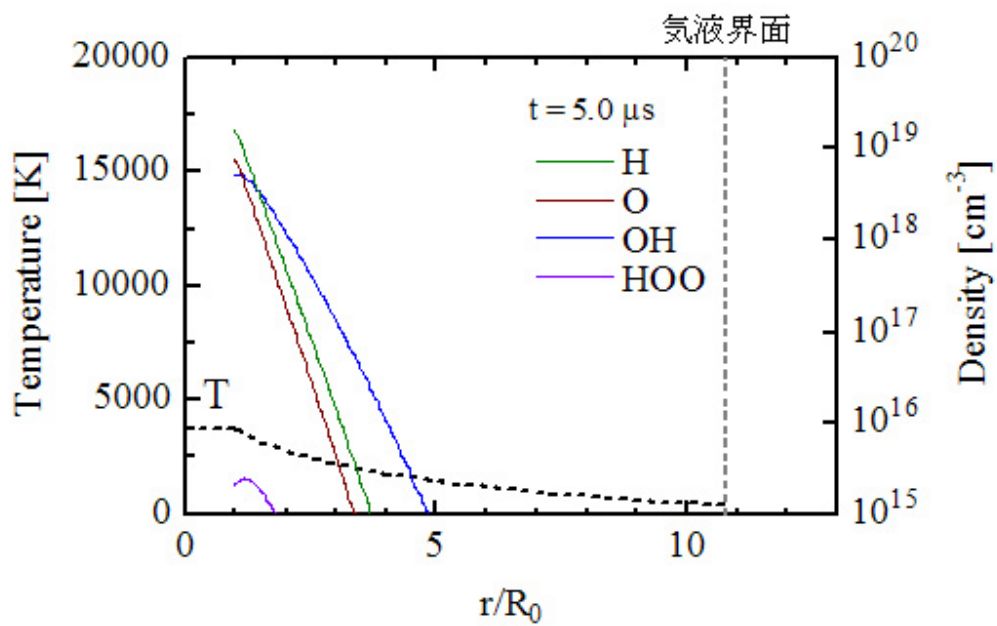


図 4.35: ラジカル数密度の半径方向分布 $t = 5.0 \mu\text{s}$

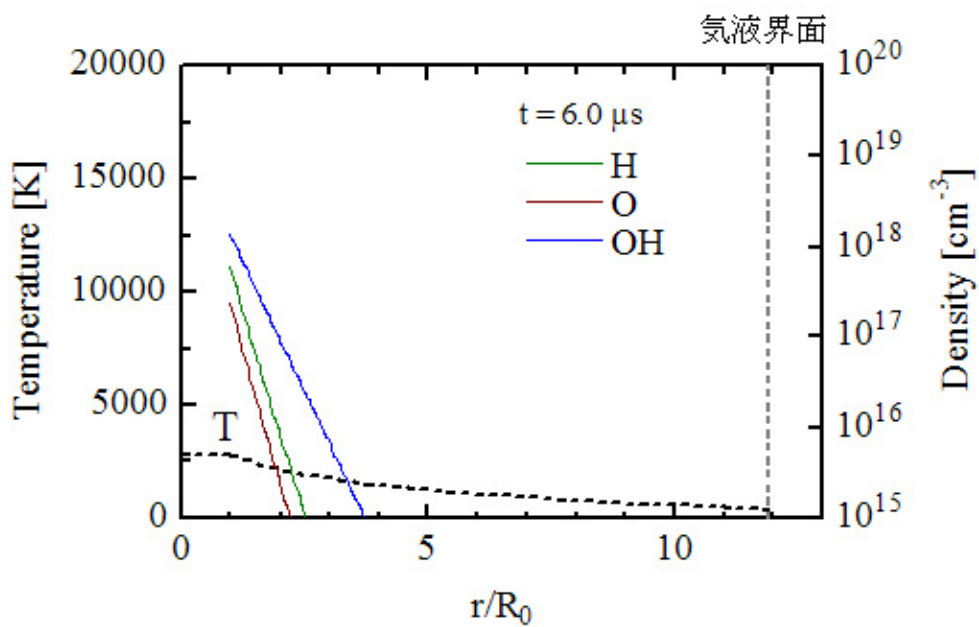


図 4.36: ラジカル数密度の半径方向分布 $t = 6.0 \mu\text{s}$

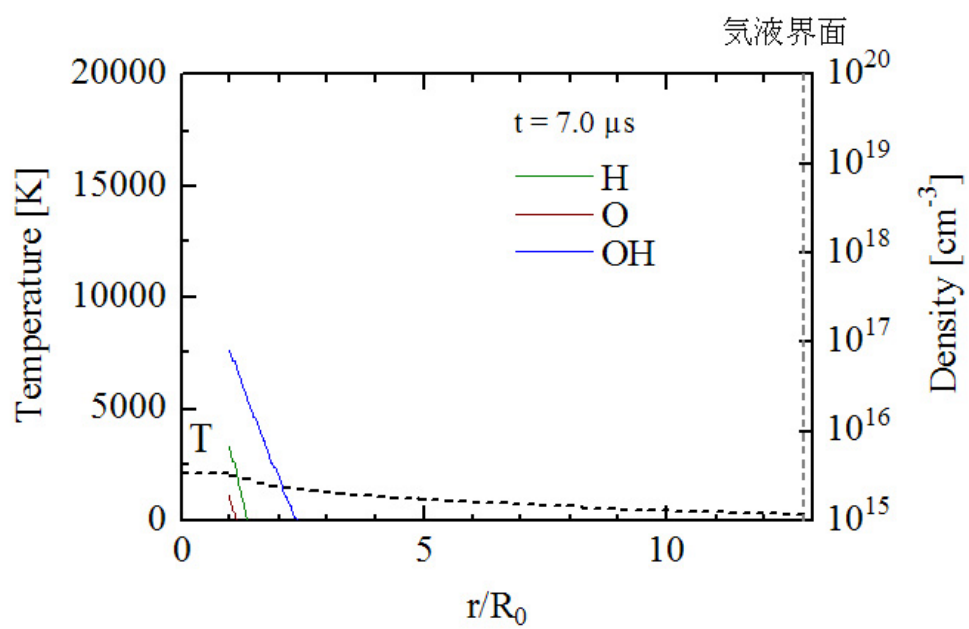


図 4.37: ラジカル数密度の半径方向分布 $t = 7.0 \mu\text{s}$

4.5 まとめ

水中パルス放電の気泡特性、ガス温度分布、電子・ラジカル・イオン数密度を求めて、大気圧マイクロ放電における液体・プラズマ界面反応を検討した。以下に主要な結果を述べる。

- 液体にエネルギーを注入することでジュール熱により水が気化し気泡が発生し、その気泡は膨張と収縮運動を伴うことがわかった。
- 気泡運動とガス温度の諸特性から、熱伝導方程式を用いて気泡内のガス温度分布モデルを提案した。 $t = 0.2 \sim 7.0 \mu\text{s}$ の期間で解析を行い、プラズマ界面付近の半径方向ガス温度特性を明らかにした。
- 水熱プラズマの構成粒子組成のデータから、水中パルス放電の電子・ラジカル・イオン数密度の時間変化と気泡内の半径方向分布を求めた。電子、イオン、水素と酸素ラジカルはアーク柱近傍で発生し、OH ラジカルはアーク柱と気泡境界との間付近で最も多く生成されることを明らかにした。

参考文献

- [1] Rok Petkovsek, et al., “A beam-deflection probe as a method for optodynamic measurements of cavitation bubble oscillations”, *Meas. Sci. Technol*, Vol. 18, pp. 2972-2978, 2007.
- [2] A. PHILIPP, et al., “Cavitation erosion by single laser-produced bubbles”, *J. Fluid Mech*, Vol. 361, pp. 75-116, 1998.
- [3] I. Akhatov, et al., “Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble”, *PHYSICS OF FLUIDS*, Vol. 13, No. 10, pp. 2805-2819, 2001.
- [4] Koichi Sasaki, et al., “Effect of Pressurization on the Dynamics of a Cavitation Bubble Induced by Liquid-Phase Laser Ablation”, *Applied Physics Express*, Vol. 2, pp. 046501 1-3, 2009.
- [5] Koichi Sasaki, et al., “Measurements of cavitation bubble dynamics based on a beam-deflection probe”, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, Vol. 93, pp. 901-905, 2008.
- [6] K Matsumoto, et al., “Oscillating bubbles in ultrasonic acoustic field”, *Journal of Physics:ConferenceSeries*, Vol. 147, pp. 012015 1-8, 2008.
- [7] 安井久一, “ソノルミネッセンスとソノケミストリー —気泡に関する未解明な問題—”, *ながれ*, Vol. 24, pp. 413-420, 2005.
- [8] Andrea Prosperetti, “A generalization of the Rayleigh-Plesset equation of bubble dynamics”, *Phys. Fluids*, Vol. 25, No. 3, pp. 409-410, 1982.
- [9] Kyuichi Yasui, “Alternative model of single-bubble sonoluminescence”, *PHYSICAL REVIEW E*, Vol. 56, No. 6, pp. 6750-6760, 1997.
- [10] Milton S. Plesset, et al., “BUBBLE DYNAMICS AND CAVITATION”, *Ann.Rev. Fluid Mech*, Vol. 9, pp. 145-185, 1977.
- [11] Christopher Earls Brennen, “Cavitation and Bubble Dynamics”, *Oxford Engineering Science Series*, 1995.
- [12] Hong Tian, et al., “Numerical Simulation of Cavitation Bubble Dynamics Based on Different Frame Rayleigh-Plesset Equation”, *7th Intl. Conf. on Sys. Simulation and Scientific Computing*, pp. 1312-1316, 2008.

- [13] K. Vokurka, “ON RAYLEIGH’S MODEL OF A FREELY OSCILLATING BUBBLE.I. BASIC RELATIONS”, *Czech. J. Phys. B*, Vol. 35, pp. 28-40, 1995.
- [14] 加藤洋治, “キャビテーション”, 槇書店, 1990.
- [15] 坂田勝 (編), 田坂英紀 (著), “機械工学入門講座 伝熱工学 [第2版]”, 森北出版株式会社, 2005.
- [16] 東京工業大学 渡辺隆行准教授からデータを提供
- [17] 金澤誠司, 平尾迪彦, 赤峰修一, 市来龍大, 大久保利一, “水面上放電で生成された OH ラジカルの LIF 法による検出”, *静電気学会誌*, Vol. 34, No. 1, pp. 14-18, 2010.
- [18] Peter. Bruggeman and Daan. C. Schram, “On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 19, 045025 (9pp), 2010.
- [19] A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell ’Aglio, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, S. Longo, “Experimental investigation and modelling of double pulse laser induced plasma spectroscopy under water”, *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 60, pp. 975-985, 2005.
- [20] 天野孝浩, “微粒子マイクロプラズマへの高効率電力注入とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 修士論文, (2005)
- [21] J. S. Chang et al., “Physics and chemistry of plasma pollution control technology”, *Plas. Sour. Sci. Tech.*, 2008.
- [22] Loeb, “Corona Discharg”, *University of California Berkeley Press*, 1965.
- [23] K. Takagi et al., “Atmospheric Pressure Nitrogen Plasmas in Ferro-electric Packed Bed Barrier Discharge Reactor”, *IEEE Trans. DEIS*, Vol. 15, pp. 481-489, 2000.

第5章 気泡のプラズマリアクタとしての利用

5.1 はじめに

第4章において水中微小ギャップ放電によって発生する気泡の特性を示した。放電によって発生する気泡は圧力により膨張収縮する空間である。また、気泡は常に液体で覆われているため、気泡中で放電を生成した際には急速な冷却が容易であること、気泡は放電で安定に生成できることから、気泡を放電容器と考え気泡内で放電を生成して水処理や材料創製等の新しいプラズマプロセスを実現できるリアクタとしての可能性がある。

そこで、本章ではまず放電によって気泡を発生させ、これと時間差をつけて2発目の放電を加え、プラズマを生成する。この放電のタイミングを制御する。このような気泡内放電の実現と新しい概念のプラズマリアクタを検討する。

5.2 気泡内の放電と反応場

気泡の内部(気体)と外部(液体)との間における種々の現象を図5.1にまとめる[1]。気体と液体とが接する領域を気液界面または気水界面(液体が水の場合)と呼ぶ。この界面を通して、外から内、内から外に、物質や熱が移動する。一般に、水中で生じた気泡の内部は水蒸気であると考えられ、 H_2O の気体が充満している。ただし、本論文で扱う気泡は放電によって発生させていることから、電極から蒸発した金属原子も含んでいる可能性が高い。

気泡で生じる現象は、その大きさによって異なる。小は溶解状態から、大は直径1 mm以上の通常気泡の間である程度の大きさに分け、概念的に図5.2に示す。本研究で生じている気泡も、このように多様な形態をとっている。しかも、時間的に形態が変化している。これらの現象がプラズマリアクタの動作に関与してくると予想される。

5.3 ダブルパルス放電を用いたプラズマリアクタ

気泡をプラズマリアクタとして機能させようとするとき、気泡はパルス放電により生成する。この気泡内に反応に貢献するプラズマを導入する方法はさまざまなものが考えられる。そこで、最も簡単な方法として、気泡生成に用いた電極間に第二のパルス放電を加えるダブルパルス放電を用いることをした。この二つの放電間隔を制御するとリアクタの性質を自由に変えられる。すなわち、単なる気中の放電あるいは液体中の放電を利用できる。

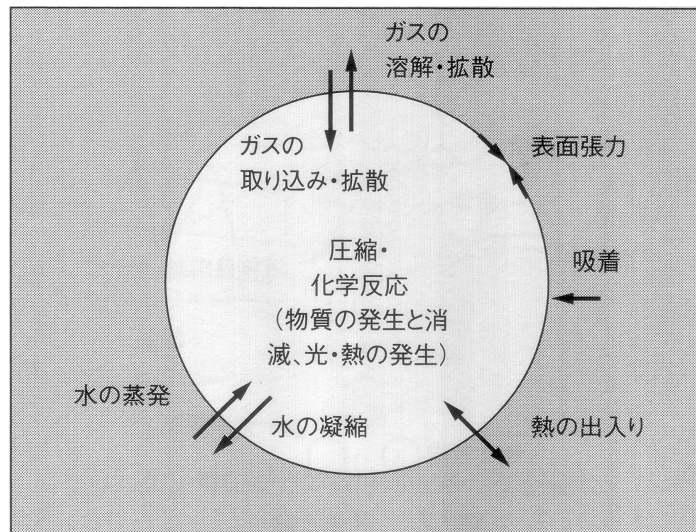


図 5.1: 気泡で起こる現象 [1]

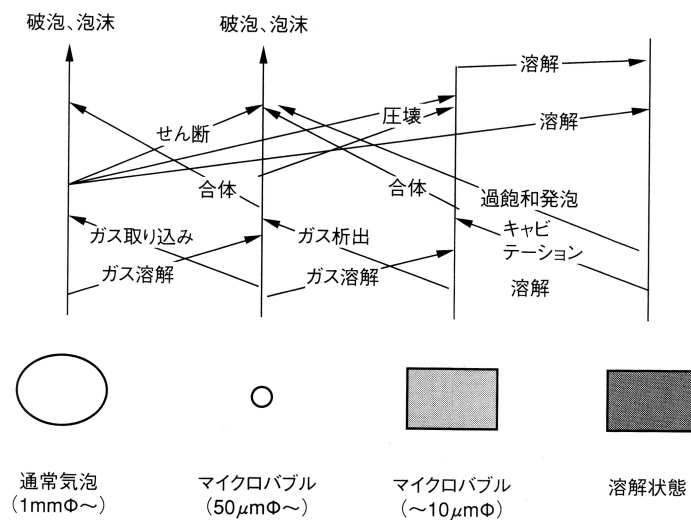


図 5.2: 気泡の変化と進展 [1]

5.3.1 ダブルパルス放電生成装置

図 5.3 にダブルパルス放電生成用の実験装置の概要を示す。ダブルパルス放電を発生させるために 2 つのコンデンサパルス放電回路を電極に並列に設置した。それぞれのコンデンサ容量は 800 pF と 2000 pF である。800 pF のコンデンサ放電は気泡を発生させるためのもので、2000 pF のコンデンサ放電は気泡内放電を発生させるためのものである。それぞれのコンデンサに -10 kV を充電し、パルスジェネレータを用いて 5 V の信号をサイリスタパルサとパルストランスに時間をずらして送り、ギャップスイッチを投入する時刻を調節した。これによって、2 つの放電を任意のタイミングで発生させることが可能になる。トリガ信号の間隔は 1 ~ 1000 μs に変化させた。

電極は、第 3 章と同様にワイヤ対平面構造で、ワイヤはタングステンで直径 100 μm 、平面電極は直径 3 mm の銅棒を用いた。電極間距離は 500 μm とし、液体は精製水 (導電率 1 ~ 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を使用した。

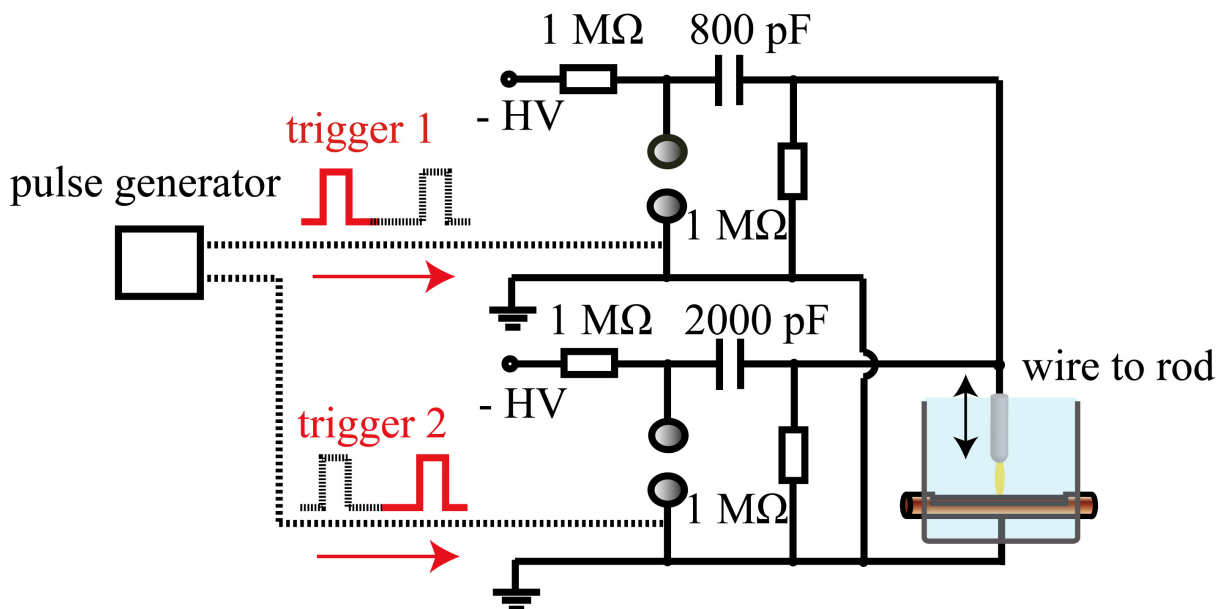


図 5.3: ダブルパルス放電用の実験装置

5.3.2 ダブルパルス放電の特性

気泡形状は時間的に変化するため、図 5.4 からわかるように「気泡内放電」「気泡と水の混合放電」「水中放電」の 3 つの領域に分けてそれぞれの特性を調べた。本節では、電圧電流特性、高速度カメラを用いた気泡進展、発光スペクトル特性の比較を行い気泡内放電特性を明らかにする。

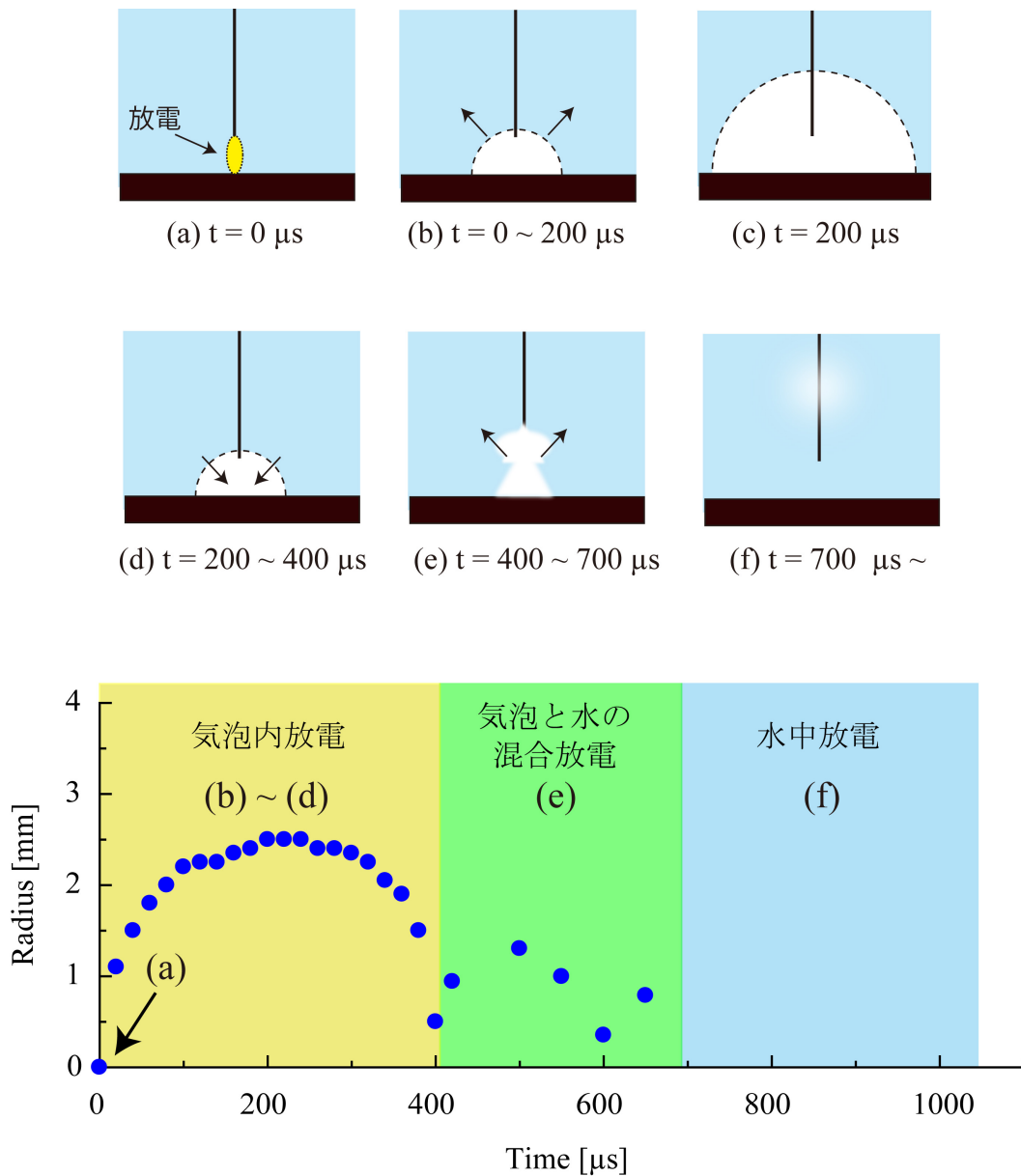
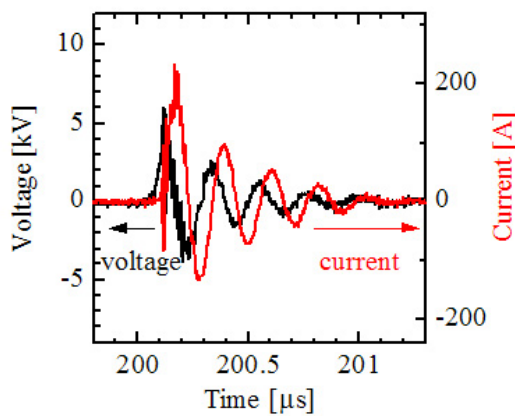


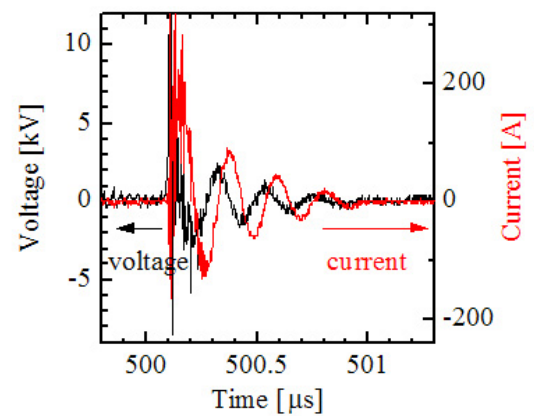
図 5.4: ダブルパルス放電の分類

電圧電流特性

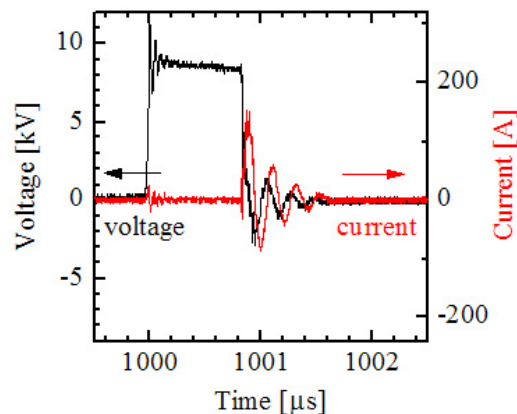
気泡内での2発目の放電における電圧と電流について、放電間隔を $200\ \mu\text{s}$ 、 $500\ \mu\text{s}$ 、 $1000\ \mu\text{s}$ に変えた結果を図 5.5 に示す。放電間隔 $200\ \mu\text{s}$ では、図 5.5(a) で示すように水中放電で通常みられる放電遅れがほぼなく、気中放電と類似した波形となる。これは、放電間隔を $10 \sim 400\ \mu\text{s}$ に変えたときも同様であった。図 5.5(b) に示す $500\ \mu\text{s}$ では、図 5.5(a) と同様に放電遅れがないが、放電開始時に高周波成分が観測された。 $200\ \mu\text{s}$ と $500\ \mu\text{s}$ の波形と比較するとピーク電流が低くなった。図 5.5(c) に示す $1000\ \mu\text{s}$ では、水中放電と同様に、 $1\ \mu\text{s}$ 程度の放電遅れが発生した後に絶縁破壊が生じている。このことから、 $1000\ \mu\text{s}$ 以上の放電間隔にすると水中放電と同様の特性となる。



(a) 気泡内放電 (放電間隔 $200\ \mu\text{s}$)



(b) 気泡と水の混合放電 (放電間隔 $500\ \mu\text{s}$)



(c) 水中放電 (放電間隔 $1000\ \mu\text{s}$)

図 5.5: 電圧電流波形 (a) 気泡内放電 (放電間隔 $200\ \mu\text{s}$) (b) 気泡と水の混合放電 (放電間隔 $500\ \mu\text{s}$) (c) 水中放電 (放電間隔 $1000\ \mu\text{s}$)

高速度カメラによる気泡形状の観測

気泡内で放電が発生していることを確認するため、高速度カメラで観測した結果を図 5.6 に示す。気泡の生成では、コンデンサ容量は 800 pF、電極間距離は 500 μm 、充電電圧は -10 kV としたため、気泡の寿命は前節の結果から 400 μs である。放電間隔を 200 μs に設定すると、2 発目の放電は気泡内で発生する。ギャップスイッチのジッタを考慮すると、設定した放電間隔から数 μs の誤差があると考えられる。これは、気泡の寿命が、ジッタの遅れ誤差 (100 ns 以下) よりも十分長い問題とならない。

図 5.7 は放電間隔 $t = 200 \mu\text{s}$ 時の、放電開始から気泡が消滅するまでの時間領域の高速度カメラの写真である。撮影間隔は 50 μs で、露光時間は 5 μs とした。2 発目の放電が図 5.6 と同様に、気泡内で発生している。このとき、気泡は最大径に達している時刻で放電の大きさよりも大きい。そのため、気泡内放電による気泡径への影響は見られなかった。電極間距離が 500 μm と微小なため、放電が電極間に限定されるからである。 $t = 400 \mu\text{s}$ 後の気泡消滅の過程も、2 発目の放電の有無に関わらず変化は見られなかった。

放電間隔を 500 μs と 1000 μs に変えて同様の実験を試みた結果を図 5.8、図 5.9 に示す。放電間隔 500 μs では、気泡の形状にわずかに影響を及ぼしたが、半球状の気泡を新たに発生させるまでには至らなかった。これは気泡収縮直後に小さい気泡群が電極間に残っていたため、その内部で放電が発生したためであると考えられる。このときの放電は、気泡と液体が混合した状態の放電である。放電間隔 1000 μs にすると、1 発目の放電と同様の大きさの気泡が 2 発目の放電によって発生した。このとき、わずかに小さな気泡が電極間に残っているが、大半は液体で満たされているため、ジュール熱により液体が熱せられ、1 発目の放電と同様の状態になる。このように、放電間隔を制御することによって気泡の発生の有無による影響が異なる。新しい気泡を生成するためには、電極間に気泡が残っていないことが必要である。

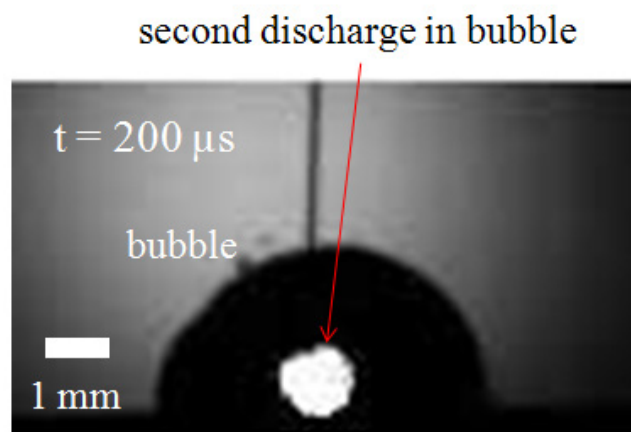


図 5.6: ダブルパルス放電回路を用いた気泡内放電の生成

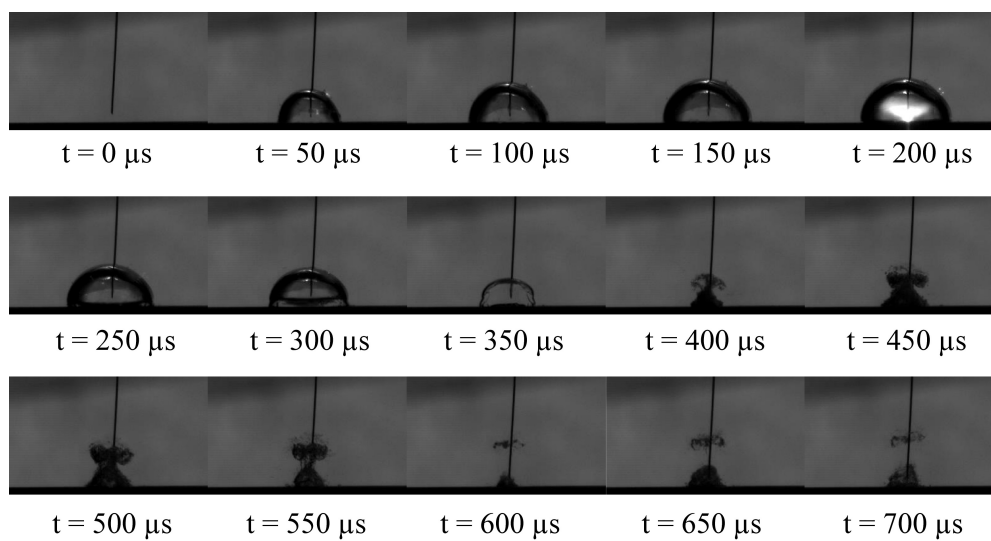


図 5.7: 気泡内放電の気泡進展 (放電間隔 $200 \mu s$)

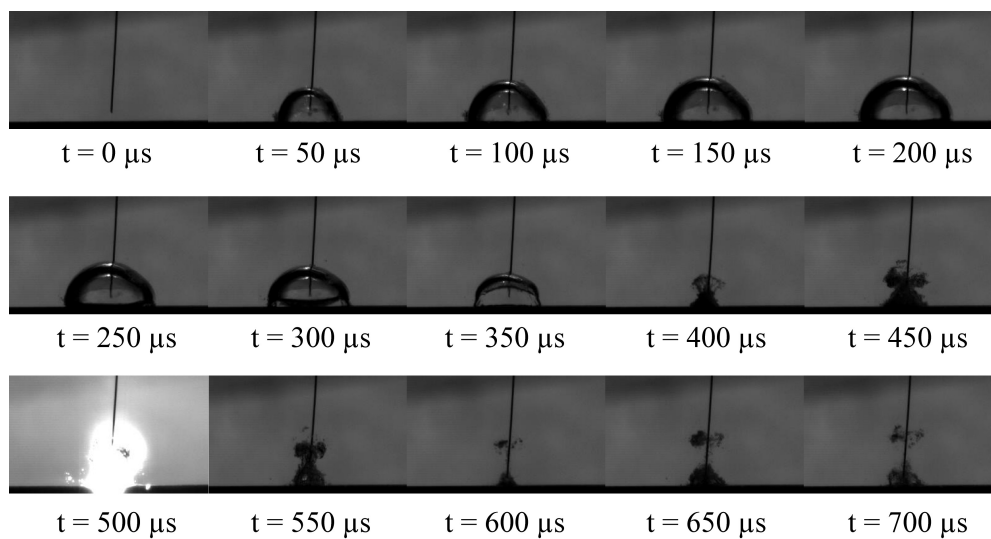


図 5.8: 気泡と水の混合放電の気泡進展 (放電間隔 $500 \mu s$)

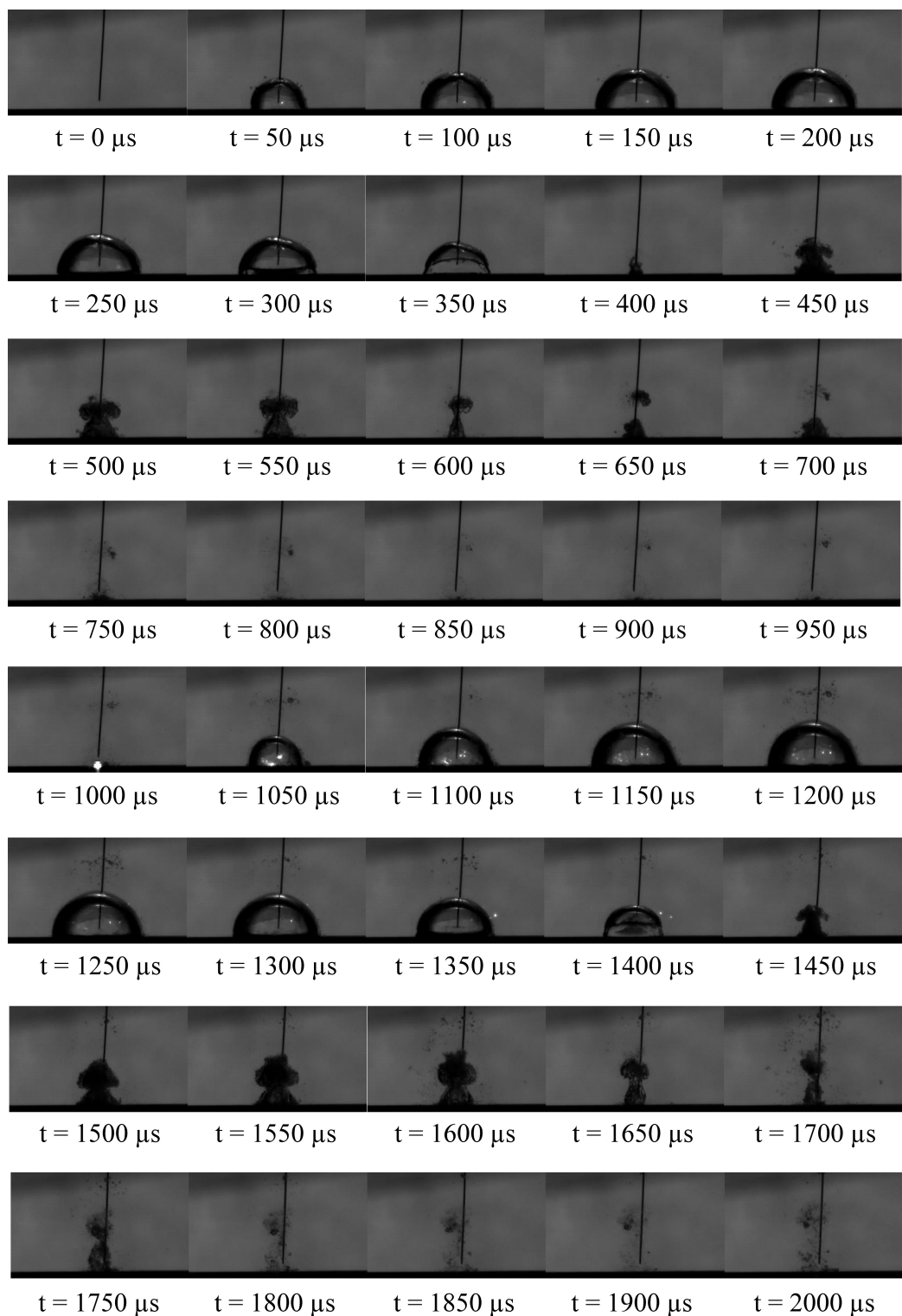


図 5.9: 水中放電の気泡進展 (放電間隔 $1000 \mu\text{s}$)

発光特性

放電間隔による発光スペクトル分布の変化を図 5.10 から図 5.12 に示す。放電間隔 100 ~ 1000 μs で 100 μs 毎に変えて測定した。分光器露光時間を 2 μs として測定した。図 5.10 は、波長領域 510 ~ 530 nm の CuI の 4 本のスペクトルを観測した結果である。CuI の線スペクトル強度の比から励起温度を求められるが、これについては 5.4 節のプラズマパラメータの節で説明する。また、気泡内は主に水蒸気で満たされており、水素と酸素を大量に含んでいる。図 5.11 と図 5.12 は、それぞれ波長 656.28 nm にピークを持つ H_α と 777.1 nm にピークを持つ OI を観測した結果である。それぞれ、水蒸気が電子衝突によって励起された結果に対応したスペクトルである。特に、水素原子の線スペクトルは 5.4 節で電子数密度を計算するために使用する。

三種類のスペクトル幅は放電間隔に強く影響を受けている。放電間隔 100 ~ 300 μs では、三種類すべてのスペクトルが線スペクトルになる。これは、気泡内放電が放電間隔 380 μs までは、線スペクトルになることを確認している。放電間隔 400 μs では、水中放電と類似した連続スペクトルが現れる。気泡が収縮した瞬間は、電極間に気泡が存在していない。そのため、気泡内放電ではなく水との反応を伴った放電であると考えられる。放電間隔 500 ~ 600 μs では、連続スペクトルと線スペクトルが混合した結果となる。ただし、OI は 600 μs 時に連続スペクトルの影響が強く出ている。この期間は、気泡が収縮した後に電極間に小さい気泡が再び発生している。そのため、液体と気体が混合した状態である。700 ~ 1000 μs では連続スペクトルが観測される。拡散した小さい気泡が電極間にわずかに残っているが、水中放電と同様の放電環境である。このことから、放電環境によって放電特性が異なることがわかる。特に、水中の放電は気泡が大きな役割を果たしている。気泡形成時の 0 ~ 400 μs の期間では、CuI を用いた励起温度計算、 H_α を用いた電子数密度の計算が可能である。

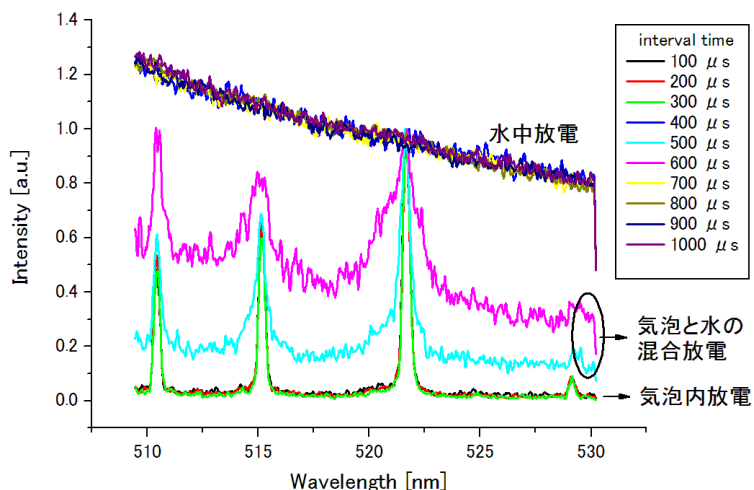


図 5.10: 放電間隔 100 ~ 1000 μs 時の CuI スペクトル ($\lambda = 510 \sim 530 \text{ nm}$)

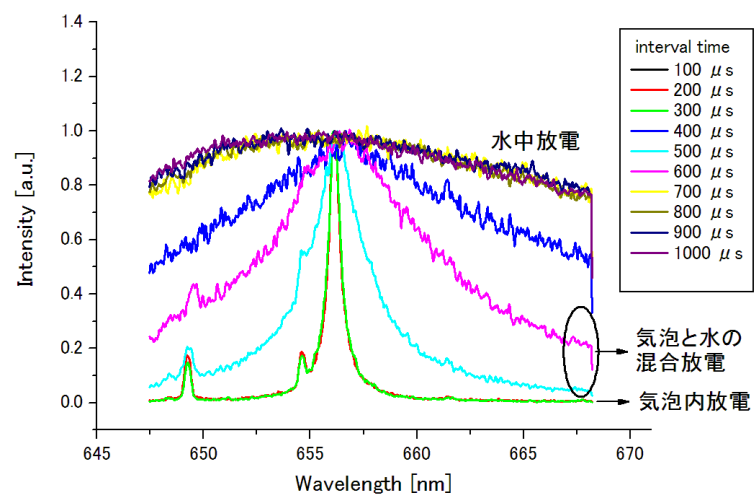


図 5.11: 放電間隔 100 ~ 1000 μs 時の H α スペクトル ($\lambda = 648 \sim 668 \text{ nm}$)

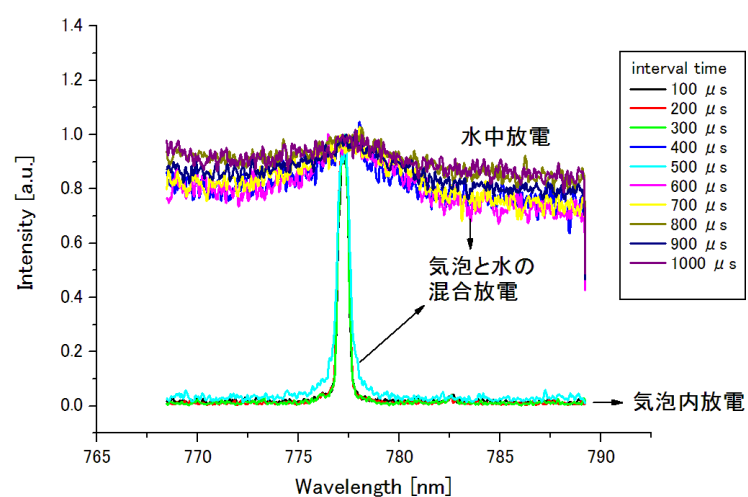


図 5.12: 放電間隔 100 ~ 1000 μs 時の OI スペクトル ($\lambda = 768 \sim 788 \text{ nm}$)

5.3.3 気中放電との相違

気泡内放電と気中放電の違いを明らかにするために発光スペクトル特性の比較を行った。いずれの場合も同一の電極を使用し、気泡内放電は電極を水中に設置し放電間隔 $200\ \mu\text{s}$ とし、気中放電は大気開放中で同じく放電間隔を $200\ \mu\text{s}$ として2発目の放電に着目した。比較のために測定したスペクトル線は CuI、 H_α 、OI スペクトル線である。それぞれの発光スペクトルの波長範囲は、CuI スペクトル線が $510\sim 530\ \text{nm}$ 、 H_α スペクトル線が $648\sim 668\ \text{nm}$ 、OI スペクトル線が $768\sim 788\ \text{nm}$ である。それらの結果を図 5.13 に示す。

気泡内放電は気中放電と比べると発光強度がきわめて大きいことがわかる。各スペクトルのピーク値を比較すると、気泡内放電の発光強度のピーク値は気中放電と比較して5～10倍程度である。これは、放電環境中の粒子密度数の違いによるものである。気泡内は水蒸気で満たされている。 $373\ \text{K}$ のときの水蒸気の密度は $0.598\ \text{kg/m}^3$ である。その結果、気泡内の粒子数密度は $2.01 \times 10^{22}\ \text{個/cm}^3$ となる。一方、気中の粒子数密度は温度 $373\ \text{K}$ 、圧力 $1\ \text{atm}$ としたとき $2.55 \times 10^{19}\ \text{個/cm}^3$ となる。気泡内の粒子数密度は気中と比較して、約3桁高いため、プラズマ中の粒子衝突の頻度が多い。その結果、原子や分子の励起が多いため、発光強度が強くなると考えられる。一般に、プラズマ中には高エネルギー粒子が存在するので、衝突の際に粒子の内部エネルギーが変化し、その結果、衝突の前後で全運動エネルギーが変化するような衝突が頻繁に起こる。このような衝突で、原子や分子のエネルギー準位がより高い準位に変化する励起衝突や、低い準位に変化する脱励起準位、分子の解離を伴う解離衝突、および原子や分子の電離を伴う電離衝突があり、衝突の激しいほど発光スペクトルの強度が大きくなる。

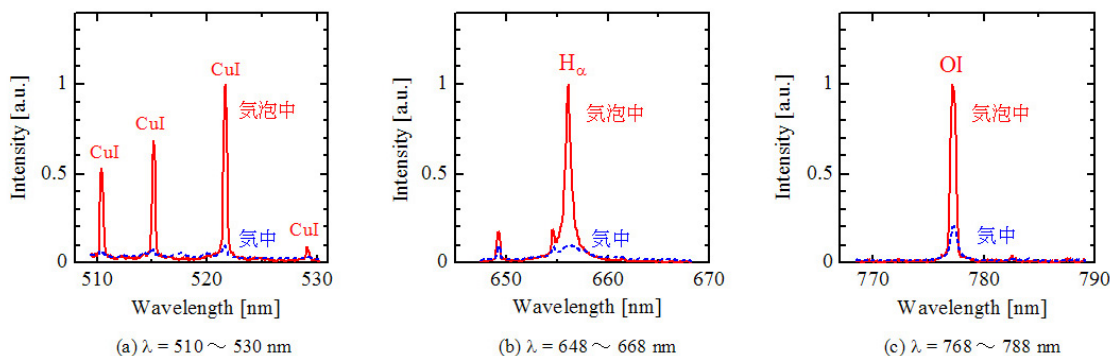


図 5.13: 気泡中と気中放電による発光スペクトルの比較 (a) $\lambda = 510\sim 530\ \text{nm}$ (b) $\lambda = 648\sim 668\ \text{nm}$ (c) $\lambda = 768\sim 788\ \text{nm}$

5.4 銅の励起温度および電子数密度の評価

気泡内放電を特性づける物理量として、放電中の銅の励起温度と電子数密度のプラズマパラメータがある。プラズマリアクタを理解するには、それらの諸量の測定が望まれる。そのための診断方法に放電自身の発光を利用する発光分光法がある。放電が局所熱平衡状態であると仮定すると、複数の原子スペクトル線の放出係数の相対比から温度を求めることが可能である。また、シュタルク広がりによって電子数密度の評価ができる。本節では、気泡内プラズマリアクタの応用を探るために各種プラズマパラメータを求める。

5.4.1 銅の励起温度

放電電極は銅製であるので、銅からの発光スペクトルの存在が予想される。気泡内放電は水中放電とは異なり、放電中においても線スペクトルが観測されるため、励起温度が測定可能である。局所熱平衡状態 (Local Thermal Equilibrium, LTE) を仮定すると励起温度は電子温度、ガス温度に等しくなる。これまでと同様に、放電にはコンデンサ容量は、それぞれ 800 pF と 2000 pF とし、充電電圧は -10 kV とした。電極間距離は 500 μm とし、液体は精製水 (導電率 $1 \sim 5 \mu\text{S}/\text{cm}$) を使用した。放電間隔は 200 μs 固定とした。測定波長領域は 510 $\sim$ 530 nm で露光時間を 200 ns とし、電流が流れる期間を測定した。2発目の放電による発光スペクトルを図 5.14 に示す。このとき波長 521.82 nm の発光強度を 1 に規格化した。

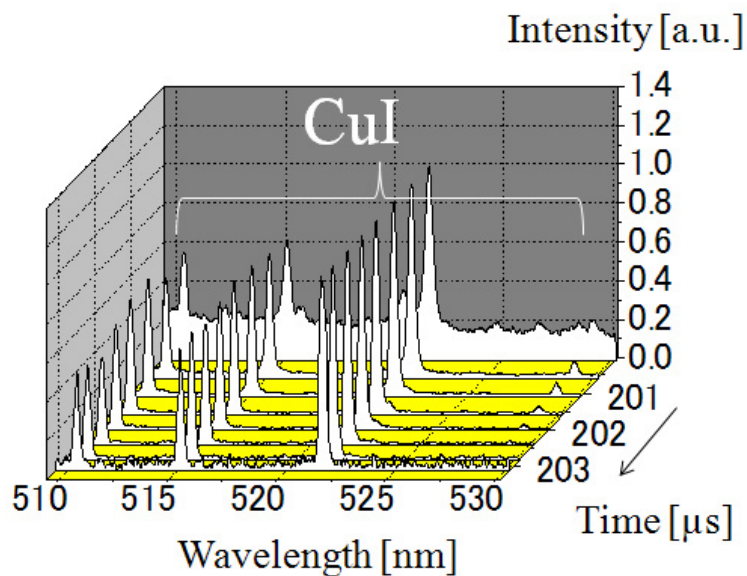


図 5.14: ダブルパルス放電を用いた放電間隔 200 μs 時における CuI スペクトルの時間変化

放電電流が流れている 202 μs までは、波長 510.55 nm、515.32 nm、521.82 nm、529.25 nm の4つのスペクトル線が観測された。波長 529.25 nm のスペクトル強度がほかの3つのスペクトルよりも弱いため、202 μs 以降は観測できなかった。励起温度を算出するためには4本のスペクトル強度の比が必要となるため、202 μs まで計算をおこなうことが可能である。図5.15に励起温度の時間変化を示す。放電開始直後において 11500 K であった励起温度は、2 μs 後には 9000 K にまで急速に減少している。これは水蒸気中の放電で、周りが液体で満たされていることから冷却効果による温度の減衰もあると考えられる。これらの値は単発での水中放電の電流が流れ終わった期間の値とほぼ同じである。10000 K 程度の励起温度が観測されたことから、水素や酸素がプラズマ化することに加えて、電極材料が蒸発気化している。

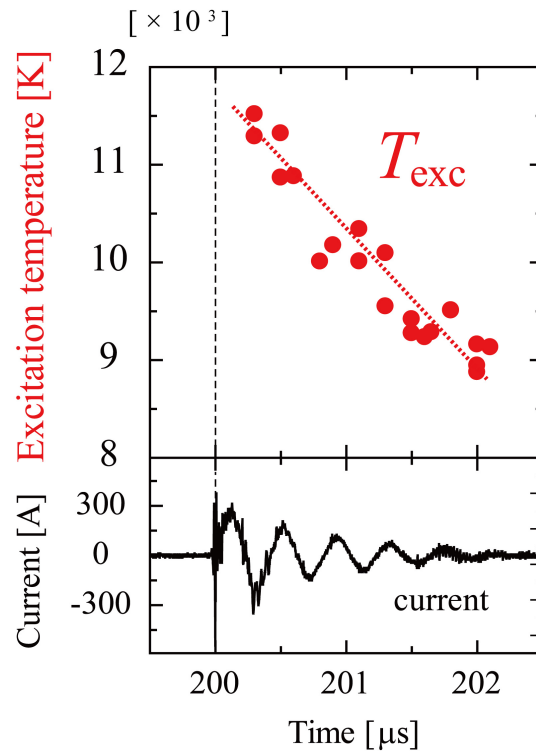


図 5.15: 放電間隔 200 μs 時における銅の励起温度の時間変化

5.4.2 電子数密度

気泡内放電の電子数密度を測定するために、波長領域は 648 ~ 668 nm で露光時間を 200 ns とし、電流が流れている期間の H_α 線の強度を測定した (付録 I 参照)。気泡内放電の 2 発目の放電による発光スペクトルを図 5.16 に示す。気泡内放電は水素を多く含んだ雰囲気中の放電であるため、 H_α スペクトルが容易に観測可能である。これまでと同様に、コンデンサ容量は、それぞれ 800 pF と 2000 pF とし、充電電圧は -10 kV とした。電極間距離は 500 μm とし、液体は精製水 (導電率 1 ~ 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を使用した。放電間隔は 200 μs で固定した。

2 発目の放電開始後は放電電流が 300 A 程度流れるため高密度となり H_α のスペクトル幅は大きいですが、時間とともに徐々に減少している。放電電流が流れ終わる 202 μs 時は、スペクトルが観測されない。

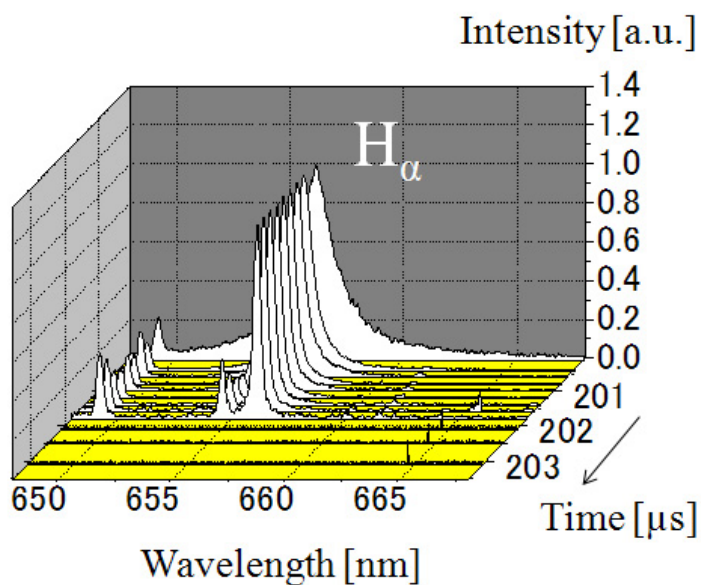


図 5.16: ダブルパルス放電を用いた気泡中放電における H_α スペクトル線の時間変化

電子数密度を計算した結果を図 5.17 に示す。放電電流が最大値の付近では、電子数密度が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、その後、急速に減少し、 $2 \mu\text{s}$ 後では $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となった。

Bruggeman らは、水中で直流高電圧を印加して気泡内放電を報告している [9]。導電率を上げることでジュール熱により電極周りに気泡が発生し、その中で放電が発生する。水素のバルマー系列のスペクトルからシュタルク幅を見積もり電子数密度を計算した結果、 $3\text{--}4 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ であった。これらの放電は間欠的であり、発光スペクトルで求めている電子数密度は平均化されているものである。本研究では、露光時間 200 ns とし、電子数密度の時間変化を測定することができた。

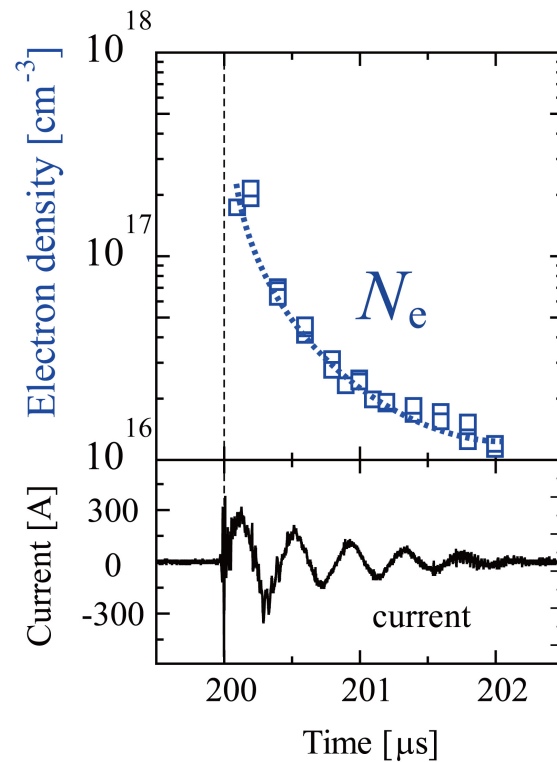


図 5.17: 気泡中放電における電子数密度の時間変化

5.4.3 放電間隔による影響

前節で気泡内放電の銅原子の励起温度と電子数密度の時間変化を測定した。各種プラズマパラメータは気泡形状によって変化することが予想される。そこで、放電間隔が $20\ \mu\text{s}$ から $380\ \mu\text{s}$ に変化させたときの銅原子の励起温度と電子数密度を評価した。その結果を図 5.18 に示す。各時刻における気泡半径の変化も同時に示す。

コンデンサ容量は、それぞれ $800\ \text{pF}$ と $2000\ \text{pF}$ とし、充電電圧は $-10\ \text{kV}$ とした。電極間距離は $500\ \mu\text{m}$ とし、液体は精製水 (導電率 $1 \sim 5\ \mu\text{S}/\text{cm}$) を使用した。ICCD カメラの露光時間は $2\ \mu\text{s}$ とし、放電電流が流れている期間全体が記録されるように調節した。放電間隔が $0\ \mu\text{s}$ から $20\ \mu\text{s}$ と $400\ \mu\text{s}$ 程度以降は連続スペクトル部分が現れるため測定できなかった。放電間隔が $20\ \mu\text{s}$ のとき、励起温度が $11730\ \text{K}$ で電子数密度が $1.47 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ であった。放電間隔が $150\ \mu\text{s}$ になると、励起温度は $10020\ \text{K}$ で電子数密度が $3.52 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ となった。放電間隔を $300\ \mu\text{s}$ 以上とすると励起温度と電子数密度が再び増加した。これは、気泡内の粒子数密度と大きな関係があると考えられる。気泡発生当初または気泡収縮時は、小さい空間に水蒸気が満たされているため粒子数密度が高い。その結果、通常の放電と比較すると高温・高密度な放電が得られる。放電間隔が $150\ \mu\text{s}$ から $300\ \mu\text{s}$ の期間では、気泡径がほとんど変化せず、気泡内の粒子数密度はほぼ一定となるため励起温度と電子数密度もほぼ一定となる。

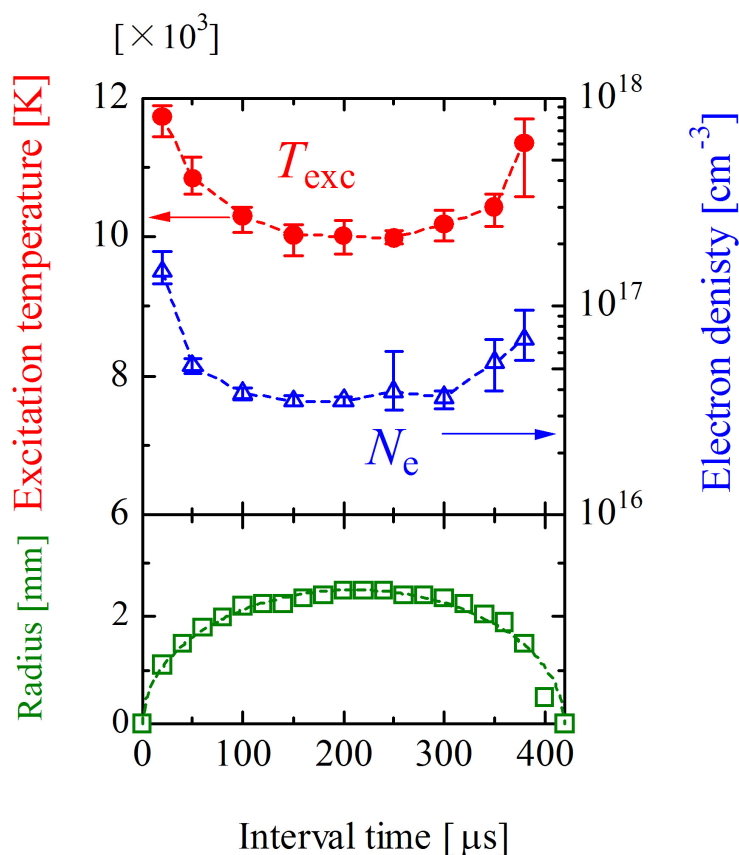


図 5.18: 放電間隔の変化における励起温度と電子数密度の時間変化

5.5 電極表面形状の評価

前節までに、ダブルパルス放電を用いて、気泡内放電の特性を評価した。ここでは、電極表面での反応に着目し、気泡のプラズマリアクタとしての利用と放電加工の高効率化について検討した。ダブルパルス放電装置を用いて放電間隔を変えたときの電極表面形状と放電痕除去量を電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いて評価した。

気泡形成のための放電は、800 pF のコンデンサを用いた。注入エネルギーが 40 mJ 程度と小さいため、気泡形成用の放電による電極表面の変化は測定できないほど小さく、無視してよい。主放電は 20 nF のコンデンサを用いて、電極との間に 70 μ H のコイルを挿入し電流継続時間を長くし、電極表面の違いがわかるようにした。

充電電圧は -10 kV で、電極間距離は 500 μ m とし、液体は精製水 (導電率 1 ~ 5 μ S/cm) を使用した。電極は直径 100 μ m のワイヤ電極で、対向電極は 2 cm 角の銅平板電極を使用した。電圧電流の波形を図 5.19 に示す。800 pF コンデンサによる放電後 150 μ s 程度でピーク電流 160 A 程度の電流が約 100 μ s 流れている。このタイミングでは、気泡径は十分大きいことから、気泡内で放電が発生していることになる。放電箇所の位置を変えることによって、放電痕は銅平板に一つずつ生成される。

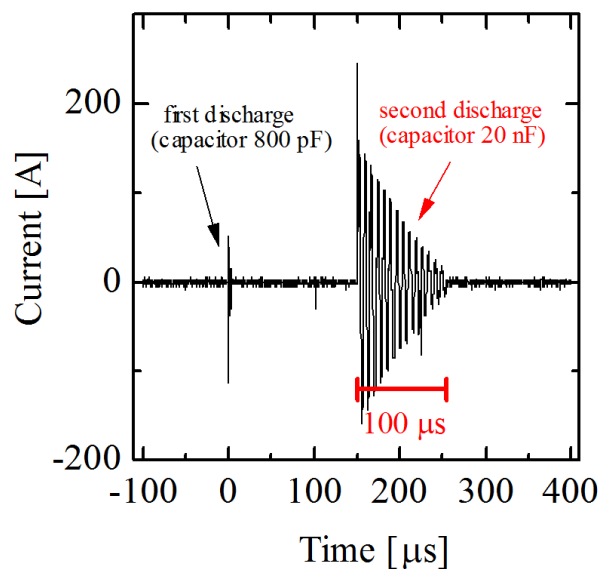


図 5.19: 800 pF と 20 nF のコンデンサを用いたダブルパルス放電の電流波形

電極表面形状

放電間隔を変えて銅基板上の電極表面の様子を観測した。図 5.20 は放電間隔を $200\ \mu\text{s}$ と $1000\ \mu\text{s}$ それぞれの条件における電極表面の SEM 写真と断面形状分布である。40 mJ の放電のみを発生させた時には放電痕は形成されなかった。また、放電間隔 $200\ \mu\text{s}$ のときは基板が変色するが放電痕はほとんど形成されない。一方、放電間隔が $1000\ \mu\text{s}$ のときは直径 $200\ \mu\text{m}$ 程度で、深さが $20\ \mu\text{m}$ の放電痕が形成された。そのため、気泡内放電と気泡が消滅した後の放電では銅基板への熱の注入過程が異なると考えられる。気泡内放電は水蒸気中の放電であるため気中の放電と類似している。気中で放電を発生させたときの放電痕は、熱による酸化で黒く変色するが放電痕はほとんど形成されなかった。同時に、気中とは異なり酸化の影響が少ない環境であると考えられる。気泡が消滅した後の放電は、水中放電と類似で液体の冷却効果で放電電流路が制限されるため電流密度が大きくなり温度上昇が顕著である。また、放電によって発生した衝撃波や気泡の発生の影響で、一度溶解した金属材料が外に押し出される効果もあると考えられる。

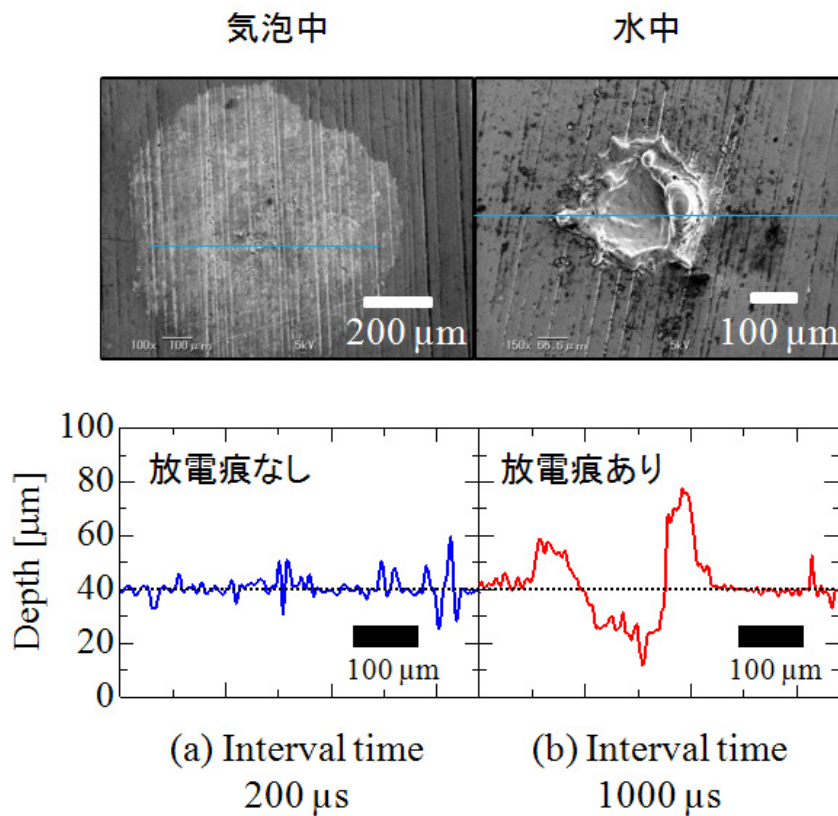


図 5.20: 放電間隔 $200\ \mu\text{s}$ と放電間隔 $1000\ \mu\text{s}$ 時における放電痕の SEM 写真と断面形状

放電間隔を変化させたときの放電痕の深さとその直径の変化を図 5.21 に示す。放電電流が $100\ \mu\text{s}$ の期間流れるため、確実に気泡内で放電が発生する $200\ \mu\text{s}$ 以下では放電痕は形成されない。放電間隔 $400\ \mu\text{s}$ 、 $700\ \mu\text{s}$ の期間は気泡と水の混合状態で、銅基板は溶融し除去される。放電間隔 $1000\ \mu\text{s}$ の場合は気泡が電極間にほとんど残留していないため、銅基板の除去量はわずかに増加する。気泡内放電では放電痕が形成されなかったため新しい電極表面処理への応用の可能性がある。また、放電加工の効率化の観点から考えると気泡が存在しないタイミングで放電を発生させる方が加工量が多いことがわかった。

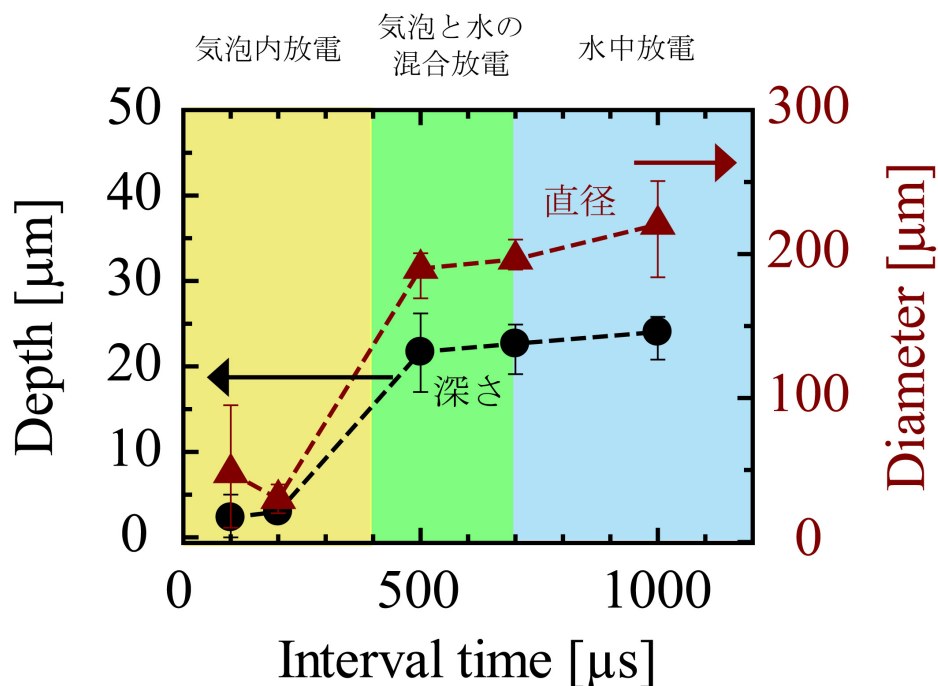


図 5.21: 放電間隔を変化させたときの放電痕の深さと直径の変化

5.6 まとめ

ダブルパルス放電を用いて気泡内の放電の特性を調べて、気泡内プラズマリアクタとしての可能性を検討した。

- ダブルパルス放電装置を提案し、放電間隔を変えることによって「気泡内放電」「気泡と水の混合放電」「水中放電」の3つを自由に制御できることを示した。放電間隔を $0 \sim 400 \mu\text{s}$ に設定することで気泡内放電を実現した。
- 気泡内放電は線スペクトルで、気泡と水の混合放電および水中放電は連続スペクトルになることを明らかにした。また、気中放電と比較して気泡内放電の発光のピーク値は $5 \sim 10$ 倍程度大きかった。
- 気泡内放電の銅の励起温度は $9000 \sim 11500 \text{ K}$ で、電子数密度は $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}$ であった。また、気泡径が小さいとき励起温度と電子数密度が大きくなった。
- 電極表面の反応に着目すると、気泡内放電では放電痕が形成されず、気泡と水の混合放電と水中放電では同程度の放電痕が形成された。気泡内放電を利用した表面処理への応用に期待がかかる。

参考文献

- [1] 上山智嗣, “マイクロバブルの世界 水と気体の織りなす力”, 工業調査会, 2006.
- [2] R. P. Taleyarkhan, “Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation”, *Science*, Vol. 295, No. 5561, pp. 1868-1873, 2002.
- [3] V.I. Babushok, F.C. DeLucia Jr., J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, “Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement”, *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 61, pp. 999-1014, 2006.
- [4] H. R. Griem, “Principles of Plasma Spectroscopy”, *Cambridge University Press*, Chapter 4, pp. 54-131, 1997.
- [5] W. Dembroeder, “Atoms, Molecules and Photons”, *Springer-Verlag Berlin*, Chapter 7, pp. 241-281, 2006.
- [6] 南茂夫, “科学計測のための波形データ処理”, CQ 出版, 1986.
- [7] Marco, A, Gigos et al., “New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics”, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 29, pp. 4795-4838, 1996.
- [8] Shinfuku Nomura, Hiromichi Toyota, Shinobu Mukasa, Yoshiyuki Takahashi, Tsunehiro Maehara, Ayato Kawashima, and Hiroshi Yamashita, “Discharge Characteristics of Microwave and High-Frequency In-Liquid Plasma in Water”, *Applied Physics Express*, Vol. 1, 046002(3pp), 2008.
- [9] Peter Bruggeman, Daan Schram, Manuel A Gonzalez, Robby Rego, Michael G Kong and Christophe Leys, “Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 18, 025017(13pp), 2009.
- [10] 佐藤圭輔, 安岡康一, 石井彰三, “水中気泡内パルスプラズマによる水処理”, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), Vol. 128, No. 6, pp. 401-406, 2008.
- [11] M. Kunieda, B. Lauwers, K. P. Rajurkar, and B. M. Schumacher, “Advancing EDM through fundamental insight into the process”, *Annals of the CIRP*, Vol. 54, No. 2, pp. 599-622, 2005.
- [12] 宇野義幸, 遠藤修, 中島利勝, “単発放電痕の生成機構に関する基礎的研究”, 電気加工学会誌, Vol. 25, No. 49, pp. 9-21, 1990.

- [13] 橋本隆, 金丸誠, 齊木涼平, 石井彰三, “微小ギャップ水中アーク放電の過渡現象と単発放電痕”, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), Vol. 130, No. 3, pp. 272-280, 2010.

第6章 非平衡プラズマと液体界面の反応

6.1 はじめに

プラズマリアクタとしての応用を考えるうえで、プラズマと液体とが接する界面の面積を格段に増加させる方法として、微細な液体流の周囲にプラズマを生成する新しい方式を提案する。これは微細な液体流を取り囲むように希ガス流を加え、ガス領域での放電によりプラズマを生成するものである。この方式の特徴は、軸対称な構造であり、解析並びに放電の制御が容易であること、並列にしてアレイ状のようにすれば反応容積を増加させることができることなどである。

6.2 微細液体流を用いた直流放電

6.2.1 実験装置

実験回路の概念図を図 6.1 に示すように、電極は微細ステンレスノズル電極とタングステンカーバイド球電極を用いた。液体流が流出するノズル電極は図 6.2 のように市販の注射針（内径 $180\ \mu\text{m}$ 、外径 $350\ \mu\text{m}$ ）の先端を研磨し、平坦にして使用した。対向電極は液体が電極上に溜まるのを防ぐため、直径 $2\ \text{mm}$ の球形のタングステンカーバイドを使用した。電極は XYZ ステージに取り付け、電極間距離を自由に設定できるようにした。

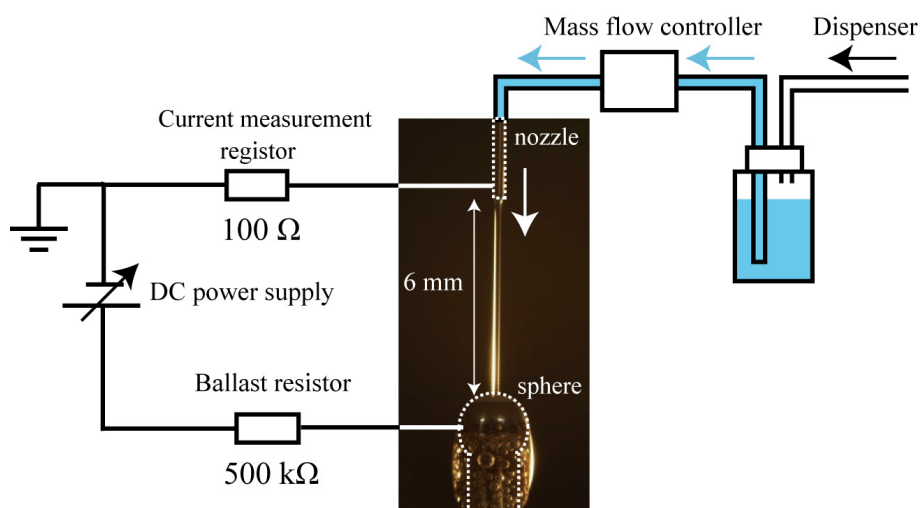


図 6.1: 実験装置

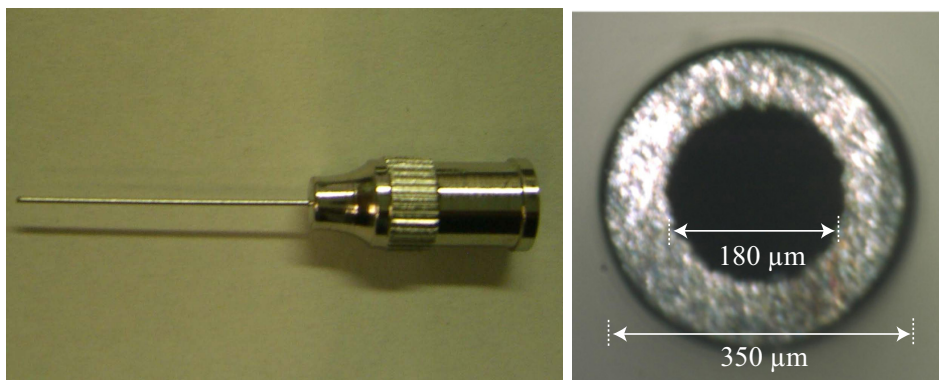


図 6.2: 実験に使用したノズル電極

ノズル電極から微細液体流を電極間に導入するため、市販の非接触マイクロジェットディスペンサ（メクト製: MJ020）を使用した。マイクロジェットディスペンサは DNA、タンパク質、試薬品、有機溶媒、液晶、アルコール、溶剤、インク、オイル等を最小飛滴 10 nl を滴下できる [1]。これは本来、シリンジに溜めた液体に外圧を加え、圧電素子の開閉により液滴を吐出する機器であるが、本研究では任意の圧力を加える装置として利用した。ノズル電極に接続されたタンクを加圧することでタンク内の液体をノズル電極から吐出することができる。

微細液体流は、主に濃度 1 % の硫酸ナトリウム水溶液を使用した。溶液中の硫酸ナトリウムの濃度を変更すると導電率を変化させることができる。特に断りがなければ濃度 1 % の水溶液を使用した。なお、濃度 1 % の硫酸ナトリウム水溶液の導電率は $12000 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。

放電電極と直列に直流高圧電源、電流計測用抵抗、直流放電の安定化に必要な抵抗を接続した。直流高圧電源は松定プレシジョン製ラックマウント高圧電源 HAR-5P60 を用いた。定格出力電圧は 5 kV、定格出力電流は 60 mA、定格出力電力は 300 W である。なお、電源を電流制限モードで使用し、電源に表示される平均電流値をパラメータとして実験を行った。電流計測用抵抗は $1 \text{ k}\Omega$ のカーボン抵抗 10 個を並列に接続し 100Ω の抵抗として用い、この両端の電圧を測定することで電流を測定した。安定化抵抗には $1 \text{ M}\Omega$ の高耐圧抵抗を 2 並列し、 $500 \text{ k}\Omega$ として使用した。

6.2.2 測定系

測定に用いた装置の概要は以下の通りである。

電極間の電圧は高圧プローブ（Tektronix 製 P6015A）を用いてオシロスコープ（LeCroy 製 LT354）で、測定した。電流は電流測定用抵抗の両端の電圧を電圧プローブ（Tektronix 製 P2220）を用いて測定し、電流を計算した。

放電の可視光の観測は、横方向から光学倍率 0.7-4.5 倍の拡大レンズ（VZM450 ビデオズームレンズ）により拡大し、デジタルカメラ（OLYMPUS E-410, 画素数 1000 万）を用いて撮影した。デジタルカメラのシャッター速度は、特に断りがなければ 0.5 秒に設定して撮影した。

放電前後の硫酸ナトリウム水溶液流の挙動を高速度ビデオカメラ（フォトン製:FASTCOM-512PCI）を用いて撮影した。高速度ビデオカメラには、レンズ（Edmond Optics VZM1000）を取り付け、電極部分とその周辺を拡大して撮影した。撮影速度は主に 4000 コマ/秒（解像度 512×256 ピクセル）で行った。また、シャッタースピードは $1/272000$ とした。

集光と拡大のための光学系には、凸レンズを用いた。凸レンズは焦点距離 15 mm のものを用い、放電部をレンズから 20 mm、受光部をレンズから 60 mm 離して設置した。このように配置すると、放電のある一点から出た光はレンズを通り、受光部でまた一点に集まる。また、全体として像は 3 倍に拡大され、より詳しい空間分解が可能になる。

6.3 微細液体流を用いたマイクロ放電の生成

本節では、微細液体流を用いた放電を生成するための条件について述べ、放電からの可視光像観測から、諸条件による放電の変化、放電の進展機構について説明する。

ノズル電極から濃度 1 % である硫酸ナトリウム水溶液の微細な液体流を流出させ、対向球電極とノズル電極の間に直流電圧を印加し放電を生成した。電流は 0 ~ 8 mA の範囲で変化させ、電極間距離を 2 ~ 8 mm の範囲で変化させた。比較のため、導電率の低い精製水を用いた場合は液体流に沿った放電が生成されず、ノズル電極端と球電極の間を円弧状に放電するアークとなった。また、ノズル径を 350 μm 程度に太くした場合も、放電は生成されなかった。対向電極には、電極の上に液体が溜まるのを防ぐため球電極を用いているが、平板電極を用いて電極表面に液体が溜まった状態でも、放電が生成された。

6.3.1 電流による放電の変化

図 6.3 にノズル電極を陰極、球電極を陽極とした場合について電流による放電の変化を示す。放電は、まず溶液流と球電極の接点付近から開始する。発光は紫色の窒素が主であり、電流の増加により発光部がノズル電極側に進展していくとともに、5 mA 以上から発光が黄色くなった。これは、ナトリウムに起因する発光である。しかしながら、ノズル電極近くの溶液部分では発光が観測されなかった。図 6.4 は発光部に対応するプラズマ長の放電電流による変化である。プラズマ長は電流が大きくなるとともに増加するが、電流の小さい領域の方がプラズマ長の伸び率が大きく、電流が高くなると伸び率は低下した。

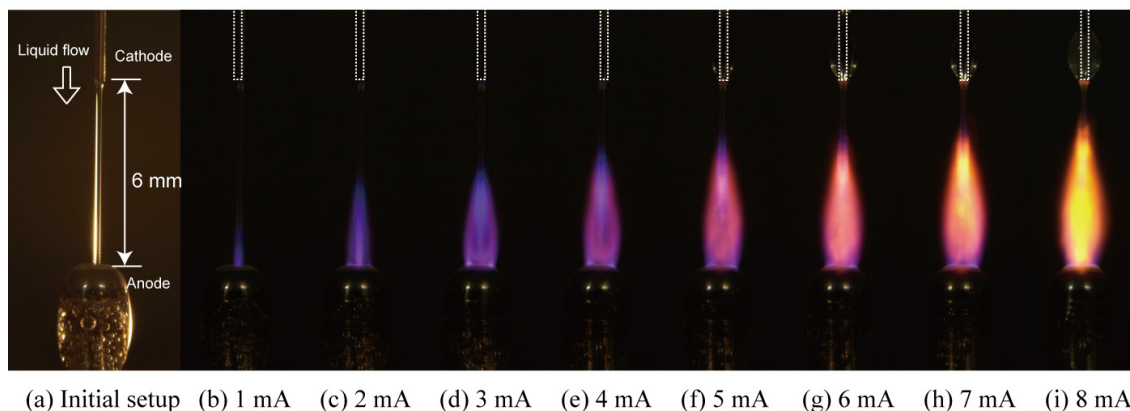


図 6.3: ノズル電極負-球電極正の場合の電流値による放電の変化

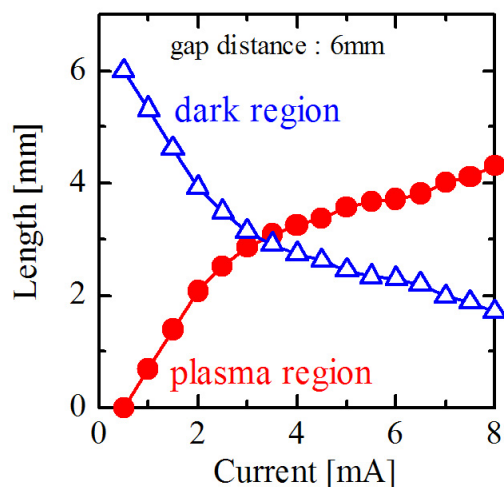


図 6.4: 放電電流に対するプラズマ長の変化

電極間電圧と放電電流は、電流の小さい領域と電流の大きい領域で特性が異なっていた。図 6.5(a) のように、電流が 1 ～ 3 mA 程度の低電流領域では、絶縁破壊と絶縁回復を繰り返している。電流が増えると徐々に放電が停止し電流が零となる時間が短くなっていき、4 mA 以上になると常に放電が維持される状態になる（図 6.5(b)）。電極間電圧、放電電流はともに一定ではなく、不規則に振動した波形になっている。発光強度の時間変化を光電子増倍管で観測したところ、強い発光を伴うときと弱い発光を伴うときがあり、定常的な発光となっていないことがわかった。ノズル電極から He ガス流を供給した研究では、定常電圧・電流波形もしくは周期的に充電と絶縁破壊の繰り返す波形が観測されている [2]。液体流の挙動が放電の不安定性に寄与していると考えられる。

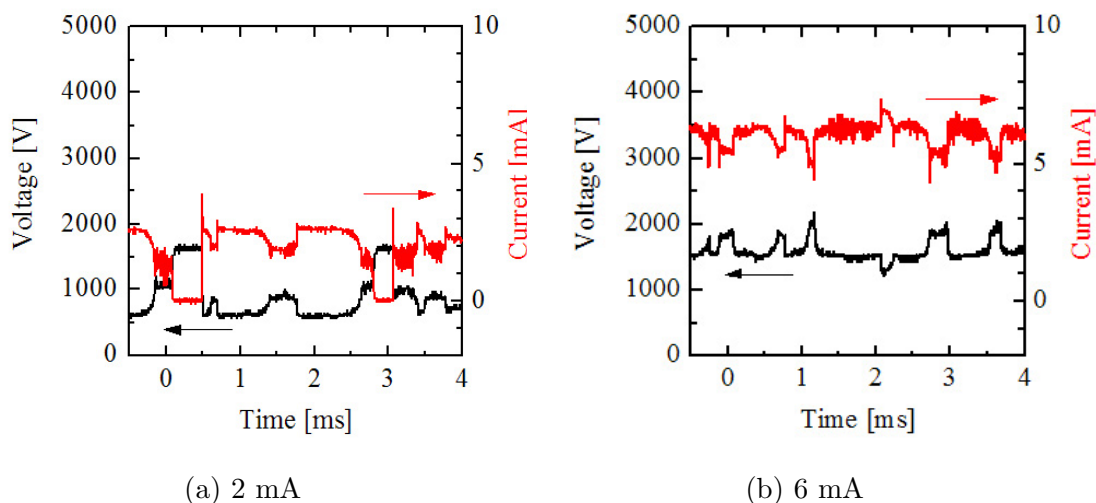


図 6.5: 電圧電流波形 (a) 2 mA (b) 6 mA

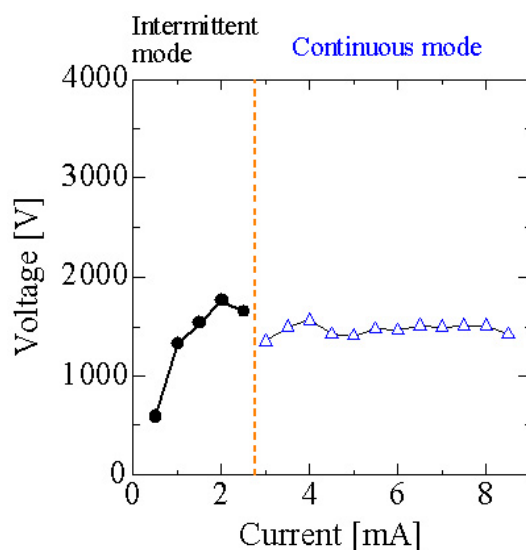


図 6.6: 電流に対する平均電圧の変化

図 6.6 に電流に対する平均電圧の変化を示す。低電流領域では絶縁破壊と絶縁回復が繰り返す間欠放電となっているため、平均電圧は電流とともに増加する。電流をさらに上昇させるとほぼ一定の電圧を維持していることがわかる。電流 3 mA 付近を境にして間欠放電と連続放電の 2 種類の放電タイプに分類することができる。連続放電時では電流を上昇させても電圧は一定であることから正常グロー放電である。

6.3.2 極性による放電の変化

極性を変えてノズル電極を陽極、球電極を陰極とした場合の放電の結果を図 6.7 に示す。図 6.3 と同様に電流 1 mA のときに球電極付近で微小な放電が形成され、電流上昇とともにプラズマ長が大きくなる。しかしながら、ノズル電極付近では放電の発光が観測されない。極性による放電の違いは、電流の大きい領域で特に顕著に見られた。電流 7 mA, 8 mA で放電が広がっているように見えるが、実際には細いスパーク状の放電が繰り返されており、その発生位置が変化している。一方、図 6.3 では、電流 7, 8 mA のとき、液体流の周囲に安定した放電が生成されていた。また、電流の小さい領域でも、極性によって球電極近傍の発光とその広がりには相違が見られた。

本研究では気液界面に沿った放電を生成することが目的であるため、ノズル電極を陰極-球電極を陽極とした方がより研究目的に合致している。よって、以後の実験ではノズル電極を陰極とした。

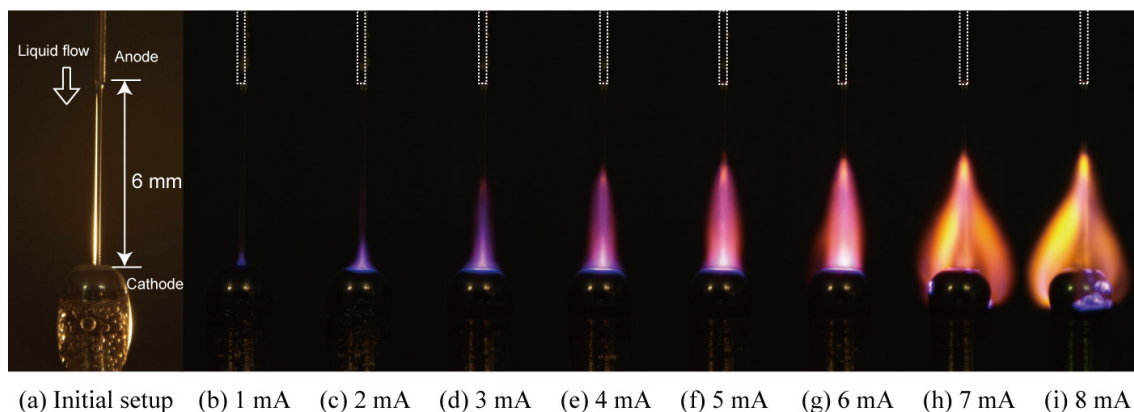


図 6.7: ノズル電極正-球電極負の場合の電流値による放電の変化

6.3.3 電極間距離による放電の変化

次に、電流を 6 mA で一定とし、電極間距離を変化させた場合の結果を図 6.8 に示す。電極間距離 2 mm のときは放電が発生していない。3 mm に離すと球電極近傍のみで放電が発生し、電極間距離を広げるとともにプラズマ長が増加した。しかしながら、電極間距離が変化してもノズル電極から発光部の上端までの距離は変化しなかった。また、放電の発光の色の変化もほとんど見られない。電極間距離が 8 mm 以上になると放電が不安定になり、液体流から離れた場所で電極間を短絡する放電が生成された。

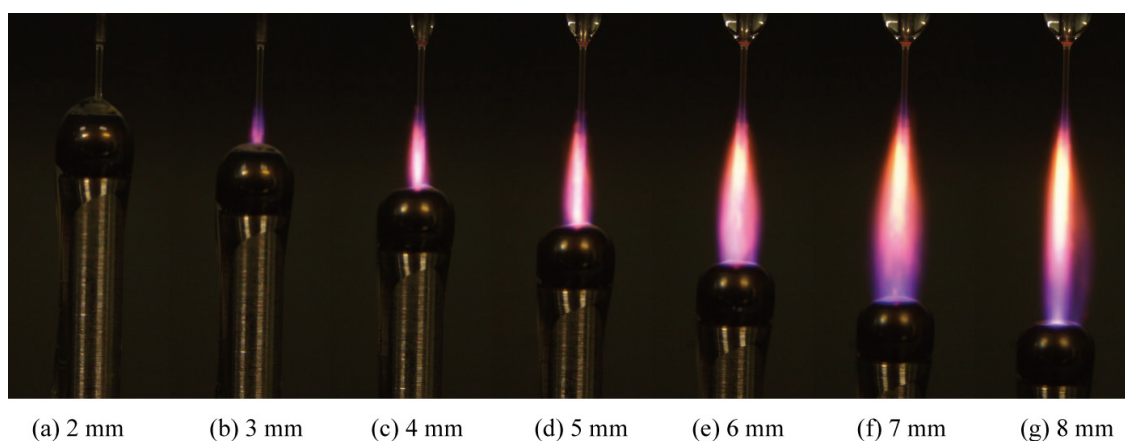
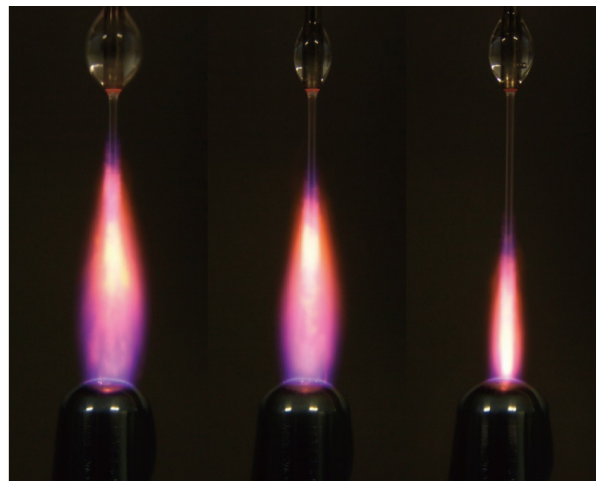


図 6.8: 電極間距離に対する放電の変化

6.3.4 液体の流量による放電の変化

図 6.9 に電流 6 mA で、液体の流量を変えたときの放電形状の変化を示す。流量を 2.8, 3.2, 4.6 mL/min に変えて測定した。液体流量の増加とともにプラズマ長が短くなった。さらに流量を増加させると放電が消え、電解質液体流中を電流が流れる状態となった。流量を下げると放電は上部に伸びるが、十分な液量が供給できなくなり、特に電流値が低い場合、放電が不安定になった。

なお、ノズル電極付近に液体が溜まっている様子が観測された。放電させないときはノズル電極先端に液体が溜まることはなく、まっすぐ液体流が流れていた。放電電流を増加させると液体の溜まる量が多くなった。液体の下方向への流れが妨げられ、ノズル電極から球電極に流れる液体の量が減少することによって生じると推測される。



(a) 2.8 mL/min (b) 3.2 mL/min (c) 4.6 mL/min

図 6.9: 6 mA の液体流量の変化に対する放電形状の変化

6.4 放電と液体流の形状

前節において、電極間電圧および放電電流の時間変化から、直流放電が一時、停止する現象が認められた。そこで放電により液体流がどのような影響を受けているかを調べた。

6.4.1 高速度カメラによる液体流の挙動の観測

当初、放電はノズル電極から流出した液体流に沿って、その周囲で起こっているものと考えた。放電させないときに撮影した写真では、ノズル電極から球電極まで液体流がまっすぐに伸びていた。しかし、放電させると放電が発光がするため、液体流の挙動を写真撮影から観察することは不可能になる。そこで、レーザ・シャドウグラフ法を用いて、高速度カメラによる放電中における液体流の挙動を観察した。

図 6.10 に液体流の挙動の結果を示す。電圧を印加しない場合にはまっすぐつながっていた液体流が、電圧を印加すると球電極付近から液体流が液滴化した。また、電流値が大きくなるにつれて液滴化となっている部分が上部に伸びている。これは放電による発光の変化とまったく同じ結果である。つまり、放電はまっすぐに伸びた液体流の周囲にある気体の界面で発生しているのではなく、液滴化した液体流の間を橋絡するように発生していた。

液体流のような動的な状態での高電圧印加による影響は、佐藤らの研究で報告されている [4]。それによると、ノズル電極から流出した液体に高電圧を印加すると表面張力が減少する。これは、表面電荷によるマクスウェルの静電応力が変化するためである。一般に液体は表面張力が大きいほど表面を最小にしようとする力、ここでは液体流の形を維持しようとする力が強いいため、表面張力が一定以下になると分裂を起こし、液滴化する。

印加電圧が高いほど、また液体の導電率が大きいほど表面張力の低下量は大きい。佐藤らの実験では、蒸留水、メタノール、エタノールでは表面張力の低下が見られるが、導電率のきわめて小さいヘキサン、ベンゼンでは表面張力の低下は観測されなかった。また、蒸留水に電解質を加えて導電率を上げると、表面張力の低下量も増加する。

この結果から、前節の電流・極性・電極間距離・液体流量による放電の変化は、以下のように説明できる。

電流による放電の変化の考察

電圧を印加し電流を流すと、球電極付近部分から液体流は液滴化を開始する。これは、ノズル電極から離れた位置にあるほど表面張力が小さくなっているためである。そして、電流を上昇させることによって、高電圧が印加され液体流の液滴化開始位置がノズル電極側に近づくことになる。ノズル電極近傍では液滴化が起こりにくいため放電が発生しなかったことも理解できる。

極性による放電の変化の考察

次に、極性による放電の変化を検討する。ノズル電極が陽極の場合、ノズル電極を介して液体流に高電圧が印加されているため液体は帯電する。球電極に接すると、液体流と球電極の接点の電界が緩和される。電流の増加とともに球電極上部での電界緩和が大きくな

り、液体流と球電極の接点で放電しにくくなる。主に電流が 7 mA 以上になると、球電極の側面付近で放電が発生しやすくなり放電が広がって見える現象になる。

電極間距離による放電の変化の考察

電極間距離を変えた場合の放電の変化では、電極間距離が短い場合、高電圧を印加しても液体流は表面張力が大きいいため液滴化しにくい。放電が生成される条件は表面張力の低下により液体流が液滴化することであるため、電極間距離 2 mm では放電が生成されなかった。電極間距離 3 mm のとき放電が開始されたことから、ノズル電極から 3 mm 付近の場所で液滴化が開始される。電極間距離を大きくしても放電位置が変わらなかったのは、液滴化開始位置が変化しなかったためである。また、電極間距離 8 mm で放電位置が不安定になった原因は、液滴化が進み液滴間距離が大きくなったためであると考えられる。

液体の流量による放電の変化の考察

最後に液体流量による放電の変化を検討する。液体流量を増加させると、液体流形状を保つ効果が大きくなるため、ノズル電極から遠い場所でも液体流を維持できるようになる。そのため、同じ電圧を印加しても液滴化の開始位置は球電極側から近い位置になる。液体流を 4.6 mL/min 以上にしたときに放電が生成されなかったのは、液体流が液滴化していなかったためである。

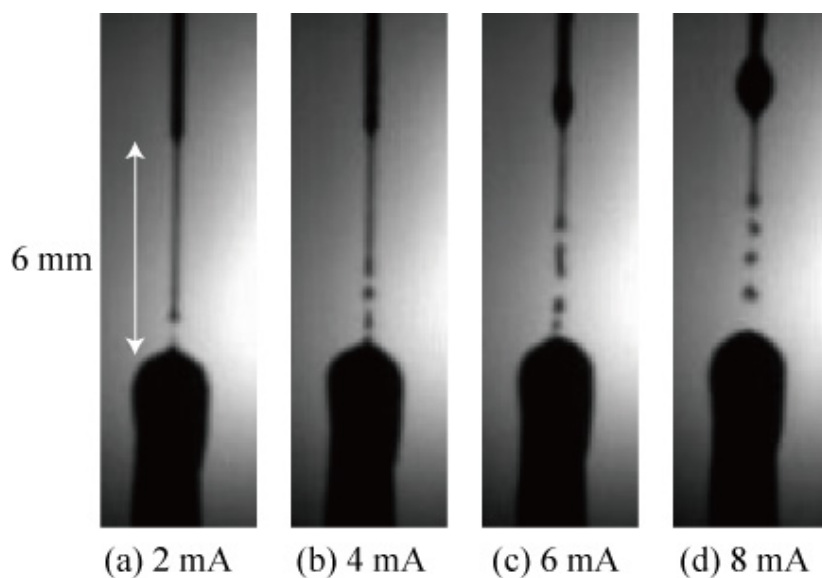


図 6.10: 高速度カメラによる液体流の挙動

6.5 発光分光計測による検討

本節では、放電の電圧電流特性、発光分光法による放電の観測や、発光スペクトルから求めた各種プラズマパラメータの評価に関する結果を説明する。

6.5.1 電解質濃度による発光スペクトルの変化

図 6.3 の結果から、電流値により発光の様子は大きく異なった。また、電解質濃度を变化させると液体中に含まれる電解質の量が変化するため発光は異なる。そこで、発光励起種の特定と放電の生成機構を調べるために、小型分光器を用いて発光スペクトル分布を測定した。凸レンズを用いて放電発光像を 3 倍に拡大して計測した結果を図 6.11 と図 6.12 に示す。電解質溶液の濃度を 0.3 % と 1 % に変えた。図中の①は球電極から 3 mm の場所、②は球電極から 0.5 mm のそれぞれの位置における発光スペクトル分布である。

図 6.11(a) の①部分では発光が非常に弱く、300 ~ 400 nm の大気中に含まれる N_2 の発光がわずかに観測され、②部分では主に、OH と N_2 の発光が支配的である。電流を 5 mA に増加させた図 6.11(b) では、硫酸ナトリウムに含まれる Na の原子線 (589nm, 589.6nm) がわずかに観測された。

電解質濃度を 1 % に増加させた図 6.12(a) では、図 6.11(a) と同様に N_2 の発光が支配的である。電流が 2 mA のときには Na を励起するのに必要なエネルギーが不足している。一方、電流を 6 mA とすると、Na 線が強く観測された。特に、①部分の方が②部分よりも強い Na 線が観測された。そのため、球電極付近よりも電極間の中央付近で Na の解離が進んでいると考えられる。なお、Na 原子の 589 nm、589.6 nm のスペクトル線は 3p 軌道から 3s 軌道への遷移によるもので、D 線と呼ばれ非常に強い黄色発光で知られている。炎色反応も起こりやすく、光エネルギーへの変換効率が良いため、ナトリウムランプ等で使用されている。

6.5.2 放電電流による発光スペクトルの空間分解分布への影響

図 6.13 から図 6.16 は、軸方向に 0.5 mm 間隔で測定した発光スペクトル強度の分布を示す。電流が小さい領域では、 N_2 の第二正帯と第一負帯および OH スペクトルが主に観測される。窒素からの発光スペクトルは、大気圧放電において顕著に観測される。また、OH のスペクトルは液体の解離に伴って発生している。電流が 8 mA では、ナトリウム線のスペクトルが強く、放電位置によっては N_2 の発光強度よりも大きかった。

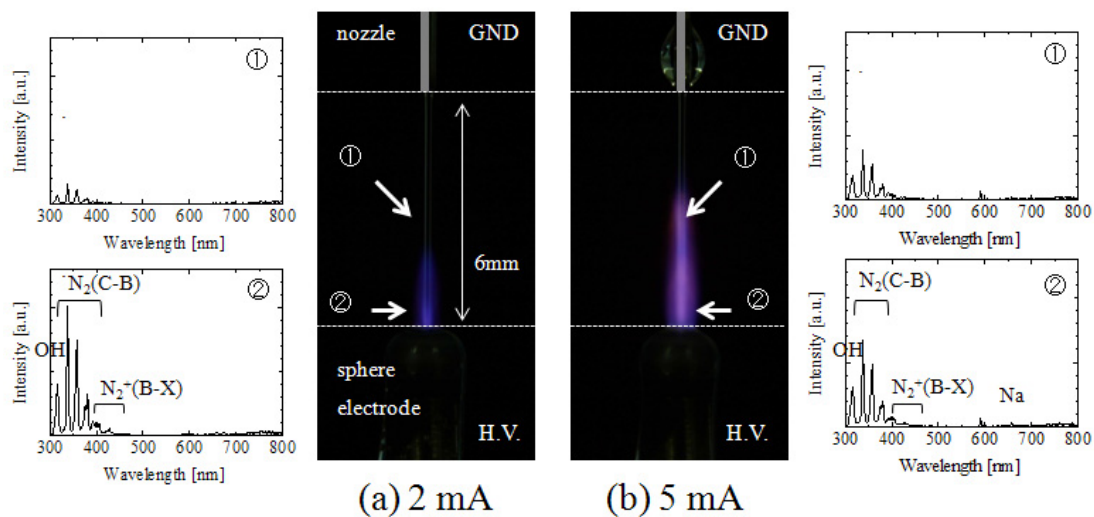


図 6.11: 電解質溶液 0.3 % の発光分布 (a) 2 mA (b) 5 mA

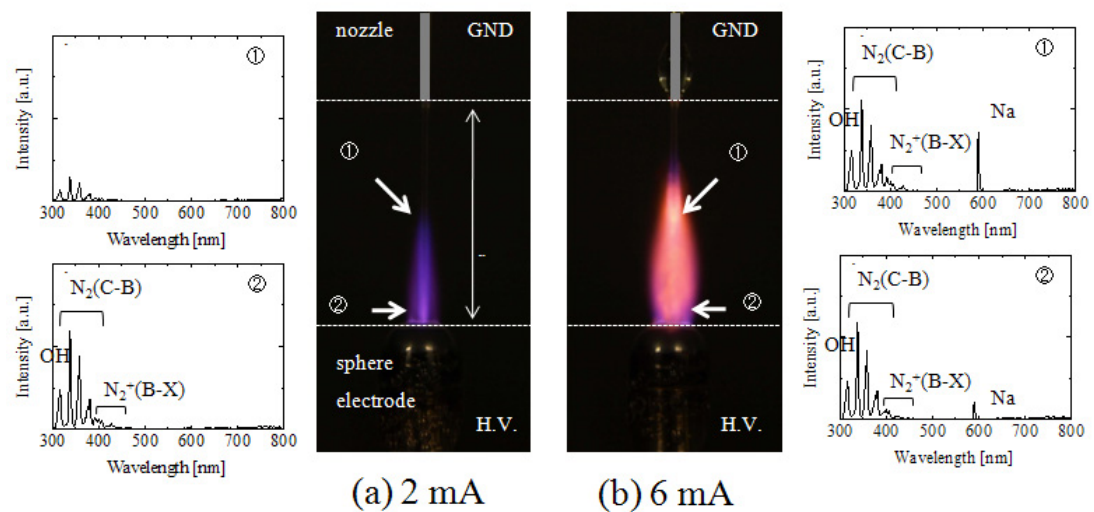


図 6.12: 電解質溶液 1 % の発光分布 (a) 2 mA (b) 6 mA

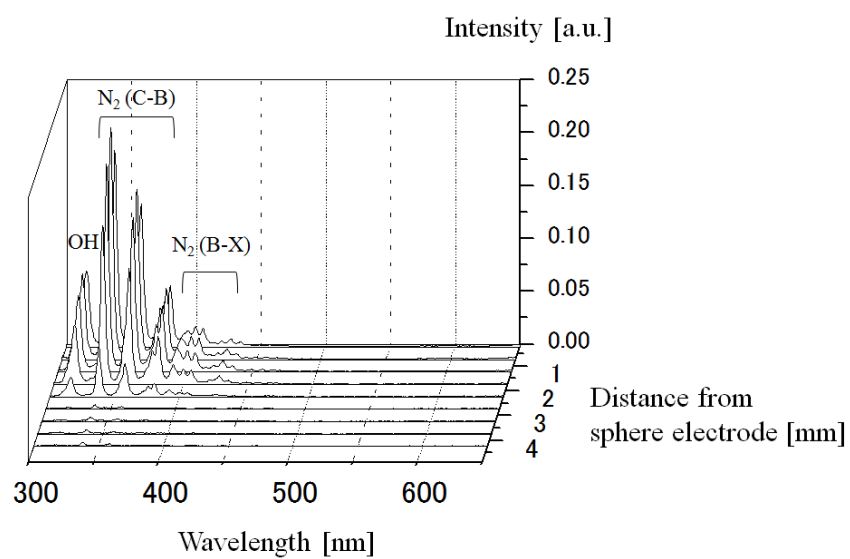


図 6.13: 電流 2 mA 時の発光スペクトル強度の空間分解分布

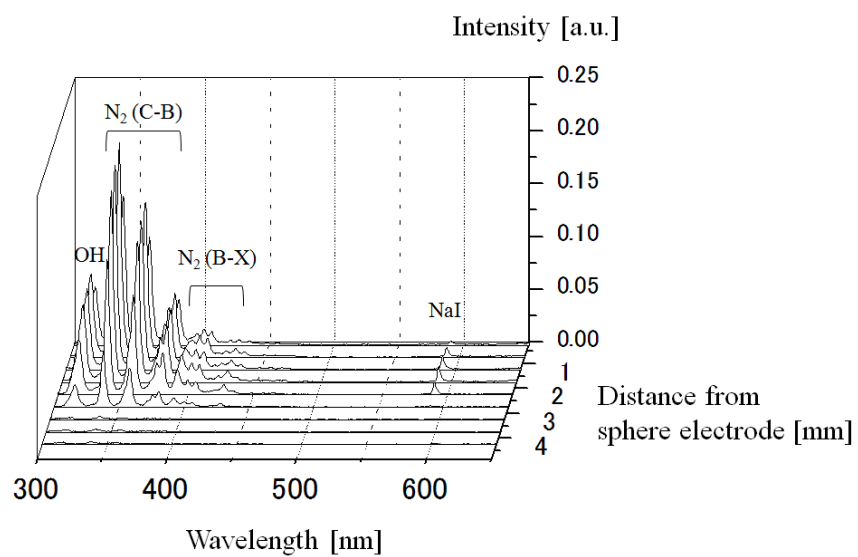


図 6.14: 電流 4 mA 時の発光スペクトル強度の空間分解分布

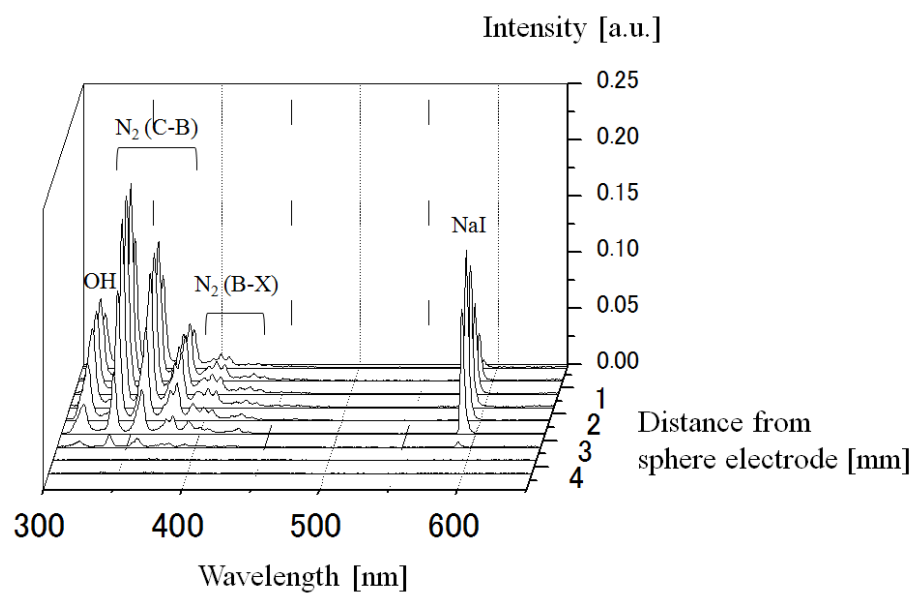


図 6.15: 電流 6 mA 時の発光スペクトル強度の空間分解分布

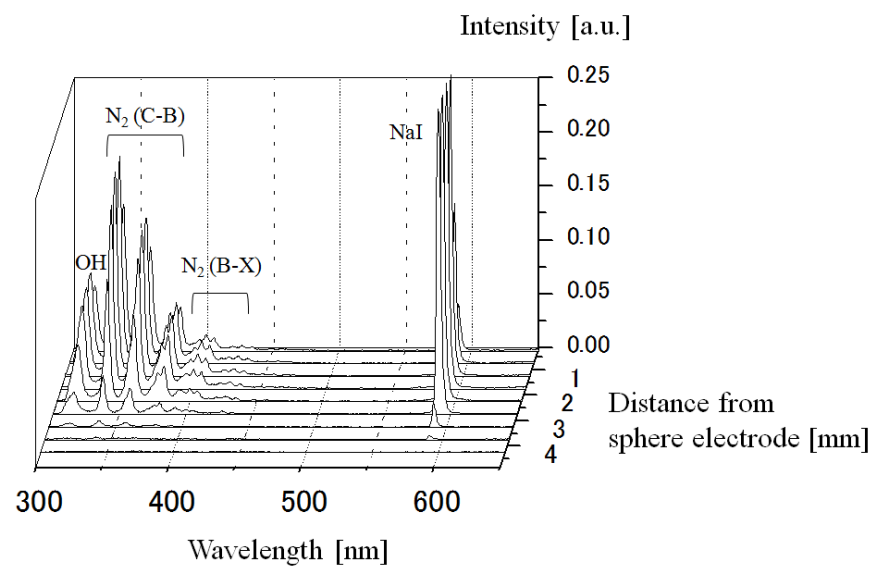


図 6.16: 電流 8 mA 時の発光スペクトル強度の空間分解分布

6.5.3 極性による発光スペクトルの空間分解分布への影響

放電の発光スペクトルの様子を詳しく調べるため、大型分光器を用いた。測定線は水が分解されて発生する H_{α} (656 nm), OI (777 nm), OH (315 nm), 硫酸ナトリウムに含まれる NaI (589 nm), 周辺の空気が放電したときに発生する N_2 (380 nm) について測定した。

電極間距離が 6 mm、放電電流が 6 mA における球電極からの距離と各スペクトル線の発光強度の関係を図 6.17 に示す。 H_{α} , OI , OH , NaI , N_2 のスペクトル線について、ノズル電極を陰極ならびに陽極として極性を変えたときの結果を示している。それぞれの最大値を強度 1 としている。

OH , NaI については極性による変化はほぼ見られないが、 H_{α} , OI , N_2 には極性による影響がみられる。 N_2 の発光はノズル電極を陽極とした方が全体的に強く、 H_{α} , OI では逆にノズル電極を陰極した方が強くなっている。これは、水の解離反応が強く起こっていることを示唆している。

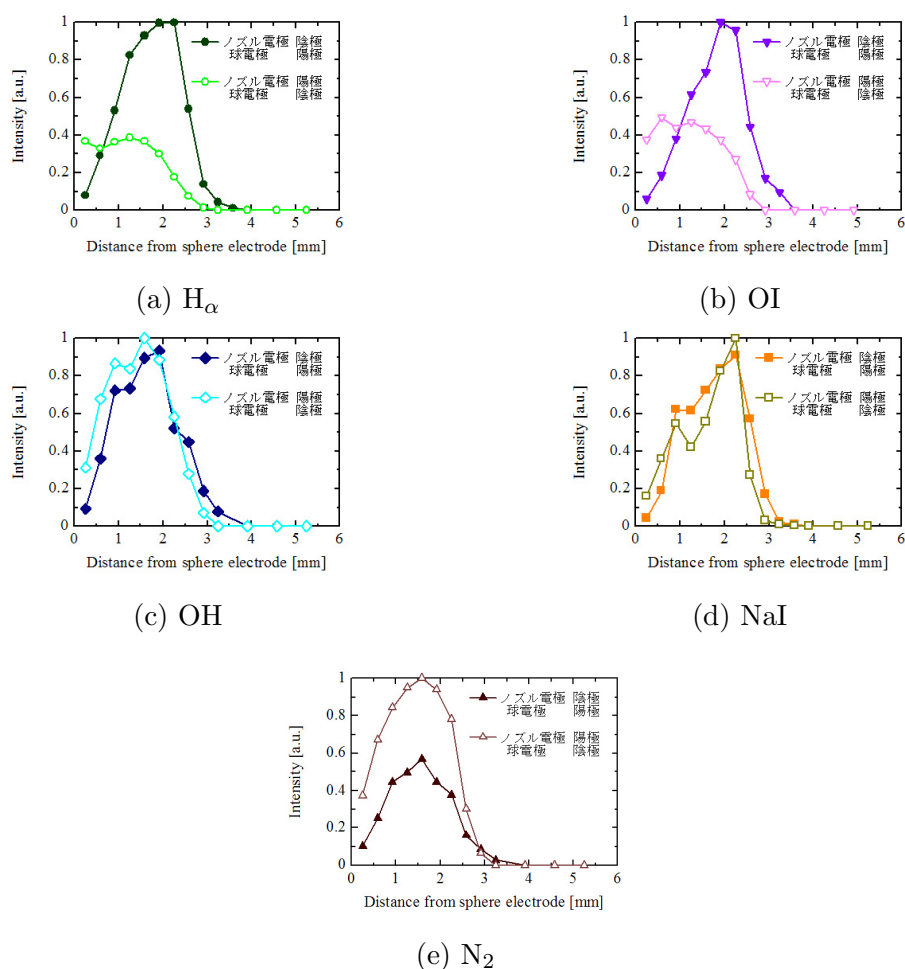


図 6.17: 発光強度の極性による変化 (電極間距離 6 mm, 放電電流 6 mA)

6.6 プラズマの温度・電子数密度

6.6.1 非平衡プラズマの温度

非平衡プラズマの温度を評価するときには、並進温度 T_{trans} 、回転温度 T_{rot} 、振動温度 T_{vib} 、励起温度 T_{exc} 、電子温度 T_e と 5 つの温度に区別して扱う必要がある。通常、温度というのは平衡状態における分子の運動エネルギーを統計値で計算したものであるが、非平衡プラズマの場合、分子の運動は並進・回転・振動運動などを伴い、それぞれに対応する温度は一致していない。ここでは、振動温度、回転温度、電子数密度について調べた。

6.6.2 振動温度・回転温度

回転温度を求めるには、振動回転スペクトルを観測し、そのスペクトル強度から回転エネルギー分布を求めればよい。ボルツマン分布であればその傾きから回転温度を決定することができる。しかしながら、現実には回転準位のエネルギー差は小さく、分光器の分解能がよほど高くなければ、個々の回転準位間の放出光を分離して観測することができず、これらが互いに重なりあった状態で観測されるのみである。

この問題を解決するために、回転スペクトルの重なりや、高い回転温度による隣接スペクトル系列との重なりをあらかじめコンピュータを用いて計算し、実験的に得られたスペクトルと比較して振動温度、回転温度を同時に決定する方法が提案されている [6]。

大型分光器を用いて窒素の第二正帯の放出光を検出し、この実測スペクトルと一致するように計算プログラムにより振動温度と回転温度を与えて推定した。

6.6.3 振動温度、回転温度、電子数密度の空間分布

前節にて計測した H_α 、 N_2 のスペクトル線強度の空間分布から回転温度、振動温度、電子数密度を推測した結果を図 6.18 に示す。極性はノズル電極側を陰極とした。

まず、振動温度は 3300 K で、回転温度は 1500 K 程度となり大きく異なっていることから、放電では非平衡プラズマが生成されている。また、回転温度はほぼガス温度と見なすことができるので、放電部での温度が 1000 ~ 2000 K 程度である。回転温度は球電極から 1 mm の位置で最も高く、両端に向けて緩やかに低下している。

電子数密度は $2.0 \sim 2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、球電極付近でやや高くなっている。通常、グロー放電での電子数密度は約 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内にある。本研究では微細な液体流を用いることにより、直流電源を用いて高密度なプラズマが生成されている。

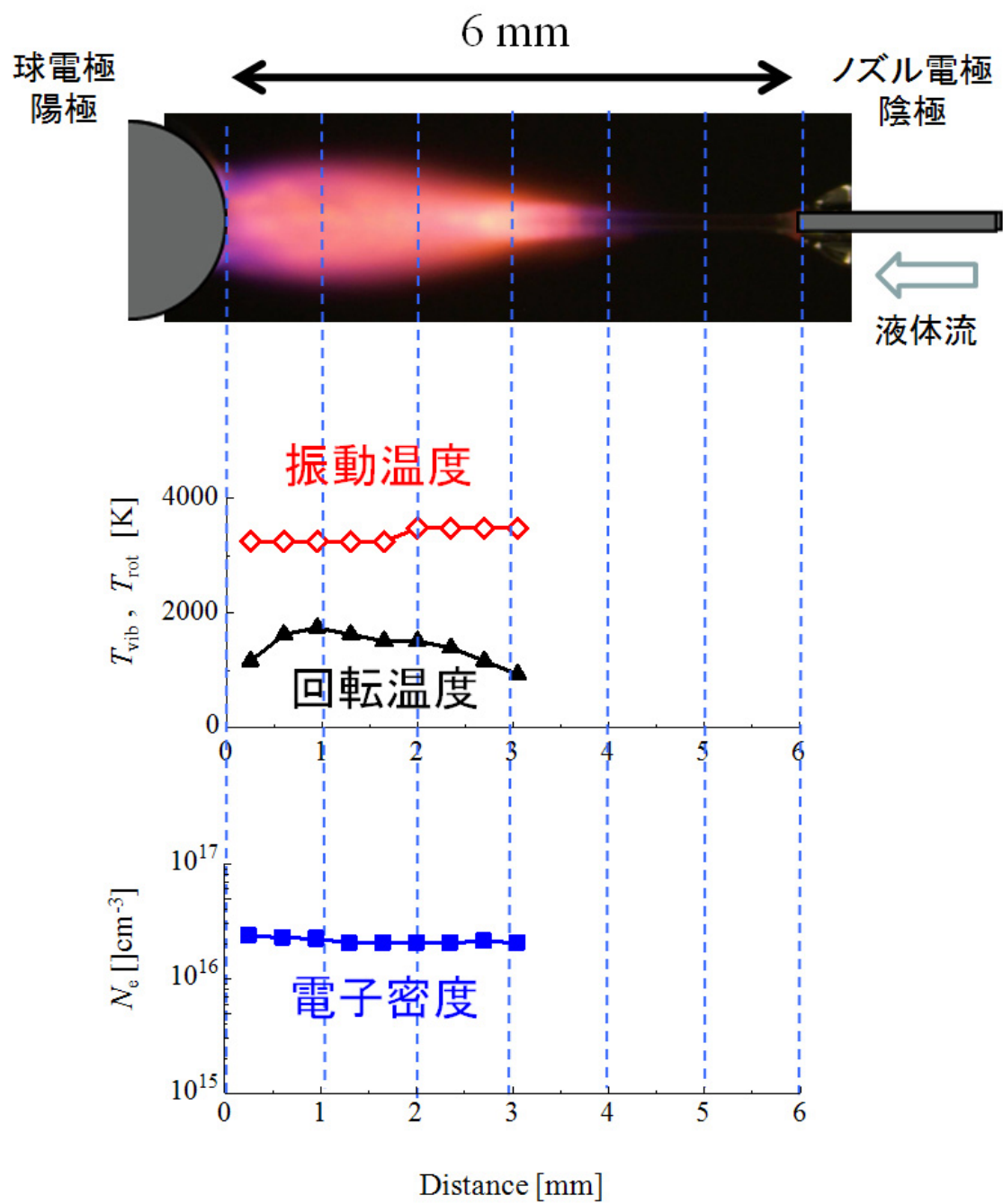


図 6.18: 回転温度、振動温度の電流による変化

6.6.4 振動温度、回転温度、電子数密度の放電電流による影響

放電電流を 1 ～ 8.5 mA の範囲で変化させ、プラズマパラメータへの影響を調べた。振動温度、回転温度は球電極から 0.5 mm、1.5 mm、2.5 mm の 3 点で観測し、それぞれについて電流による振動温度、回転温度への影響を調べた結果を図 6.19 に示す。振動温度には変化が見られないが、回転温度は電流が増加するにつれて上昇した。また、測定位置による顕著な差はなかった。

次に、電子数密度の電流による変化を測定した結果を図 6.20 に示す。電子数密度は球電極から 0.5 mm の場所の H_{α} スペクトルを測定したが、電流による大きな差は見られなかった。電流による電子数密度の変化はおそらく存在すると推測されるが、1 ～ 8 mA という電流領域では変化するには小さすぎたものと思われる。

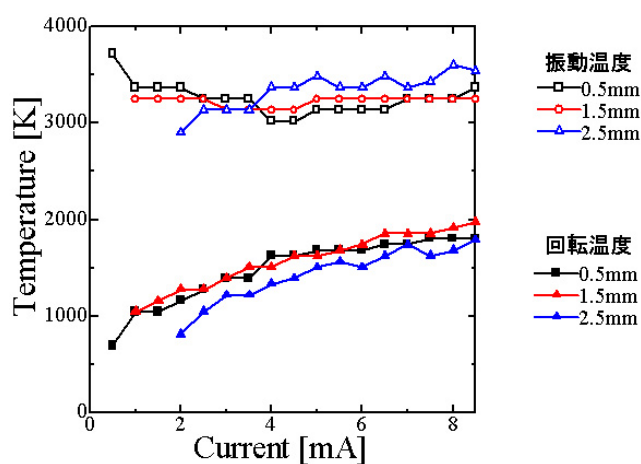


図 6.19: 回転温度、振動温度の電流による変化

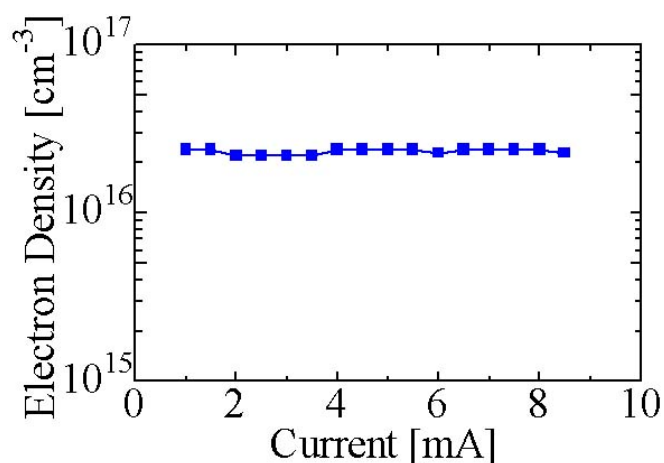


図 6.20: 電子数密度の電流による変化

6.7 微細液体流とガス流を用いた高周波グロー放電

大気中でノズル電極から微細な電解質溶液の液体流を供給し直流電圧を加えただけでは液体流が液滴化し、液滴間を介した放電となっていることがわかった。これは、本来の目的である液体流に沿った定常的な放電とは異なるだけでなく、電極間で放電していない。そこで、電極構造を改良するとともに、電源を変えて直流から高周波電圧を加えることにした。本節では液滴化を防ぐ電極構造を構築し、そして電源回路を変えて再度実験を試みた。

6.7.1 実験装置

前節では、液体を供給するノズル電極と対向電極の球電極を用いていた。液滴化を防ぐためにノズル電極の内径を $180\text{ }\mu\text{m}$ から $400\text{ }\mu\text{m}$ に増加させた。液体の供給量が増えるため、表面張力が増し液滴化しにくくなることが期待される。また、放電が容易に生じるように He ガス、Ar ガス、 N_2 ガスを液体流と平行に流すようにした。ガス流を用いると絶縁破壊電圧が低下し、放電を安定に生成できる。そして、ガス流の拡散を防ぐためにノズル電極周囲を内径 1.5 mm の石英管で取り囲む構造とした。特に、分子量の小さい He ガスは大気中に放出されると、すみやかに拡散し、液体流に沿ったガスの流れが実現できないので、石英管を用いてガスの拡散を抑制した。また、対向電極は石英管内に挿入できるように、曲率半径が $60\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス針を使用した。導電率が大きいと表面張力の低下が大きくなることから、導電率の高い Na_2SO_4 から、導電率の低い精製水に変更した。

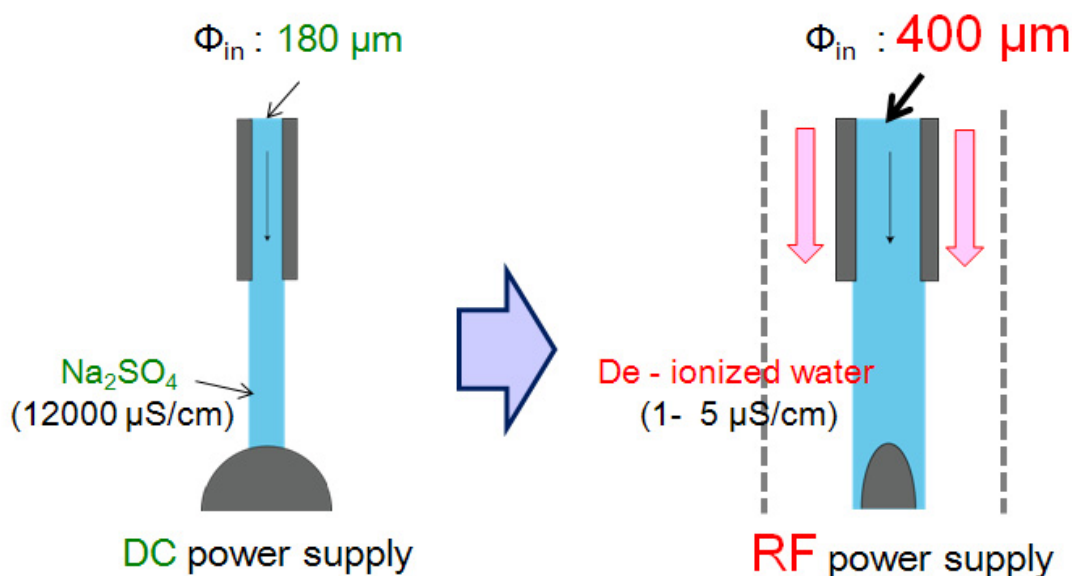


図 6.21: 液体流とガス流の同軸 2 層流とした放電部の構造

放電空間が微小であると、ガス流により粒子が電極間に滞在する時間は 1 ms 以下に短くなる。ノズル電極先端より流出する液体流量と石英管内を流れるガス速度が一定であるとする、電極間隔と流量から算出した電極間での滞在時間を図 6.22 と図 6.23 に示す。電源周波数は 13.56 MHz であるため、電極間にガスと液体が通過する間に粒子間の衝突は十分に起こると考えられる。また、一般的に、原子の励起時間は ps から ns のオーダーであるが、準安定状態の励起原子の寿命は長い場合には数秒であることもある。そのため、長寿命の励起種と液体との反応が期待される。

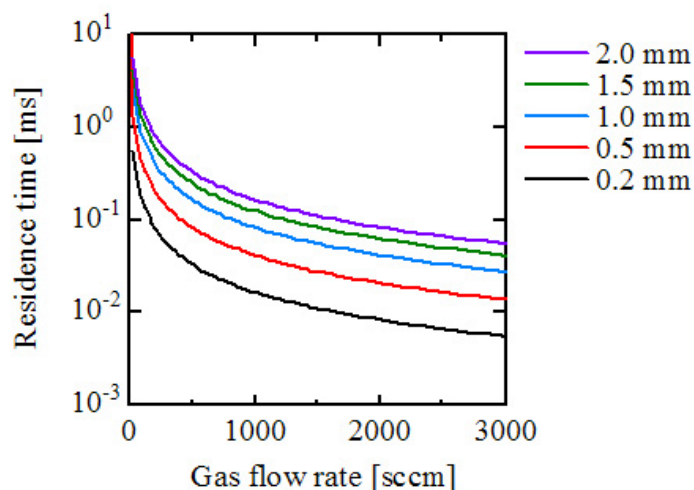


図 6.22: ガスの滞在時間

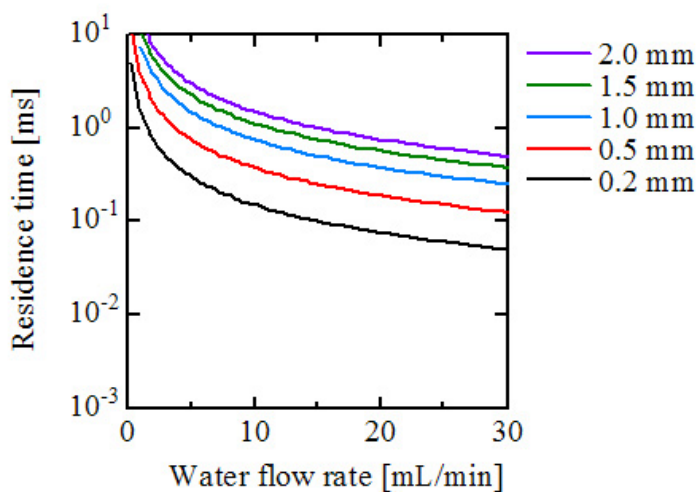


図 6.23: 液体の滞在時間

電源を含めた実験装置の概略を図 6.24 に示す。直流電源および高周波電源を用いた。直流電源よりも高周波電源の方が注入電力を大きくさせることが可能である。また、針電極は常に精製水で覆われるため直流電圧印加では絶縁破壊電圧が大きくなり、安定した放電の生成が困難である。高周波電圧の場合、針電極を覆う水は誘電体として考えることができ、針電極に電流が流れる。

ガスは He ガス、Ar ガス、 N_2 ガスの 3 種類を用いたが、He ガスでのみ安定した放電となり、Ar ガスと N_2 ガスではスパーク状の放電となり、目的にはそぐわない結果となった。ここでは常に He ガスを使用し、その流量を 750 ~ 3000 sccm の範囲で調節した。ガス流量はマスフローコントローラ (MFC) により調節し供給した。

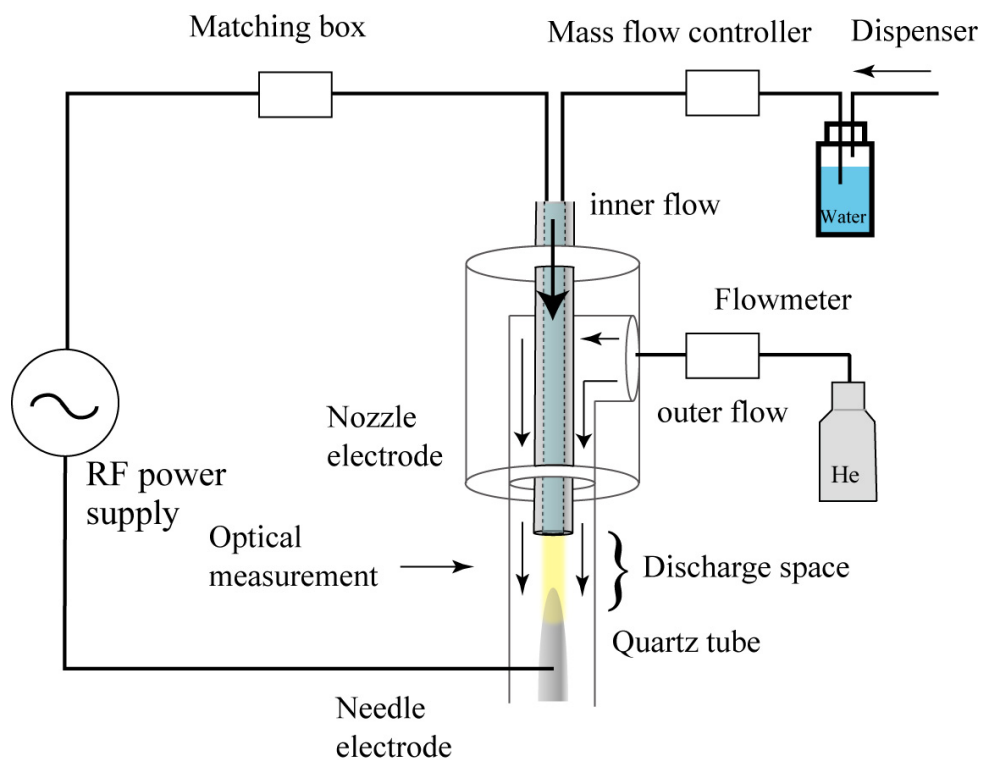


図 6.24: 高周波放電の実験装置

6.8 微細な液体流をとり囲む高周波グロー放電の生成

液体流の供給に用いたディスペンサは、起動直後は液体流量が安定しないため放電を発生させる前に一定時間液体流を流し続けておく必要がある。その後、He ガス流供給用のマスフローメータの値を設定し、高周波電力を供給する。針電極は液体流で覆われており絶縁開始電圧が高くなっているため、放電を発生させるためにマイクロメータで針電極をノズル電極側に近づけて放電を発生させやすくした。このとき、デジタルカメラで像を拡大して観測しており、放電発生後に所定の電極間距離に動かした。

高周波電力 19 W、電極間距離 1 mm、He ガス流量 1900 sccm、水流量 15 mL/min のときの放電を図 6.25 に示す。液体流の周りにプラズマが発生している。これまで、液体電極やプラズマジェットを液体と接触させる研究は多数報告されているが、液体流周りに定常的な放電を実現したのは本研究が最初である。He ガス流の吹きつけと液体流の効果により、プラズマが冷却され放電が安定される。

電極間距離が短いこととノズル電極の内径を大きくしたことの効果が大きい。直流電圧を印加した場合には 1.5 kV 程度の電圧を印加していたが、高周波電圧では 200 ~ 300 V 程度の印加で済むため、高電圧印加による表面張力の低下も防ぐことができた。また、He ガス流が液体流形状を保つ効果もある。He ガス流を流さない場合、液体流供給量が小さいと石英管壁に液体が付着し液体流の流れが悪くなることがあったが、He ガス流の導入により、液体流の流れが良くなった。

放電からの発光スペクトルを図 6.26 に示す。OH(A-X): 309 nm、N₂(C-B): 337.1 nm, 380 nm、N₂(B-X): 391.55 nm, 428 nm、H_β: 486.1 nm、H_α: 656.3 nm、HeI: 706.5 nm 線のスペクトルが主に観測された。OH(A-X)、H_α、H_β は水の解離によるものである。He ガス流の放電により He の励起種が発生し、それが液体流に衝突して水の解離反応が生じている。一般的な対向電極型の高周波駆動大気圧非平衡プラズマにおいては、α モードと γ モードがある。α モードは放電空間における電子衝突電離で進展するもので、γ モードは陰極における 2 次電子放出によって放電が維持される現象で、注入電力を上げると観測される。本方式では、電極が水で覆われて 2 次電子放出が妨げられていることから、α モードの放電である。N₂ は大気中の空気の成分が混合されていたと考えられる。

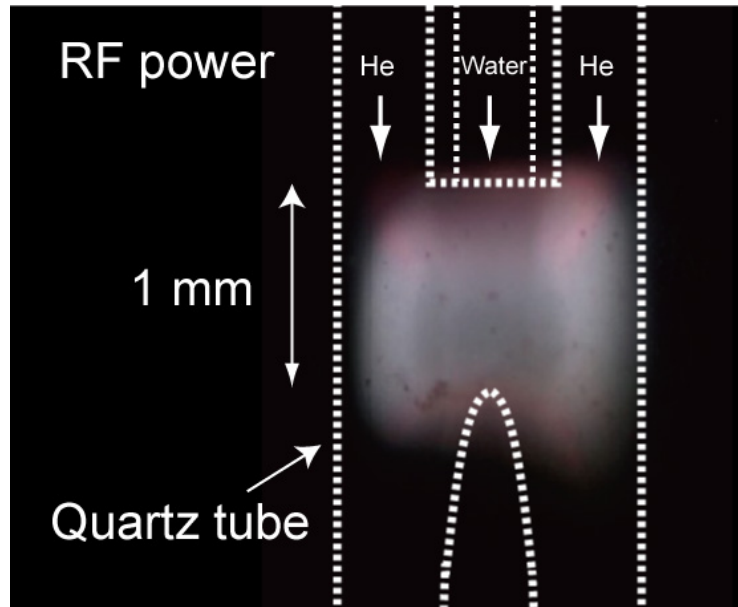


図 6.25: 高周波微細液体流放電写真 (高周波電力 19 W, 電極間距離 1 mm, He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)

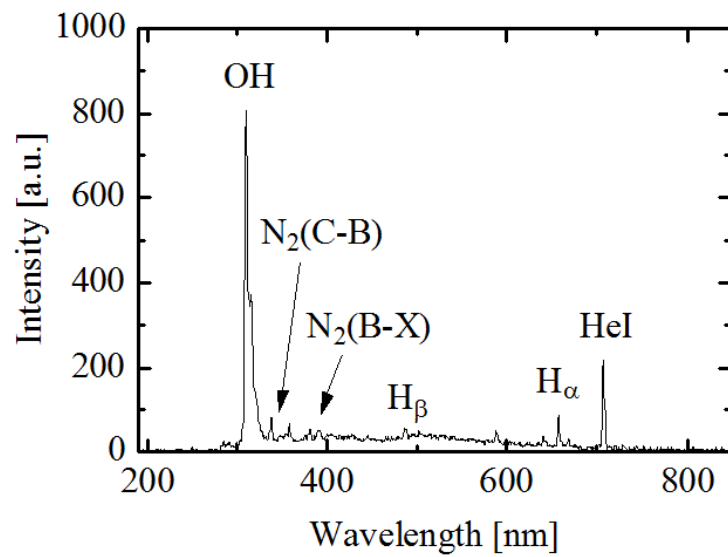


図 6.26: 放電からの発光スペクトル分布 (高周波電力 19 W, 電極間距離 1 mm, He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)

6.8.1 高周波電力による放電の変化

電力を変化させたときの放電形態と電極への影響を調べた。9 W から 22 W の範囲で電力を変化させたときの放電を図 6.27 に示す。電極間距離 1 mm、He ガス流量 1900 sccm、液体流量 15 mL/min である。高周波電力が 10 W 以下のときにはノズル電極先端付近のみで放電している。これは、ノズル電極先端が最も電界強度が強いためである。さらに電力を上げて、14 W 以上になると、ノズル電極と針電極の間に定常的で均一な放電が生成された。電力の増加とともに発光強度が大きくなり、高周波電力が 25 W 程度でノズル電極先端に輝点が形成され、定常的な放電からスパーク放電に移行してしまった。スパーク放電が形成されると、均一な放電とは異なり局所的に集中した放電となり、ノズル電極が放電の影響を受けて黒色に変色した。一方、針電極は常に液体で覆われているため、冷却効果により熱の影響を受けなかった。He ガス流のみを用いた放電では、高周波電力を大きくすると容易に針電極が蒸発し溶融した。

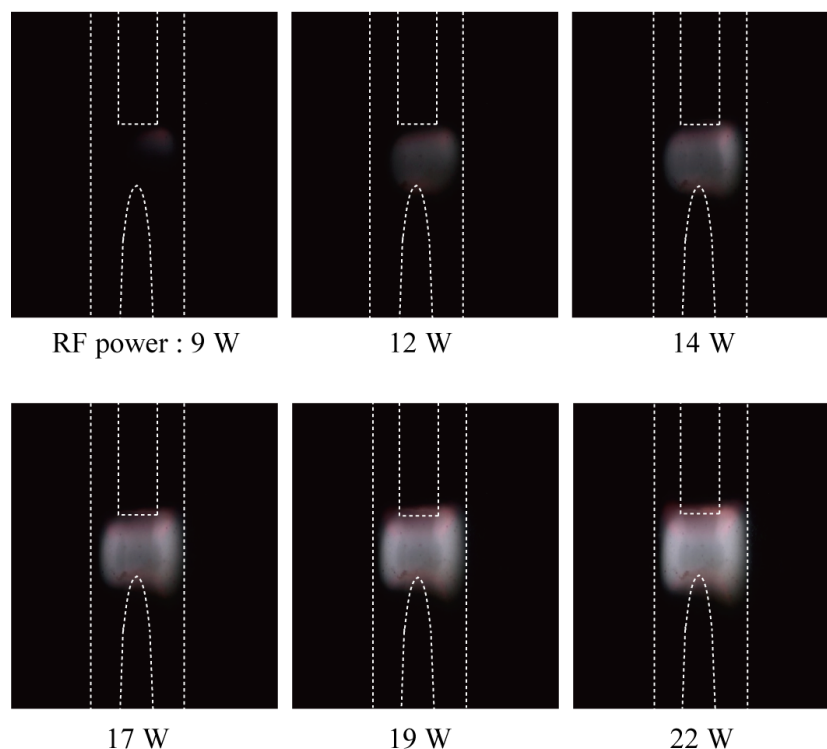


図 6.27: 高周波微細液体流放電の注入電力による変化 (電極間距離 1 mm, He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)

6.8.2 電極間距離による放電の変化

電極間距離を変化させたときの定常的な放電を調べた。0.5 mm ~ 2.0 mm で変化させたときの放電を図 6.28 に示す。He ガス流量 1900 sccm、液体流量 15 mL/min である。それぞれの電極間距離で高周波電力を変えており、いずれの条件でも定常的な放電が生じている。放電部を石英管でとり囲んでいるため、He ガス流が液体流の周囲で均一に流れ放電の安定化に寄与している。しかしながら、単位体積に注入される電力が異なることから、スパーク放電に移行する領域、定常放電の領域、放電が消失する領域が電極間距離に従って異なる。

電極間距離 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm としてガス流速を変化させたときの各領域を図 6.29 に示す。電極間距離が短いほど定常放電の領域は狭い。このとき、単位体積当たり注入される電力が大きくなり電界強度も大きくなるため、放電はスパーク放電に移行しやすい。また、ガス流速を増加させるほどスパーク放電に移行する電力が低下している。これは、ガス流量増加に伴い、石英管内のガスの流れが乱れることが原因であると考えられる。このとき、ガス流速が速くても液体流形状に影響を与えない。

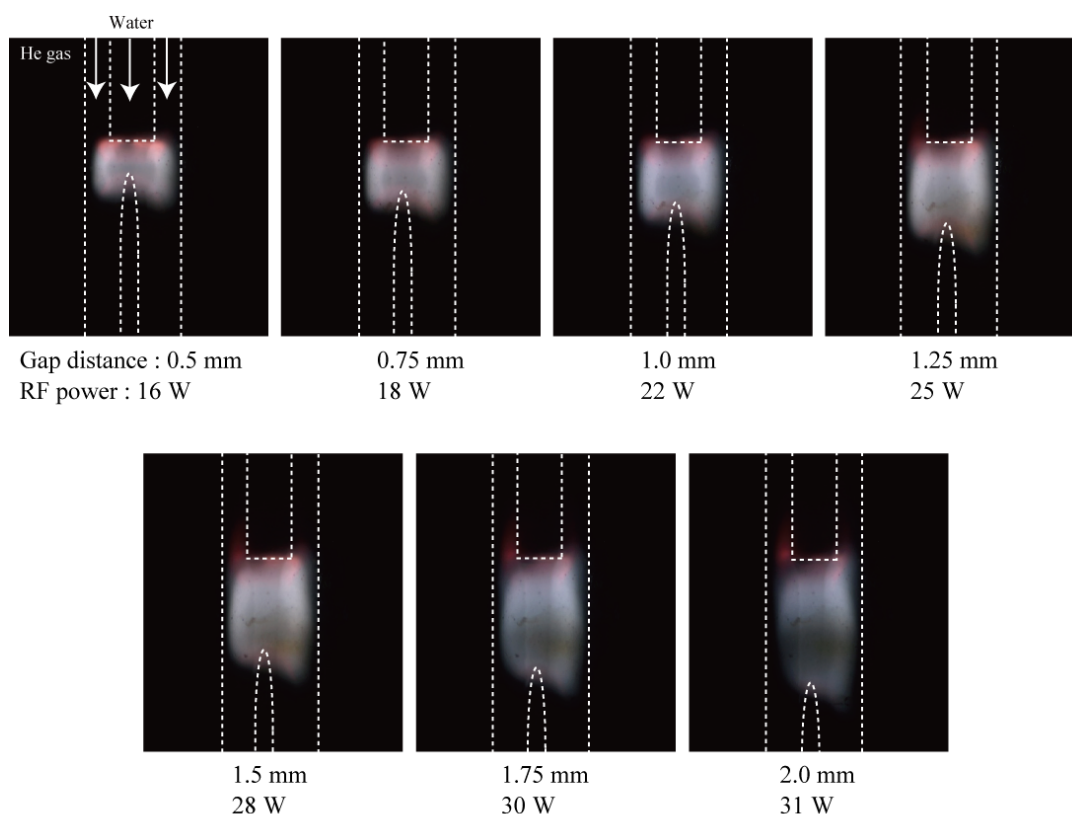
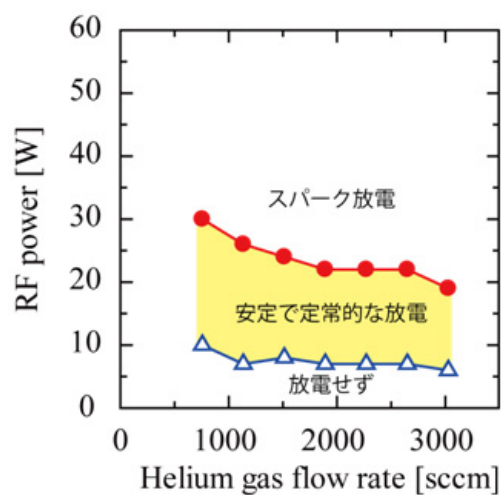
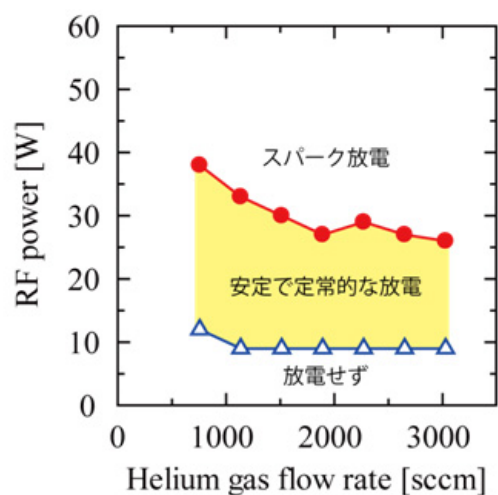


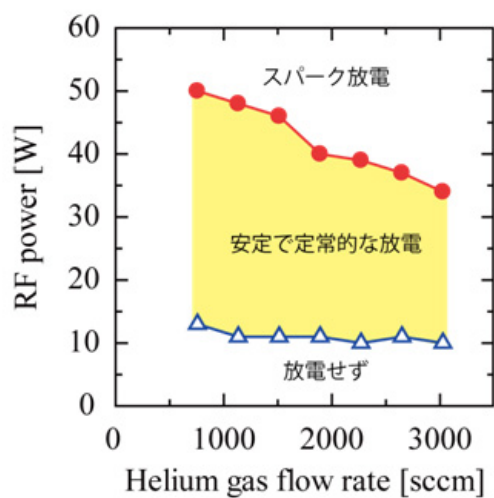
図 6.28: 高周波微細液体流放電の電極間距離による変化 (He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)



(a) 0.5 mm



(b) 1.0 mm



(c) 1.5 mm

図 6.29: 電極間距離による放電の安定生成領域の変化 (水流量 15 mL/min) (a) 0.5 mm (b) 1.0 mm (c) 1.5 mm

6.8.3 液体の流量による放電の変化

液体の流量を変化させたときの放電におよぼす影響を調べた。電極間距離 1 mm、He ガス流量 1900 sccm として液体の流量を変化させたときの放電生成領域を図 6.30 に示す。液体流量は 7.5 ~ 38 mL/min で変化させた。液体流量の値はフローメータを用いて制御した。液体流周囲を流れる He ガス流の冷却効果もあり、液体流量が小さくても液体流の直径に変化はなく、管壁に液体が付着するなどの問題はない。

液体流量を変化させても放電生成領域は変化が少なかった。He ガス流と異なり、液体流の流れ方や形状に大きな変化がなかったためである。液体流が針電極に衝突することによって乱れることもない。液体流量を増やすことによって、単位時間当たりプラズマと接触する液体粒子の数は大きくなるが放電周期と比較すると液体の流れは非常に遅い。そのため、液体とプラズマ界面での放電エネルギー損失などに大きな影響はない。

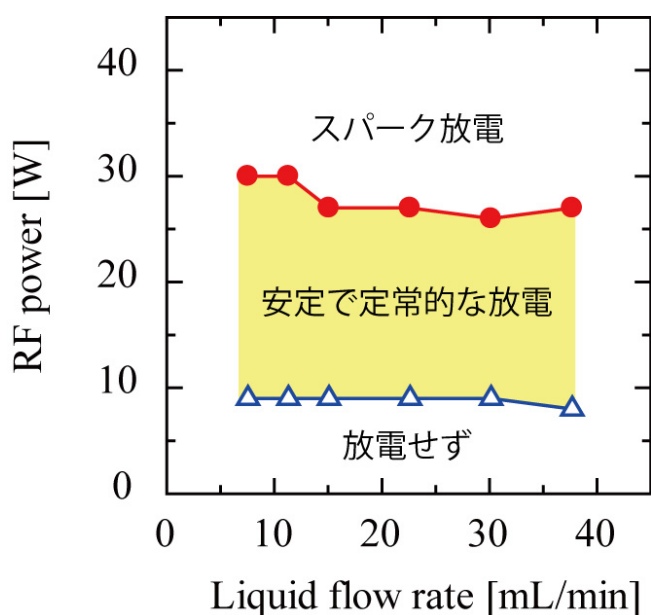


図 6.30: 水流量変化による放電の安定生成領域 (電極間距離 1 mm, He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)

6.8.4 He ガス流のみの放電との比較

液体流の効果を検証するため、液体流を導入せず、He ガス流のみを用いた場合の放電を調べた。図 6.31 に (a)He ガス流のみの放電と (b)He ガス流と液体流を用いた放電を示す。それぞれ、電極間距離 1 mm、He ガス流量 1900 sccm とし、液体流量は 15 mL/min に設定した。高周波電力は 9 W と 19 W である。He ガス流のみの放電はノズル電極中央と針電極先端の間で生じた。液体流に覆われていないため、針電極先端の電界が最も強くなり放電の起点となる。

電極間距離 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm のときのガス流速を変えたときの放電安定領域を図 6.32 に示す。液体流を用いた場合の図 6.29 と比較すると、放電安定領域がより狭いことがわかる。比較的低い電力でスパーク放電に移行し、スパーク放電生成と同時に、電極が瞬時に溶けることがわかった。これは、液体流を用いた場合とは異なる現象である。スパーク放電は瞬時にプラズマが高温に達する。このとき、He ガス流は放電路と一致していないため冷却効果が小さく、熱を抑えることができない。液体流の供給は電極が熱化することを防ぎ、スパーク放電への移行を抑える働きがある。

電極間距離を増加させると放電安定領域が広くなることは、図 6.29 と同様である。しかしながら、ガス流速を増加させたときのスパークに移行する電力には大きな変化がない。スパークの移行は電界強度が最も大きい場所が起点となる。今回、針電極先端の電界強度が最も大きいため、ガスの乱れによる影響よりも電界による影響でスパークへ移行するため、ガス流速によらないと考えられる。

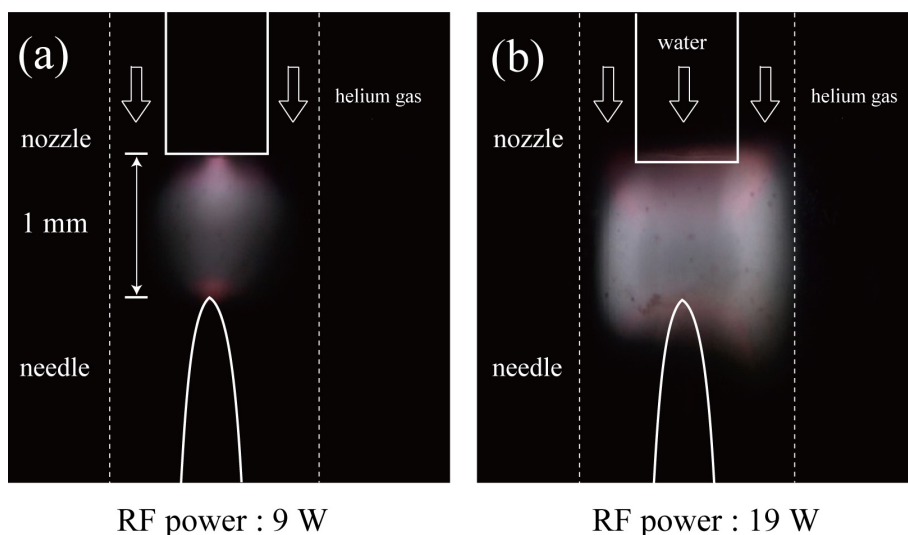
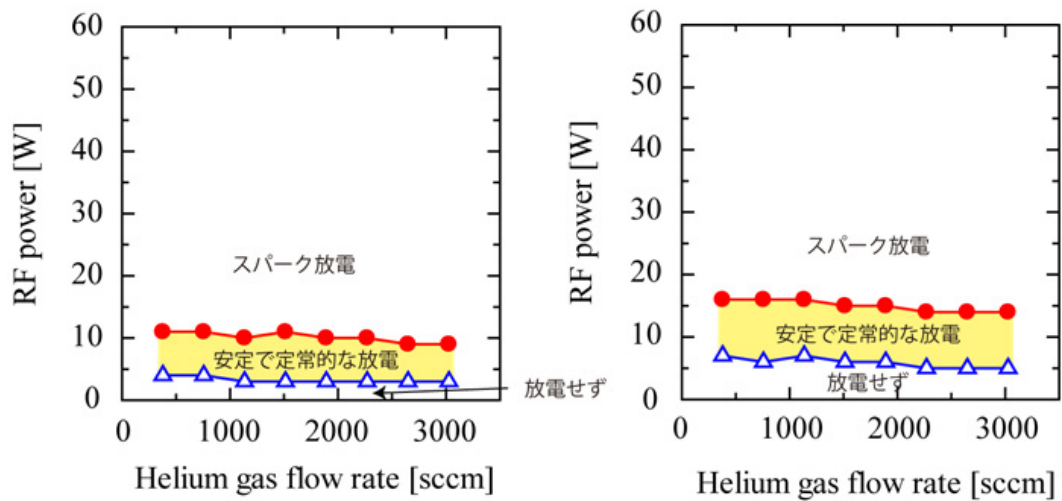
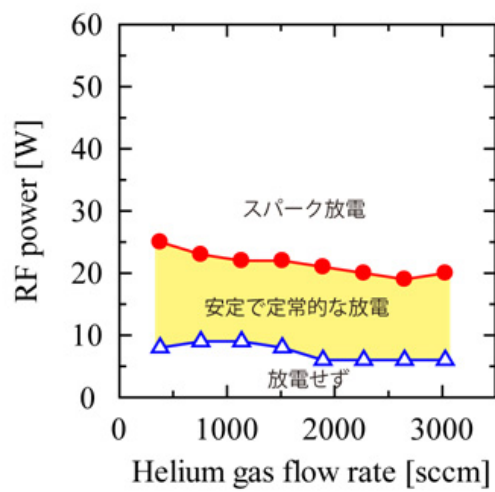


図 6.31: 放電形態の比較 (電極間距離 1 mm, He ガス流量 1900 sccm, 水流量 15 mL/min)
(a) He ガス流のみ (b) He ガス流と液体流



(a) 0.5 mm

(b) 1.0 mm



(c) 1.5 mm

図 6.32: 電極間距離距離による He ガス流放電の安定生成領域の変化 (a) 0.5 mm (b) 1.0 mm (c) 1.5 mm

6.9 発光分光計測による検討

前節で微細な液体流をとり囲む放電を生成できたので、次に発光分光計測から発光生成粒子や液体プラズマ界面反応を説明する。

6.9.1 発光スペクトル

高周波微細液体流放電は、定常グロー放電でありアーク放電と異なり発光が弱かった。そこで、凸レンズを用いてプラズマの光を集光し、小型分光器 (StellarNet 社製:EPP2000CUV+VIS) を使用して 200 ~ 850 nm の間の可視光領域の発光スペクトルを測定した。このとき、発光スペクトルの波長分解能は 0.5 nm 程度で高くないがプラズマからの発光スペクトルの概略を測定するには十分である。

高周波電力を 12 ~ 24 W で変化させたときの結果を図 6.33 に示す。縦軸は対数表示としている。OH、He、 H_β 、 H_α 、 N_2 のスペクトルが主に観測され、図 6.33 では各波長の発光強度の変化を示している。OH の発光強度が最も大きく、電力の増加とともに増加する。同様に、ほかの各波長も電力の増加とともに発光強度が増大する。OH と HeI の強度比を計算すると電力の増加とともに減少する。

He ガス流量を 750 ~ 3800 sccm で変化させたときの結果を図 6.34 に示す。ガス流量を増加させると、 N_2 以外の発光強度が増加する。単位体積当たりの He ガス数が増加し、プラズマ化する粒子数が増加するため発光強度が大きくなる。一方、ガス流量を増加させると N_2 の発光強度は減少する。He ガス流量の増加に伴い、石英管内の N_2 含有率が小さくなることと、He ガス流をプラズマ化するためにエネルギーが消費されるからである。

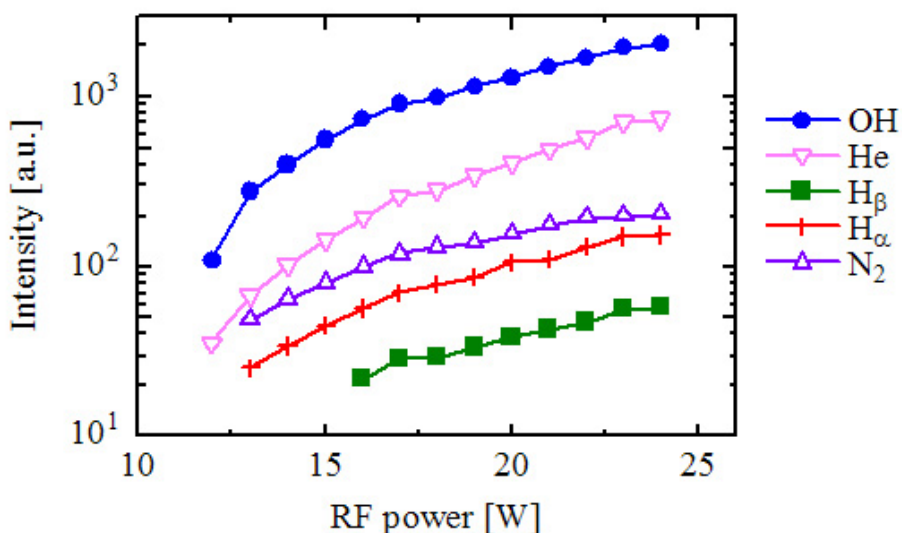


図 6.33: 高周波電力の変化による発光スペクトル強度 (電極間距離 1 mm、He ガス流量 1900 sccm、液体流量 15 mL/min)

液体流量を 7.5 ～ 38 mL/min に変化させたときの結果を図 6.35 に示す。液体流量を変化させても発光強度はほぼ一定であることがわかる。図 6.30 で、放電安定領域に大きな変化がないことからわかるように、液体流量の変化によって液体流形状に変化はない。

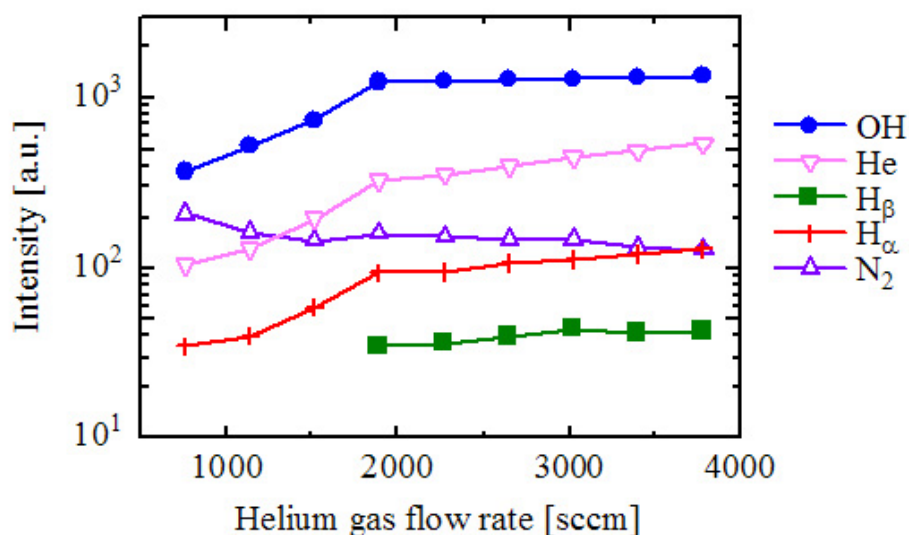


図 6.34: He ガス流量の変化による発光スペクトルの変化 (電極間距離 1 mm、高周波電力 21 W、液体流量 15 mL/min)

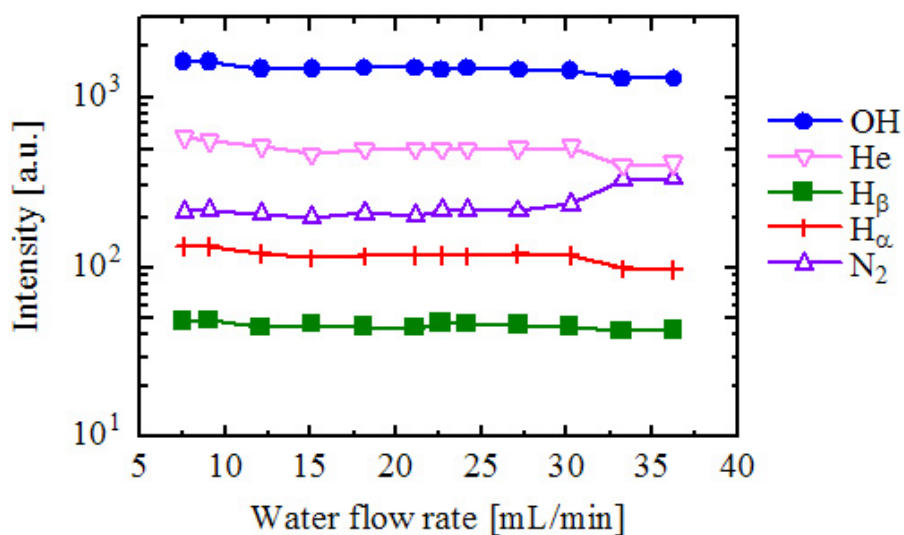


図 6.35: 液体流量の変化による発光スペクトルの変化 (電極間距離 1 mm、高周波電力 21 W、He ガス流量 1900 sccm)

6.9.2 OH と HeI 発光スペクトル強度の半径方向分布

一見すると発生しているプラズマは一様なものに見えるが、電極間の電界分布、He ガス流の分布、液体流の分布などの影響によって必ずしもプラズマは一様に分布していない。発光スペクトルの結果から、液体流は He の準安定準位との反応によって解離反応もしくは再結合反応が起きているものと予想される。本節では、水の解離・再結合反応によって生成される OH と励起種の HeI に着目して、それらの発光スペクトルの半径方向分布を検討する。半径方向分布は、放電をレンズを用いて拡大し、径方向に移動させながら測定した発光スペクトルをアーベル変換して求めた (付録 G 参照)。

電極中心部の軸方向の発光スペクトル分布を測定した結果を図 6.36 に示す。電極中心を 0 としており、OH(309 nm) と HeI(707 nm) の発光強度である。電極中心から 0.4 ~ 0.5 mm 付近で OH と HeI が両方とも最大である。液体流周りを流れている He ガス流が液体流と管壁の間でプラズマ化していることがわかる。また、液体流界面付近でも冷却、再結合反応、He の準安定準位の衝突などが発生し、エネルギー損失が大きい界面反応が起きていると考えられる。OH は He の準安定準位との反応で生成されていると予想される。

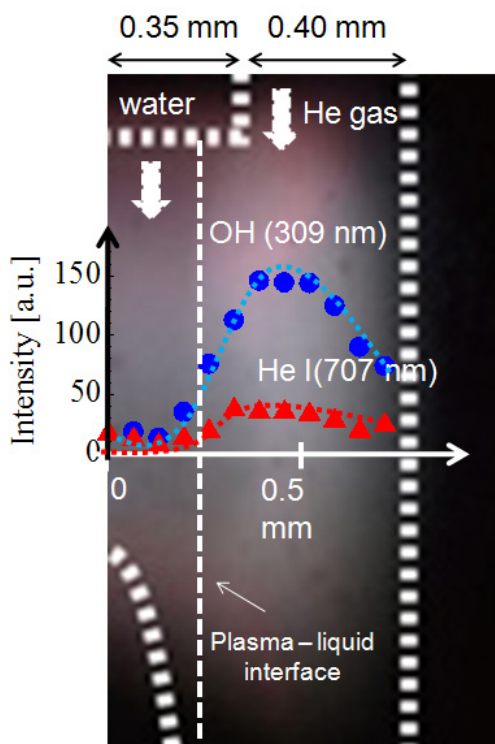


図 6.36: 発光スペクトルの半径方向分布 (高周波電力 21 W, He ガス流量 1900 sccm, 液体流量 15 mL/min)

6.9.3 振動温度、回転温度

発光分光により、OH バンドスペクトルと N_2 バンドスペクトルの発光強度を観測して、ガス温度の測定を行った。OH と窒素分子の発光スペクトルは、電子的な準位のほかに振動準位と回転準位が存在するため、複数のスペクトルが集まった帯状のスペクトルが観測される。可視光の分光計測により得られるバンドスペクトルから、回転温度を求めることができる [14]-[17]。

電極間距離 1 mm、高周波電力 21 W、He 流量 1900 sccm、水流量 15 mL/min としたときの OH バンドスペクトルと N_2 バンドスペクトルの結果を図 6.37 と図 6.38 に示す。その結果、OH の振動温度は 5220 K、回転温度は 350 K である。また窒素の振動温度は 2670 K、回転温度は 580 K である。回転温度に大きな差はないが、振動温度は約 2 倍程度異なる結果が得られた。電界によって加速された電子が中性粒子に衝突してエネルギーが移行した結果振動エネルギーに変化するのであれば、質量数の小さい原子ほど電子衝突によるエネルギー移行量は増加すると考えられる。実際に OH の方が N_2 よりも質量数の小さく、振動温度が高い結果となった。

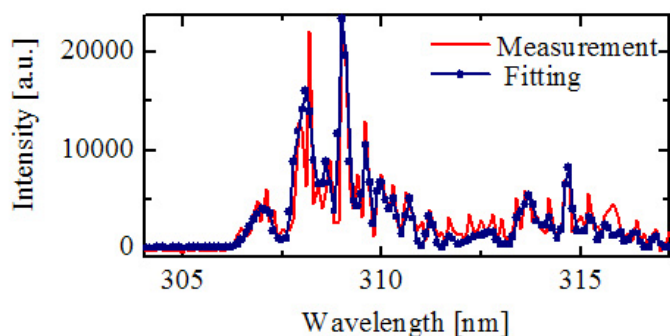


図 6.37: OH バンドからの温度計算例 (高周波電力 21 W, He ガス流量 1900 sccm, 液体流量 15 mL/min)

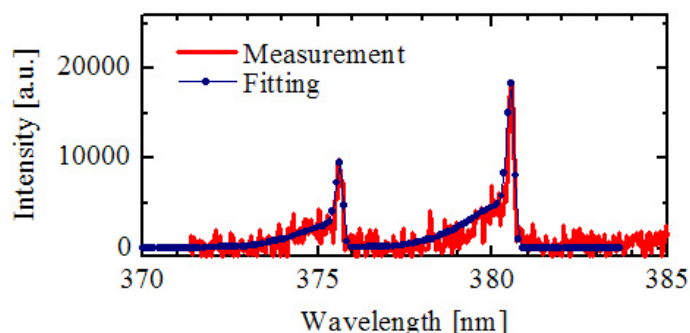


図 6.38: N_2 バンドからの温度計算例 (高周波電力: 21 W, He 流量: 1900 sccm, 水流量: 15 mL/min)

6.10 まとめ

微細な液体流を導入し、液体とプラズマが接する新しい界面反応場を構築した。

微細液体流を用いた直流放電

- 放電は、溶液流と球電極の接点付近から開始した。発光は紫色の窒素が主であり、電流の増加により発光部がノズル電極側に進展していくとともに、5 mA 以上から発光が黄色くなった。
- OH と N₂ の発光が支配的で、電流を増加させると Na の原子線が強く現れた。
- 大気中での液体流を用いた直流放電では、液滴を介した放電となることを明らかにした。液体とプラズマとの界面の増加により、高効率なプラズマ反応プロセスが実現できる。

微細液体流とガス流を用いた高周波グロー放電

- 液体流周りに定常的な放電を実現した。これは、He ガス流の吹きつけと液体流の効果により、プラズマが冷却され放電が安定した。
- 液体流と接して流れているヘリウムが励起され、準安定準位の励起種が発生し、それが液体流に作用して水の解離反応が進むことを明らかにした。液体とプラズマが接する新規プラズマリアクタとしての発展が期待される。

参考文献

- [1] メクト株式会社、製品カタログ
- [2] 横山拓馬, “微細ガス流を用いた大気圧マイクロプラズマ生成とその制御に関する研究”, 東京工業大学, 博士論文, 2006.
- [3] 松井弘毅, “PVA 溶液のテイラーコーンを用いたコロナ放電の生成と特性に関する研究” 東京工業大学, 修士論文, 2009.
- [4] 佐藤正之, 鬼頭正和, 佐賀井武, “振動液柱法における高電圧印加による表面張力低下現象” 化学工学論文集, 1977.
- [5] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman, “Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge” *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 14, pp. 700-711, 2005.
- [6] 堤井信力, 小野茂, “プラズマ反応気相工学” 内田老鶴圃, 2000.
- [7] 山本学, 村山精一, “プラズマの分光計測” 学会出版センター, 1995.
- [8] “理科年表” 2010.
- [9] S. Y. Moon, J. K. Rhee, D. B. Kim, and W. Choe, “ α, γ and normal, abnormal glow discharge modes in radio frequency capacitively coupled discharges at atmospheric pressure”, *PHYSICS OF PLASMAS*, Vol. 13, 033502, 2006.
- [10] A. Ricard, Ph. Decomps, F. Massines, “Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 112, pp. 1-4, 1999.
- [11] U. Engel, et al., “Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch”, *J. Analytical atomic Spec.*, Vol. 13, pp. 955-961, 1998.
- [12] 矢尾板 昭, “Abel 変換の数値計算法”, 電子技術総合研究所調査報告, Vol. 172, 1972.
- [13] Nestor. O. H, et al., “Numerical methods for reducing line and surface probe data”, *SIAM Review*, Vol. 2, No. 3, pp. 200-207, 1960.
- [14] T. Sakamoto, H. Matsuura and H. Akatsuka, “Spectroscopic Study on the Vibrational Population of N₂ C³ Π and B³ Π States in a Microwave Nitrogen Discharge”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, pp. 345701, 2007.

- [15] S. Koike, T. Sakamoto, H. Kobori, H. Matsuura and H. Akatsuka, “Spectroscopic Study on Vibrational Nonequilibrium of a Microwave Discharge Nitrogen Plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 5550, 2004.
- [16] K. Naoi, T. Sakamoto, H. Matsuura and H. Akatsuka, “Dependence of Gas Temperature of Oxygen Plasma on Discharge Conditions”, *J. Adv. Oxidation Technol.*, Vol. 8, pp. 25, 2005.
- [17] 渡辺英聡, “マイクロホローカソード放電型オゾナイザのオゾン生成機構に関する研究” 東京工業大学, 修士論文, 2002.

第7章 ガス遮断器のモデル実験への適用

7.1 はじめに

これまでは液体とプラズマ界面の現象に注目してきたが、大気圧プラズマでは気体とプラズマ界面が大きな役割を果たしている。さまざまな例があるが、本章では、まったく新しい視点としてマイクロ放電を電力用ガス遮断器のアーク遮断時における現象に適用し、その有効性を示す。電力用ガス遮断器は電極を機械的に開くと同時に、高速のガスをアークに吹き付けてアーク電流を遮断するものである。しかしながら、ガス遮断器は大型の装置であり、ガスの吹き付けがアークにどのような影響を与えているかに関する実験が困難であるという課題を抱えている。そこで、アーク電流が切れる電流が零となる付近の現象を、マイクロ放電を用いて模擬的な実験を行うこととした。このようにすると実験パラメータや電極構造を容易に変更でき、空間分解能の高い測定も可能となる。

7.2 模擬実験における電流零点付近の di/dt

実際の電力用ガス遮断器の電流は 12.5 ~ 63 kA 程度で、周波数は 50 および 60 Hz である。このときの電流零点における di/dt は、12.5 kA, 50 Hz で 5.6 A/ μ s、63 kA, 60 Hz で 33.6 A/ μ s となる。実際のガス遮断器の電流を実験室レベルで実現するのは困難であるため、図 7.1 のように、電流零点近傍の di/dt を同等とすることとした。これはアークが消弧する時刻は必ず電流零点であるため、同じ現象が起こると予想されるからである。実験装置では、所定の di/dt を得るための回路パラメータを決定した。

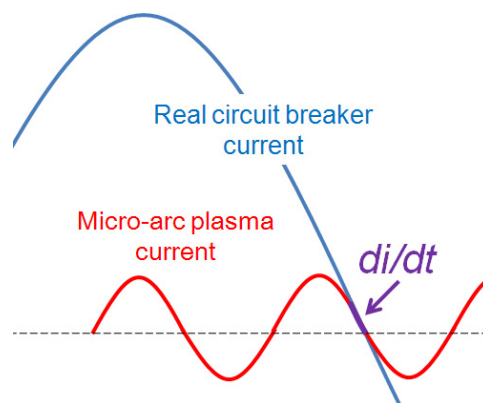


図 7.1: 電流零点における di/dt

7.3 実験装置

吹き付けガスの種類、流速、圧力を変えて消弧特性を調べるため、図 7.2 の消弧チャンバの内部で微小ギャップ放電を発生させた。微小な電極は図 7.2(a) の下側にある二次側容器内に設置されており、一次側容器と二次側容器の圧力は装置に取り付けられたニードルバルブでそれぞれ調整した。吹き付けガスには CO_2 , N_2 , SF_6 , He の 4 種類を使用し、ガス流速は一次側容器に接続されたマスフローコントローラにより調整した。電極は図 7.2(b) の端部が円錐形で、その先端は平面状のものをを用いた。電極の材質には銅タングステン (Cu-W) もしくはタングステン (W) を使用した。電力用ガス遮断器の電極材質は Cu-W が用いられているが、微小な電極の場合、放電による消耗が激しく、繰り返し放電を行うと、形状や表面状態の変化で特性が変わる可能性があるため、融点の高い W も使用した。ノズルには実際のガス遮断器の材質と同じ PTFE (Polytetrafluoroethylene) を使用し、1.7 mm の微小な穴からガスが噴き出す構造となっている。

電極近傍のガス流速分布を調べるために、CFD(Computational Fluid Dynamics) を用いて解析を行った結果を図 7.3 に示す。ただし、ガス流の初速度はいずれのガスにおいても 180 m/s とした。その結果、ガス種によらず電極表面に沿ってガス流が流れ、電極間近傍ではガス流速が減衰せずに、一様に電極間を囲んでいる。これは、ガス流と微小ギャップ放電の相互作用が強いことを示唆する。

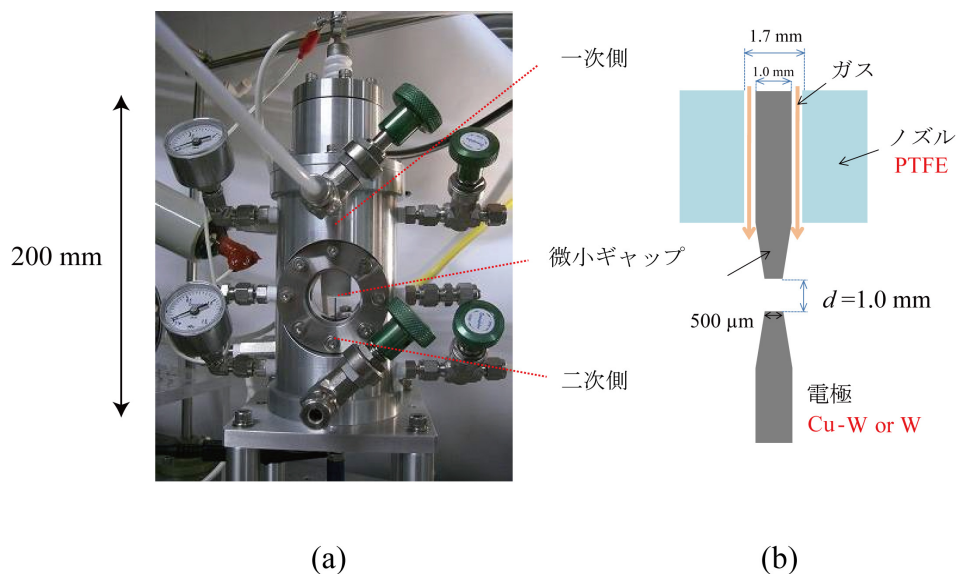


図 7.2: 実験装置 (a) 消弧チャンバ (b) 電極構造

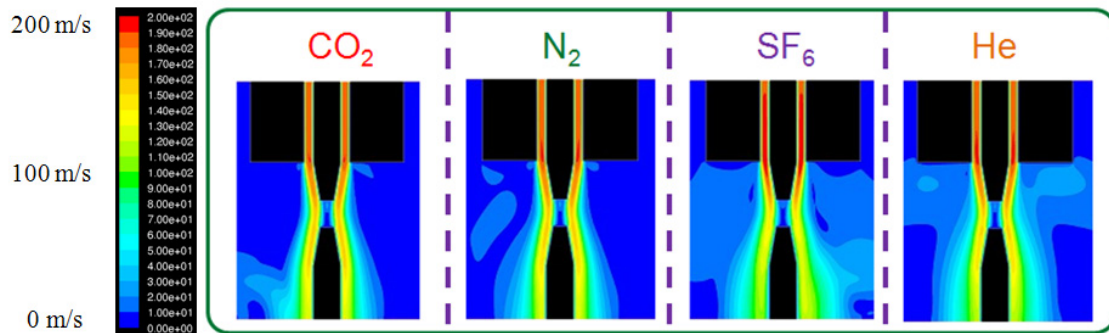


図 7.3: 計算で求めたガス流速分布

7.3.1 放電回路とその回路動作

放電回路の各素子の値を調整して、最初の電流零点の di/dt の絶対値が $1 \sim 20 \text{ A}/\mu\text{s}$ 程度となるようにした。充電電圧、コンデンサ容量、インダクタンスの値は、Pspice(回路シミュレータ)と実験から求めて、それぞれの値を図 7.4 に示す。放電部より左側が主放電の回路で、右側は放電開始のための予備放電回路である。

電極間距離を 1 mm に設定すると、印加電圧 500 V では電極間で放電が発生しない。そのため、主放電回路とは別に図 7.5 に示す予備放電回路を使用した。 2 nF のコンデンサに $15 \sim 22 \text{ kV}$ の電圧を充電して、ギャップスイッチを介して電極間に予備放電用の電圧を印加した。コンデンサ容量を小さくすると、電極間の浮遊容量に蓄えられる電荷が少なくなり、絶縁破壊に必要な高電圧を印加できない。予備放電の電流は数 μs で停止し、主放電電流と比べて短い。そのため、予備放電による電流零点への影響はない。

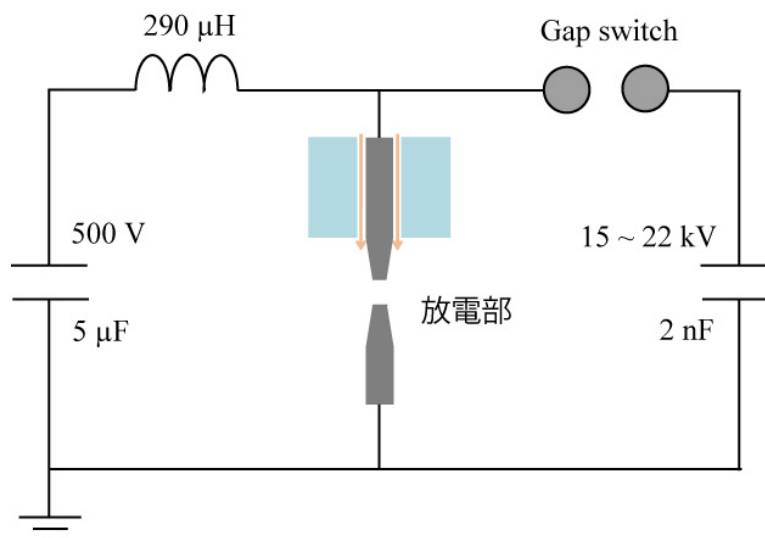


図 7.4: 放電回路

充電電圧を 500 V として動作させたときの微小ギャップ放電の放電電流と電極間電圧を図 7.6 に示す。最初の電流ピークは 58 A、半周期は 120 μs である。このとき、ガスを吹き付けておらず、放電電流は 1.5 周期維持される。本研究では、ガスを吹き付けて半周期で放電を消弧させたときの結果を検討する。

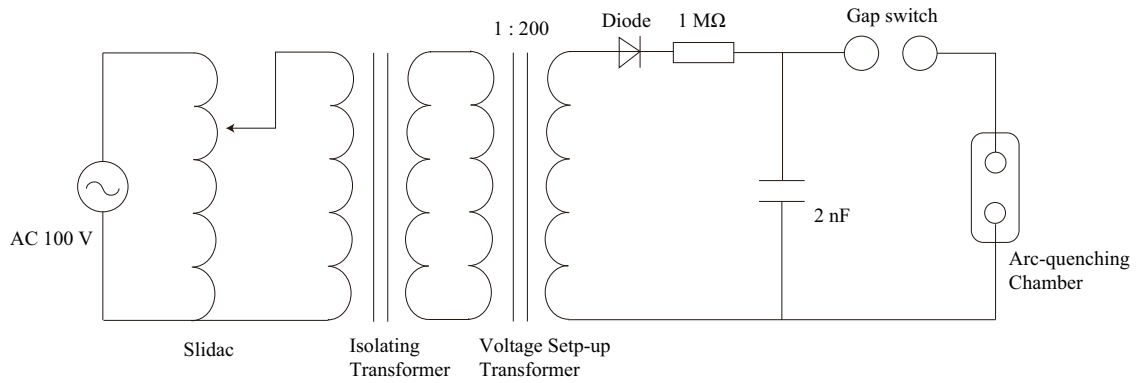


図 7.5: 予備放電回路

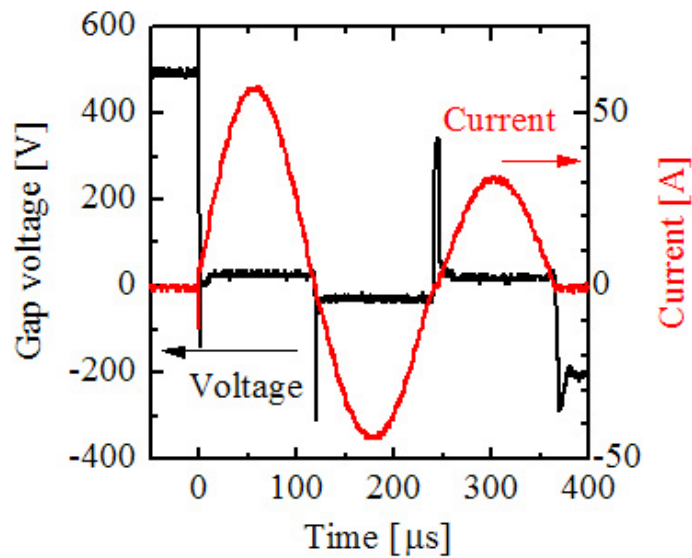


図 7.6: 微小ギャップ放電の電流電圧波形 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

7.4 ICCD カメラによる微小ギャップ放電の観測

ガス遮断器の放電現象は密閉空間中において短時間に進展する過渡現象であるため、放電の消弧過程が未解明である。本節では、微小ギャップ放電の時間変化を ICCD カメラを用いて観測し、電流零点直前の放電の挙動を検討した。

7.4.1 各種ガスと放電の挙動

CO₂, SF₆, N₂, He の 4 種類のガスを吹き付けたときの放電の挙動を比較した。図 7.7 は、ICCD カメラを用いて電流零点の 10 μ s 前から 2 μ s 間隔で観測した結果である。ICCD カメラの露光時間は 30 ns で、He を吹き付けた場合のみ発光強度が弱かったため 100 ns と長くした。ICCD のタイミングは図 7.8 に示すとおりであり、充電電圧は 500 V で、消弧室 (二次側) の圧力は大気圧 (0.1 MPa(abs)) とした。

CO₂, SF₆ を用いた場合、微小ギャップ放電は強い発光をともなって電極間で安定に発生し、時間とともに発光強度が弱まった。CO₂ の場合、陽極先端近傍の発光が電流零点まで残り、SF₆ の場合、陽極と陰極の両方の先端に発光が残った。一方、N₂ を用いた場合、電極の端で局所的に放電が発生し、発光強度が徐々に弱まった。He の場合、撮影露光時間をほかのガスより長く設定したことを考慮すると、発光が弱く、大きく広がっていることから、ガス流との相互作用が弱くなっている。

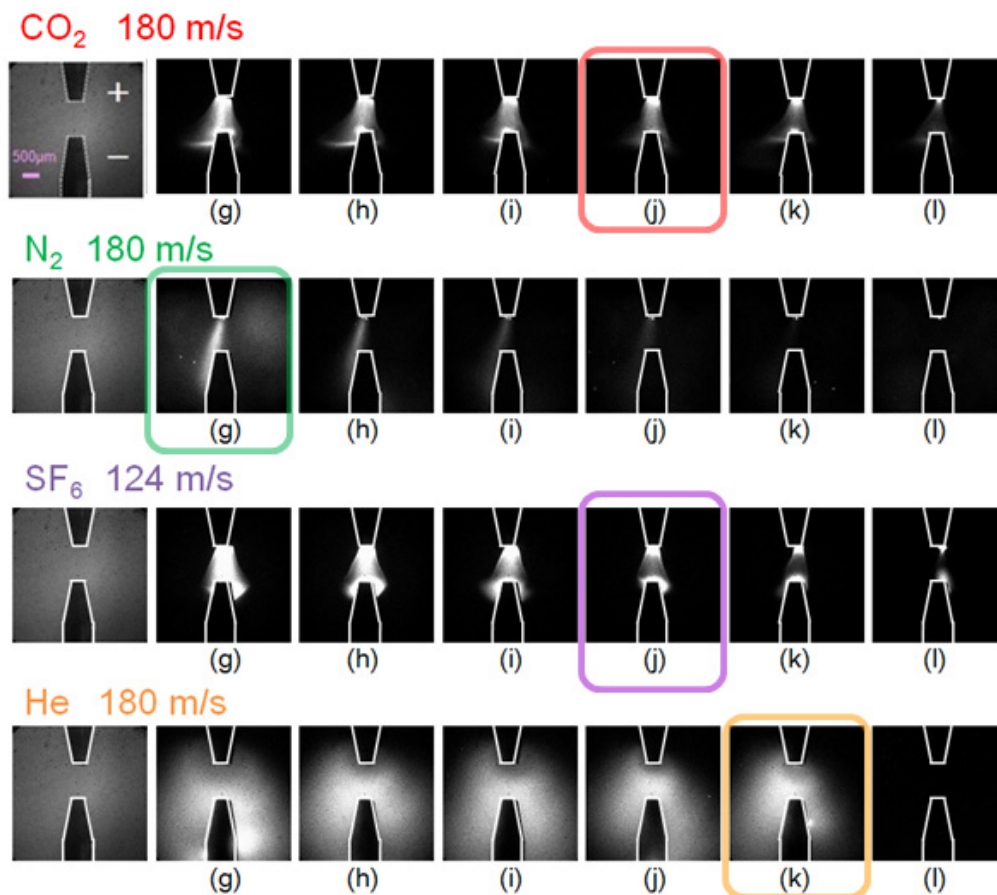


図 7.7: ガス種に対する微小ギャップ放電の挙動 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

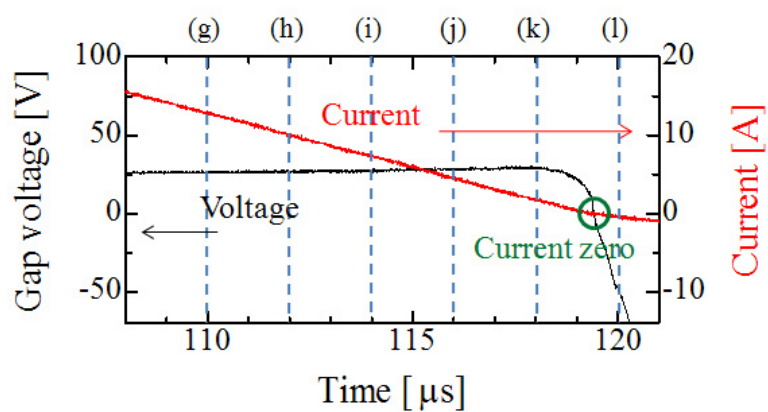


図 7.8: 放電電流と ICCD のタイミング (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

7.4.2 ガス流速および消弧室の圧力と放電の消弧過程

放電の消弧過程は、ガス流速と消弧室圧力によっても影響を受けると予想される。 CO_2 と SF_6 のガス吹き付けについて、ガス流速と消弧室の圧力を変化させたときの結果をそれぞれ図 7.9 と図 7.10 に示す。ただし、流速を変化させたときの消弧室の圧力は大気圧である。また ICCD のタイミングは図 7.8 の場合と同様である。

図 7.9 からわかるように、 CO_2 と SF_6 ガスの流速を上げると、アーク径が中心に絞られて放電路が細くなった。これは、電極中心に向かうガス流量が増加し、その結果放電に接するガス流量が増えたためである。

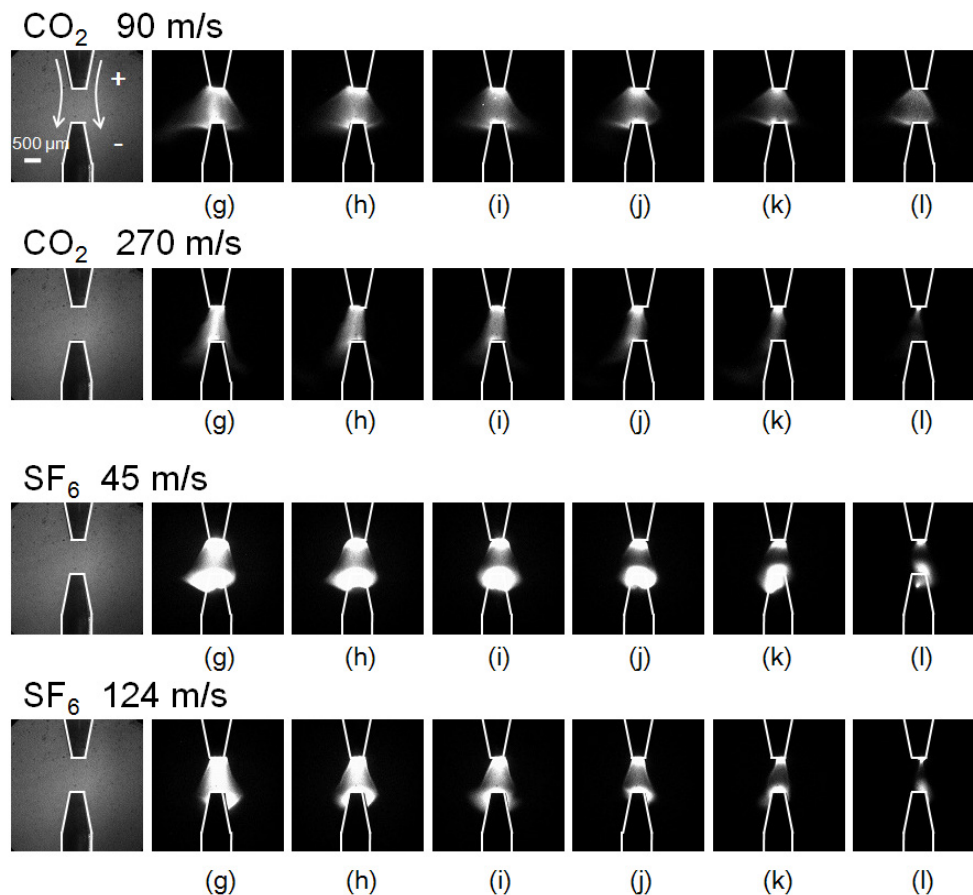


図 7.9: ガス流速に対する微小ギャップ放電の挙動 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

図 7.10 では、 CO_2 と SF_6 ガスともに、消弧室の圧力が高いほどアークの発光が強くなった。これは、圧力が高いほど粒子間の衝突が頻繁になり、アークに電力が有効に注入されて発光が強くなるからである。そのため、アーク熱損失を含めたガス流-プラズマ界面からのエネルギー損失が大きくなり、消弧性能は向上する。

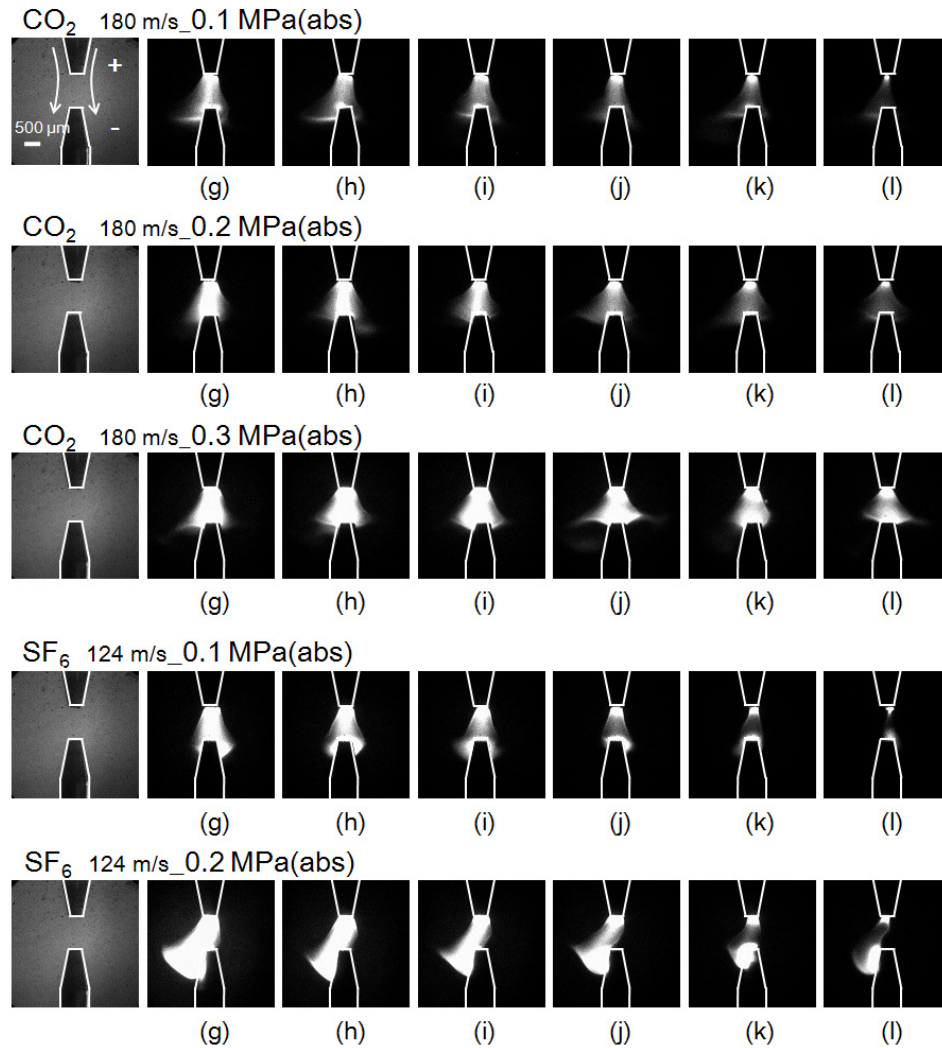


図 7.10: 消弧室の圧力に対する微小ギャップ放電の挙動 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.5 各種ガスおよび消弧室の圧力に対するアークパラメータの変化

電流零点前の消弧特性を調べるために、ガスの種類と消弧室の圧力を変化させてアークパラメータ（アーク熱損失、アーク時定数、アークコンダクタンス）を求めた。充電電圧は 500 V とし、材質がタングステンの微小電極を使用した。ただし、各条件において 5 回ずつ測定し、その平均値を求めた。

消弧特性は次式のマイヤーの式で与えられるアークパラメータを用いて評価した [1]。

$$\frac{1}{g} \frac{dg}{dt} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{p}{q} - 1 \right) \quad (7.1)$$

ここで、 g ：アークコンダクタンス、 θ ：アーク時定数、 p ：アーク注入電力、 q ：アーク熱損失である。

7.5.1 アーク熱損失

吹き付けガスを CO_2 、 SF_6 、 N_2 の 3 種類とし、消弧室の圧力を 0.1 MPa(abs)、0.15 MPa(abs) とした二つの場合について、電流零点近傍におけるアーク熱損失 (q_{CO_2} 、 q_{SF_6} 、 q_{N_2}) の時間変化を求めた結果を図 7.11 に示す。

アーク熱損失は、ガス種に対して q_{N_2} が最も大きく、次いで q_{CO_2} 、 q_{SF_6} という順で大きかった。また、どのガスにおいても圧力が高い方が大きい。一般的には消弧性能の高い気体ほどアーク熱損失が高く、 q_{SF_6} が最も大きく、次いで q_{CO_2} 、 q_{N_2} となる。しかしながら本研究では、軽い気体、もしくは消弧室の圧力が高いと粒子間の衝突頻度が高くなり、熱損失が増加した。ただし、電流零点 50 ns 前では N_2 の熱損失が急激に減少している。求めた熱損失の値は、実際のガス遮断器における値である数 kW ～ 数十 kW と比較して小さい。しかし、マイヤーの式から熱損失を求めるとき、アーク電圧の代わりにアーク電界で考えると、電極間距離の減少分だけアーク熱損失の値も減少すると考えられる。今回、電極間距離を 1/200 倍にしたため、図 7.11 の熱損失の値は、通常のガス遮断器の 1/200 倍程度となっている。

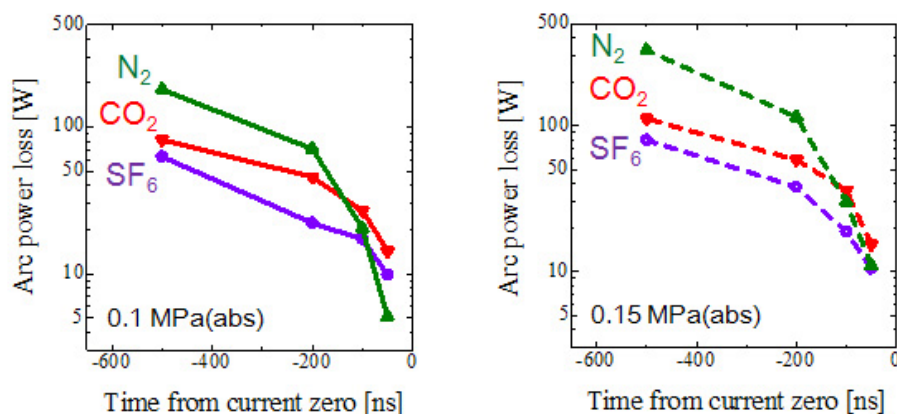


図 7.11: ガス種・圧力に対するアーク熱損失 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.5.2 アーク時定数

前節と同様の実験条件で、電流零点近傍におけるアーク時定数 (θ_{CO_2} , θ_{SF_6} , θ_{N_2}) の時間変化を求めた結果を図 7.12 に示す。

アーク時定数は遮断器アーク物性の過渡的变化の速度を表す指標で、値の小さい方が遮断性能が良い。本装置を用いた電流零点直前のアーク時定数は、ガス種に対して θ_{SF_6} と θ_{CO_2} が同程度で、 θ_{N_2} はほかの 2 つより長かった。また、圧力が高い方が短くなった。これは表 7.1 に示すように、すでに報告されている研究 [2][3] と類似のガス種依存性を示した。そのため、微小ギャップの放電を用いても、アーク時定数の評価が可能である。ただし、文献 [2][3] では電流が 1 A、アークコンダクタンスが 10 ~ 20 mS におけるアーク時定数であるが、本研究では電流零点 600 ns 前の時刻である。放電回路や電極の大きさによってアーク時定数を評価する時刻が異なる。

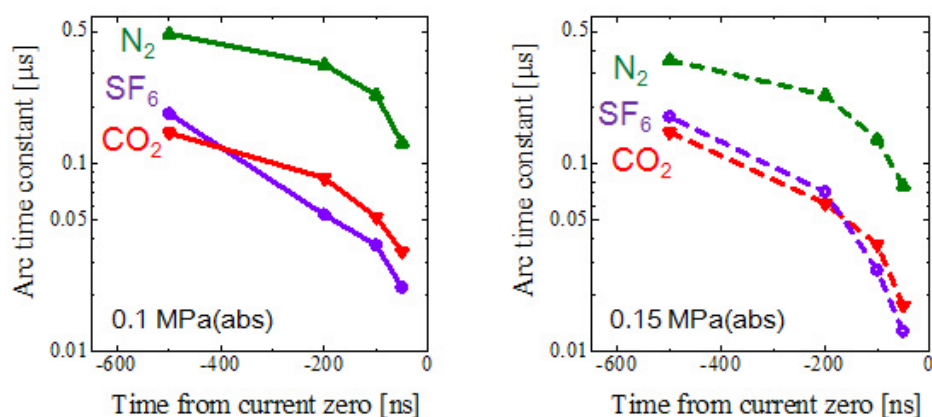


図 7.12: ガス種・圧力に対するアーク時定数 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

表 7.1: アーク時定数の比較

ガス種	SF ₆	CO ₂	N ₂ (Air)
本研究	0.2	0.2	0.5
Mochizuki [2]	0.3	0.45	(0.55)
Yoon [3]	0.8	15	220

7.5.3 アークコンダクタンス

電流零点近傍におけるアークコンダクタンス (g_{CO_2} , g_{SF_6} , g_{N_2}) の時間変化を求めた結果を図 7.13 に示す。アークコンダクタンスは、ガス種により g_{SF_6} が最も大きく、次いで g_{CO_2} , g_{N_2} の順で大きかった。圧力が高いほど小さくなり、アーク熱損失とは逆の傾向となった。これは、アーク熱損失が高いほどアーク電圧が高くなるためである。

文献 [4] によると、アークコンダクタンスは電極材料やノズル材料のアブレーションにより影響されると報告されている。低いイオン化ポテンシャルを有する励起種が存在すると電子数密度が増加し導電率を高める傾向がある。

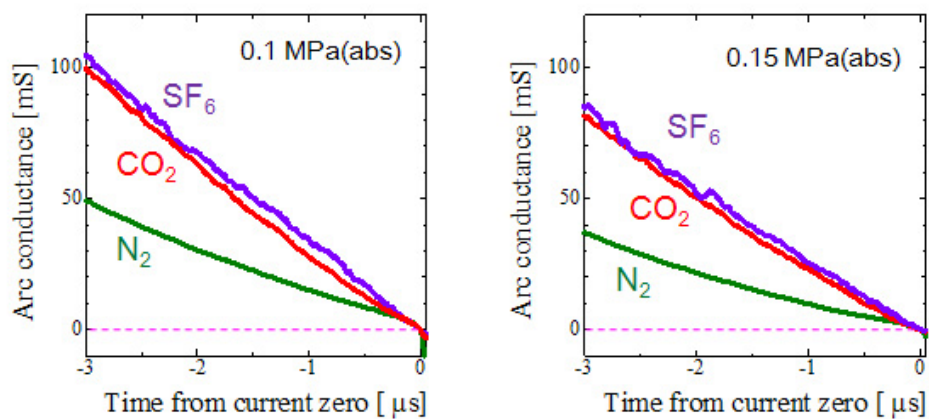


図 7.13: ガス種・圧力に対するアークコンダクタンス (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.6 発光分光計測による検討

本節では、ガス種および消弧室の圧力を変化させたときの放電特性を発光分光計測により調べ、アーク温度と電子数密度から電流消弧過程との関係を検討した。

7.6.1 微小ギャップ放電からの発光スペクトル

ガス種を変えて、測定波長領域が 350 nm から 850 nm の範囲の発光スペクトルを測定した。CO₂, N₂, SF₆, He の 4 種類のガスを用いたときの結果を図 7.14 に示す。ただし、用いた小型分光器では、撮影時刻と露光時間の微調整ができず、露光時間が 1 ms と長いいため、電流零点近傍に限定した発光スペクトルではなく、微小ギャップ放電が発生してから消弧するまで時間積分された発光スペクトルである。

図 7.14 の左側の発光スペクトルは、微小ギャップ放電が電極間に安定に発生する CO₂, SF₆ を吹き付けた場合で、右側は不安定となる N₂, He を吹き付けた場合の結果である。いずれの場合においても、電極に含まれる銅の原子線 CuI と、それぞれのガスの解離による原子線 OI, FI, NI, HeI が観測された。CuI のスペクトル強度に着目すると、CO₂, SF₆ を吹き付けたときの方が、N₂, He を吹き付けたときよりも CuI のスペクトル強度が強かった。発光スペクトルの強度から電極の消耗量を測定できないが、図 7.7 から明らかなように、電極間にアークの形成が認められるので、電極が溶融蒸発し、プラズマ中に電極材料が混入したと考えられる。

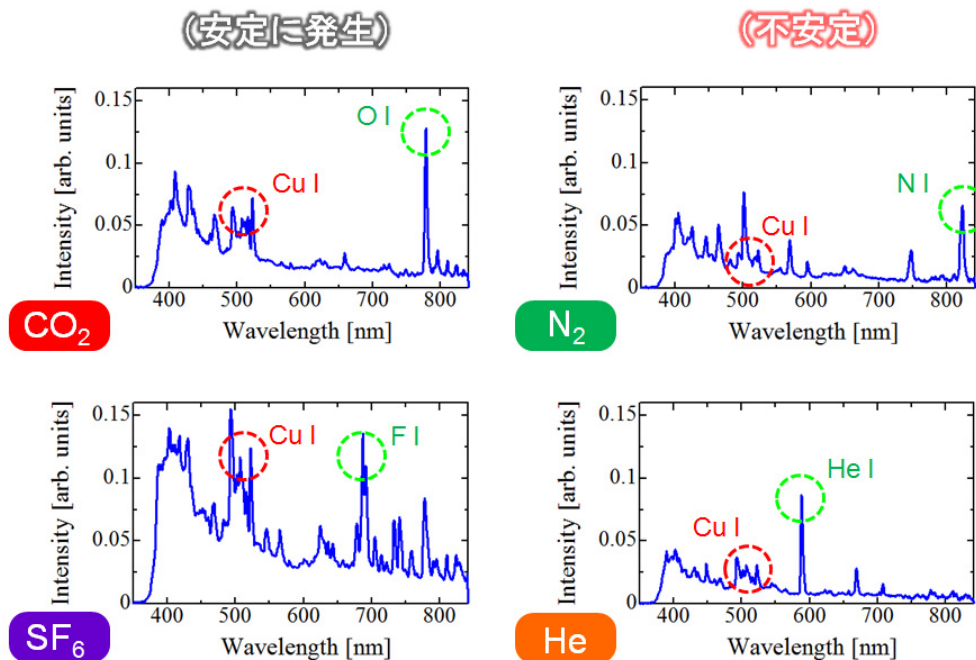


図 7.14: ガス種による発光スペクトル分布 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.6.2 各種ガスとアーク温度

アーク温度は電流消弧特性を解明するための一つの指標となる。ガスは CO_2 , SF_6 , N_2 の3種類を用いて、アーク温度の時間変化を測定した。消弧室の圧力は大気圧 (0.1 MPa(abs)) とし、吹き付けるガスの流速は音速で固定し、露光時間を 300 ~ 700 ns として測定した CuI のスペクトルからアーク温度を算出した。電流零点となる前の -80 ~ -5 μs の時刻における結果を図 7.15 に示す。

各ガスを吹き付けたときのアーク温度は、電流ピークの時刻では 11000 ~ 13000 K で、電流零点の 5 μs 前では 10000 K まで減少した。 N_2 を吹き付けた場合、アーク温度の時間変化は電流と同様となった。一方、 CO_2 , SF_6 を吹き付けた場合、電流が減少してもアーク温度は顕著に低下しなかった。これは、 CO_2 , SF_6 を吹き付けたとき、ガス流によりアーク径が絞られ、小領域に大電力が注入されたためである [6]。

7.6.3 消弧室の圧力とアーク温度

消弧室の圧力によってアーク温度は変化し、消弧特性に影響を与える。消弧室の圧力を変化させたとき、電流零点から 5 μs 前におけるアーク温度の結果を図 7.16 に示す。吹き付けガスは CO_2 , SF_6 , N_2 の3種類で、流速は音速とした。分光器の露光時間は 700 ns とした。

SF_6 を吹き付けたときのアーク温度は、ほかの2種類のガスと比べて約 500 K ほど高く、圧力の増加とともに上昇した。これは圧力が高いほど粒子間の衝突が頻繁になり、アークに注入される電力密度が増大したためである。

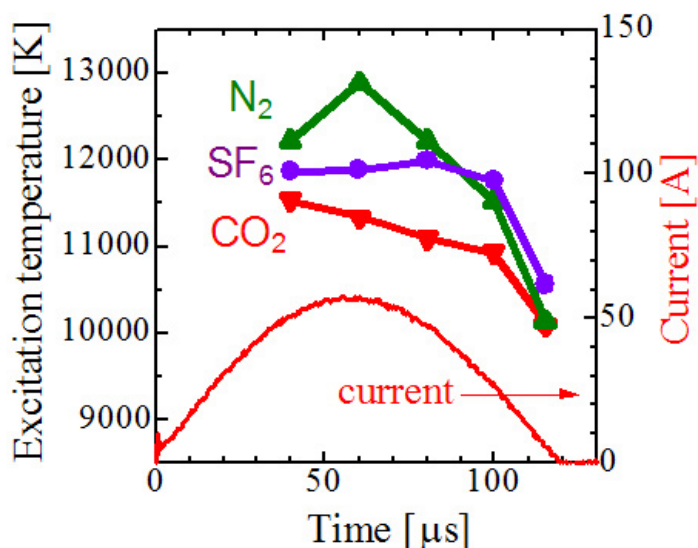


図 7.15: ガス種とアーク温度の時間変化 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

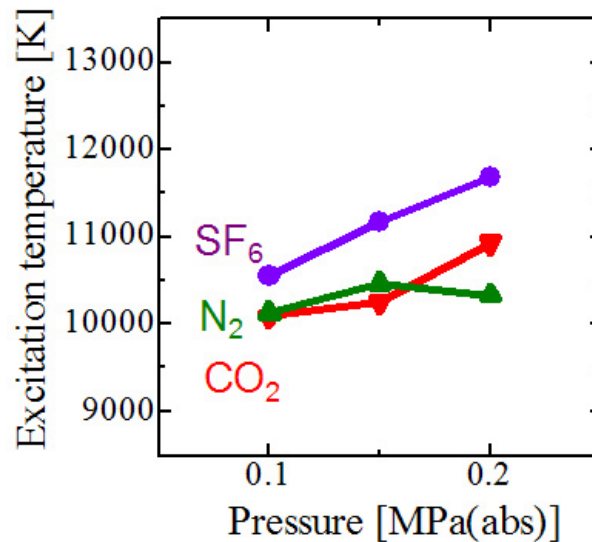


図 7.16: 消弧室の圧力によるアーク温度 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.6.4 各種ガスと電子数密度

アーク温度と同様に電子数密度も電流消弧特性を解明するための一つの指標となる。電子数密度の低下が顕著であれば、遮断性能は高くなる。ガスを CO_2 , SF_6 , N_2 の 3 種類として、電子数密度の時間変化を測定した結果を図 7.17 に示す。これは、 CuI のスペクトル 521.82 nm を測定し、電流零点の $-80 \sim -5 \mu\text{s}$ の時刻における電子数密度を算出したものである (付録 I 参照)。

電子数密度は、 $1.3 \times 10^{17} \sim 1.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。 N_2 , CO_2 を吹き付けた場合、電子数密度は電流とともに減少した。一方、 SF_6 を吹き付けた場合は電流が低下しても電子数密度はほぼ一定であった。これは、再点弧しやすいことを示唆する。しかしながら、ここでは電流零点 $5 \mu\text{s}$ 前までの議論で、電流消弧特性に大きく変化が生じる $-5 \sim 0 \mu\text{s}$ の間の変化は未解明である。

7.6.5 消弧室の圧力と電子数密度

消弧室の圧力を変化したときの電子数密度の変化を図 7.18 に示す。電子数密度は圧力の増加とともに上昇した。これは圧力が高いほど粒子間の衝突が頻繁になり、アーク電力が増大したためである。 SF_6 を吹き付けた場合、電子数密度の上昇が最も大きくなっている。これは、器壁安定化効果によるアークの電力密度の増大が最も大きくなることによる。

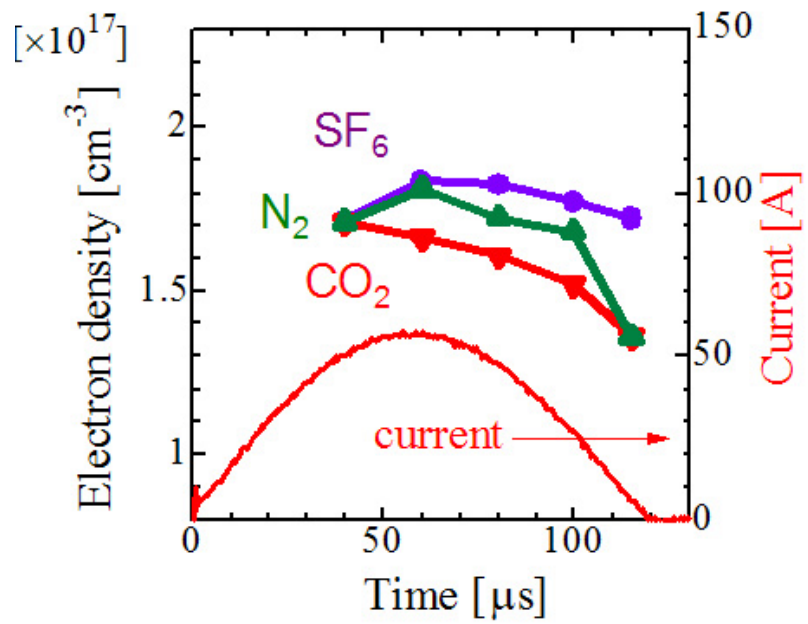


図 7.17: ガス種と電子数密度の時間変化 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

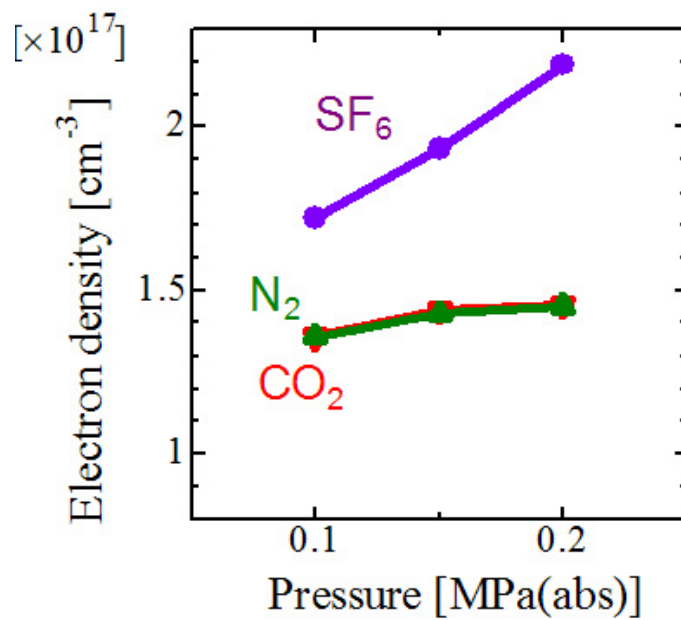


図 7.18: 消弧室の圧力によるアーク温度 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm)

7.6.6 電流零点近傍のアーキ温度と電子数密度の変化

発光スペクトルの測定から、アーキ温度と電子数密度はガス種や消弧室の圧力によって変化することを示した。次に、電流遮断に影響が大きい電流零点近傍のアーキ温度と電子数密度の変化を調べた。放電を消弧させるためには、アーキ中のエネルギーをすみやかに取り去る必要がある。すなわち、電流零点でアーキ温度と電子数密度が急激に減少しなければならない。熱が残留していると放電が維持されやすく、また高い電子数密度は放電に関与する荷電粒子が多数存在していることを示す。理想的には、温度は室温程度に、電子数密度は零にまで下げることが必要であり、アーキ温度と電子数密度の測定は放電の消弧特性を知る上で重要となる。

CuI のスペクトルから電流零点近傍のアーキ温度と電子数密度の時間変化を図 7.19 に示す。分光器の露光時間は $1\ \mu\text{s}$ に設定した。使用したガスは CO_2 と SF_6 である。電流零点の $1\ \mu\text{s}$ 前では、 CO_2 アークは温度 $9000\ \text{K}$ で電子数密度は $1.3 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、 SF_6 アークは温度 $10000\ \text{K}$ で電子数密度は $1.5 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ であった。実際の遮断器では SF_6 の方が CO_2 ガスの吹き付けよりも遮断性能が良いと言われている。そのため、電流零点 $1\ \mu\text{s}$ 前までは SF_6 の方が温度と密度が高くて、電流零点では CO_2 よりも急激に下げる必要がある。

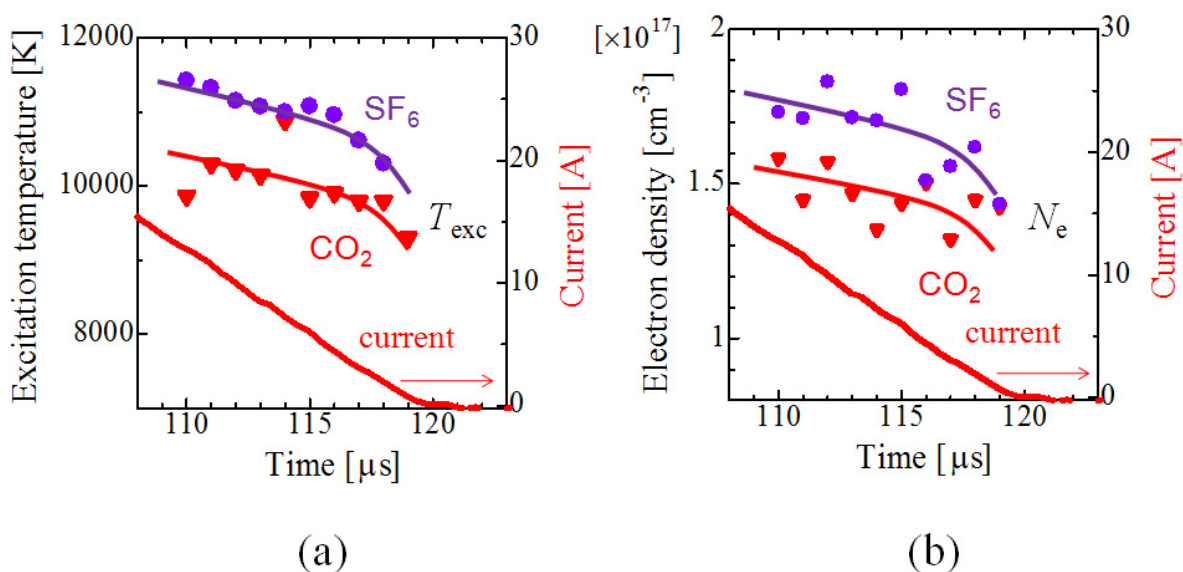


図 7.19: 電流零点前のアーキ温度と電子数密度の変化 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs)) (a) アーク温度 (b) 電子数密度

7.6.7 微小ギャップ放電の構造

ICCD カメラを用いた微小ギャップ放電の可視構造から、 CO_2 と SF_6 を吹き付けた場合のみ電極間に安定に放電が発生していることがわかっているため、これらのガスを吹き付けたときの発光スペクトルの空間分布を測定した。そして、電流零点前の微小ギャップ放電の特性を詳細に調べた。 CO_2 を吹き付けたときの結果から、微小ギャップ放電の構造をモデル化して図 7.20 のように考える。発光の強い陽極近傍領域「anode region」とそれ以外の陽光柱領域「column region」の 2 つの領域に分ける。また、必要に応じて陰極近傍領域「cathode region」も考慮した。

アーク温度の径方向分布

anode region、column region の 2 か所に注目し、それぞれにおけるアーク温度の径方向分布を図 7.21 に示す。吹き付けガスには CO_2 , SF_6 の 2 種類を用いた。焦点距離 4 cm のレンズを用いて 7 倍に拡大し、光ファイバが接続された穴径 200 μm のピンホールを中心軸から径方向に 200 μm ずつ移動させ、撮影時刻は電流零点 10 μs 前として発光スペクトル分布の測定を行った。像を 7 倍に拡大していることから、アーベル変換するときの分解能は 28 μm である。各位置において発光スペクトルを 5 回測定して、4 本の CuI のスペクトル線強度についてそれぞれ平均値を求め、それぞれアーベル変換を行うことで、径方向のスペクトル線強度分布が得られる。

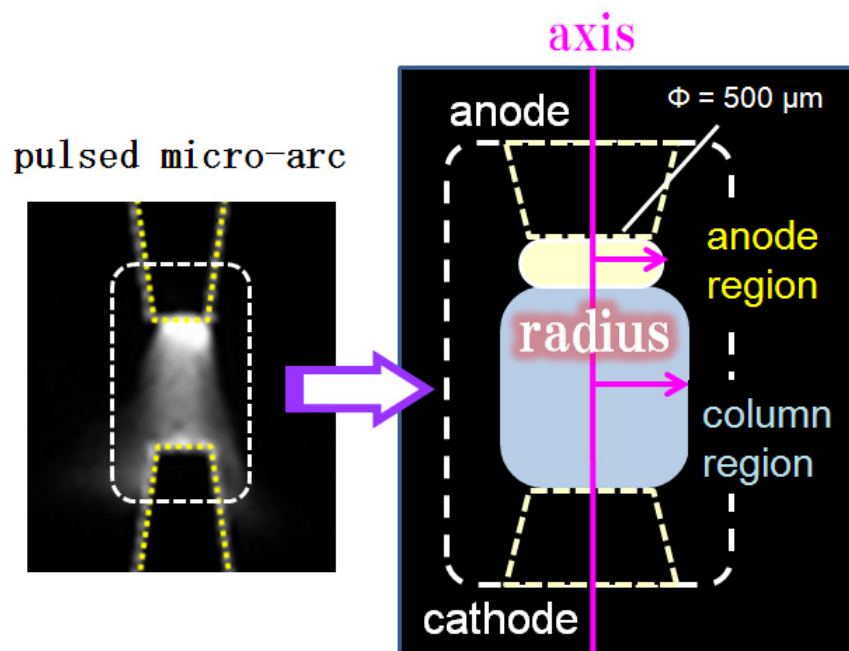


図 7.20: 微小ギャップ放電の構造

anode region のアーク温度は、中心軸から少しずれた所で最大となった。電極の端部で電界強度が最大になるため、電極端の部分 ($r = 250 \mu\text{m}$) でアーク温度が最も高くなると予想された。しかし、ガス吹き付けの効果により最大温度をもつ部分が内側に閉じ込められる影響が強かった。column region のアーク温度は、ガス流と接するアーク壁面で温度が低く、中心部で最も温度が高かった。これは、ガス吹き付けによる冷却効果である。また、 CO_2 を吹き付けた場合、column region では CuI スペクトル線強度が弱かったためアーク温度は算出できなかった。

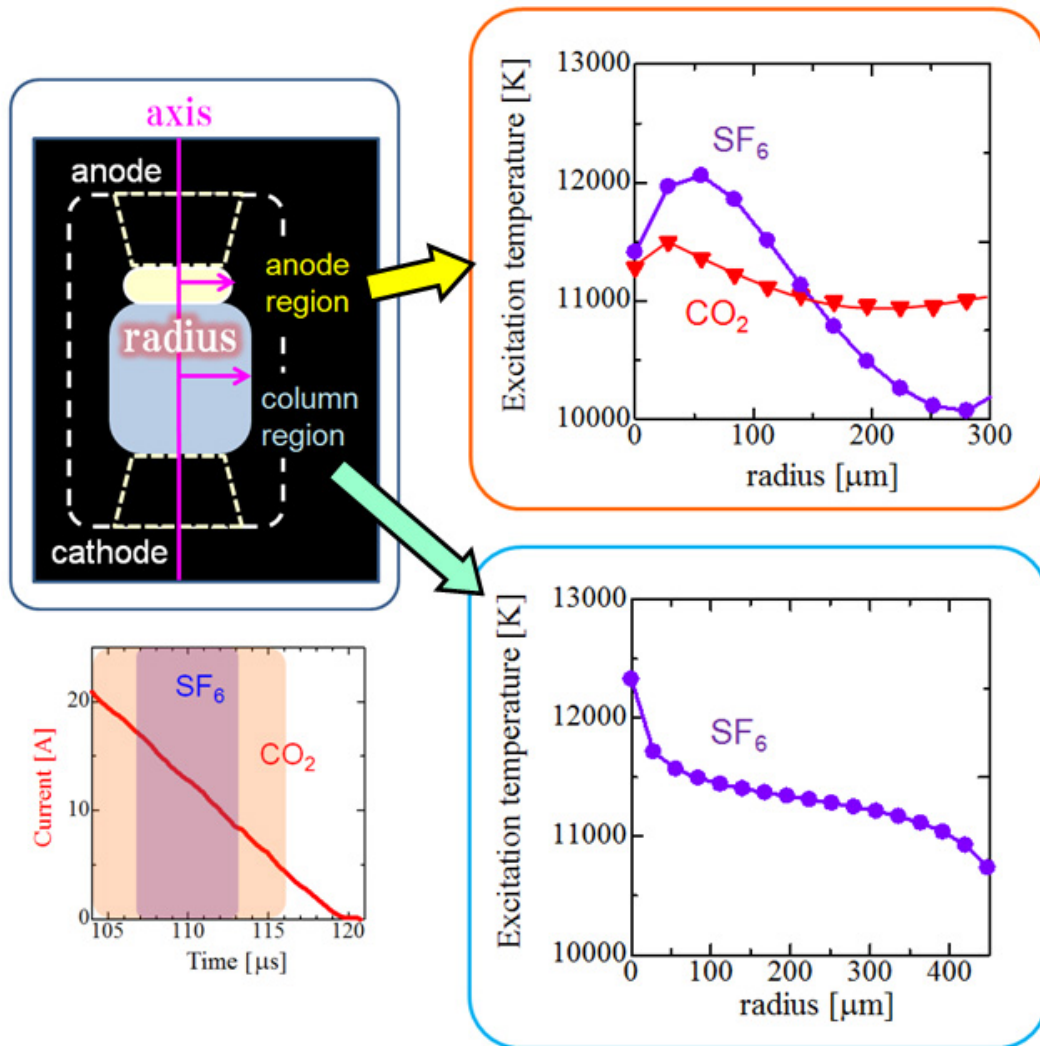


図 7.21: アーク温度の径方向分布 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

電子数密度の径方向分布

電子数密度の径方向分布を図 7.22 に示す。anode region、column region の各径方向の位置において、中心波長 521.82 nm から 0.02 nm (分解能) 間隔で前後 13 点、合計 27 点の CuI のスペクトル線強度についてそれぞれ平均値を求め、アーベル変換により、径方向のスペクトル線強度分布を得た。

anode region の電子数密度は、SF₆ を吹き付けた場合に中心軸から約 50 μm の所で最大となった。一方、CO₂ を吹き付けた場合は電極の端で電子数密度が最大となった。電子数密度が最大となる位置は温度が最大となる位置とは異なるが、中心位置から離れたところで最大となる特徴は同じである。column region の電子数密度は、中心軸近傍で最も高くなったが、大きな減衰はなかった。また、CO₂ を吹き付けた場合、column region における CuI スペクトル線強度が弱かったため、電子数密度は算出できなかった。

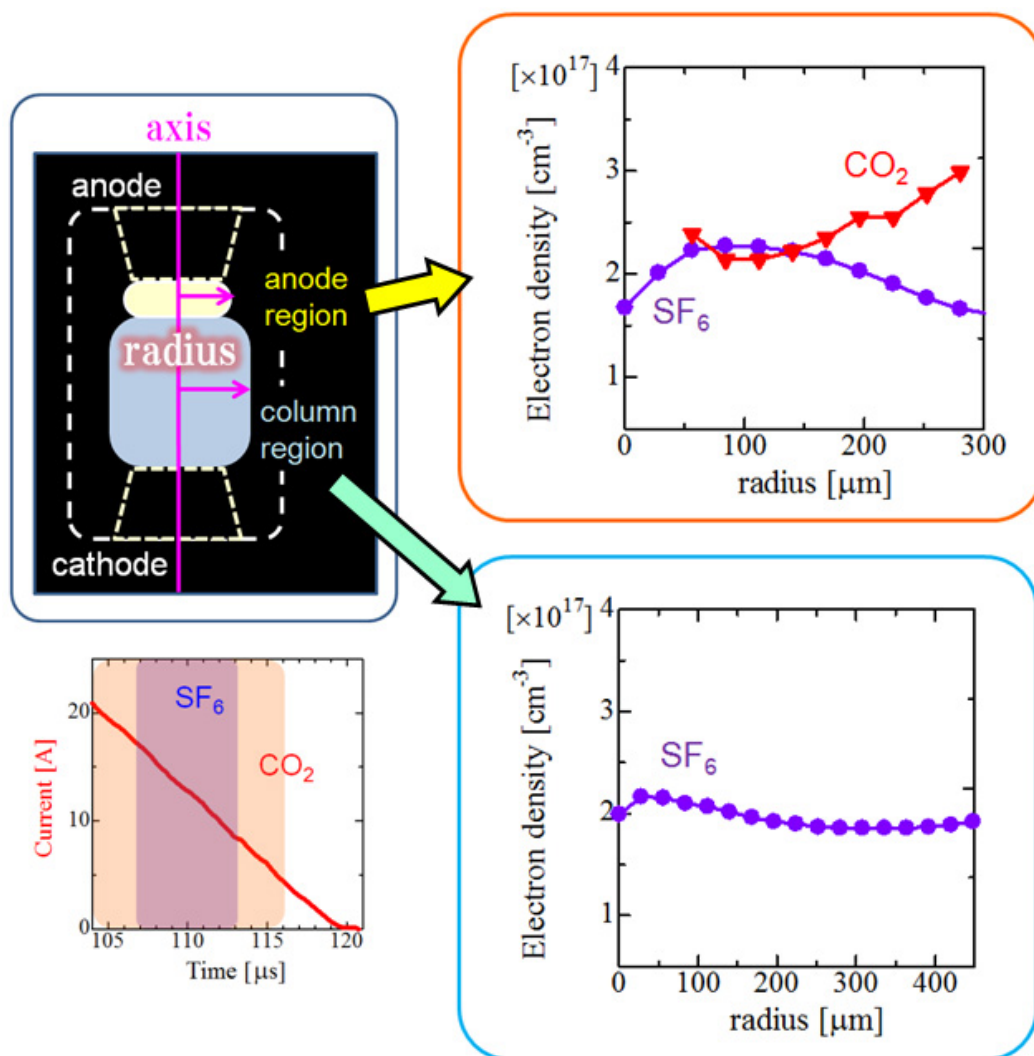


図 7.22: 電子数密度の径方向分布 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

7.7 ガス種による遮断性能の評価

ガス種による遮断性能を検討する。図 7.23 は、横軸に di/dt をとり、縦軸にガス流のマッハ数をとって、遮断性能の評価に用いた図である。境界線が右上に位置する B のガスは A のガスよりも遮断性能が高いことを表している。

ここでは、圧力比を利用してマッハ数を調整した。マッハ数は式 (7.2) から求めた [8]。

$$M_e = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left\{ \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right\}} \quad (7.2)$$

ここで、 γ は比熱比であり、 SF_6 :1.095, CO_2 :1.304, N_2 :1.402 である。

マッハ数が 1 となる圧力比 p_1/p_2 は、 CO_2 :1.83, SF_6 :1.71, N_2 :1.89 であるため、二次側の圧力を大気圧 $p_2 = 0.1 \text{ MPa}$ とした場合、一次側の圧力 p_1 は 0.2 MPa 以下で調整することとなる。従って最大レンジ 0.2 MPa の圧力計を用いた。圧力比によりガス流速を調整でき、一次側と二次側の圧力比 p_1/p_2 をまとめると表 7.2 になる。ガスの種類は CO_2 , SF_6 , N_2 とし、 di/dt は $0.9 \sim 3.0 \text{ A}/\mu\text{s}$ とした (di/dt が 0.9 以下の場合はガスを吹き付けなくても電流が半波で切れるため)。マッハ数は、 $0.25 \sim 1.00$ とした。測定結果を図 7.24 に示す。ただし、遮断成功率 66% (6 回中 4 回以上成功) を”成功”とし、それ以外を”失敗”とし、その境界線を求めた。

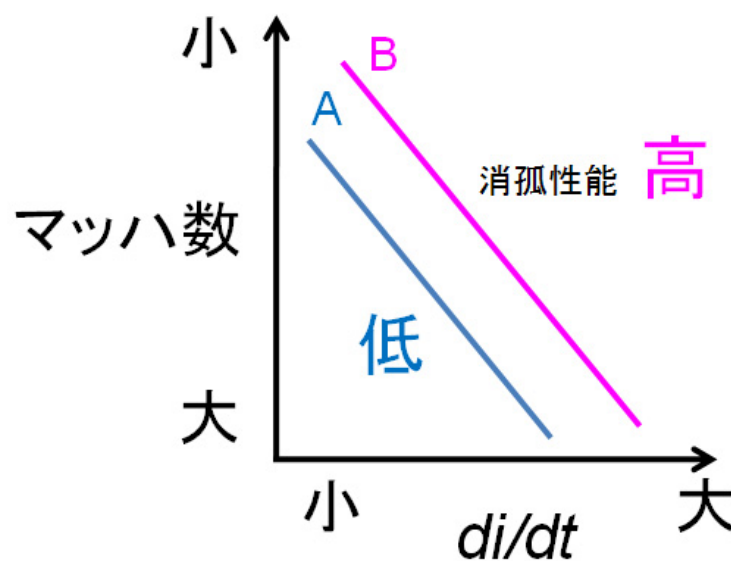


図 7.23: 遮断性能評価のための概略図

表 7.2: 圧力比と音速

ガス種	CO ₂	SF ₆	N ₂
比熱比 γ	1.304	1.095	1.402
p_1/p_2	1.83	1.71	1.89
音速 [m/sec]	261	130	341

遮断性能

図 7.24 の結果から、CO₂, SF₆ の遮断性能は N₂ に比べて高い。CO₂ と SF₆ の遮断性能を比較するため、横軸にマッハ数、縦軸に di/dt をとって、プロットした結果を図 7.25 に示す。マッハ数が 0.5 以下の小さい領域では遮断性能は同程度である。マッハ数が 0.5 ~ 0.85 では、SF₆ の方が遮断性能が高く、0.85 以上では CO₂ の方が高くなった。マッハ数 1 における CO₂ の遮断性能は SF₆ の 1/2 ~ 1/3 であるという研究例もあり [2]、一般的に遮断性能は SF₆ の方が高いと言われているが、本研究の結果では逆の結果が得られた。

この原因は、ガスの吹き付け角度の違いが考えられる。図 7.26 は、実際のガス遮断器の内部構造の概略で、各方向から対称にガスが吹きつけられガス流速が零となる淀み点が存在する。しかしながら、本方式では放電に対して平行にガスが流れており、淀み点は存在せず、実際のガス遮断器の淀み点の下流側のアーク放電へのガス吹き付けを模擬している。一般的にはアーク放電は淀み点から切れ始めるとされているため、淀み点の下流側を模擬した本研究では、CO₂ アークの方が消弧しやすいという逆の結果が得られたものと考えられる。

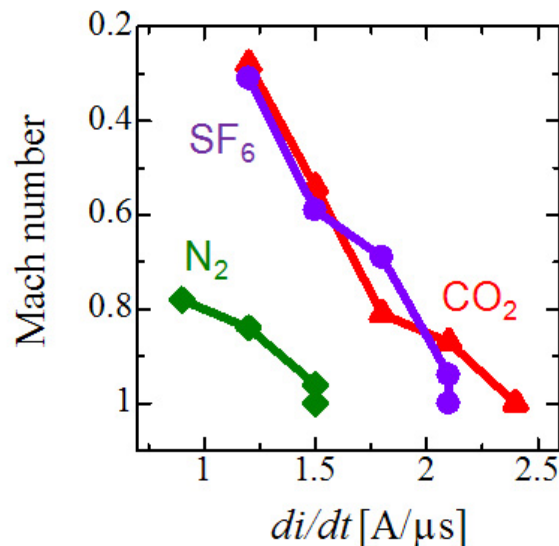


図 7.24: ガス種による遮断性能 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

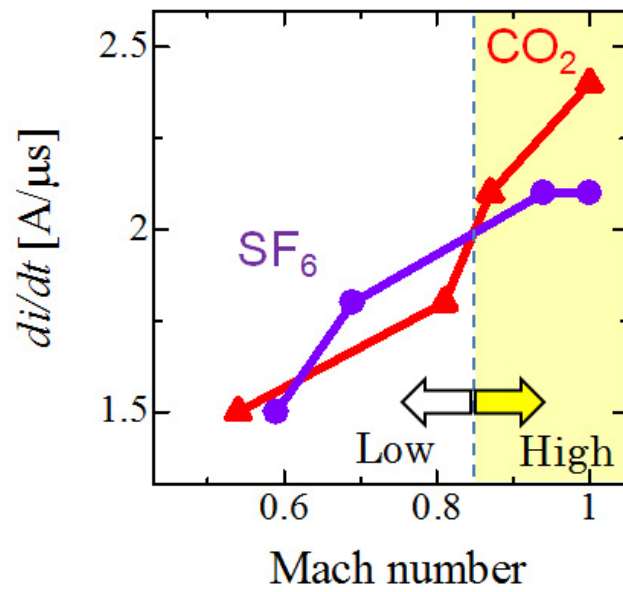


図 7.25: SF₆ と CO₂ の遮断性能の比較 (充電電圧 500 V, 電極間距離 1 mm, 消弧室の圧力 0.1 MPa(abs))

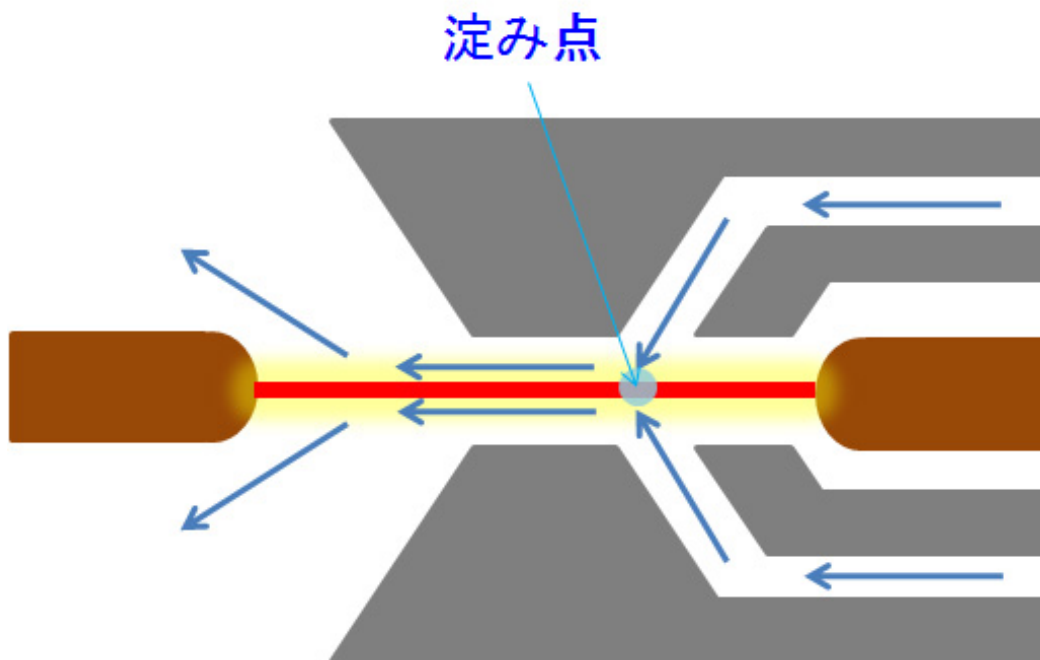


図 7.26: ガス遮断器の内部構造と淀み点

7.8 まとめ

本章では、消弧チャンバを用いて電極間に微小ギャップ放電を発生させ、それに対してノズルを用いて軸方向からガスを吹き付けて消弧特性を検討した。主な結果を以下にまとめる。

- ガス流速解析結果から、ガスの種類によらず電極表面に沿ってガス流が流れ、電極間近傍ではガス流速が減衰せずに電極間を囲んだことから、ガス流と微小ギャップ放電の相互作用は強いと考えられる。
- CO_2 , SF_6 を用いたときの放電は、電極間で強い発光をともなって安定に発生した。
- ガス流速が大きいほどアーク径が絞られ、消弧室の圧力が高いほどアークの発光強度が強くなった。
- アーク熱損失は、ガス種に対して q_{N_2} が最も大きく、次いで q_{CO_2} , q_{SF_6} という順で大きかった。また、どのガスにおいても、圧力が高い方が大きかった。
- アーク時定数は、ガス種に対して θ_{SF_6} と θ_{CO_2} が同程度で、 θ_{N_2} はほかの2つより長かった。また、圧力が高い方が短くなった。
- CO_2 を吹き付けたときの遮断性能は、マッハ数1付近で SF_6 吹き付けよりも良くなった。これは、本方式ではガス流が放電に対して平行に流れているからであると考え、放電への吹き付け角度と淀み点の存在が重要であることを明らかにした。

参考文献

- [1] O. Mayr, “Beitrage zur Theorie des statischen und des dynamischen Lichtbogens”, *Archiv fur Elektrotechnik*, Vol. 37, No. 12, pp. 588-608, 1943.
- [2] 望月 邦生, 上野 貴史, 溝口 均, 柳父 悟, 岡部 成光, 湯浅 禎之, “各種ガスの電流遮断性能の評価”, 電気学会論文誌 B, Vol. 124, No. 2, pp. 299-306, 2004.
- [3] K.H. Yoon and H.E. Spindle, “A Study of the Dynamic Response of Arcs in Various Gases”, *AIEE*, Vol. 77, pp. 1634-1642, 1959.
- [4] 松村年郎, 田中康規, 石垣隆正, 新海健, 鈴木克巳, “時間変化する高気圧熱プラズマの基礎と応用”, *J. Plasma Fusion Res.*, Vol. 85, No. 10, pp. 655-664, 2009.
- [5] 横水康伸, 伊藤一将, 小嶋哲夫, 松村年郎, “各種ガスにおける電流零点直後の残留アーキコンダクタンスの減衰過程”, 電気学会論文誌 B, Vol. 121, No. 6, pp. 767-774, 2001.
- [6] 山本学, 村山精一, “プラズマの分光計測”, 学会出版センター, 2002.
- [7] N. Konjevic and W. L. Wiese, “Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms”, A Critical Review of Selected Data for the Period 1983 through 1988.
- [8] 松尾一泰, “圧縮性流体力学 -内部流れの理論と解析-”, 理工学社, Vol. 2, No. 3, pp. 200-207, 1960.

第8章 結論

8.1 結果の総括

微小な物質では、その体積に対する表面積の割合である比表面積が大きくなり、プラズマ界面における現象が重要になる。そこで、「液体とプラズマ界面」と「ガス流とプラズマ界面」の2つの側面から大気圧マイクロ放電の現象と特性を検討した。水中で高電圧パルス印加し、破壊前駆過程、アーク進展過程、気泡特性、電子・ラジカル・イオン数密度分布の評価を行い、水中放電の物理現象の理解を図った。また、微細液体流を適用することによって液体とプラズマ界面との反応を調べる新しい放電構造を構築した。ガス流との界面では、 SF_6 や CO_2 ガスとプラズマとの界面反応を中心に調べ、小型ガス遮断器のモデル実験の構築を目指した。これらの本研究の研究成果をまとめると以下ようになる。

第3章「液中微小ギャップパルス放電の進展」では、ギャップスイッチを介したコンデンサ放電を適用し、ギャップスイッチのタイミングを制御してひとつのアーク放電を ns ～ μs オーダーでとらえることを試みた。通常、連続的に見える放電は小さい時間スケールで観測すると個々の放電の集まりである。微小ギャップにおける液中放電を破壊前駆過程とアーク進展過程の2つに分けて検討し、それらの物理・化学反応について調べた。

破壊前駆過程は、水中に存在するマイクロバブル内で高電界によって絶縁破壊し、衝突電離および枝状先端の電界放出が進展に寄与していることを明らかにした。また、アーク進展過程は、絶縁破壊に伴う急激な圧力の上昇が起こり衝撃波やアーク柱が形成される。プラズマの周りが液体で満たされているため、放電が電極間の狭い空間に閉じ込められ、高温高密度プラズマによる連続スペクトルが発生することがわかった。

第4章「パルス放電による気泡の発生とラジカルの評価」では、水中パルス放電の電子・ラジカル・イオン数密度を求めて、液体・プラズマ界面反応を検討した。液体にエネルギーを注入することでジュール熱により水が気化し気泡が発生し、その気泡は膨張と収縮運動を伴うことがわかった。電極間距離が $500\ \mu\text{m}$ で、注入エネルギーが $40\ \text{mJ}$ のとき、最大半径が $2.5\ \text{mm}$ に達し、気泡の膨張と収縮の1周期は $420\ \mu\text{s}$ 程度であった。気泡運動モデルと気泡内ガス温度分布モデルを構築し、電子・ラジカル・イオン数密度の半径方向分布を求めた結果、電子およびイオンと水素・酸素ラジカルはアーク柱近傍で発生し、OHラジカルはアーク柱と気泡界面の間付近で最も多く生成された。

第5章「気泡のプラズマリアクタとしての利用」では、気泡内で放電を発生させ、気泡内放電の実現と新しい概念のプラズマリアクタを検討した。放電によって発生する気泡内部は強い圧力により拡大形成する特殊な空間である。放電間隔を変えることによって、「気

泡内放電」「気泡と水の混合放電」「水中放電」の3つを自由に制御できることを示した。電極表面の反応に着目すると、気泡内放電では放電痕が形成されず、気泡と水の混合放電と水中放電では同程度の放電痕が形成された。気泡内部を放電容器と考え気泡内で放電を生成することで水処理や材料精製等の新しいプラズマプロセスの実現も可能であることを示した。

第6章「非平衡プラズマと液体界面の反応」では、プラズマリアクタとしての応用を考えるうえで、プラズマと液体とが接する界面の面積を格段に増加させる方法として、微細な液体流の周囲にプラズマを生成する新しい二つの方式を提案した。直流放電方式では、液滴を介した放電となることを明らかにした。液体とプラズマとの界面の増加により、高効率なプラズマ反応プロセスが実現できる。液体流とHeガス流を用いた高周波放電では、液体流と接して流れているヘリウムが励起され、準安定準位の励起種が発生し、それが液体流に作用して水の解離反応が進むことを明らかにした。液体とプラズマが接する新規プラズマリアクタとしての発展が期待される。

第7章「ガス遮断器のモデル実験への適用」では、マイクロ放電を電力用ガス遮断器のアーク遮断時における現象に適用し、その有効性を示した。放電部が微小であることからプラズマ発生装置の小型化・単純化が実現でき、装置の保守も容易となる。また、実験パラメータや電極構造を容易に変化できるとともに、空間分解能の高い観測が可能となる利点もある。実際の遮断器で遮断される電流と遮断される際の傾き di/dt が等しい電流として、1 mm 以下の電極間に放電を発生させ、遮断器内部におけるアーク消弧現象の直接観測や発光分光測定を行った。アーク熱損失は、ガス種に対して q_{N_2} が最も大きく、次いで q_{CO_2} 、 q_{SF_6} という順で大きかった。アーク時定数は、ガス種に対して θ_{SF_6} と θ_{CO_2} が同程度で、 θ_{N_2} はほかの2つより長かった。またどのガスにおいても、圧力が高い方がアーク熱損失は大きく、アーク時定数は短くなった。 SF_6 と CO_2 吹き付けで遮断性能を比較するとマッハ数1付近で CO_2 の方が良くなった。これは、本方式ではガス流が放電に対して平行に流れているからであると考え、放電への吹き付け角度と淀み点の存在が重要であることを明らかにした。

8.2 今後の展望

今後、本研究を発展させるため、以下の4点について重点的に研究を進める必要がある。

- 水中微小ギャップ放電で、前駆現象、アークの発生、気泡特性、ラジカルを評価し、基礎的な現象の理解を得た。今後は、水中放電の応用に重点を置き、本研究の知見を生かした新しい応用の検討もしくは従来ある応用の改善を行う。特に、衝撃波、気泡の発生、ラジカルの生成は水中放電特有の現象であるため、それらの点を生かせる応用が期待される。
- ダブルパルス放電方式は水中放電の知見を得る上でこれまでにない研究アプローチであった。2発目の放電はアーク放電だったが、気泡が消滅するまでの間、数百 μs

程度の継続時間で低電流を流すことができれば気泡内でグロー放電を生成可能であり、気泡内プラズマリアクタとしての応用の幅を広げることができる。

- 微細液体流を用いることによって液体流の周りに安定で定常的なグロー放電を生成した。液体およびガスの種類を変えたときのプラズマ界面の反応を調べることができれば、各種イオンと励起原子・分子のプラズマ界面物理を構築できる。また、本方式は電極を対向させており、液体流が電極と接触する構造であった。石英管の周りにコイルを巻く誘導結合型でプラズマを発生させると、液体流の乱れがない安定した液体・プラズマ界面を構築できる。
- 本方式では放電と平行にガスを吹き付けて、淀み点の下流側を評価した。ガスの吹き付け角度を変えて淀み点付近を評価できると良い。小型ガス遮断器で実機のガス遮断器の特性を模擬できればマイクロ放電の新しい応用を切り開くことができる。

謝辞

6年間におよぶ長い間、時に厳しく、時に優しく接していただいた石井彰三教授に心から感謝を申し上げます。博士課程の3年間は、先生のおかげでこれまでになく充実した時間を過ごすことができました。特に、3ヶ月間の海外研修を経験させていただいたことは私の人生の中で最も貴重な経験となりました。いろいろな形で叩き込んでいただいた研究の基礎をこれから次のステージで発揮していきたいと思います。

本論文の外部審査員を務めて頂くとともに、適切な助言を頂いた株式会社日立製作所の浦井一博士に深く御礼申し上げます。また、本論文の審査を務めてくださった赤木泰文教授、千葉明教授、安岡康一教授、高橋宏治准教授にも深く御礼申し上げます。

McMaster 大学の Jen-Shih Chang 名誉教授には、三ヶ月間の留学期間中の研究生活を支えていただきました。厚く御礼申し上げます。

井深真治助教には研究面、生活面などの多岐に渡ってお世話になりました。研究結果の考察、発表の仕方、物の考え方、人としての在り方など様々なことを6年間の中で教えていただきました。一緒に生活をさせていただくことで、それ自体が常に勉強となりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

技術職員の新里卓史氏には、ネットワーク管理を中心に生活面でお世話になりました。また、フットサルで一緒に楽しませていただきましたことに大変感謝いたします。

首都大学東京の白井直機助教には同じ研究室で4年間お世話になり、その後も交流をさせていただき研究面でのアドバイスと私生活面での楽しみを与えていただきました。ここに感謝の意を表したいと思います。

竹内希助教には私が学部4年生で研究室に所属して以来一つ上の先輩として、私が博士課程を卒業するまで大変お世話になりました。一番近くにいた頼れる「先輩」であり、同じプラズマの研究に取り組む「仲間」でありました。ここに感謝の意を表したいと思います。

博士課程2年の菊地淳氏には、一つ下の後輩ではありますが同じ博士課程を歩んだ仲間であり、特に私生活の面で楽しませていただきました。ここに感謝の意を表したいと思います。

同じ研究グループとして共に研究活動に励みました、OB 橋本隆氏、OB 浜田修平氏、OB 飯野洋介氏、OB 斉木涼平氏、OB 橋口展明氏、反町昇平氏、伊藤大智氏、龍村直氏に大変感謝しております。個の力ではなくお互いに助け合って研究を進めることができたおかげで多くの研究成果を出すことができました。

石井研究室 大塚朋永氏、佐藤連氏、曹原氏、吉田直晃氏、川瀬正巳氏、武藤貴昭氏、鈴木雄太氏には大変お世話になりました。それぞれが特徴的な個性を持ち合わせており、研究室での生活を楽しいものにしていただきました。ここに感謝の意を表したいと思います。

これまでに研究生生活を共に過ごしてきた石井研究室の卒業生である横山拓馬氏、尾仲悠氏、三上亮氏、四竈真理氏、古屋文崇氏、山内隆彦氏、中川原尚幸氏、南野健一氏、原田昂一氏、小椋健二氏、久納一亮氏、中澤将人氏、松井弘毅氏、五十嵐晃一氏、市東浩明氏、柳重幸氏には、様々な形でお世話になりました。大変感謝しております。

安岡研究室 飯島崇文氏、池田圭氏、石井陽子氏、齋藤悠輔氏、林竜一氏、安藤瑞基氏、大保勇人氏、小杉明弘氏、大石陵平氏、菅野悠氏、北川譲氏には隣の研究室ということで楽しい研究室生活を共に過ごさせていただきました。大変感謝いたします。

最後になりましたが、博士課程への進学を踏み切るにあたり私の意見を最大限に尊重していただいた両親に感謝しております。ここまで頑張ってくれたのはまぎれもなく両親のおかげです。大変感謝しております。そして、各方面で活躍している友人にも同じように感謝しております。

付録

A. レーザ・シャドウグラフ法

レーザ・シャドウグラフ法はその名の示す通り、影写真のことであり、光あるいは液体の密度変化による光の影を、直接スクリーンまたはフィルム上に投影して観察する。その原理は簡単であり、古くから衝撃波や波動現象の可視化に用いられている。シャドウグラフ法は、媒質の密度変化による屈折率の変化を利用したもので、図 8.1 にその原理を示す。点光源 S からの光が一様でない観測気体を通過すると、屈折率の変化により曲げられスクリーン P に明るさの濃淡を持った像を示す。密度が 2 次元で紙面に垂直な x 方向に変わらないと仮定すれば、点 A を通過する光線 r の屈折角は、屈折率の変化がグラッドストーンデールの式 $n = 1 + K\rho$ (K はグラッドストーンデール関数) で表される気体に対しては、次式が成り立つ。

$$\epsilon_y = \int_0^d \frac{K}{n} \frac{\partial \rho}{\partial y} dz \quad (8.1)$$

密度が y 方向のみ変化すると仮定すれば、光源 r_A の全屈折角は

$$\epsilon_y = \frac{Kd}{n} \frac{d\rho}{dy} \simeq Kd \frac{d\rho}{dy} \quad (8.2)$$

となり、密度勾配 $\frac{d\rho}{dy}$ が y 方向に一定ならば、全ての光は一様に曲げられ、スクリーン上での像の明るさは変わらない。したがって明るさの変化 ΔI は密度勾配の変化によって現れることがわかる。すなわち

$$\Delta I \propto \frac{d\epsilon_y}{dy} \propto \frac{d^2\rho}{dy^2} \quad (8.3)$$

密度が x 、 y 方向とも変化する場合は、

$$\Delta I \propto \frac{d^2\rho}{dx^2} + \frac{d^2\rho}{dy^2} \quad (8.4)$$

の関係が成立する。

以上のことから、レーザ・シャドウグラフ法によって得られる像のコントラストは、気体密度の 2 次微分すなわち密度勾配の変化量に比例する。

図 8.2 に第 3 章で用いたレーザ・シャドウグラフ法の光学系を示す。Nd:YAG レーザ (NEWWAVE RESEARCH INC 製) から出力された光は 2 枚の凸レンズからなるビームエキスパンダにより広げられた平行光となり、放電部に入射される。レーザの仕様を表 8.1 に示す。放電空間を通過して屈折を受けた光は拡大レンズによって拡大され、干渉フィルタ、ND フィルタを通して、デジタルカメラの受光部に投影される。干渉フィルタは、光の干渉作用を利用して任意の波長を数ナノから数十ナノのバンド幅で取り出すことのできる光学素子で、本研究では Nd:YAG レーザの出力波長 532 nm だけを通すものを使用した。

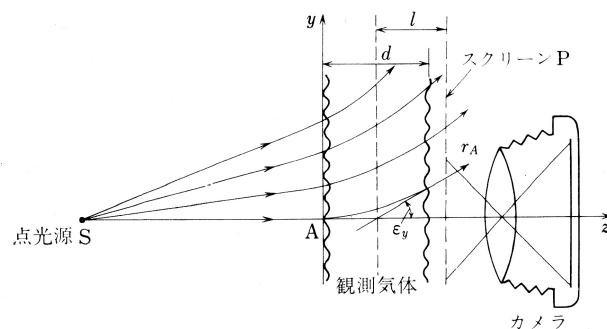


図 8.1: レーザ・シャドウグラフの原理 [1]

ND フィルタは光量制御のために用いた。ND フィルタの透過率は波長依存性が小さく、色彩に対して影響を与えない。

レーザ・シャドウグラフの像をデジタルカメラの受光部に拡大して投影するための拡大レンズには焦点距離が 50 mm の平凸レンズを使用した。電極間距離が 500 μm と小さいため、拡大レンズによる倍率を 30 倍に設定するために、以下の式から拡大レンズ、対象物、受光部の関係を決める。

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (8.5)$$

倍率は $\frac{b}{a}$ で決まるので、 $a = 51.6 \text{ mm}$ 、 $b = 1550 \text{ mm}$ 、 $f = 50$ となる

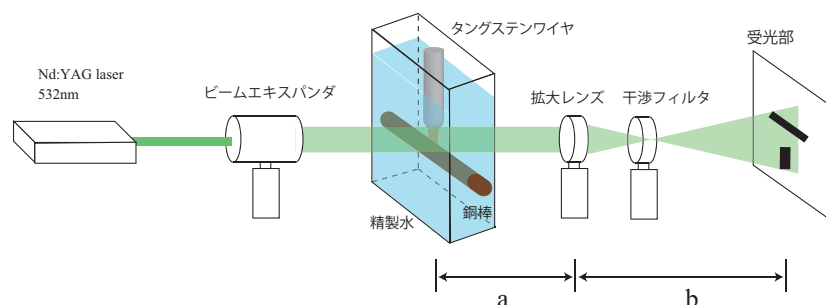


図 8.2: レーザ・シャドウグラフ法光学系

表 8.1: Nd:YAG レーザの仕様

波長	532 nm
パルス幅	5 ~ 7 ns
ビーム径	2.5 mm
出力エネルギー	25 mJ

B. レーザ・シュリーレン法

レーザ・シュリーレン法は、気体や液体といった流体の密度差を光学的に可視化する方法である。密度変化により生じる光の影を直接投影して記録するレーザ・シャドウグラフ法と類似した原理を用いた方法であるが、ナイフエッジにより光を遮断することで、より密度変化に対して敏感に測定することができる。アルゴンのように空気との密度差が小さいガスを大気中に流出させた場合は密度勾配はほとんどなく、流れを観測することはできないが、ヘリウムと空気など密度が大きく異なる気体同士では可視化することができるようになる。

(a) 測定方法

レーザ・シュリーレン法の基本となる原理は、物体の密度差により生じる屈折率勾配により、光が屈折される現象である。完全電離プラズマの屈折率 n は次式で表せる [2]。

$$n = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \cong 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (8.6)$$

ただし、 ω_p はプラズマ角周波数、 ω は入射光の角周波数である。プラズマ角周波数は

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{m_e \epsilon_0}} \quad (8.7)$$

であるため、屈折率は電子数密度 N_e の $1/2$ 乗に比例する。図 8.3 のように簡単化のために 2 次元の場合を考え軸をとると、点 A に入射した光は、微小距離 dz 進む時に屈折角

$$d\theta_y = \frac{dz}{n} \frac{\partial n}{\partial y} \quad (8.8)$$

で屈折する。厚さ l の媒質を通過した後の屈折角は

$$\theta_y = \int_0^l \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial y} dz \quad (8.9)$$

となり、密度勾配により与えられる。図 8.4 はレーザ・シュリーレン法の基本光学系である。平行光を観測対象に入射し、焦点距離 F のレンズで集光する。レンズの焦点にはナイフエッジが設置されている。対象である密度勾配が存在する空間を通り抜けると光は θ_y だけ屈折する。ナイフエッジ方向に屈折した光はナイフエッジにさえぎられ、フィルム上で暗い領域として記録される。一方、平行光はナイフエッジにさえぎられることは無い。ナイフエッジとは逆方向に屈折した光はフィルム上で明るく記録される。ナイフエッジ上での屈折した光の移動量は $F\theta_y$ となるので、光度 I の変化量 ΔI は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{F\theta_y}{a} \quad (8.10)$$

ただし、 a は光源の像の高さである。以上より、電子数密度勾配が光強度の変化として得られ、これをフィルムに感光させることにより光の濃淡として可視化できる。

第 3 章で用いたレーザ・シュリーレン光学系は図 8.2 と等しく、レンズの焦点付近にナイフエッジを付け加えた。ナイフエッジは市販の髭剃りの刃を用いた。平行光源としては

Nd:YAG レーザ (波長 532 nm) を用いた。スクリーン上に結像させた像をデジタルカメラにより撮影した。2 枚の平凸レンズを用いたビームエキスパンダにより径を拡大した。ビームはガス流部分を通った後、平凸の拡大レンズにより 17 倍に拡大した。

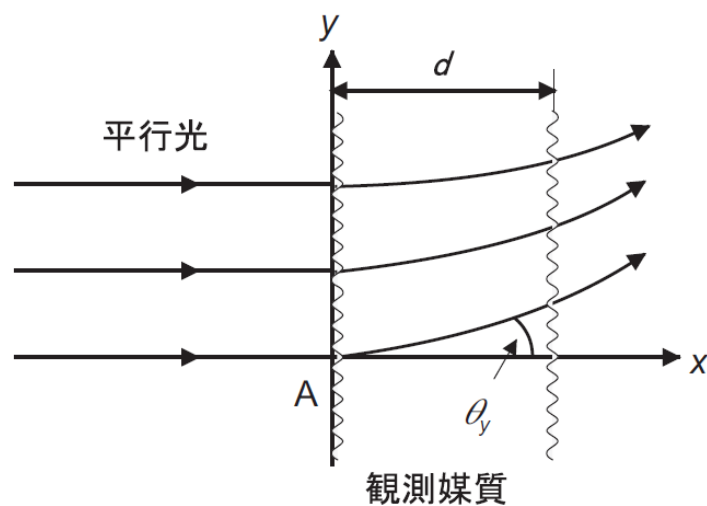


図 8.3: 密度勾配による光の屈折

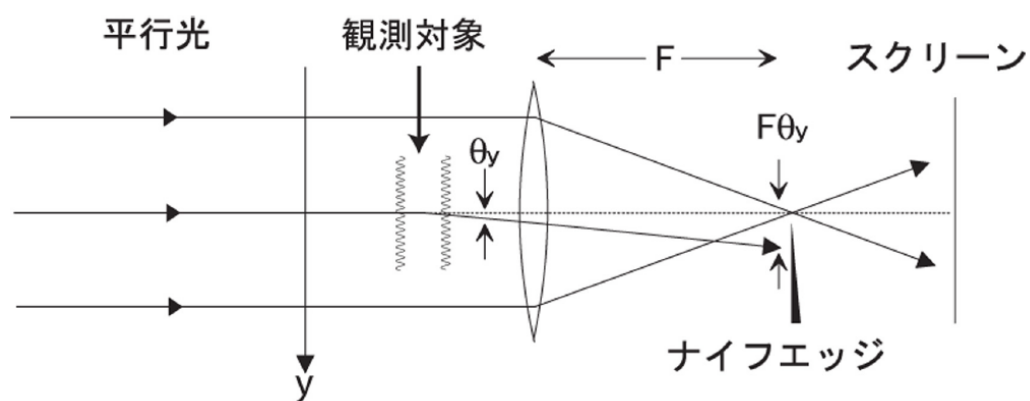


図 8.4: レーザ・シュリーレン法の基本光学系

C. 衝撃波

静止気体中もしくは液体中で微小な圧力変化（擾乱）が起こると、この圧力変化は音速 c で伝播する。静止気体の圧力を p 、密度を ρ 、圧力変化の大きさを dp 、圧力変化に対する密度変化の大きさを $d\rho$ 、圧力変化に伴う気体の流れの速度を w とすると、次の関係式が成立する。

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (8.11)$$

$$cd\rho = \rho w \quad (8.12)$$

$$dp = \rho cw \quad (8.13)$$

これらの式から、大きい圧力変化は微小な圧力変化を重ね合わせたものと考えられるが、式 (8.12), (8.13) からわかるように、個々の圧力変化は前の圧力によって速度 w を与えられた気体中を伝わることとなる。ゆえに、圧縮波では $dp > 0$ 、 $d\rho > 0$ であるから、 $w > 0$ となり、波面における密度勾配は次第に増加する。しかし実在の気体は粘性と熱伝導率をもつため、圧縮波の圧力勾配が無限大になることはなく、状態変化がある限度に達すると、波は一定の形を保ったまま一定の速度で進行を続ける。この波を衝撃波といい、つねに縦波（疎密波）であり、音波と同様な空間中の圧力（固体では応力）変化の様相とみなすことができる。衝撃波の伝播速度を U_s 、媒体の粒子速度を u_p とすると、

$$U_s = c_0 + su_p \quad (8.14)$$

という直線関係が成り立つことが実験的に知られている。ここで、 c_0 、 u_p は定数で多くの物質について実験的に求められている [3][4]。

D. 沸騰現象

気泡が伴って水が蒸発する現象を沸騰と呼ぶ。水中に白金製の細い線を張り、これに電気を通すことによって白金線を加熱していくと、次のような沸騰の段階を経る [5]。

1. 非沸騰

加熱量が少ない場合には自然対流熱伝達が生じる。図 8.5(a) に示すように、細線の周辺には温度上昇によって密度が小さくなった水がゆっくりと上昇する現象が見られる。これを観察していると、細線のまわりに水のゆらぎが見られる。

2. サブクール沸騰

さらに加熱していくと、細線の表面に小さな気泡ができる。図 8.5(b) に示すように、気泡はゆっくり細線から離れて上昇するが、上昇の途中で周囲の水に冷却され、ふたたび凝縮して水になり、水面まで気泡が到達することはない。

3. 核沸騰

さらに加熱していくと、細線の近くだけでなく全体の水温も上昇し、細線の周りには活発に気泡が発生する。そして、気泡が細線から離れて上昇していくが、水面まで消滅することなく上昇を続ける。図 8.5(c) に示すように、細線から上昇する気泡は寄り集まって大きな二次気泡をつくる場合もある。

4. 膜沸騰

さらに過熱していくと、図 8.5(d) にあるように、細線の周囲には大きな気泡が発生し、細線のまわりには直接水が存在しない、気体のみに覆われた状態が起こる。この状態を膜沸騰という。

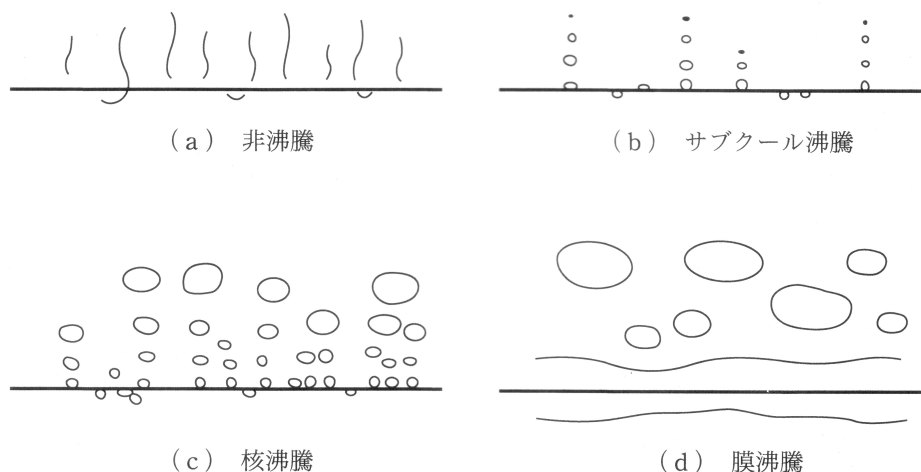


図 8.5: 沸騰の状態 (a) 非沸騰 (b) サブクール沸騰 (c) 核沸騰 (d) 膜沸騰

また、沸騰に伴う熱伝達の影響因子は次のようなものがある。

1. 液体および気体の物理的性質。たとえば、粘性係数、熱伝導率、蒸発潜熱、比重、表面張力など
2. 液体の種類や温度。
3. 巨視的な凹凸や流れの状況を左右する形状。
4. 微視的な伝熱面の状態。表面の粗さや汚染の状態など。
5. 流速。外的な力による流動、および沸騰によって生ずる流動。
6. 圧力。

沸騰に伴う熱伝達の過程を加熱度 ΔT_{sat} (加熱面温度と飽和温度の差 $T_w - T_s$) と熱流速 q_w で表すと、図 8.6 のようになる。これを沸騰曲線と呼ぶ。状態を大きく分けると、I の「非沸騰領域」、つまり自然対流熱伝達の領域と、II の「核沸騰領域」、さらに III の「膜沸騰領域」に分けられる。流体温度が飽和温度 T_s より低くても、加熱面温度 T_w が十分高ければ沸騰を生じ、これをサブクール・プール沸騰という。サブクール沸騰でも、加熱面のごく近傍においては液体が加熱されて気泡を生ずる。しかし、低温の液体に触れて凝縮し、縮小したり消滅したりする。本実験では、加熱時間が放電電流が流れている $1\ \mu\text{s}$ 程度であり、その後の熱供給はない。そのため、放電発生直後は気泡は膨張し、同時に気泡界面の表面積が増える。周りが液体であるため常に気泡は冷却されており、その効果は表面積の増大とともに大きくなる。ついには冷却の効果で気泡内の体積が減少し、収縮 (凝縮) 過程が起こったと予想される。

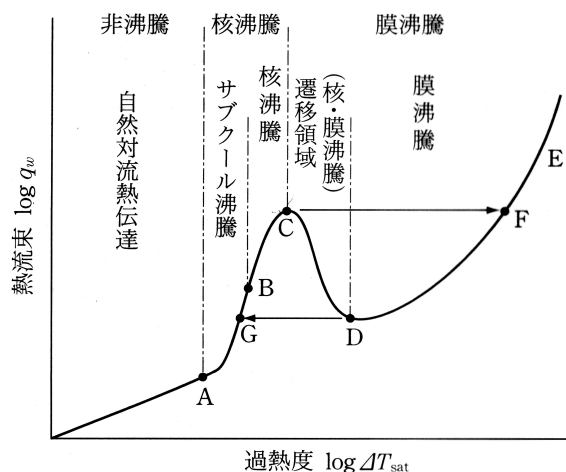


図 8.6: 沸騰曲線

E. ガスの物性値

微細液体流放電を安定に形成するために、微細なガス流を導入した。その際に用いたガス (主に He, Ar, N₂) について、基本的な物理定数を表 8.2 に示す [6]。

密度

標準状態 (273K, 1atm) での密度を示す。He は水素に次いで軽い気体であり、Ar の 1/10 程度の密度である。軽い気体ほど拡散しやすく放電内での熱の蓄積を低減できるため、グロー放電を形成するのに有利であるとされている。

粘度 (粘性率)

粘度は粘性率と同義であり、速度を均一化するための応力の大きさである。一般に、液体では圧力と共に粘性率は増加するが、気体ではほとんど変化しない。温度が上がれば気体では減少し、液体では増加する。

定圧比熱容量

定圧比熱容量は、圧力一定の下での 1 グラム当たりの比熱容量である。二原子分子は回転運動が存在するため、比熱容量は大きくなる。

熱伝導率

熱伝導において、熱流束密度 (単位時間に単位面積を通過する熱エネルギー) を温度勾配で割った物理量である。気体では熱伝導率は圧力にほとんど依存しない。熱流束密度を J 、温度を T 、熱伝導率を λ とすると、関係は次式で表される。

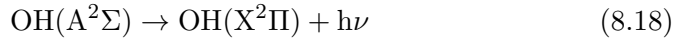
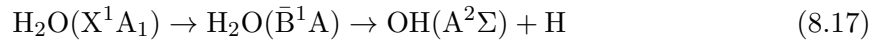
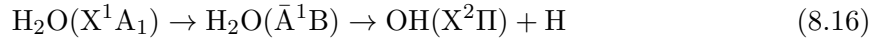
$$J = -\lambda \cdot \text{grad}T \quad (8.15)$$

表 8.2: ガスの物理定数 [6]

ガス種	He	Ar	N ₂
密度 [kg·m ⁻³]	0.1785	1.784	1.250
粘度 [10 ⁻⁶ Pa·s]	19.6	22.3	17.6
定圧比熱容量 [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	5.232(93K)	0.523(288K)	1.034(289K)
熱伝導率 [10 ⁻² W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	14.22(273K)	1.63(273K)	2.40(273K)
	17.77(373K)	2.12(373K)	3.09(373K)
	41.9(1273K)	5.0(1273K)	7.4(1273K)

F. OH ラジカルと He の準安定準位

OH ラジカル (ヒドロキシルラジカル) は、酸素原子と水素原子が一つずつ結合しており、水分子 (H_2O) を原料として生成することができる。 H_2O のイオン化エネルギーは 12.6 eV、H-OH の解離エネルギーは 5.1 eV である。OH を生成するには、 H_2O 内の O-H 結合を切断する必要がある。図 8.7 は H_2O のポテンシャルエネルギー曲線であり、横軸は H_2O 分子中の O-H 間の距離を表している。この図からもわかるように H-OH の結合を切断するには約 7 eV の励起が必要になる。このとき基底状態の $\text{H}_2\text{O}(\text{X}^1\text{A}_1)$ は励起状態の $\text{H}_2\text{O}(\bar{\text{A}}^1\text{B}_1)$ へ遷移し、H-OH の結合が切れることで基底状態の $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ が生成される。さらに励起エネルギーを上げると励起状態の $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma)$ が生成され、この $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma)$ が $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ に遷移するときに発光するので、この波長の光を観測することで OH の生成を観測することができる。



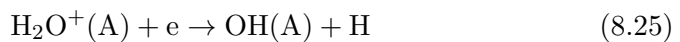
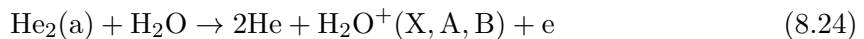
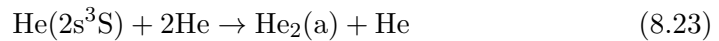
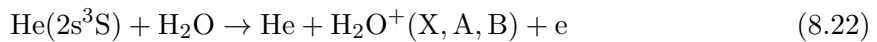
OH ラジカルは水または気化させた水を放電中の電子との衝突により解離させることで発生する (式 (8.19))。また、放電中に酸素が存在する場合は、式 (8.20) のように、放電により生成された O ラジカルとの反応によっても発生する。



また、 HO_2 、 H_2O_2 などの活性酸素を介することによっても OH は生成される。単独の OH は即座に消滅してしまうが、このように多くの反応を介して OH は生成され続けるため、放電が終了しても数 100 μs の間は OH が空間に存在する。OH の密度が高くなりすぎると式 (8.21) のように OH 同士の反応によって消滅する。



He ガスを用いた場合の反応式は以下のように表すことができる [7]。放電により生成された He の準安定励起状態の原子 He^* (式 (8.22)) またはその三体衝突を経て生成された (式 (8.23)) エキシマである $\text{He}_2(\text{a})$ が水分子と反応することにより H_2O^+ イオンができる (式 (8.22), (8.24))。この H_2O^+ の中でも励起された $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A})$ の再結合時に $\text{OH}(\text{A})$ が生成される



窒素のスペクトルに関しては窒素分子第二正帯と窒素イオン第一負帯が観測されている。 $\text{C}^3\Pi$ 状態は 11 eV 以上の電子による衝突で形成される。337.1 nm の発光が観測されるこ

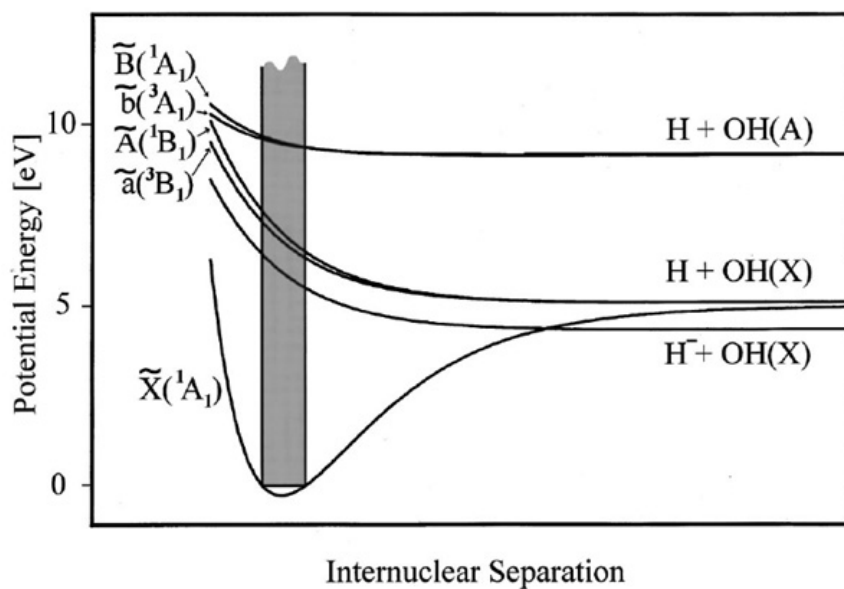
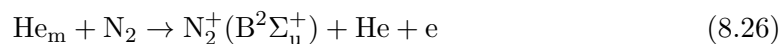


図 8.7: H₂O のポテンシャルエネルギー曲線

とは、高エネルギー電子の存在を示している。また、窒素イオン第一負帯の 391.4 nm 線が観測されたことから、窒素イオンはペニング電離や電荷移行反応などによって生成されるため、He_m や He₂⁺ の存在を示している。ヘリウムの準安定準位は 19.8 eV、21.0 eV であり、それに対して窒素の電離電圧は 15.58 eV と低いので、準安定状態のヘリウムからのエネルギー移行により窒素の電離が進展すると予想される。ヘリウムの準安定準位は高いが、多段階励起により励起されやすく、寿命が秒オーダーと非常に長く安定であるため、ペニング効果が起こりやすい状況となる。He-N₂ 混合気体中では、式 (8.26) で示すヘリウム準安定からのペニング効果や、式 (8.27) で示すヘリウム分子イオンから窒素分子への電荷交換反応が起きている可能性が高い。



G. アーベル変換

アーベル変換は、同心円筒形に対称な空間分布を持つ被測定体に対し、線積分値をアーベル積分方程式に帰着して局所値に変換する手法である。第6章と第7章ではスペクトル強度分布を測定しているが、半径方向から得られる情報は放射源を奥行き方向に積分した値となっている。実際の測定としては、図8.8に示すように半径方向から観測し、破線で示すようにy軸方向に測定点を移動してゆき、強度分布を得る。放射源を円筒状に対称であると仮定し、強度分布にアーベル変換を適用して、局所値の半径方向の分布を求めることができる[8]。

測定で得られる発光強度を $I(x)$ 、半径 r での局所的な発光強度を $I(r)$ とすると、両者の関係は次式で表される。

$$I(x) = 2 \cdot \int_x^{r_0} \frac{I(r) \cdot r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (8.28)$$

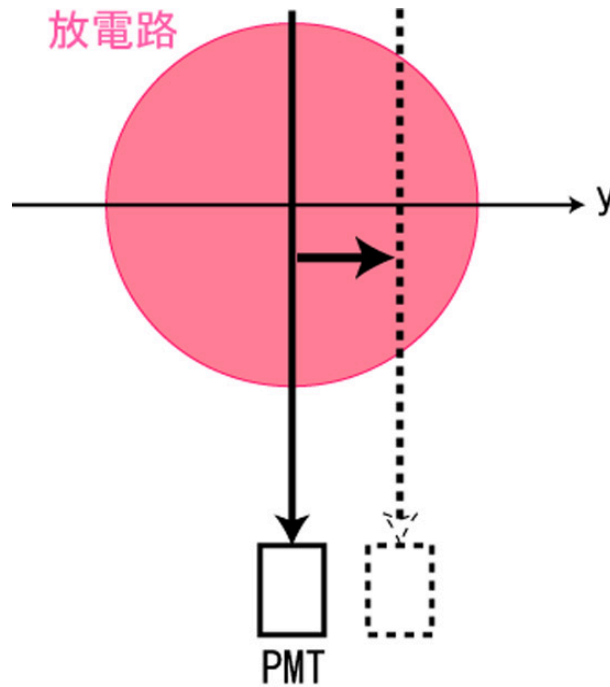


図 8.8: アーベル変換

ここで、 r_0 はプラズマの半径である。アーベル変換により $I(r)$ が次式のように求められる。

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{r_0} \frac{dI(x)/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (8.29)$$

式(8.29)は数値的に近似して解くことが可能であるが、解析解の数値的な計算法について様々な研究が行われてきた[9]。本研究では、Nestor らが用いた方法を用いた[10]。この方法は、実験データを定数倍しマトリクスとして足し合わせ解析解を求めるものであり、比較的容易に解が得られる。計算法の詳細は文献[9]および[10]に記されている。

H. 銅の励起温度

アーク放電は熱平衡が達成されているため、励起温度を測定することによりアーク温度を求められる。プラズマのエネルギー状態を検討するため、発光分光計測を用いた励起温度の測定を行った。励起温度とは励起原子の温度である。熱平衡状態でボルツマン分布が成り立つとき、励起原子のスペクトル強度は式 (8.30) で示される [11]-[14]。

$$I_{nm} = N \frac{g_n}{Z(T)} A_{nm} h\nu e^{-E_n/kT} \quad (8.30)$$

ここで、 N :プラズマの単位あたりの全原子数、 g_n : 励起準位 n の統計的重価、 E_n : 励起準位 n の励起エネルギー、 A_{nm} : $n \rightarrow m$ の遷移に対する遷移確率、 $Z(T)$: 温度におけるその原子の分配関数である。式 8.30 の対数を取り、 ν を波長 λ を用いて表すと、

$$\log \left(\frac{I_{nm}\lambda}{A_{nm}g_n} \right) = -\frac{5040}{T} + C \quad (8.31)$$

となるので、縦軸に $\log(I_{nm}\lambda/A_{nm}g_n)$ 、横軸に E_n (eV) をとって多数のスペクトル線についてプロットすると一本の直線が得られる。励起温度 T はこの直線の傾きから求めることができる。直線にならないときはLTEが成立していない。

表 8.3 は第 3 章で使用した銅の原子線スペクトルとそのパラメータである。このデータを用いて、 $t = 3.0 \mu\text{s}$ 時の銅の原子線スペクトル (図 8.9) より得たボルツマンプロットを図 8.10 に示す。ただし、検出器には ICCD カメラを用い、測定波長範囲は 20 nm である。図 8.10 より、ボルツマンプロットは比較的直線になり、近似曲線より求めた励起温度は 10300 K となる。

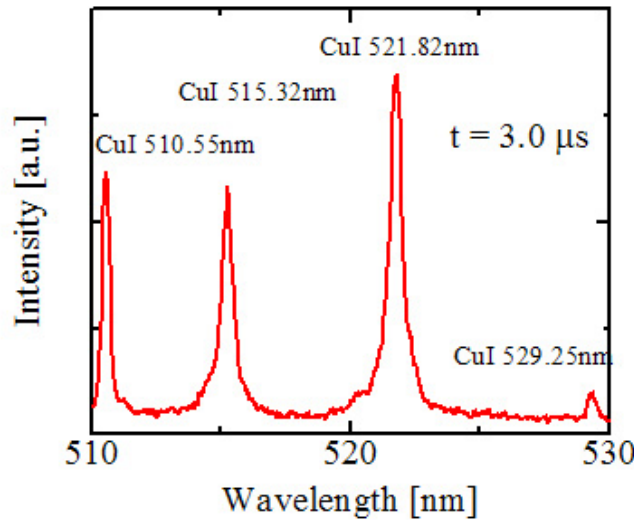


図 8.9: 銅の発光スペクトル ($t = 3.0 \mu\text{s}$)

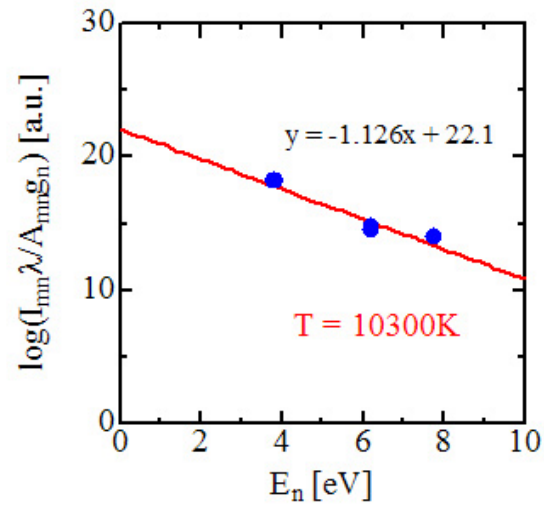


図 8.10: ボルツマンプロット

表 8.3: ボルツマンプロットに用いた CuI 線のパラメータ

波長 λ (nm)	E_n (eV)	g_n	A_{nm} ($10^8/s$)
510.55	3.822	4	0.02
515.32	6.195	4	0.60
521.82	6.196	6	0.75
529.25	7.742	8	0.109

I. 電子数密度

プラズマ中の発光原子は、周囲のイオンや電子による広がり微視的電界の影響を受けて、シュタルク効果によるスペクトル線の広がりを生じる。シュタルク効果の原因となるプラズマ中の微視的電界は荷電粒子数密度に依存するため、スペクトル線のシュタルク幅を測定すれば電子数密度が測定可能である。

H_α のシュタルク効果の測定は、電子数密度の測定に有効な手段であると言われている。それは、プラズマ中でのシュタルク効果と電子数密度の関係が水素原子について最も精密に研究が行われ、理論的にも実験的にもデータが豊富だからである。水素原子のシュタルク効果は電界強度に関して一次の効果がある。これは、水素様イオンは、固有値が磁気量子数 m だけではなく、方位量子数 l に関しても縮退しているためである。 H_α のプラズマ中での広がりには特に顕著で、イオン数密度が 10^{21} m^{-3} 程度以上であれば、普通の分光器でも容易に測定することができる。この測定は、スペクトル線放射輝度の絶対値測定を必要としない。

測定の原理

ここでは、スペクトル線形状から電子数密度 N_e を求める方法について述べる。実験的に観測されるスペクトル線の広がりには次のようなものがある [15][16]。

1. 分光器の分解能による装置広がり $\Delta\lambda_I$
2. 発光粒子の熱運動に起因するドップラー広がり $\Delta\lambda_D$ (ガス温度 T_g に依存)
3. 発光粒子と周囲の粒子の衝突に起因する圧力広がり $\Delta\lambda_P$ (ガス温度 T_g と圧力 p に依存)
4. 発光粒子と電子との相互作用に起因するシュタルク広がり $\Delta\lambda_S$ (電子数密度 N_e 、電子温度 T_e に依存)

通常、1 と 2 はガウス型 (Gaussian) のプロファイルで表され、二つの効果を合わせたプロファイルの半値全幅 (Full Width at Half Maximum : FWHM) は以下のように与えられる。

$$\Delta\lambda_G = \left(\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_I^2 \right)^{1/2} \quad (8.32)$$

一方、3 と 4 はローレンツ型 (Lorentzian) プロファイルで表され、これら二つの効果を考慮に入れたプロファイルの FWHM は以下のように表される。

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_P + \Delta\lambda_S \quad (8.33)$$

さらに、ガウス型とローレンツ型の合成からなるプロファイルは、フォークト (Voigt) 関数

$$V(\lambda; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda'; \sigma) L(\lambda - \lambda'; \gamma) d\lambda' \quad (8.34)$$

で表され、その FWHM は近似的に

$$\Delta\lambda_V \approx \frac{\Delta\lambda_L}{2} + \left(\frac{\Delta\lambda_L^2}{4} + \Delta\lambda_G^2 \right)^{1/2} \quad (8.35)$$

表 8.4: 電子数密度とシュタルク幅の関係式

ガス温度	電子数密度とシュタルク幅の関係式
5000 K	$N_e = 1.0538 \times 10^{17} \times (\Delta\lambda_S)^{1.6294}$
10000 K	$N_e = 8.8363 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.6005}$
15000 K	$N_e = 8.2229 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.5824}$
20000 K	$N_e = 8.0104 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.5761}$
30000 K	$N_e = 7.7655 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.5670}$
40000 K	$N_e = 7.6950 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.5443}$

で与えられる。ここで、 $G(\lambda; \sigma)$ はガウス型プロファイルであり

$$G(\lambda; \sigma) = \exp\left[-4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{2\sigma(2\ln 2)^{1/2}}\right)^2\right] \quad (8.36)$$

で表され、その FWHM は $\Delta\lambda_L = 2\gamma$ である。

実際には、 H_α : 656.28 nm の線スペクトルのシュタルク幅を用いて電子数密度を算出した。測定した発光スペクトル分布を Savitzky-Golay 法による 31 点 2 次・3 次式適合平滑化し、さらにガウス・ザイデル法によるデコンボリューションを行った [17]。その後、図 8.11 に示すようにローレンツ関数でフィッティングし、半値全幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) を求めた。その結果、FWHM は $0.542 \text{ nm} \pm 0.00637 \text{ nm}$ であった。

図 8.12 のように、シュタルク幅に対して電子数密度は、シュタルク幅と電子数密度の関係は表 8.4 であることが既に示されている [18]。 N_e が電子数密度で、 $\Delta\lambda_S$ がシュタルク幅である。ガス温度によって電子数密度とシュタルク幅の関係式は異なる。第 6 章では、

$$N_e = 8.8363 \times 10^{16} \times (\Delta\lambda_S)^{1.6005} \quad (8.37)$$

の式を用いて電子数密度を求めた。

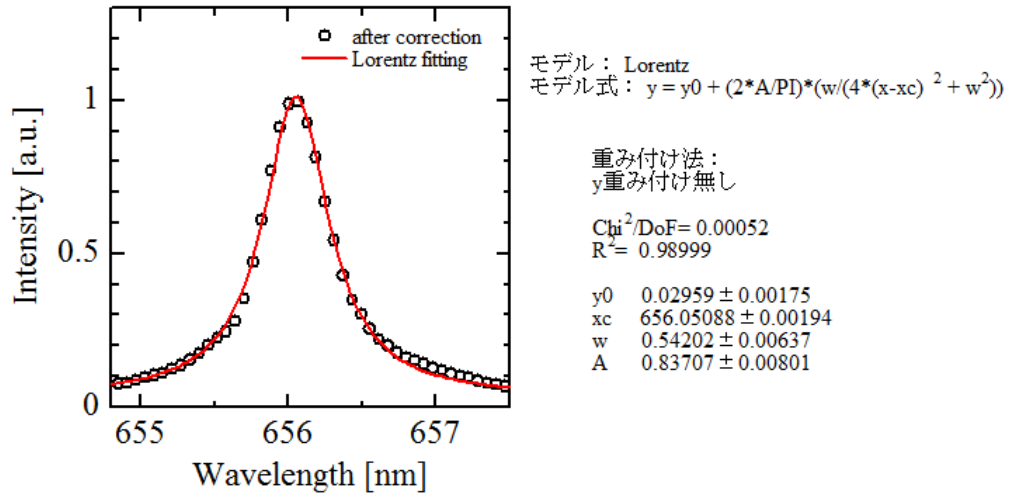


図 8.11: ローレンツ関数によるフィッティング

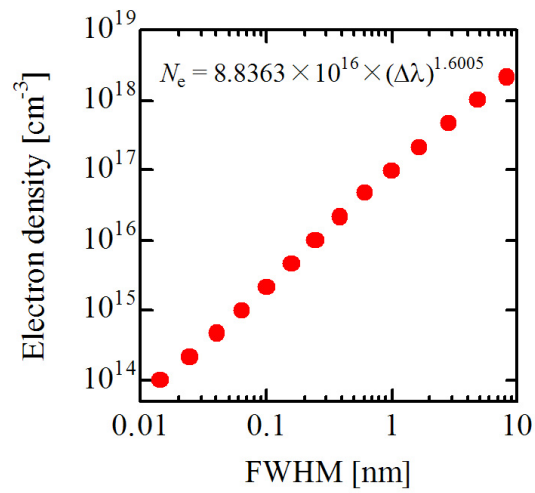


図 8.12: 電子数密度とシュタルク幅の関係 ($T_g = 10000 \text{ K}$)

電子数密度の測定に用いるスペクトル線としては H_{α} , H_{β} から求めるのが一般的である。第7章ではこれらのスペクトル線は観測できないため、CuI から電子数密度をする。CuI のシュタルク広がり と電子数密度の関係を表8.5 に示す。ただし、いずれのスペクトル線においても誤差は 50 % 以下である。

Detector(ICCD カメラ) の分解能が $0.2 \text{ \AA}$ であることから、表 8.5 において最もシュタルク広がり の大きい 521.82 nm の CuI から図 8.13 のようにシュタルク広がり を求め、電子数密度を測定する。ただし、CuI から電子数密度を求める場合、シュタルク広がり と電子数密度は線形の関係がある。

表 8.5: CuI 線のシュタルク広がり と電子数密度 [19]

波長 $\lambda(\text{nm})$	温度 $T_e(\text{K})$	電子数密度 $N_e(\text{cm}^{-3})$	シュタルク広がり $\Delta\lambda_S(\text{\AA})$
510.55	10000	1.0×10^{17}	0.43
515.32	10000	1.0×10^{17}	1.90
521.82	10000	1.0×10^{17}	2.20

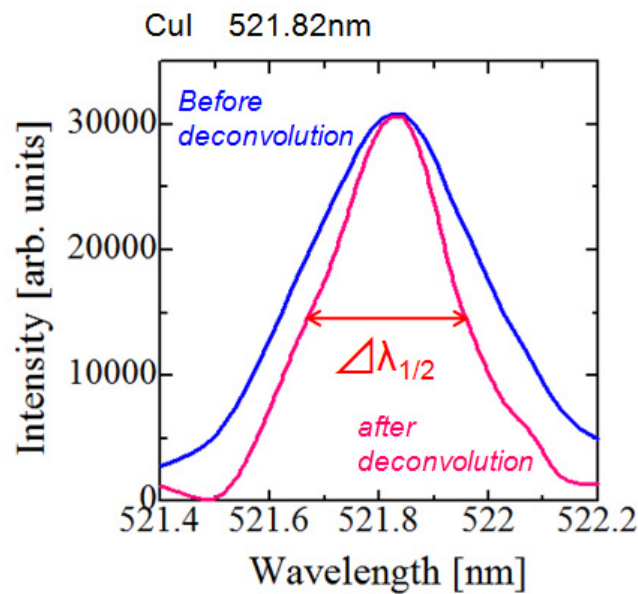


図 8.13: CuI 線 (521.82nm) のシュタルク広がり

参考文献

- [1] 浅沼強, 流れの可視化ハンドブック, 朝倉書店, 1997.
- [2] 堤井信力, “プラズマ基礎工学”, 内田老鶴圃, pp. 41
- [3] S. PMarsh, “LASL Shock Hugoniot Data”, *University of California Press*, 1980.
- [4] R. Kinslow, et al., “High — Velocity Impact Phenomena”, *Academic, New Ybrk*, 1970.
- [5] 坂田勝 (編), 田坂英紀 (著), “機械工学入門講座 伝熱工学 [第2版]”, 森北出版株式会社, 2005.
- [6] “理科年表” 2010.
- [7] A. Ricard, Ph. Decomps, F. Massines, “Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 112, pp. 1-4, 1999.
- [8] U.Engel, et al., “Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch”, *J. Analytical atomic Spec.*, Vol. 13, pp. 955-961, 1998.
- [9] 矢尾板 昭, “Abel 変換の数値計算法”, 電子技術総合研究所調査報告, Vol. 172, 1972.
- [10] Nestor. O. H, et al., “Numerical methods for reducing line and surface probe data”, *SIAM Review*, Vol. 2, No. 3, pp. 200-207, 1960.
- [11] 窪野隆能, et al., “Cu 電気接点における DC50V-10A 回路遮断時のアーク温度分光測定”, 電気学会通信学会 信学技法, pp. 1-6, 1998.
- [12] Charles H. Corliss, “Temperature of a copper arc”, *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, Vol. 66A, No. 1, pp. 5-12, 1962.
- [13] 田中康規, et al., “熱プラズマにおける非平衡性”, *J. Plasma Fusion Res*, Vol. 82, No. 8, pp. 479-483, 2006.
- [14] M A Hafez, et al., “Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target”, *Plasma Sources Sci. Technol*, Vol. 12, pp. 185-198, 2003.

- [15] H. R. Griem, “Principles of Plasma Spectroscopy”, *Cambridge University Press*, Chapter 4, pp. 54-131, 1997.
- [16] W. Dembtroeder, “Atoms, Molecules and Photons”, *Springer-Verlag Berlin*, Chapter 7, pp. 241-281, 2006.
- [17] 南茂夫, “科学計測のための波形データ処理”, CQ 出版, 1986.
- [18] Marco, A, Gigosos et al., “New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics”, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 29, pp. 4795-4838, 1996.
- [19] N. Konjevic and W. L. Wiese, “Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms”, A Critical Review of Selected Data for the Period 1983 through 1988.

研究業績

本論文の業績

学術論文

- [1] 金丸 誠, 反町昇平, 井深真治, 石井彰三, “液中微小ギャップにおける放電初期過程の光学的測定による評価”, 電気学会論文誌 A, Vol. 130, No. 4, pp. 313-318, 2010.
- [2] 橋本 隆, 金丸 誠, 斉木涼平, 石井彰三, “微小ギャップ水中アーク放電の過渡現象と単発放電痕” 電気学会論文誌 A, Vol. 130, No. 3, pp. 272-280, 2010.
- [3] 石井彰三, 白井直機, 井深真治, 金丸 誠, 菊地 淳, “微細ガス流・液体を用いた大気圧非平衡マイクロプラズマ”, 電気学会論文誌 A, Vol. 130, No. 10, pp. 899-906, 2010.
- [4] Makoto Kanemaru, Shohei Sorimachi, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Single Bubble generated by a pulsed discharge in liquids as a plasma micro-reactor”, Plasma Sources Science and Technology (掲載決定)
- [5] Makoto Kanemaru, Nao Tatsumura, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Generation and Characterization of Atmospheric Pressure Microplasma along a Miniature Liquid Flow”, IEEE Transactions on Plasma Science (投稿中)

国際会議

- [1] Makoto Kanemaru, Nao Tatsumura, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Generation and Control of Atmospheric Pressure Glow Discharges along Miniature Liquid Flow”, 63rd Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, Paris, France, 2010.
- [2] Makoto Kanemaru, Jen-Shih Chang and Shozo Ishii, “Formation of Bubble by a Nano-second Pulse Arc Electrohydraulic Discharge in Liquid”, 2010 Cage Club Conference on High Voltage Engineering and Applied Electrostatics, Ontario, Canada, 2010.
- [3] Makoto Kanemaru, Shohei Sorimachi, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “High-voltage double-pulsed discharges between a micro-gap in water and their applications”, International Workshop on Plasma with Liquids, pp. 73-74, Ehime, Japan, 2010.

- [4] Makoto Kanemaru, Shohei Sorimachi, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Optical Emission and Gas Bubble in a Micro-gap Discharge in Liquid”, The Sixth Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology, pp. 215-216, Hsinchu, Taiwan, 2009.
- [5] Makoto Kanemaru, Ryouhei Saiki, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Characterization of arc extinction using pulsed micro-arc discharge with CO₂ gas blasting”, Fundamentals and Applications of Microplasmas, pp. P2-7, San Diego, USA, 2009.
- [6] Makoto Kanemaru, Ryouhei Saiki, Takashi Hashimoto, Shinji Ibuka and Shozo Ishii, “Initial processes of a pulsed micro-arc discharge between wire-to-plane electrodes in liquid”, The 35th IEEE International Conference on Plasma Science, IEEE Conference Records-Abstracts, pp. 323, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [7] Makoto Kanemaru, Yosuke Iino, Takashi Hashimoto, Shinji Ibuka, Koichi Yasuoka and Shozo Ishii, “Nanoparticle production by microdischarge using copper wire and particle”, The 4th International Workshop on Microplasmas, Abstract Book of The 4th International Workshop on Microplasmas, pp. 91-92, Tainan, Taiwan, 2007.
- [8] Makoto Kanemaru, Yosuke Iino, Takashi Hashimoto, Shinji Ibuka, Koichi Yasuoka and Shozo Ishii, “Nanoparticle production by microdischarge using copper wire and particle”, 18th International Symposium on Plasma Chemistry, Abstracts & Full-Papers, p. 254, Kyoto, Japan, 2007.

国内学会発表

- [1] 反町昇平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, “液体中微小ギャップにおける高電圧ダブルパルスを用いた気泡内放電の制御”, 電気学会プラズマ研究会, 県民文化ホール未来会館, 岐阜県, 2010.8
- [2] 金丸 誠, 橋口展明, 井深真治, 石井彰三, “微細電解質溶液流を用いた大気圧直流マイクロプラズマの生成とその応用”, 平成 22 年電気学会全国大会, 明治大学駿河台キャンパス, 2010.3
- [3] 反町昇平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, “液中微小ギャップのパルス放電と微細放電加工への応用”, 平成 22 年電気学会全国大会, 明治大学駿河台キャンパス, 2010.3
- [4] 金丸 誠, 橋口展明, 井深真治, 石井彰三, “微細液体流を用いた大気圧直流マイクロプラズマの生成とその特性評価”, 第 27 回プラズマプロセッシング研究会, 横浜市開港記念会館, 2010.2
- [5] 金丸 誠, 反町昇平, 井深真治, 石井彰三, “高電圧ダブルパルスを用いた水中放電の生成と評価”, 平成 21 年度核融合科学研究所共同研究形式研究会, 核融合科学研究所, 岐阜県, 2009.11

- [6] 齊木涼平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, 浦井 一, “ガス遮断器における消弧現象解明に向けたパルスマイクロアークの評価”, 電気学会放電・開閉保護・高電圧合同研究会, 長崎大学工学部文京キャンパス, 2009.11
- [7] 金丸 誠, 反町昇平, 井深真治, 石井彰三, “液中微小ギャップにおける放電初期過程の光学的測定による評価”, 平成 21 年電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 静岡大学工学部, 2009.9
- [8] 齊木涼平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, 浦井 一, “電力用ガス遮断器における消弧現象のマイクロプラズマによる模擬実験”, 電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会, 同志社大学, 2009.8
- [9] 金丸 誠, 反町昇平, 井深真治, 石井彰三, “液中微小ギャップにおける放電初期過程のレーザ計測”, 電気学会プラズマ研究会, 佐賀大学, 2009.6
- [10] 齊木涼平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, 浦井 一, “CO₂ 吹き付けによるパルスマイクロアークの消弧現象と電流遮断”, 平成 21 年電気学会全国大会, 北海道大学, 2009.3
- [11] 齊木涼平, 金丸 誠, 井深真治, 石井彰三, 浦井 一, “ガス吹きつけによるパルスマイクロアーク放電の消弧現象と電流遮断”, 電気学会プラズマ研究会, 同志社大学, 2008.12
- [12] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “液体中パルスマイクロアークの放電初期過程とその応用”, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2008.3
- [13] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “ワイヤ電極を用いた液体中マイクロアーク生成”, 平成 20 年電気学会全国大会, 福岡工業大学, 2008.3
- [14] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “液体中マイクロギャップにおけるパルスアーク放電現象”, 核融合科学技術研究所研究会, 核融合科学研究所, 岐阜県, 2008.3
- [15] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “金属ナノ粒子生成のための液体中マイクロギャップにおけるパルスアーク放電”, 第 25 回プラズマプロセッシング研究会, 山口県教育会館, 2007.12
- [16] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “プラズマを微細化する マイクロプラズマの物理と応用”, The 4th IEEE Tokyo Young Researchers Workshop, 東京工業大学, 2007.12
- [17] 金丸 誠, 齊木涼平, 橋本 隆, 井深真治, 石井彰三, “液体中マイクロギャップにおけるパルス放電とその応用”, 電気学会パルスパワー研究会, 東京工業大学, 2007.11
- [18] 金丸 誠, 飯野洋介, 橋本隆, 井深真治, 安岡康一, 石井彰三, “銅ワイヤを用いたマイクロ放電による超微粒子生成”, 平成 19 年電気学会全国大会, 富山大学, 2007.3

本論文以外の業績

国内学会発表

- [1] 金丸 誠, 浜田修平, 井深真治, 安岡康一, 石井彰三, “銅微粒子を用いたマイクロプラズマ溶射の研究”, 平成 18 年電気学会全国大会, 横浜国立大学, 2006.3
- [2] 浜田修平, 金丸 誠, 井深真治, 安岡康一, 石井彰三, “銅微粒子を用いたマイクロプラズマの電磁加速とその応用”, 平成 17 年度核融合科学研究所共同研究 「パルスパワーと粒子ビーム技術の最前線」 研究会, 核融合科学研究所, 岐阜県, 2005
- [3] 浜田修平, 金丸 誠, 井深真治, 安岡康一, 石井彰三, “銅微粒子を用いたマイクロプラズマの電磁加速とその応用”, 電気学会プラズマ研究会, 兵庫県立大学姫路書写キャンパス, 2005.10

受賞等

- [1] IWPL2010 (International Workshop on Plasmas with Liquids) Best Paper Awards, M. Kanemaru, S. Sorimachi, S. Ibuka and S. Ishii, ”High-voltage double-pulsed discharges between a micro-gap in water and their applications”, Ehime, 2010.3
- [2] 平成 21 年度 日本学術振興会特別研究員 -DC2- 採択受付番号 21・7799 「液体中微小ギャップにおけるマイクロ放電とその応用に関する研究」
- [3] 東電記念科学技術研究所 学生研究奨励奨学金採択 (平成 20 年度)
- [4] The 4th IEEE Tokyo Young Researchers Workshop 最優秀オリジナリティ賞を受賞, 2007.12