

スペクトル放出係数の比から求めた Ar アークプラズマの粒子組成

水野仁一* 井上順恵* 岩尾徹† 稲葉次紀*

Composition of particles in Ar arc plasma calculated from ratio of released coefficient on spectrum

Jin-ichi Mizuno*, Yukie Inoue*, Toru Iwao†, Tsuginori Inaba*

abstract

In plasmas with tungsten electrodes, some parameters have been investigated. The ratio of released coefficient is identified with spectral intensities measured by a spectroscope. This time by using this character, the temperature of the plasma in Ar at 0.1 Mpa was evaluated by the ratio of the released coefficient to be 10,500K at 100A. The electron density was measured by the Stark method to be $1.44 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ at 100A. The temperature and electron density are roughly constant regardless of arc current between 50–100 A. The composition of particles was evaluated by using three equations such as Saha equation, state equation and the condition that charges are neutral. In result when the temperature is 10,500K, most of tungsten atoms are ionized. But most of Argon ones are not ionized because the ionization energy of tungsten is much lower than that of Argon.

1 はじめに

本実験は電極にタングステン、雰囲気ガスはアルゴンと電子密度測定のため水素が3%混入した混合ガスとする。水素が3%程度混入していてもアルゴンのスペクトルに殆ど影響を与え無いといえる。[1] また気圧は0.1MPaの下で行う。タングステン電極を用いた数十A級のアルゴンプラズマの温度は8,000K以上あり、プラズマは中性原子のArI, ArIから電離したArII, 電子 e から成立していると考えられる。またタングステン材は高融点材料であり、殆ど溶融しない。しかしタングステンも6,000K以上では十分昇華・電離しうるので、プラズマ中には上記の3種類の粒子以外にもタングステンの中性原子WI, WIから電離したWIIも混入していると考えられる。今回タングステン電極を用いたアルゴンプラズマに関してスペクトル放出係数の比から温度を算出し、次いで上記5種類の粒子数密度を算出した。またプラズマ内部では吸収が行われているため分光器で計測された強度は実際の強度より減少している。そこでそれぞれのスペクトルにおける吸収係数を計算し、減少した量を補うことで真のスペクトルの強度がわかる。しかし、本実験で扱うプラズマは小規模(半径:6.5mm, 高さ:5mmの円柱)であり、1m当たり吸収される量を計算したところ、温度が13,000Kの時ですえ 10^{-6} のオーダーになる。この値に半径距離 6.5×10^{-3} を乗るのでプラズマ内部における吸収は殆ど行われていないことになる。そのためプラズマ内部の吸収は今回無視することにする。

* 中央大学

† 日本学術振興会

2 実験方法

陽極は先端が丸く、陰極は外半径 6.5mm の平らな中空のタングステン電極を用いた。アルゴン静止雰囲気中におけるプラズマの放射強度を光ファイバーを介して分光器に取り入れる。プラズマと分光器は 1.5m 離れていて、電極間は 5mm、スリット幅は 50 μm として電極間の中心を狙うように位置付けられている。分光器の中心波長は水素の H_{β} 線 ($\lambda=486.1\text{nm}$) を測定するため 480nm に設定し、気圧は 0.1MPa、電流値は直流 50, 75, 100A の 3 通り行った。尚、温度を測定する際には ArII の線スペクトル、電子密度を測定する際には H_{β} の線スペクトルを用いて解析する。電子密度の測定にはシュタルク効果の影響がある H_{β} 線の半値全幅の広がりから算出する。Fig.1 に実験装置を示す。

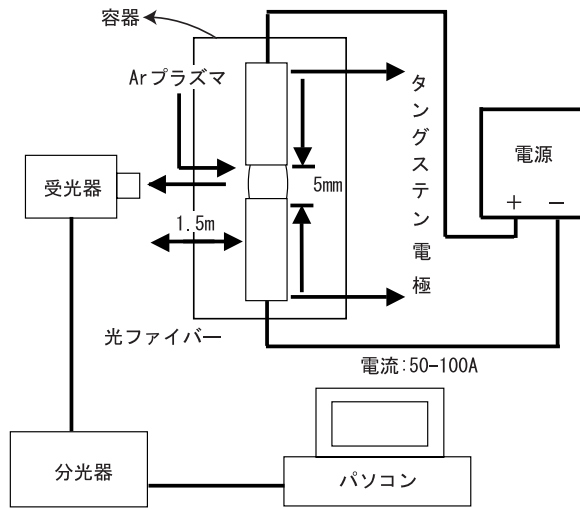


Fig. 1 Test circuit

3 放出係数比による温度の導出

分光器で得られたスペクトル線の強度と放出係数は同一視出来る。これは同一視と言っても全く同じと言う意味ではなく、横軸に波長、縦軸に分光器で得られた強度をとったスペクトル波形と、縦軸に各波長における放出係数をとった波形とでは、大きさは異なるものの同じ波形を示す。つまりここでいう同一視とは分光器で得られた強度の大きさは放出係数の大きさでもありと考えられるということである。そのため各波長におけるスペクトル線の放出係数の比と分光器で得られた強度の比は等しいと考えられる。[2] 今回波長が 472.7nm, 480.6nm である ArII のスペクトル線に着目し、この性質を用いて各温度における (8,000 ~ 13,000K の間で 500K 刻み) 放出係数を計算し、横軸に温度、縦軸に上記のスペクトル線の放出係数比をとりグラフにする。このグラフにスペクトル波形から求めた上記のスペクトル線の強度の比と一致する時の温度をプラズマの温度とする。尚、各波長における放出係数は以下の (1) ~ (8) 式を用いて計算した。[3]

$$\epsilon(\nu) = K(\nu)B_{\nu}(T) \quad (1)$$

$$K(\nu) = K_0(\nu)(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \quad (2)$$

$$B_{\nu}(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (3)$$

$$\frac{N_k^i}{N_i} = \frac{g_k^i}{Q_i} e^{-\frac{E_k^i}{kT}} \quad (4)$$

$$K_0(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{mk}^i N_k^i \Phi(\nu) \quad (5)$$

$$B_{mk}^i = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \frac{g_m^i}{g_k^i} A_{km}^i \quad (6)$$

$$\Phi(\nu) = \frac{2}{\pi\Delta\nu} \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2} \quad (7)$$

$$\Delta\nu = \frac{3c^3}{16\pi^3\nu^3} \sqrt{\frac{g_m^i}{g_k^i} A_{km}^i N_i} \quad (8)$$

ここで $\epsilon(\nu)[\text{W}/\text{m}^3 \cdot \text{sr}]$ は放出係数, $K(\nu)[1/\text{m}]$ は真の吸収係数 $K_0(\nu)[1/\text{m}]$ から誘導放射の効果を差し引いた実質吸収係数, $B_\nu(T)[\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{sr}]$ はプランクの熱放射理論による黒体の放射輝度をそれぞれ表す。また $c[\text{m}/\text{s}]$ は光速, $h[\text{J} \cdot \text{s}]$ はプランク定数, $T[\text{K}]$ は温度, $N_k^i[1/\text{m}^3]$, $E_k^i[\text{J}]$ および g_k^i はそれぞれ i 価の準位 k の原子やイオンの粒子密度数, エネルギー, 及び統計的重みを表す。[4] $N_i[1/\text{m}^3]$, Q_i は i 価の原子やイオンの粒子密度数および分配関数, $K_0(\nu)[1/\text{m}]$ は i 価の原子やイオンにおける周波数 $\nu[1/\text{s}]$ の線スペクトルの真の吸収係数で, B_{mk}^i および $A_{km}^i[1/\text{s}]$ はそれぞれ i 価の原子やイオンにおける吸収の上準位 k から下準位 m への遷移確率, 下準位 m から上準位 k への遷移確率である。 $\Phi(\nu)[\text{s}]$ はスペクトルの形で, 同種の粒子との衝突による圧力幅である。 $\nu_0[1/\text{s}]$ は線スペクトルの共鳴周波数であり, $\Delta\nu(1/\text{s})$ は線スペクトルの半値全幅である。今回粒子数密度 $N_i[1/\text{m}^3]$ は $10^{23}[1/\text{m}^3]$ と一定にした。これは温度が $10,000\text{K}$ 程度のプラズマの場合, 粒子数密度は通常 $10^{23}/\text{m}^3$ のオーダーになるの [4] で今回採用した。

4 シュタルク効果を用いた電子密度の測定

水素原子のシュタルク効果の測定はプラズマ電子密度の測定に非常に有効な手段である。水素原子は可視部にバルマー (Balmer) 系列と呼ばれるスペクトル線の系列がある。バルマー系列の中でも特に主量子数 $n = 4$ から $n = 2$ への遷移による H_β 線は波長が 486.1nm で測定しやすい波長であり理論的にも研究されており, 実験データも豊富でしばしば電子密度の測定に利用される。[5]

H_β 線の半値全幅 (FWHM=Full Width at Half Maximum) を $\Delta\lambda[\text{\AA}, 10^{-10}\text{m}]$ とすると電子密度 $n_e[\text{m}^{-3}]$ は次式で表される。

$$n_e = C(n_e, T)(\Delta\lambda)^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

ここで $C(n_e, T)$ はシュタルクパラメータと呼ばれる電子密度 $n_e[\text{m}^{-3}]$ と温度 $T[\text{K}]$ の関数であり, n_e が 10^{21} , 10^{22} , 10^{23}m^{-3} における温度がそれぞれ $5,000$, $10,000$, $15,000$, $20,000\text{K}$ の時の値を Table.1 に示す。[6] よって H_β 線の半値全幅を測定することで電子密度が測定できる。

Table. 1 Value of Stark parameter.

$n_e[\text{m}^{-3}]$	10^{21}	10^{22}	10^{23}
5,000K	3.68×10^{20}	3.44×10^{20}	-
10,000K	3.58×10^{20}	3.30×10^{20}	2.98×10^{20}
15,000K	3.57×10^{20}	3.26×10^{20}	3.00×10^{20}
20,000K	3.55×10^{20}	3.21×10^{20}	3.03×10^{20}

5 粒子組成の計算課程

プラズマ中の粒子組成を算出するにはサハの電離式, 気体の状態方程式, 電荷中性条件式の3式を連立させて, それぞれの粒子密度を算出する.

5.1 サハの電離式

ある原子の中性状態 (電離段階 $Z=1$) の数密度を $n_{i1}[\text{m}^{-3}]$, 1価電離イオン ($Z=2$) の数密度を $n_{i2}[\text{m}^{-3}]$, 電子密度を $n_e[\text{m}^{-3}]$ とすると, これらの間には次式で与えられるサハの電離式が成立する.

$$n_e \frac{n_{i2}}{n_{i1}} = 2 \frac{Q_{i2}(T)}{Q_{i1}(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{i2}}{kT}\right) \quad (10)$$

ここで, $Q_{i1}(T)$, $Q_{i2}(T)$ はそれぞれ原子 i の中性原子, イオンの分配関数, $m_e[\text{kg}]$ は電子の質量 ($9.11 \times 10^{-31}\text{kg}$), $E_{i2}[\text{J}]$ は $Z=1$ から $Z=2$ への電離エネルギーとする. 一般的に電離段階 Z のイオンとさらに1段階電離が進んだ電離段階 $Z+1$ のイオンのサハの式は

$$n_e \frac{n_{iZ+1}}{n_{iZ}} = 2 \frac{Q_{iZ+1}(T)}{Q_{iZ}(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{iZ+1}}{kT}\right) \quad (11)$$

となる.

ここで E_{iZ+1} は電離段階 Z から $Z+1$ への電離エネルギーである.

5.2 気体の状態方程式

熱力学的平衡状態の理想気体はボイル・シャルル (Boyle-Charles) の状態方程式

$$P = nkT \quad (12)$$

に従う. $P[\text{Pa}]$ は気体の圧力, $n[\text{m}^{-3}]$ は粒子数密度である. 気体が複数から成るときには, 各成分の分圧ごとに (12) 式の状態方程式が成り立つ. プラズマを構成する原子を添え字 i で区別し, 電離段階を Z で区別することにする. 各粒子に対する状態方程式は電離段階を Z_{max} まで考えると

$$P_i = \sum_{Z=1}^{Z_{max}} n_{iZ} kT \quad (13)$$

になり, 電子密度を $n_e[\text{m}^{-3}]$ とするとその分圧 $P_e[\text{Pa}]$ は

$$P_e = n_e kT \quad (14)$$

よってプラズマ中の全圧力を $P[\text{Pa}]$ とすると上式の和よりプラズマ中の原子が i_{max} 種類あるとすると次式なる.

$$P = \left[\sum_{i,Z=1}^{i_{max}, Z_{max}} n_{iZ} + n_e \right] kT \quad (15)$$

5.3 電荷中性条件

プラズマ中のイオンや電子は中性原子の電離から生じたものであるから, 正負の荷電粒子数密度は相等しく, プラズマ中では全体的に中性になっている. 本論文のプラズマの温度は $8,000\text{K}$ から $13,000\text{K}$ と推定されるため, アルゴン, タングステン共に1価電離だけを考えればよく, 2価電離まで考えなくてもよい. 従って電子 e の総数は次式になる.

$$n_e = n_{\text{ArII}} + n_{\text{WII}} \quad (16)$$

6 分配関数

分配関数とはある原子の全てのエネルギー準位 E_{niZ} [J] に励起された電子の状態の数を表している。基底状態からレベル n に励起される確率はボルツマン分布であり、これを全部足してやればあらゆるレベルに電子が励起される全確率になる。

分配関数 $Q(T)$ は各準位 n の統計的重み g_{niZ} とエネルギー E_{niZ} [J] を用いて準位を n_{max} まで考えると

$$Q(T) = \sum_{n=1}^{n_{max}} g_{niZ} \exp\left(-\frac{E_{niZ}}{kT}\right) \quad (17)$$

で表される。統計的重み g_{niZ} とエネルギー E_{niZ} [J] は既知であり [7], ArI, ArII, WI, WII の温度 $T=9,500\text{K}$ から $12,000\text{K}$ まで 500K 刻みの分配関数の計算結果を Table.2 に示す。

Table. 2 Partition function on each temperature.

温度 T [K]	9,500	10,000	10,500
ArI	1.0	1.0	1.0
ArII	5.6	5.6	5.6
WI	35.6	39.2	43.0
WII	38.4	41.8	45.2
温度 T [K]	11,000	11,500	12,000
ArI	1.0	1.0	1.0
ArII	5.7	5.7	5.7
WI	47.1	51.5	56.0
WII	48.9	52.5	56.3

7 実験結果

今回電流が 50A, 75A, 100A の 3 通り実験を行ったが、100A における結果を主体的に検討し、50A, 75A の場合は結果だけを図にまとめる。

7.1 放出係数比による温度の導出

472.7nm, 480.6nm のスペクトル線の各温度における放出係数をそれぞれ ϵ_1, ϵ_2 [$\text{W}/\text{m}^3 \cdot \text{sr}$] とする。横軸に温度、縦軸に放出係数比を採ったグラフを Fig.2 に示す。

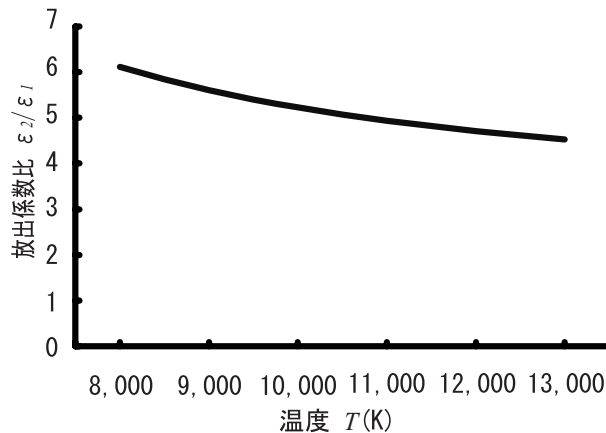


Fig. 2 ϵ_2/ϵ_1 - T characteristic curve.

Fig.2 を見ると温度の上昇と共に放出係数比は減少している。

次に電流 100A の時のスペクトル波形を Fig.3 に示す. Fig.3 に示される 472.7nm, 480.6nm のスペクトル線のスペクトル波形から求めた面積強度をそれぞれ I_1, I_2 とする. そして二つのスペクトル線の面積強度比 I_2/I_1 を計算すると 5.08 となった. この値を Fig.2 の縦軸の強度比に採り, グラフとの交点を読むと温度は 10,500K となった (Fig.4 参照). また電流が 50, 75A の時の面積強度比はそれぞれ 5.28, 5.05 となった. 同様にしてグラフの交点を読むと温度はそれぞれ 9,500, 10,500K となった.

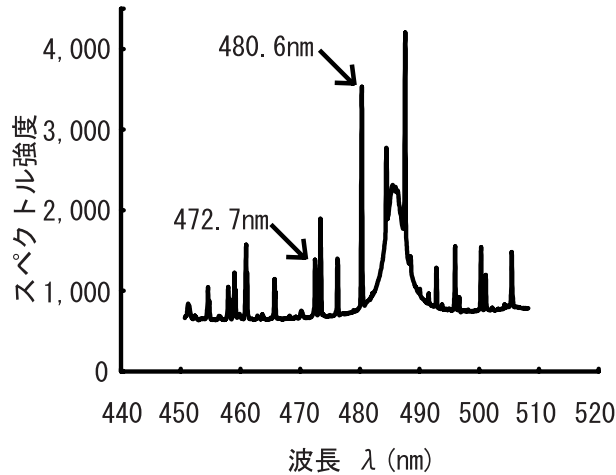


Fig. 3 Spectrum of H_β on 100A plasma.

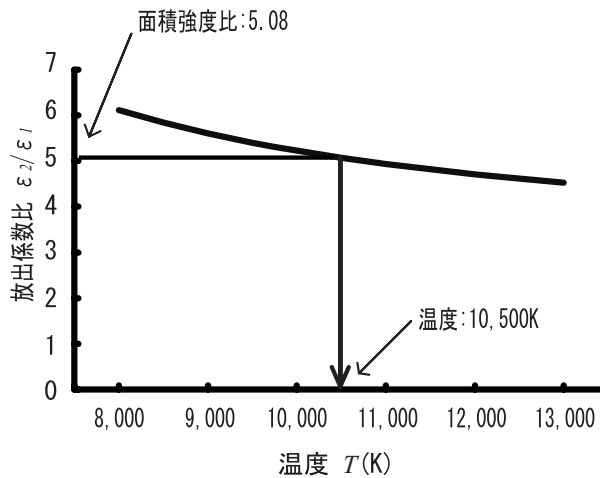


Fig. 4 Calculation of temperature

各電流における温度を Fig.5 に示す. Fig.5 を見ると電流が増すと僅かに増加するが, 相対的には温度は一定になっている.

7.2 電子密度の測定

Fig.3 から H_β 線の半値全幅を測定したところ, 半値全幅 $\Delta\lambda[\text{\AA}]$ は 65.4 \AA になった.

電子密度を算出するためのシュタルクパラメータの値はある程度見当をつけて選出せねばならない. $T[\text{K}]$ が 10,000K 程度の場合, 電子密度は 10^{22}m^{-3} から 10^{23}m^{-3} のオーダーになることがわかっている.[3] そのためシュタルクパラメータ $C(n_e, T)$ は n_e が 10^{23}m^{-3} のオーダー, 温度 T が 10,000K の時の値である 2.98×10^{20} を採用した. 測定温度は 10,000K 以上あるが, シュタルクパラメータは温度に僅かにしか依存し

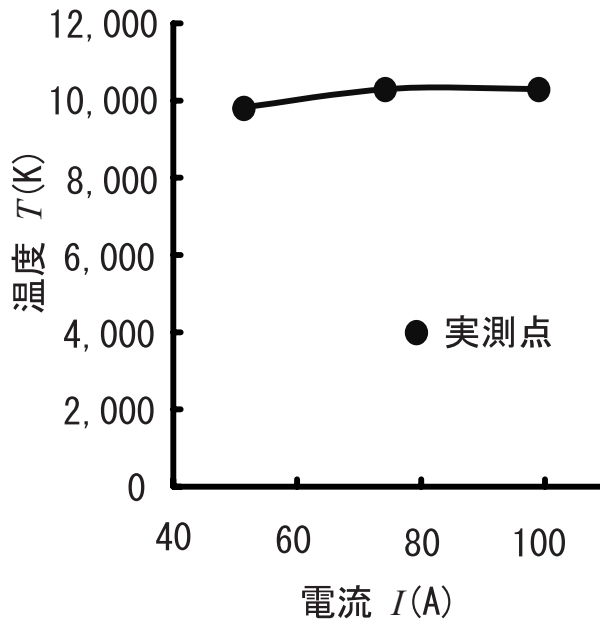


Fig. 5 T - I characteristic curve.

ないのでこの値を用いても差し支えない. よって 100A の時の電子密度 $n_e [\text{m}^{-3}]$ は

$$\begin{aligned} n_e &= C(n_e, T) \Delta \lambda^{\frac{3}{2}} = 2.98 \times 10^{20} \times 65.4^{\frac{3}{2}} \\ &= 1.44 \times 10^{23} \text{m}^{-3} \end{aligned} \quad (18)$$

となった n_e の値を 10^{23}m^{-3} のオーダーと予測して計算したところ, 実際にそのオーダーになり, シュタルクパラメーターの選出に間違いはなかったといえる.

しかし, 50A の場合は計算したところ電子密度が $8.77 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ になり, 10^{23}m^{-3} オーダーにならなかったため 50A の時のシュタルクパラメーターの値は $n_e [\text{m}^{-3}]$ のオーダーが 10^{22}m^{-3} である 3.30×10^{20} を採用した. この値を用いると 50A の $n_e [\text{m}^{-3}]$ は $9.71 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ になる. 各電流の電子密度を Fig.6 にまとめる.

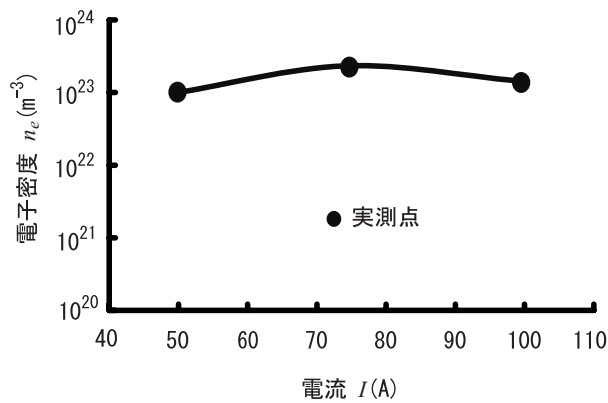


Fig. 6 n_e - I characteristic curve.

Fig.6 を見ると電子密度は電流の増加に伴いわずかに増加しているが, ほとんど一定といってよい.

7.3 各粒子密度の算出

電流が 100A のプラズマの温度は 10,500K なので, ArI, ArII, WI, WII の分配関数は Table.2 よりそれぞれ 1.0, 5.6, 43.0, 45.3 になる. 温度, 電子密度, それぞれの分配関数をサハの電離式, 気体の状態方程式, 電荷中性条件式に代入しプラズマ中の粒子組成を算出する. ただし Ar の電離エネルギーは 2.52×10^{-18} J (15.76eV), W の電離エネルギーは 1.28×10^{-18} J (7.86eV) である.

- サハの電離式

$$n_{\text{ArII}} = 5.63 \times 10^{-3} n_{\text{ArI}} \quad (19)$$

$$n_{\text{WII}} = 5.5 n_{\text{WI}} \quad (20)$$

- 気体の状態方程式

$$\begin{aligned} n - n_e &= n_{\text{ArI}} + n_{\text{ArII}} + n_{\text{WI}} + n_{\text{WII}} \\ &= 5.46 \times 10^{23} \end{aligned} \quad (21)$$

- 電荷中性条件

$$\begin{aligned} n_e &= n_{\text{ArII}} + n_{\text{WII}} \\ &= 1.44 \times 10^{23} \end{aligned} \quad (22)$$

この 4 式から粒子組成が算出でき, ArI, ArII, WI, WII の粒子密度はそれぞれ 3.76×10^{23} , 2.12×10^{21} , 2.62×10^{22} , $1.44 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ になった. 電流が 50A, 75A の結果を Fig.7 に示す. ここで電流が 50A の時の温度 T [K] は 9,500K, 75A の時は 10,500K とし, Table.2 よりその時の分配関数の値を用いた.

8 検討・考察

8.1 吸収作用

本実験で用いたプラズマは小規模であったため, 吸収は行われているが無視できるほど小さかった. 15,000K を超える高温になり, 気圧も高くなると吸収が顕著になるという報告がなされている.[3]

8.2 アークプラズマ温度

今回温度の算出には線強度法を用いずに放出係数の比から温度を算出した. 線強度法で温度を算出する際にはアーベル逆変換を用いてプラズマの真のスペクトルの強度を算出し, その値を用いて計算しなければならない. しかし本実験のプラズマは小規模であり, アーベル逆変換をするにはプラズマの半径が小さすぎるため同法は断念した. 現在小規模なプラズマにおいてもアーベル変換を可能にする装置を考案している段階である. アーベル変換を用いてプラズマ中の分布を知ることが今後の課題となるだろう. そこで, 今回使用した計算から放出係数を算出し, 分光器で得られたスペクトル線の面積強度比から求める方法をとれば真の温度とは言わないまでも, 線強度法よりも正確な温度が出せたと考える. 得られた温度は $10,000 \pm 500$ K と本実験のプラズマの推定温度になった. 平均として電流が 50A から 100A に倍増したのに対し, 温度は 9,500K から 10,500K へと 10% の増加に止まった.

8.3 電子密度

多少誤差はあるものの電流値に関わらず, $(1 \sim 2) \times 10^{23} / \text{m}^{-3}$ オーダーと桁数的にはほぼ一定値を示した. 一般的には, 電流値が大きければ大きい程温度が上昇し, 中性原子が電離して電子が増加するか, アーク半径の増加, 電界の減少 ~ 増加などが考えられる. 今回は温度も電流値に関わらずほぼ一定であった. アーク温度は (電

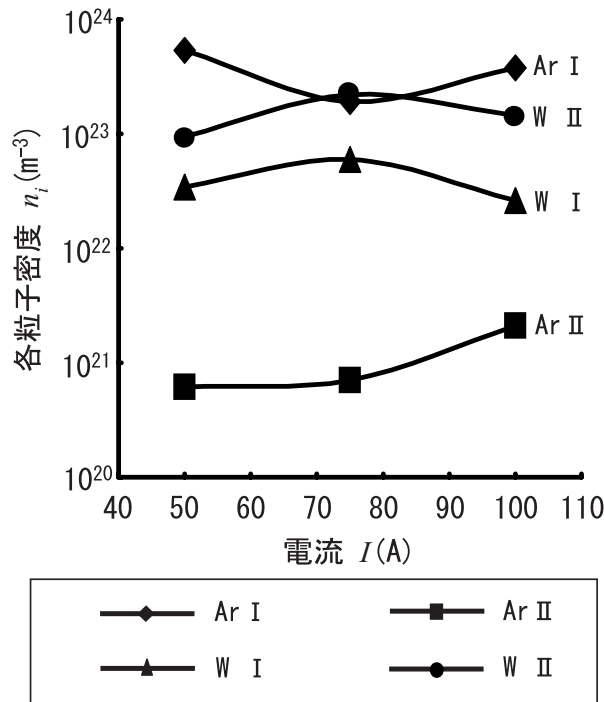


Fig. 7 n_i - I characteristic curve.

流/半径) 比の $1/3$ 乗にほぼ比例するという解析例 [8] からすると、電流の増加に対し、温度が一定であればアーク半径が増加していると思われる。このため電流密度がほぼ均一に保たれ、温度が同じであれば電流値に関わらず電子密度はほぼ一定値をとると思われる。つまり電子密度は電流値よりも温度に強い依存性があると言える。平均としては、電流の倍増に対し、概略、電子密度も倍増の傾向にある。

8.4 粒子組成

各電流において WI と WII の粒子数を比べると中性原子よりイオンの粒子数のほうが多いことがわかる。これはプラズマが 10,000K 程度の高温であり、タングステンの電離エネルギーが小さいため、電極から蒸発したタングステン原子は殆ど電離するからである。アルゴンはこれと逆に電離エネルギーが大きいため 10,000K 程度ではイオンにならずにいる中性原子が多数存在する。

まとめ

1. タングステン電極間における 50A から 100A の大気圧アルゴン雰囲気中のプラズマの中心温度は電流と共に僅かに増加するものの相対的にはほぼ均一値 $10,000 \pm 500K$ と推定された。
2. 電子密度は電流の増加に対し、僅かに増加する傾向にあるものの、相対的にはほぼ一定な $(1 \sim 2) \times 10^{23} m^{-3}$ のオーダーと観測された。
3. 10,000K 程度では電離エネルギーの小さいタングステンはほぼ電離するが、電離エネルギーの大きいアルゴンは殆ど電離しなかった。

謝辞

本実験を行うに際し、装置の準備や改善またデータ処理の方法など色々と御教授、御協力いただいた本学修論生の後町仁士氏、山口慶高氏、吉田秀幸氏、別府卓弥氏、本学卒論生峯島宏明氏、及び中央大学理工学部稲葉研究室

の皆様方に大変感謝しています。

尚, 本研究は中央大学理工学研究所先端技術研究センター(文部科学省私立大学ハイテク・リサーチ・センター)における”超高温プラズマ式環境破壊物質無害化・有効活用技術の研究”の一環として行われた。

参考文献

- [1] W.L.Wiese : *Plasma Diagnostic Techniques* , Academic Press , Chapter 6, p.306, 1965
- [2] 水野仁一・岩尾徹・稲葉次紀 : **放出係数の比から算出したプラズマの温度**, 電気学会・全国大会, No.1-124, pp.153-154, 2002
- [3] 池田弘一・天川正士・渋谷正豊 : **高温高圧アルゴンアークの放射輝度の解析**, 電学論 120-A , pp.414-419 , 2000
- [4] 金沢 慶人 : **中空トーチプラズマの分光分析とダイオキシン分解への応用**, 中央大学修士論文, pp.17-18 , 2000
- [5] 山本 学, 村山 精一 : **プラズマの分光計測**, 学会出版センター, p.128, 1995
- [6] H.R.Griem : *Spectral Line Broadening by Plasma* , Academic Press , New York, 1974
- [7] National Institute of Standards and Technology : *NIST Atomic Spectra Database* , [http://:Physics.nist.gov/](http://Physics.nist.gov/), 1999
- [8] 稲葉次紀・鬼頭幸生・宮地巖 : **大電流 SF₆ ガスアークの電位の傾き**, 電学論 92-A , pp.179-188 , 1972