

## 講座 アークプラズマによる接合プロセス

### 3. アーク溶接の電極および溶融池現象

田代真一, 田中 学

大阪大学接合科学研究所

(原稿受付: 2012年6月28日)

電極および溶融池の現象ならびにこれらとアークプラズマとの相互作用について述べる。GTA 溶接では、アークプラズマとの熱的バランスにより、電極の表面温度や実効仕事関数等が決まる。これらは陰極点の熱電子放出特性に影響し、プラズマ中の電流密度の変化を通じて、プラズマの温度ならびに陰極先端近傍での電磁ピンチ力を駆動力としたプラズマ気流の速度に影響する。材料の溶け込み形状は、プラズマからの入熱に加え、溶融池対流による熱輸送現象に依存する。この溶融池対流の主な駆動力は、電磁力やマランゴニ力、プラズマ気流によるせん断力や浮力等であり、中でも電磁力やせん断力（摩擦力）はプラズマの電流密度やプラズマ気流速により決まるため、要求される溶け込み形状を得るためにはプラズマ特性のコントロールが不可欠となる。近年では、以上のようなアークプラズマと電極および溶融池との相互作用についての数値シミュレーションによる研究が盛んに行われているため、これらも交えて紹介する。

#### Keywords:

joining, welding, arc plasma, thermal plasma, heat source, tungsten cathode, weld pool

#### 3. 電極および溶融池の現象ならびにこれらとアークプラズマとの相互作用

本章では電極および溶融池の現象ならびにこれらとアークプラズマとの相互作用について述べる。図1はGTA 溶接における力学的・熱的バランスの概要を示したものである。高融点物質であるタングステンを非消耗電極として用いるGTA 溶接では、アークプラズマとの熱的バランスにより、電極の表面温度や実効仕事関数等が決まる。これら

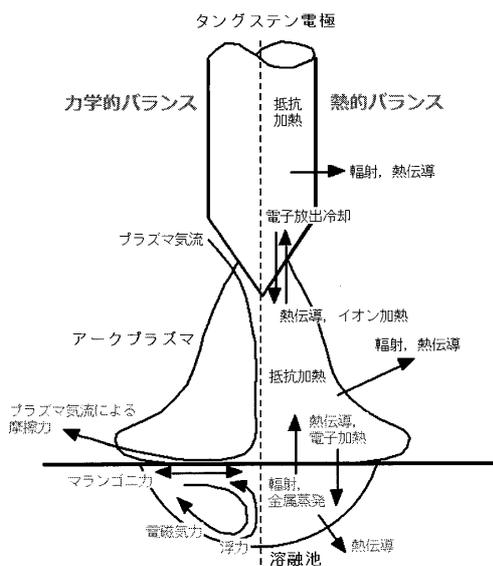


図1 GTA 溶接における力学的・熱的バランス。

は陰極点の熱電子放出特性に影響し、プラズマ中の電流密度の変化を通じて、プラズマの温度ならびに陰極先端近傍での電磁ピンチ力を駆動力としたプラズマ気流の速度に影響する。材料の溶け込み形状は、プラズマからの入熱に加え、溶融池対流による熱輸送現象に依存する。この溶融池対流の主な駆動力は、電磁力やマランゴニ力、プラズマ気流によるせん断力や浮力等であり、中でも電磁力やせん断力（摩擦力）はプラズマの電流密度やプラズマ気流速により決まるため、要求される溶け込み形状を得るためにはプラズマ特性のコントロールが不可欠となる。近年では、以上の様なアークプラズマと電極および溶融池との相互作用についての数値シミュレーションによる研究が盛んに行われているため、これらも交えて紹介する。

#### 3.1 電極現象

陰極からの電子放出特性は陰極材質と温度に強く依存する。金属内部から電子を放出させるのに必要な最小エネルギーを仕事関数と呼ぶが、この仕事関数の違いが電子放出現象についての陰極材質の違いを演出する重要なファクターになる。温度  $T$  の陰極表面から単位面積あたり熱的に放出される電子による電流密度は、次のリチャードソン・ダッシュマンの式で与えられる。

$$J_e = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi_K}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $A$  はリチャードソン定数と呼ばれる陰極材料に依存する定数であり、主に実験により与えられる。また、 $\phi_K$

は陰極材料の仕事関数,  $k_B$  はボルツマン定数である。(1)式が意味するところは, 温度が高く仕事関数が低いほど熱電子放出電流密度が急激に大きくなるということである。

アーク放電の陰極は, 電子放出の機構からみれば, 熱陰極型と冷陰極(あるいは非熱陰極)型に分類される。リチャードソン・ダッシュマンの式は前者に相当し, 代表的な金属としては3000°C程度の高温においても固体(あるいは液体)として電極の役割を果たすことが可能なタングステンやモリブデンといった高融点金属が上げられる。したがって, 非消耗電極のタングステン電極を用いるGTA溶接の場合, 電極の電子放出機構はリチャードソン・ダッシュマンの式で表される熱陰極型になる。したがって, 安定なアーク放電の電極としては, (1)式にみるように融点が高く仕事関数の低い材料が適しているといえる。GTA溶接用電極のタングステンには, 一般的に, 電子エミッターとして2%程度の酸化トリウム( $\text{ThO}_2$ )や酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )等が添加されており, 純タングステン金属に比べて低い実効仕事関数で作動するように工夫されている。

著者らは, 波長可変のレーザー照射による光電効果を利用し, GTAアークにおける陰極作動中タングステン電極の実効仕事関数のin-situ測定を行った[1]。その結果, アーク電流200 Aの条件において得られたW電極, 2% $\text{ThO}_2$ -W電極および2% $\text{La}_2\text{O}_3$ -W電極の各実効仕事関数はそれぞれ4.6 eV, 2.8 eV, 3.0 eVであった。これらの実験値は, W,  $\text{ThO}_2$  および  $\text{La}_2\text{O}_3$  の各物質の仕事関数の文献値(W: 4.5 eV,  $\text{ThO}_2$ : 2.7 eV,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 3.1 eV)[2]と比較して極めてよく一致した。これより, 200 Aという十分にエネルギー入力が大きく, タングステン電極もアークプラズマも十分に温められている条件では, タングステン電極の実効仕事関数というものは, 各々の物質の仕事関数に一致することが明らかとなり, 特に,  $\text{ThO}_2$  や  $\text{La}_2\text{O}_3$  というような電子エミッターがわずかに2%程度しか添加されていないにも関わらず, それらが添加されたタングステン電極の実効仕事関数は電子エミッターそれぞれの仕事関数にほぼ収束することが明らかになった。

以上のin-situ測定の結果は, GTAアークにおける陰極作動中タングステン電極の表面が電子エミッターによって極めて薄く覆われている, ことを示唆している。さらに, 覆うということは, 電極現象が電子エミッターの融点にも強く影響される, ことを示唆している。そこで, 著者らはGTAアークのタングステン電極でみられる現象を図2に示すようなコンセプトに基づきモデル化した。すなわち, (a)仕事関数の低い電子エミッターが電極からの熱電子放出機構の主体となる。(b)仕事関数の高いタングステンは熱電子放出への寄与が非常に小さい。(c)電極表面温度が電子エミッターの融点以下の領域では, 電子エミッターが固体のまま島状(約5  $\mu\text{m}$ )に分散し[3], タングステン電極表面の約5%を占める。この根拠は, 一般的に $\text{ThO}_2$ や $\text{La}_2\text{O}_3$ が2 wt%添加されており, この数値を体積%に変換すると4から6 vol%になるためである。(d)電極表面温度が電子エミッターの融点以上の領域では, 電子エミッターが溶融し, 極めて薄くタングステン電極の表面を完全に覆う。

モデルの簡略化のため, 電極表面近傍に形成される電気シースを考慮せず, 図3に示すように, 電子エミッターによる熱電子放出の役割を電極表面に接するアークプラズマの電気伝導率に置き換えた。すなわち, タングステン電極の表面温度が電子エミッターの融点以上の場合, 電極表面に接するアークプラズマの電気伝導率はそのままの数値となるが, 逆に電子エミッターの融点以下の場合, 電極表面に接するアークプラズマの電気伝導率を通常の5%の値とした。これは, 電子エミッターの融点以下では, 電子エミッターが固体のまま島状にタングステン電極の表面に分散しているためである。電流は $I = S\sigma E$ で表されるので, 5% (表面積)を5% (電気伝導率)に置き換えても数学的には問題ない。

モデルの対象として, 2% $\text{ThO}_2$ -W, 2% $\text{La}_2\text{O}_3$ -W, および2% $\text{CeO}_2$ -Wの3種類の電極を選定した。表1にモデルに用いた物性値を示す[3,4]。なお, タングステン電極の製造時に水素雰囲気焼結プロセスを伴うが,  $\text{CeO}_2$ は水素によって還元され $\text{Ce}_2\text{O}_3$ に変化することが報告されている[6,7]。本モデルでは, 添加したすべての $\text{CeO}_2$ が $\text{Ce}_2\text{O}_3$ に還元されたものとして取り扱った。

図4は, 3種類のタングステン電極を使用した場合の数値計算シミュレーションの結果であり, それぞれ左側が流れ場, 右側が温度場を示している。また, 流れ場側のタングステン電極の部分には, 電子エミッターの溶融領域も合わせて示してある。GTAアークの条件はアーク電流200 Aおよびアーク長5 mmであり, 陽極は水冷銅板を仮定した。

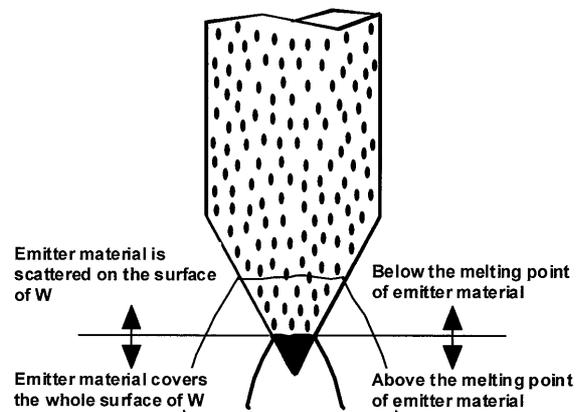


図2 タングステン電極で見られる現象のモデル化コンセプト。

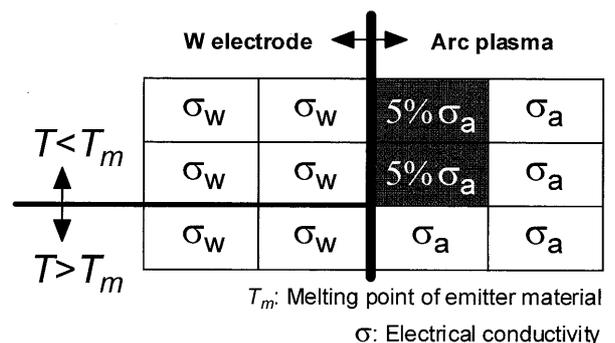


図3 タングステン電極表面のモデル化。

表1 モデルに与えた各種物性値.

Emitter	$\phi$ (eV)	M.P. (K)	A (A/cm <sup>2</sup> K <sup>2</sup> )
W	4.5	3653	70.0
ThO <sub>2</sub>	2.7	3323	5.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	2490	96.0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.2 (CeO <sub>2</sub> :3.2)	1963 (CeO <sub>2</sub> : 2873)	30.0 Arbitrary value

\*CeO<sub>2</sub> is reduced to Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after sintering in H<sub>2</sub> atmosphere.

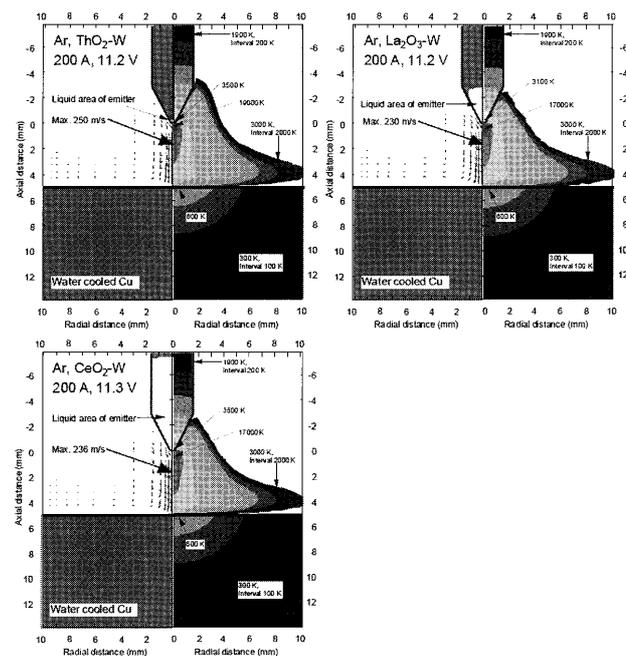


図4 各種タングステン電極を使用したGTAアークの数値計算シミュレーション結果.

まず、それぞれのアーク電圧は約 11.2 V であり、電極の違いによる差はほとんどない。この傾向は実験で示された結果と非常によく一致している [3, 4]。一方、アークプラズマの状態は電極の種類によって異なっている。特に、2% ThO<sub>2</sub>-W の場合、電極先端近傍においてアークプラズマの最高温度が 19000 K に達しており、その値は他の 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W および 2% CeO<sub>2</sub>-W の場合のプラズマ最高温度に比べて明らかに高い。この理由は、表 1 に示すように ThO<sub>2</sub> の融点が 3323 K と非常に高く W の融点 3653 K に比べてあまり差がないため、ThO<sub>2</sub> の溶融領域が電極先端のごく一部に限られることに起因している。したがって、熱電子放出機構の主体をなす ThO<sub>2</sub> の領域が電極先端部に集中しているため、電極先端におけるアークルート部、すなわちアーク電流経路が電極先端のごく一部に集中して電流密度が上昇した結果、電極先端近傍におけるジュール加熱が増加してアークプラズマの最高温度が上昇したものである。同時に、電流密度の上昇は局所的な電磁ピンチ力を増加させるため、プラズマ気流の最高速度も上昇し、250 m/s に達している。

一方、2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W および 2% CeO<sub>2</sub>-W の場合、表 1 に示

すように La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点が 2490 K、また Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点が 1963 K と低く、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶融領域が電極先端部を広く覆う。したがって、熱電子放出機構の主体をなす La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の領域が電極先端部を広く覆うため、電極先端におけるアークルート部が拡がり、比較的均一で広範囲なアーク電流密度分布が形成される。この結果、電極先端近傍におけるアークプラズマの最高温度が 17000 K、プラズマ気流の最高速度が 230 m/s 程度になり、2% ThO<sub>2</sub>-W の場合に比べて明らかに低下する。

図 5 に電極表面温度分布を示す。電極先端でみられる最高温度は、2% ThO<sub>2</sub>-W の場合に 3776 K、2% CeO<sub>2</sub>-W の場合に 3620 K、2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W の場合に 3210 K である。2% ThO<sub>2</sub>-W の場合と 2% CeO<sub>2</sub>-W の場合は W の融点 3653 K の前後となるが、2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W の場合はそれらに比べて約 400 K も低い。これらの結果は Haidar らによって示された実験結果と極めてよく一致している [5]。さて、2% ThO<sub>2</sub>-W の場合に電極最高温度が高くなるのは、前述のようにアークルート部が集中し、アーク電流密度が増加するためである。一方、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の仕事関数が 3.1 eV であり ThO<sub>2</sub> の 2.7 eV に比べて高くなるにも関わらず、2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W の場合に電極最高温度が低くなるのは、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点が低く電極先端部に広く覆ってアークルート部が拡大し、アーク電流密度が均一に低下するためである。それでは、2% CeO<sub>2</sub>-W の場合はどうして電極最高温度が高くなるのであろうか。表 1 に示すように、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の仕事関数は 3.2 eV であり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれとほぼ等しい。また、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が電極先端部に広く覆ってアークルート部が拡大している。2% CeO<sub>2</sub>-W の場合に電極最高温度が高くなる理由は、リチャードソン定数が低いことである。表 1 に見るように、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のリチャードソン定数は 96.0 A/cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup> であるが、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれは 30.0 A/cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup> であり、明らかに低い。このリチャードソン定数の低さが同じアーク電流密度を確保するための作動温度を上昇させているのである。

このように、GTA 溶接に代表される非消耗電極でみられる現象は、リチャードソン・ダッシュマンの式で表される熱電子放出機構によって支配されており、それには電子

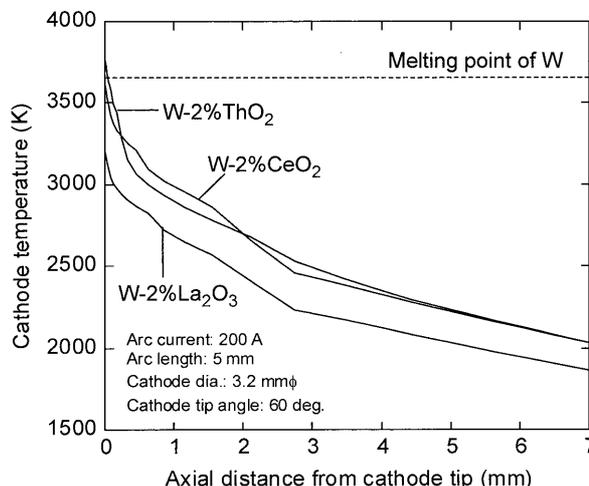


図5 作動中タングステン電極の表面温度分布.

エミッターの仕事関数, 融点, そしてリチャードソン定数の3つが極めて重要な要素になっている。これらの要素の違いが電極先端におけるアーク根部を支配し, 電極近傍のアーク電流密度を変化させ, 結果的にアークプラズマ温度やプラズマ気流速度に強く影響を与える。また, 電極の作動温度も変化することから, 電極寿命の違いに深く関わっていることはいままでの間もない。

### 3.2 溶融池現象

前述のように, GTA 溶接プロセスは「電極-アークプラズマ-溶融池」の密接なエネルギーバランスにより成り立っている。一方, 溶融池の形成にはアークから運ばれるエネルギー輸送も重要であるが, その後の溶融池内でのエネルギー輸送も極めて重要である。熱伝導率の高いアルミニウム等の場合と異なり, 鋼のGTA溶接では, 熱伝導よりも対流によるエネルギー輸送が支配的になるため, 溶融池における対流現象の違いによって溶接部の溶込み形状が大きく違ってくる。GTA溶接における溶融池内での対流の駆動力として, 図1に示すように, 従来から4つが考えられている。すなわち, アークによって発生したプラズマ気流(陰極ジェット)によるせん断力, 溶融池内での密度差に起因する浮力, 溶融池内を流れる電流に起因する電磁気力, 溶融池の表面張力差に起因するマランゴニ力である。これらを駆動力として次のような向きの溶融池内対流が発生すると考えられる。すなわち, プラズマ気流によっては中心から外向き, 浮力によっても(下向き溶接の場合)外向き, 電磁気力によっては逆に中心へ内向き, 表面張力によっては場合によって外向きにも内向きにもなる。ここで, 表面張力において二通りの対流が発生する場合のある理由は, この対流が溶融池の表面張力差を駆動力としているため表面張力の温度変化が正か負で対流方向が逆転することにある。以上の4つの駆動力の微妙なバランスによって溶融池内のマクロな対流が決定され, その対流による熱輸送によってGTA溶接における溶融池形成が支配されているといえる[6]。

酸素(O)やイオウ(S)などの表面活性元素が不純物微量元素として母材に比較的高い濃度で存在する場合, 溶込みが深くなることは古くから知られており, これには表面活性元素による表面張力温度勾配の逆転とそれに起因する表面張力差を駆動力とした溶融池のマランゴニ対流の変化が関係しているものと考えられている。ここでは, GTA

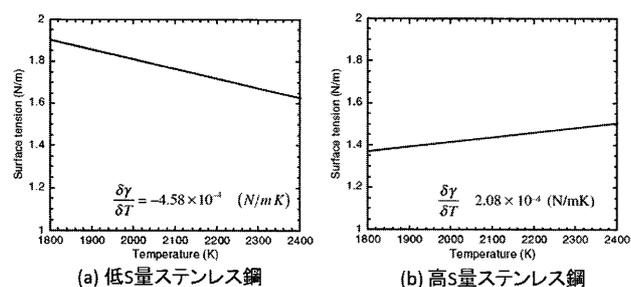


図6 数値計算シミュレーションで仮定されたステンレス鋼の表面張力の温度変化。

溶接を対象として, アークプラズマとの相互作用を通じて溶融池が形成されるプロセス, ならびに表面活性元素がこれに及ぼす影響について数値シミュレーションにより検討された結果を紹介する。図6は本章の数値計算モデルに与えた表面張力の温度変化の仮定であるが, (a)は低S量ステンレス鋼の場合, (b)は高S量ステンレス鋼の場合を想定したものである。低S量ステンレス鋼では温度とともに表面張力が低下し, 逆に高S量ステンレス鋼では温度とともに表面張力が上昇していることがわかる。

シールドガスをアルゴン, アーク電流を150 Aとしてステンレス鋼を20秒間静止GTA溶接した場合の計算結果を図7および図8に示す。図7は低S量ステンレス鋼(LS)の場合, 図8は高S量ステンレス鋼(HS)の場合である。ともに(a)は温度場, (b)は速度場である。なお, ステンレス鋼の融点を1750 Kと仮定した。温度場については, タングス

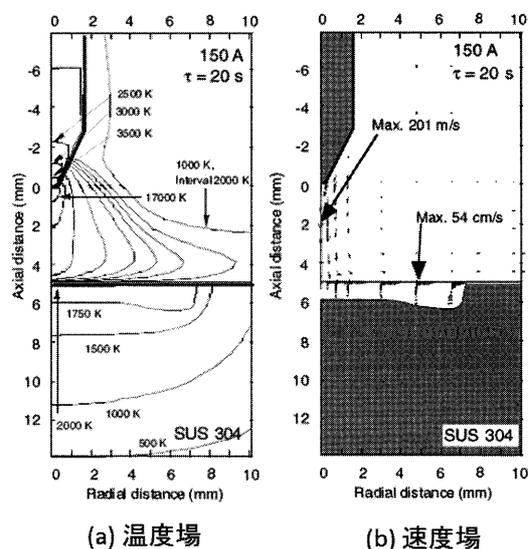


図7 20秒間のステンレス鋼(LS)の静止GTA溶接(アルゴン, 150 A)における(a)温度場と(b)速度場。

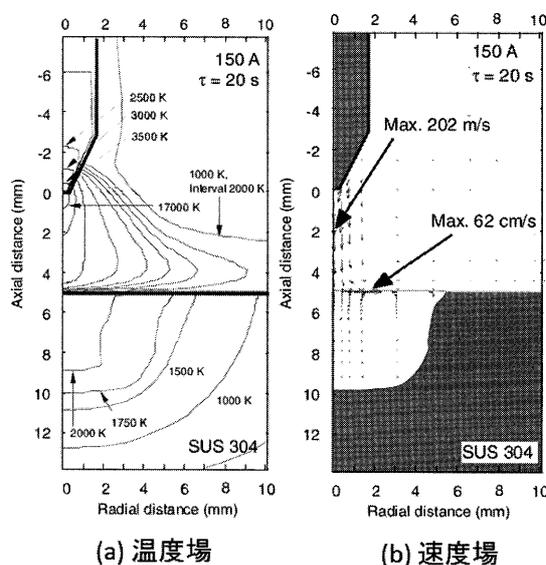


図8 20秒間のステンレス鋼(HS)の静止GTA溶接(アルゴン, 150 A)における(a)温度場と(b)速度場。

ステン電極の最高温度は先端部で約 3500 K、アークプラズマのそれは約 17000 K であり、ステンレス鋼では溶融池が形成されており、中心部表面において約 2000 K の最高温度を示している。一方、速度場を見ると、アークプラズマ領域においてタングステン電極からアーク中心部を通って溶融池表面に向かって強く流れるプラズマ気流が示されており、その最高速度は約 200 m/s に達している。図 7 と図 8 を比較すると、タングステン電極やアークプラズマ領域においてほとんど変化がないにも関わらず、ステンレス鋼の溶込み形状に大きな違いがみられることに気づく。この数値計算と同じ条件で静止 GTA 溶接した実験結果が図 9 であるが、双方ともよく一致し、低 S 量ステンレス鋼では幅が広く浅い周辺溶込み形状となり、一方、高 S 量ステンレス鋼では幅が狭く深い溶込み形状になっていることがわかる。

溶融池内対流の駆動力の主な支配因子についての理解を助けるために、図 1 に示した 4 つの駆動力を別々に分離し、それぞれの力のみが働く場合を想定して計算した。その結果を図 10 に示す。プラズマ気流によるせん断力では溶融池内の流速が最大で 47 cm/s に達している。また、マランゴニ力でも最高速度が 18 cm/s に達している。一方、浮力では最高速度が 1.4 cm/s しかなく、また電磁力でも最高速度が 4.9 cm/s しかない。このことは、アルゴンシールドの GTA 溶接の場合、ステンレス鋼における溶融池内対流の駆動力としてプラズマ気流による溶融池表面のせん断力と表面張力差によるマランゴニ力が他の 2 つの駆動力に比べて明らかに支配的であることを示している。このことより、図 7 の低 S 量ステンレス鋼では、マランゴニ力による外向き方向の駆動力にプラズマ気流の外向きのせん断力が加わるため、溶融池表面での最高速度が 54 cm/s にも達する非常に速い外向きへの溶融池内対流が発生し、この強い外向きの対流がステンレス鋼中の熱輸送現象を支配して

幅で浅い溶込み形状になっていると説明できる。

一方、図 8 の高 S 量ステンレス鋼の場合では、マランゴニ力が内向きに逆転するため、それとプラズマ気流による外向きのせん断力との複雑な干渉によってマクロな対流が決定されていると言える。溶接開始後 1, 5, 10 秒における途中の段階での速度場を図 11 に示す。溶接開始の初期段階では大きく分けて 3 つの流れが存在していることがわかる。図 12 は溶接開始 1 秒後の溶融池表面に加えられるプラズマ気流のせん断力とマランゴニ力を示したものである。参考までに表面張力も合わせて示した。プラズマ気流は電極直下の溶融池中心部においては激み点となるため気流速度が遅く、溶融池表面のせん断力も小さい。さらに、溶融池端部においてもプラズマ気流速度が低下し、それに伴い外向きのせん断力が小さくなる。このため、プラズマ気流によるせん断力の弱いこれらの領域ではマランゴニ力が優勢となり溶融池内の内向き流れを発生させる。一方、その中間領域では、最大値が 50 Pa 程度に達するプラズマ気流

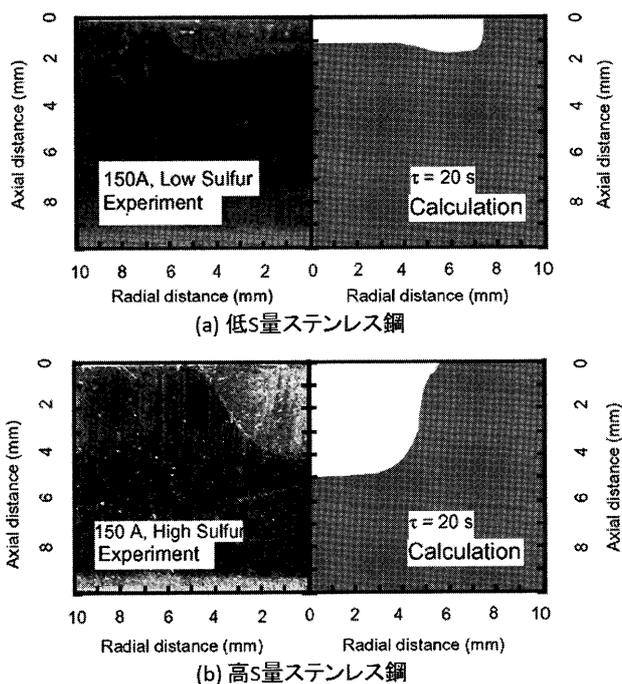


図 9 溶融池形状の比較。

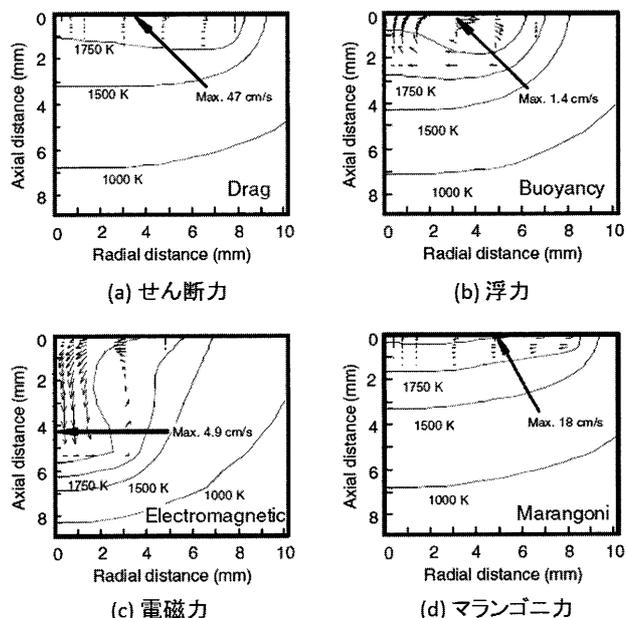


図 10 アルゴン GTA 溶接における溶融池内での対流駆動力。

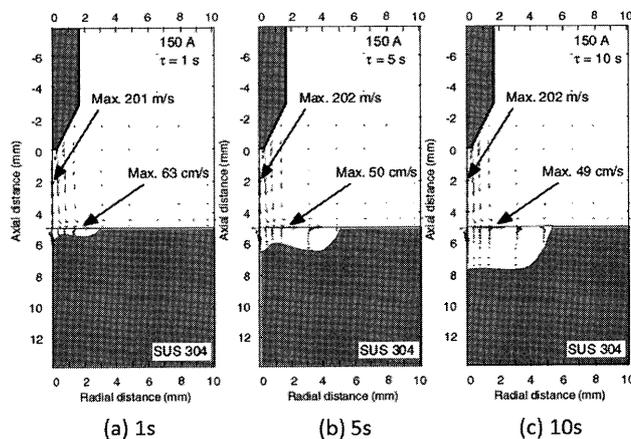


図 11 ステンレス鋼 (HS) の静止 GTA 溶接 (アルゴン, 150 A) における速度場の時間変化。

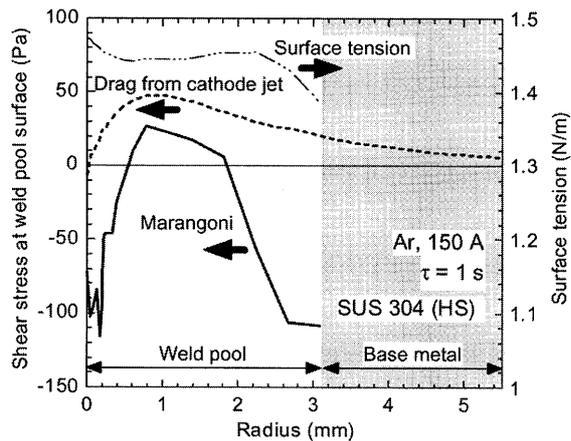


図12 溶融池表面に加えられるプラズマ気流のせん断力とマランゴニ力ならびに表面張力。

によるせん断力が優勢となり外向きの流れを発生させる。特に、溶融池表面の外向きの流れは溶融池半径方向への若干の温度上昇を導き、これがマランゴニ力の方向も逆転させて双方の合力によって強い外向きの流れを形成していることが理解できる。図8の溶融池における最大流速は外向きに62 cm/sに達しているが、それは以上の理由による。しかしながら、溶融池半径方向への若干の温度上昇は逆に溶融池端部での急激な温度低下を発生させ、溶融池端部において-100 Pa程度に達する非常に強い内向きのマランゴニ力となる。その結果、溶接開始20秒後の図8では、プラズマ気流のせん断力を主駆動力とした外向きの小さな循環流が溶融池中央部表面付近に残るだけで、マクロな対流は溶融池端部におけるマランゴニ力を駆動力とした内向きの大きな循環流として形成されている。これが高S量ステンレス鋼の場合に幅が狭く深い溶込み形状を形成するのである。

図7および図8における溶融池の表面温度分布を図13に示す。合わせて赤外線放射温度計により測定した実験値も示した。低S量ステンレス鋼では溶融池半径方向へ緩やかに低下するのに対して、高S量ステンレス鋼では溶融池半径方向への若干の温度上昇のあと半径2 mm付近より急激に温度が低下していることがわかる。この2 mm付近が外向きの対流と内向きの対流が出会う位置に相当している。なお、通常のGTA溶接とA-TIG溶接についても溶融池表面温度分布は同じ傾向を示すことが実験的に明らかになっている。

図14は、図7および図8に至る溶融池の深さ(D)と幅(W)の比の時間変化を示したものである。低S量ステンレス鋼の場合、溶融池形状は時間に対してあまり変動がなく、ほぼ0.1で一定のまま大きくなっている。一方、高S量ステンレス鋼の場合、溶接開始5秒後より溶融池幅がほぼ一定となるかわりに溶融池深さが増加し、結果的に溶融池形状は時間とともに変動して20秒後には0.45に達していることがわかる。これらの違いも先ほど説明した溶融池内部の対流現象に起因したものである。

以上のように、GTA溶接における材料の溶け込み形状は、プラズマからの入熱のみならず、溶融池対流による熱

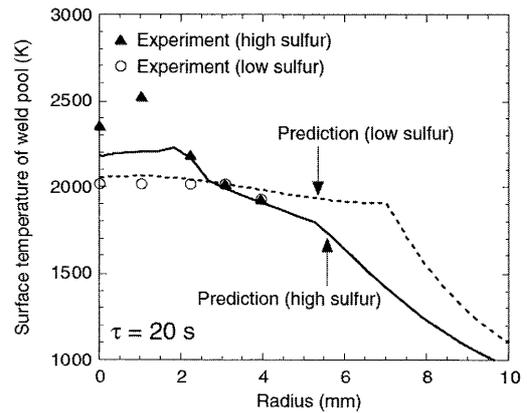


図13 20秒間のステンレス鋼のアルゴン静止GTA溶接における溶融池表面温度分布。

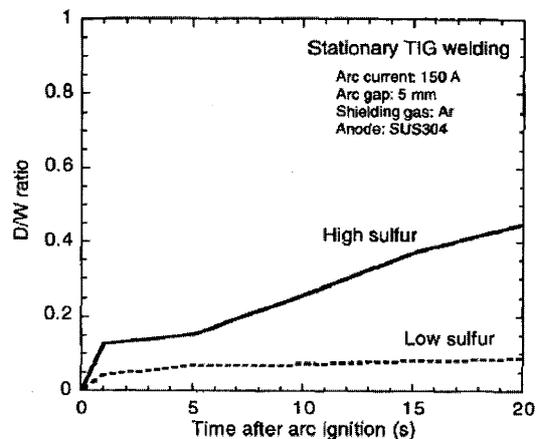


図14 アルゴン静止GTA溶接による溶融池の深さ(D)と幅(W)の比の時間変化。

輸送現象に強く依存し、その制御には「電極-アークプラズマ-溶融池」の相互作用の理解が重要となる。

#### 4. おわりに

本講座ではアークプラズマによる接合プロセスと題して、アーク溶接におけるプラズマの熱源特性の制御のための基本となるプラズマ特性や電極現象、ならびに材料に生じる溶融池の現象について触れるとともに、プラズマと電極および溶融池間での熱的・力学的相互作用等についても解説した。

#### 参考文献

- [1] M. Tanaka, M. Ushio, M. Ikeuchi and Y. Kagebayashi, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 29 (2005).
- [2] V.S. Fomenko, *Emission Properties of Materials* (Kiev, Naukova Dumka, 1970).
- [3] A.A. Sadek, M. Ushio and F. Matsuda, Metall. Trans. A **21A**, 3221 (1990).
- [4] M. Ushio, A.A. Sadek, F. Matsuda, Plasma Chem. Plasma Process. **11**, 81 (1991).
- [5] J. Haidar and A.J.D. Farmer, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 2089 (1995).
- [6] M. Tanaka *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **23**, 585 (2003).