

## 과전압 보호용 황동전극 기체방전관의 절연파괴 특성

김민일 · 정의경 · 이세현\* · 이영석†

충남대학교 정밀응용화학과, \*한국폴리텍IV대학 전기전자공학과  
(2009년 12월 28일 접수, 2010년 1월 15일 채택)

### The Electrical Breakdown Characterization of Gas Discharge Tube using Brass Electrode for Surge Protector

Min Il Kim, Euigyung Jeong, Sei-Hyun Lee\*, and Young-Seak Lee†

Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Electrical and Electronic Engineering, Korea Polytechnic IV College, Daejeon 300-702, Korea  
(Received December 28, 2009; Accepted January 15, 2010)

본 연구에서는 기체방전관의 과전압 보호 성능과 수명에 미치는 절연파괴 특성을 알아보기 위하여 황동전극을 이용하여 기체방전관을 제조하였다. 황동전극을 이용한 기체방전관의 절연파괴 특성은 인가전압의 기울기와 방전관 내부의 질소기체 압력을 통하여 알아보았다. 방전관 인가전압의 기울기가 증가할수록 절연파괴 전압과 방전 시 소비되는 에너지량이 크게 상승되었고, 절연파괴 시간은 감소되었다. 방전관 내부 질소기체의 압력이 감소할수록 절연파괴 전압과 절연파괴 소요시간, 방전 소비에너지량이 크게 감소되었다. 결과적으로, 방전관의 과전압 보호 성능 및 수명을 증진시키기 위해서는 절연파괴 전압과 절연파괴 소요시간, 방전 시 소비되는 에너지량이 감소되어야 함을 알 수 있었다. 한편, 방전관 내부 질소기체 압력이 방전관의 자체 수명 및 과전압 보호 성능에 영향을 미침을 알 수 있었다.

In this study, a brass electrode gas discharge tube (GDT) was prepared to investigate its discharge characterization, which affects surge protection efficiency and lifetime of GDT. Discharge characterization of GDT using a brass electrode was investigated by changing applied voltage gradient and nitrogen gas pressure inside the GDT. As applied voltage gradient in GDT increased, electrical breakdown voltage and threshold energy largely increased and electrical breakdown time delay decreased. It was found that electrical breakdown voltage, electrical breakdown time delay, and threshold energy were largely decreased with decreasing the nitrogen gas pressure in GDT. As a result, electrical breakdown voltage, electrical breakdown time delay, threshold energy needed to be decreased to increase surge protection efficiency and lifetime. It was also found that the nitrogen gas pressure of GDT influenced strongly the performances as well as life span of it.

**Keywords:** gas discharge tube, brass electrode, electrical breakdown, surge protection

## 1. 서 론

최근 산업사회의 기술고도화와 전자, 통신기기의 급속한 발전 및 대량 보급에 의해 전기회로의 사용이 급증하고 있다. 이러한 전기회로의 사용 급증과 전력 공급의 일시적 중단, 외란 등은 전압이 순간적으로 허용범위를 벗어나게 하여 전력 품질의 신뢰성에 영향을 주게 된다. 전력 품질의 신뢰성을 떨어뜨리는 주요 요인으로는 고주파, 불균등한 전압의 파형, 전압의 순간변동, 과전압(surge)의 발생 등을 들 수 있다. 이 중 과전압이 전기회로에 침입하였을 경우 전자, 통신기기의 파괴 및 화재 유발등과 같은 문제가 발생한다. 이에 따라 과전압으로부터 전기회로를 보호하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 과전압으로부터 전기회로를 보호하는 방법으로는 반도체 다이오드나 기체방전관(Gas discharge tube, GDT) 등이 있는데, 기체방

전관은 반도체 다이오드 보다 전기 용량이 적어 회로의 주파수 대역 폭을 제한하지 않아 주로 통신장비에 이용되는 전기회로를 보호하기 위하여 사용되고 있다[4].

일반적으로 방전관은 혼합기체나 불활성 기체가 채워진 세라믹관 내부에 두 개의 전극이 서로 평행한 상태로 떨어져 있는 것으로 구성되어 있다. 기체방전관은 정상적인 전압과 전류가 흐를 경우 전기회로보다 저항이 높아 정상적인 전압과 전류가 전기회로로 흐르는데 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 과전압이 전기회로로 침입하였을 경우, 기체방전관에서 절연파괴가 일어나 보호하고자 하는 전기회로보다 저항이 작아져 과전압이 전기회로로 흐르는 것을 방지할 수 있다[5,6]. 그 중, 전극은 일함수(work function)와 전극표면 거칠기에 따라 절연파괴 특성이 변화한다. 또한, 전극의 일함수가 작을수록 전극표면에서 전자가 쉽게 방출할 수 있어, 절연파괴가 일어나는데 필요한 전압이 감소한다[8]. 전극의 표면 거칠기가 증가할수록 전극표면에서 방출되는 전자의 집중도가 증가하여 전사사태(electron avalanche)나 스트리

† 교신저자(e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

Table 1. The Constituent of Brass Electrode

Materials	Component (%)	Work function (eV)
Copper	60~63	4.47
Zinc	33~37	3.74
Lead	2.5~3.7	4.02
Iron	0.35 max	4.36

머(streamer)를 보다 쉽게 형성할 수 있다[9]. 황동전극은 구리와 아연이 주성분인 합금으로 우수한 전기 전도성을 가지며, 경제적으로 저렴하고, 성형이 용이하다. 또한 황동전극의 주성분 중 하나인 아연의 일함수는 3.74 eV로 일함수가 낮은 금속에 속한다[10]. 절연파괴 특성은 기체의 압력에 따라 두 전극 사이에 존재하는 기체의 몰수에 따라 변화하게 된다. 두 전극 사이에 존재하는 기체의 몰수는 전자가 기체에 충돌할 수 있는 기회와 기체에 흡수되는 전자 수가 달라져 절연파괴 특성을 변화시킨다[11]. 이렇게 절연파괴가 일어나면 떨어져 있는 두 전극 사이에 전류가 흐르게 되며, 이러한 전류의 흐름으로 인하여 발생한 열은 전극 표면에 용삭을 일으켜 전극의 표면 거칠기를 변화시킨다[12]. 이와 같이 기체의 절연파괴 자체 특성에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 절연파괴 특성을 기체방전관에 응용한 과전압 보호용 기체방전관의 성능에 대한 고찰은 미비하다.

본 연구에서는 기체방전관의 과전압 보호 성능과 수명에 미치는 절연파괴 특성을 알아보기 위하여 황동전극을 이용하여 기체방전관을 제조하였다. 기체방전관의 절연파괴 특성은 인가전압의 기울기(단위 시간당 인가전압의 변화)와 방전관 내부 질소기체 압력의 변화를 통하여 알아보았다. 또한 일정한 인가전압의 기울기에서 방전관 내부 기체인 질소의 압력에 따른 절연파괴 전압과 방전 시 소비되는 에너지 량에 대하여 알아보았다. 방전관 내부 질소기체의 압력변화가 기체방전관의 과전압 보호 성능과 방전관 자체 수명에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 이용한 황동전극을 구성하고 있는 원소와 그 원소의 함량 및 일함수 값을 Table 1에 나타내었다. 황동전극은 63%의 구리와 33%의 아연, 2.5%의 납, 0.35%의 철로 구성되어 있다. 전자의 방출에 영향을 미치는 각각의 원소에 대한 일함수 값은 아연이 3.74 eV로 가장 낮았고, 납이 4.02 eV, 철이 4.36 eV, 구리가 4.47 eV이다. 황동전극의 전기저항은 39.9 μΩ/cm (20 °C)이고, 녹는점은 916 °C이다. 황동전극의 표면을 연마하여 전극의 표면 거칠기를 일정하게 하였고, 태양광과 같은 광선에 의한 빛 에너지로 인하여 전극 표면의 전자들이 여기(excitation)되는 것을 방지하기 위해 황동전극을 암실에서 보관하여 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

Figure 1은 본 실험에서 사용한 기체방전관의 모식도이다. 방전관 내부의 기체는 질소를 이용하였고, 절연파괴가 일어나는 방전관의 부피는 10 cc로 하였다. 빛 에너지가 전극 표면에 주입되어 전극표면의 전자가 여기 되는 것을 방지하기 위하여 방전관을 암실로 만들었다. 전극 간의 거리는 마이크로 미터를 이용하여 조절하였고, 수분에 대한 영향을 최소화하기 위하여 질소기체가 주입되는 라인에 수분흡수

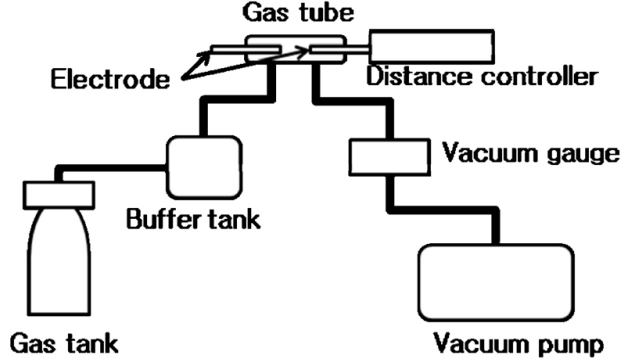


Figure 1. The schematic diagram of gas discharge tube used in this study.

기를 설치하였다.

### 2.3. 황동전극의 방전 특성 평가

#### 2.3.1. 인가전압의 파형에 따른 절연파괴 전압 측정

인가전압의 세기에 따른 전압의 파형을 알아보기 위하여 과전압 발생기의 양극과 음극을 100 mm 이상 떨어지게 하여 전압을 인가하였다. 인가전압의 파형에 따른 기체방전관의 절연파괴 전압에 대하여 알아보기 위하여 방전관 내부의 질소기체 압력을 560 torr로 하였고 두 전극 사이의 거리를 0.3 mm로 유지하였다. 인가전압을 1~4 kV로 변화하여 인가전압의 파형을 변화하였고, 이때의 절연파괴 전압을 측정하였다.

#### 2.3.2. 방전관 내부에 흐른 에너지 변화 및 황동전극의 표면 변화 측정

저항이 있는 물체에 전자가 이동하면 전자와 원자의 충돌로 인하여 에너지가 발생하게 된다. 전자의 이동이 증가할수록 원자와 충돌하는 횟수가 증가하여 더 높은 열이 발생한다. 이때 발생하는 에너지를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$E = V I t$$

위 식에서 E는 주울 에너지를 나타내고, V는 전압, I는 전류, t는 시간을 나타낸다. 에너지로 인하여 변화는 전극의 용삭을 측정하기 위하여 인가전압을 1~4 kV로 변화하였고, 전극 표면의 용삭 정도를 광학현미경을 이용하여 알아보았다. 광학현미경(SV-35, SOMETECH)을 통하여 알아본 용삭 면적은 ITPlus 4.0을 이용하여 측정하였다.

#### 2.3.3. 방전관 내부 질소기체의 압력에 따른 절연파괴 전압 측정

기체방전관 내부 질소기체의 압력에 대한 영향을 알아보기 위하여 인가전압을 4 kV로, 전극간의 거리를 0.3 mm로 유지하였다. 기체방전관내부의 압력을 0~760 torr로 변화하면서 이때의 절연파괴 전압을 측정하였다. 또한 절연파괴가 일어나면서 생성된 에너지의 변화량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 인가전압의 파형에 따른 절연파괴 전압 특성

Figure 2는 초기 인가전압의 세기에 따른 전압곡선이다. 인가전압의

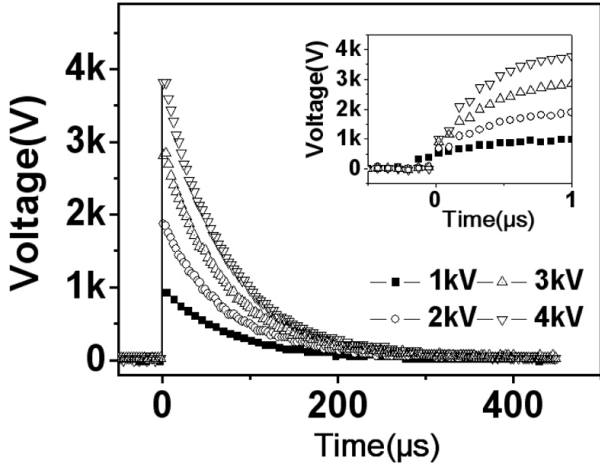


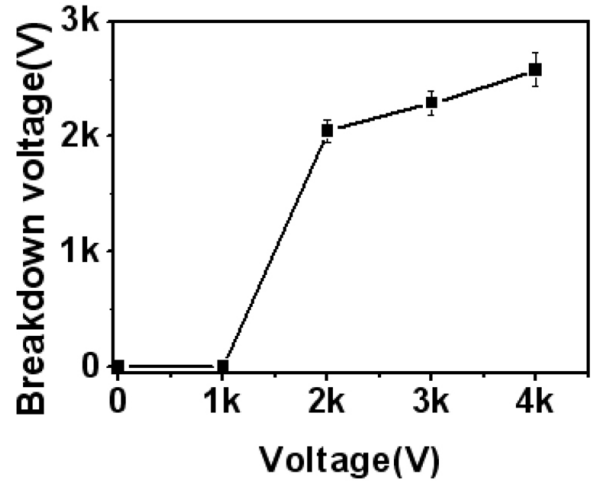
Figure 2. The wave of applied voltage.

Table 2. Applied Voltage and Electric Field Emission

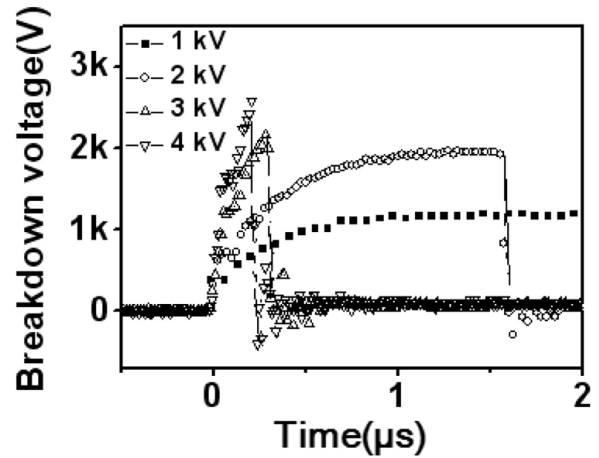
Applied voltage (kV)	4	3	2	1
Applied voltage gradient (kV/μs)	3.3	2.5	1.7	0.8
Conversion electric field emission (MV/m)	13.3	10	6.6	3.3

파형을 조절하기 위하여 인가전압의 세기를 변화하였다. 변화된 인가전압의 세기에 대한 인가전압곡선의 기울기와 전계 방출(electron field emission)을 Table 2에 나타내었다. Figure 2로부터 인가전압 파형의 기울기는 0.04 μs 이전에는 급격하게 증가하였지만 0.04 μs가 지난 후 인가전압 파형의 기울기는 완만해 짐을 알 수 있었다. Figure 2에 나타난 인가 전압 파형을 이용하여 초기 인가전압에 따라 변화하는 절연파괴 전압을 평가하였고 이를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 인가전압의 증가에 따른 절연파괴 전압을 나타내었는데, 인가전압이 증가할수록 절연파괴 전압이 크게 증가되었고, 표준편차 값 또한 증가되었다. Figure 3(b)는 각각 인가 전압세기에 대하여 시간에 따른 절연파괴 전압을 나타내고 있는데, 인가전압이 1 kV일 경우 절연파괴는 일어나지 않았다. Table 2와 Figure 3(b)로부터 3.3 MV/m의 전계 강도로는 질소기체가 절연파괴를 일으키기 어려운 조건임을 알 수 있었다. Choi 등은 기체가 절연파괴를 일으키기 위해서는 음극에서 방출된 일정량 이상의 전자가 기체와 충돌하여 전자상태를 일으키고 스트리머를 생성하여야 발생한다고 보고하였다[13]. 3.3 MV/m의 전계에서는 음극에서 방출되는 전자의 양이 적어 방출된 전자가 기체방전관 내부의 질소분자에 부착하거나 극중에 흡수되어 절연파괴를 일으키기 위한 전자의 양을 부족하여 절연파괴가 일어나지 않은 것으로 판단된다[11].

Figure 3(b)으로부터 인가전압의 기울기가 1.7에서 3.3으로 증가할수록 절연파괴 전압은 30% 이상 증가하였고, 절연파괴가 일어나는 시간은 85% 이상 감소함을 알 수 있었다. 이렇듯 절연파괴 전압이 인가전압에 따라 다르게 나타나는 이유는 음극의 표면에서 방출된 전자가 중성기체와 충돌하여 전자상태를 일으키고 스트리머를 생성하는데 소요되는 시간 동안 전압이 지속적으로 증가하기 때문인 것으로 판단된다[14]. 또한, 인가전압이 증가할수록 기체방전관의 절연파괴 전압이 높아짐을 알 수 있었다. 이렇게 높은 절연파괴 전압은 기체방전관이 보호하고자 하는 전기회로의 오작동을 유발하거나, 전기회로를 파괴시킬 것으로 판단된다. 반면 기체방전관에 6.6 MV/m의 전계 강도



(a)



(b)

Figure 3. The result of electrical breakdown voltage measured according to applied voltage.

이하의 낮은 전압이 인가되었을 경우 절연파괴가 일어나지 않거나, 절연파괴가 일어나는 데 소요되는 시간이 증가하였다. 절연파괴가 일어나지 않은 경우의 인가전압은 전기회로로 흐르게 되어 전기회로를 파괴한다. 또한 절연파괴가 일어나는 데 소요되는 시간이 증가할 경우 절연파괴가 일어나는 데 걸린 시간 동안 과전압이 보호하고자 하는 전기회로로 흐르게 되어 전기회로를 파괴한다[15]. 따라서 기체방전관의 성능을 향상시키기 위해서는 낮은 전압에서 절연파괴가 일어나고, 절연파괴가 일어나는 시간이 짧아야 되는 것으로 판단된다.

### 3.2. 방전전류에 따른 전극 간 에너지 변화

Figure 4는 절연파괴로 생성된 전류로 인한 시간에 따른 에너지의 변화량을 나타내었다. 생성된 에너지의 변화량은 0.6 μs 이전에 급격하게 증가하였고, 0.6 μs 이후 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 0.6 μs 이전의 급격한 에너지 변화량은 절연파괴가 일어나면서 순간적으로 다량의 전류가 흘러 생성되는 에너지로 인하여 발생한 것으로 판단된다[16]. 또한, 절연파괴 전압이 증가할수록 최종 에너지량이 증가하였다. 0.6 μs 이하의 구간에서 에너지량의 기울기가 완만하게 증가하는 구간은 아크방전이 일어나는 구간으로 판단된다. 아크방전이 일어나면 절연파괴 전압과 비교하여 전압은 매우 낮지만, 방전관 내부

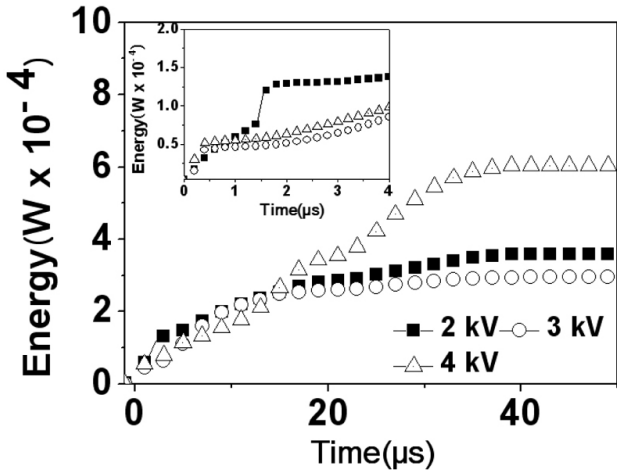


Figure 4. The result of energy measured according to applied voltage.

에 흐르는 전류의 양이 증가하여 에너지의 양 또한 증가하게 되며, 이때 생성된 에너지는 열로 변환하여 전극표면을 녹이게 되어 표면 거칠기에 영향을 주게 된다[12].

이렇게 각각의 인가전압의 세기에 따라 변화된 전극의 표면형태를 광학현미경을 이용하여 관찰하였고 이를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5로부터 인가전압이 2 kV 이상인 경우에 절연파괴가 일어나 전류가 생성되어 전극 표면에 용삭이 일어남을 확인할 수 있었다. 각 조건으로부터 생성된 전극의 용삭 면적을 Table 3에 나타내었다. 인가전압이 2 kV에서 4 kV로 증가함에 따라 용삭 면적은 80% 이상 증가하게 되었다. 이는 인가전압의 증가에 따라 음극에서 방출되는 전자의 양이 증가하여 전자사태와 스트리머를 형성하는 확률을 증가시키는 것으로 생각된다. S. John 등은 전류가 흐르는 다리역할을 하는 스트리머의 증가로 인하여 보다 많은 전류를 흐르게 되어 방전관 내부에 흐르는 에너지의 양이 증가하게 된다고 보고하였다[17].

Table 3과 Figure 5의 결과로부터 절연파괴 후 나타난 양극과 음극 전극의 용삭 면적을 비교해보면, 음극의 용삭 면적이 양극에 비해 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 전극의 양극에서는 전류의 흐름으로 일어나는 열과 절연파괴 과정에서 생성된 전자의 충돌로 인하여 발생하는 에너지로 인하여 용삭이 일어났고, 전극의 음극에서는 전류의 흐름으로 일어나는 열과 양이온간의 충돌로 인하여 용삭이 일어난 것으로 판단된다. Tanaka 등[18]은 이렇게 절연파괴로 인하여 생성된 전자에 비해 높은 질량을 가지는 양성자가 전극과 충돌하였을 경우 용삭 면적을 보다 크게 만드는 것으로 보고하였다. 또한, D. K. Kwak 등은 전극의 용삭은 전극의 표면 거칠기를 증가시켜 낮은 전압에서 절연파괴가 일어나게 한다고 보고 하였다[15]. 이와 같이 낮은 전압에서 작동하게 되는 기체방전관은 전기회로로 흐르는 정상적인 전압과 전류에서 절연파괴가 일어나게 되어 정상적인 전압과 전류가 전기회로로 흐르는 것을 방해할 것이라고 판단된다.

3.3. 방전관 내부의 질소 압력 변화에 따른 방전특성

Figure 6은 방전관 내부의 질소압력의 변화에 따른 절연파괴 전압을 나타내었다. Figure 6(a)에서 전극간의 질소압력이 증가할수록 절연파괴 전압과, 표준편차가 증가하였다. Figure 6(b)에서 질소압력이 증가할수록 절연파괴 전압과 절연파괴가 일어나는 데 소요되는 시간이 증가하는 것을 알 수 있었다. 방전관 내부의 질소는 음극에서 방출된 전자가 양극으로 이동하기 위한 다리 역할을 하지만, 질소는 음극

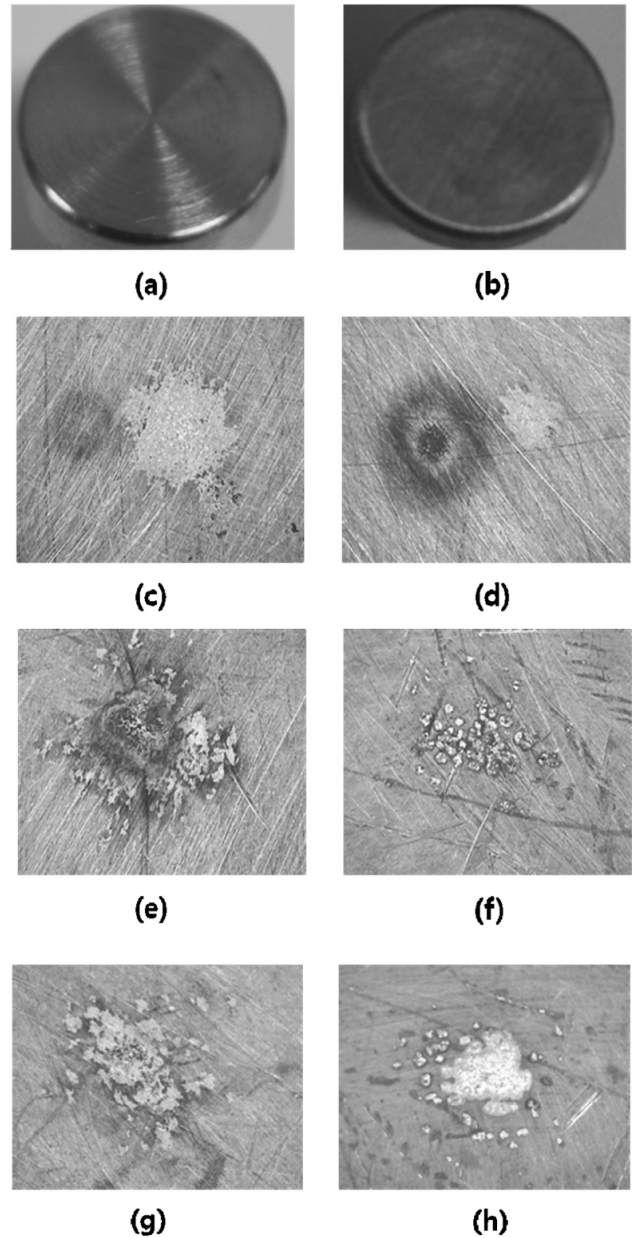


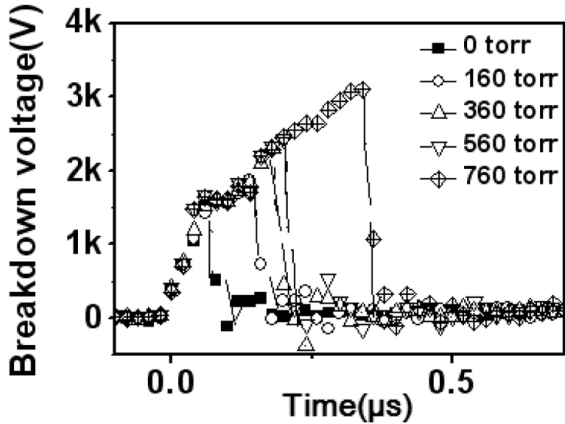
Figure 5. Destroyed electrodes after electrical breakdown; (a) 1 kV, anode electrode, (b) 1 kV, cathode electrode, (c) 2 kV, anode electrode, (d) 2 kV, cathode electrode, (e) 3 kV, anode electrode, (f) 3 kV, cathode electrode, (g) 4 kV, anode electrode, (h) 4 kV, cathode electrode.

에서 방출된 전자를 흡수하여 절연파괴가 일어나지 않도록 한다. 따라서, 질소의 압력이 증가할수록 절연파괴 전압과 절연파괴가 일어나는 데 소요되는 시간이 증가시킨 것으로 판단된다[19,20].

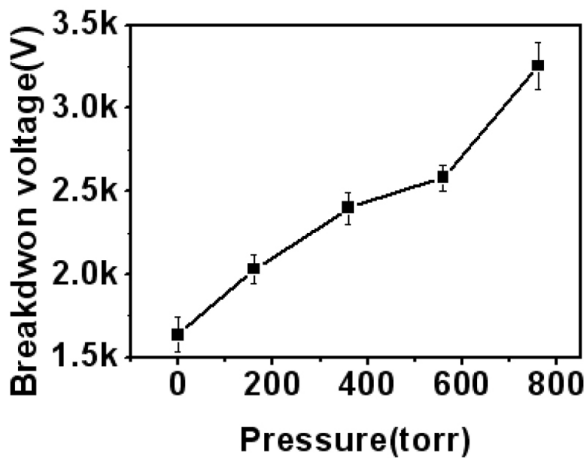
Figure 7은 방전관 내부의 질소압력의 변화에 따른 에너지량을 나타내었다. 전체적으로 기체방전관 내부 질소기체의 압력이 증가할수록 발생하는 에너지가 증가하였고, 각각에 대한 질소 압력의 시간에 따른 에너지 증가 경향도 유사함을 알 수 있었다. 또한, 매우 낮은 질소기체의 압력(~ 0 torr)에 대한 절연파괴 소요 시간이 760 torr에서의 소요시간에 비하여 최대 84% 이상 감소되었고, 절연파괴 전압 또한 49% 이상 감소되었음을 Figure 6을 통하여 알 수 있었다. 이렇게 감소

Table 3. Destroyed Area of Each Electrode After Electrical Breakdown

Applied voltage (kV)	2	3	4
Cathode electrode (mm <sup>2</sup> )	1.400	1.689	2.521
Anode electrode (mm <sup>2</sup> )	0.437	0.536	0.979



(a)



(b)

Figure 6. The result of electrical breakdown voltage measured according to nitrogen gas pressure.

된 절연과피전압과 절연과피 소요시간은 Figure 3에서 고찰한 것처럼 기체방전관의 과전압 보호 성능을 향상시키는데 큰 역할을 할 것으로 기대된다. 절연과피에 의하여 생성된 에너지의 양 또한 질소의 압력이 감소할수록 줄어들었다. 이렇게 줄어든 에너지는 Figure 5에서 고찰한 것처럼 기체방전관 전극의 용삭 면적을 감소시켜 기체방전관의 수명을 증가하는데 크게 영향을 미칠 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

황동전극을 이용하여 기체방전관을 제조하고 방전관 내부 질소기체의 절연과피 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

기체방전관에 인가된 전압의 기울기가 증가할수록 절연과피 전압이 증가하였고, 절연과피 소요시간이 감소되었다. 방전 시 소비된 에너지로 인하여 발생하는 열은 전극표면에 용삭 현상을 발생하게 하여 전극표면의 거칠기를 변화시켰다. 보다 효과적으로 전기회로를 보호

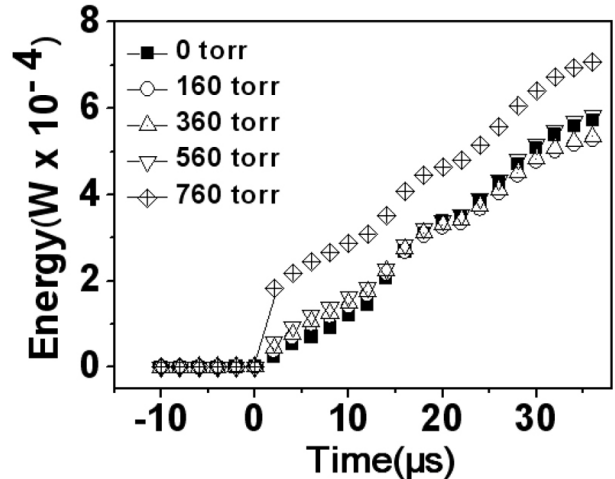


Figure 7. The result of energy measured according to nitrogen gas pressure.

하기 위해서는 절연과피 전압과 소요시간이 감소하여야 하고, 기체방전관의 자체 수명을 증가시키기 위해서는 방전소비 에너지량이 감소되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 방전관 내부 질소기체의 압력이 감소함에 따라 절연과피 전압과 방전소비 에너지량, 절연과피 소요시간이 감소되었다. 따라서 기체방전관의 질소기체 압력이 낮을수록 과전압으로부터 방전관이 보호하고자 하는 전기회로를 보다 효과적으로 보호할 수 있고, 기체방전관의 자체 수명이 증가될 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. J. H. Eom, S. C. Cho, T. H. Lee, and Y. C. Lee, *Journal of KIIEE*, **21**, 46 (2007).
2. D. M. Lee, *J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, **23**, 55 (2009).
3. K. Wakai, *Inter. Inst. Measur. Tech. Conf.*, **5**, 181 (2009).
4. R. B. Standler, *Protection of Electronic Circuits from Overvoltages*, **1**, 90, Wiley, New York (1989).
5. R. Rosen, *Appl. Phys. Let.*, **76**, 1668 (2000).
6. J. G. Zola, *IEEE Trans. Electromag. Compat.*, **50**, 1022 (2008).
7. 이덕출, 황명환, 고전압 플라즈마 공학, **1**, 23, 동아출판사, 서울 (1996).
8. R. K. Roy, S. Gupta, B. Deb, and A. K. Pal, *Vacuum*, **70**, 543 (2003).
9. J. J. Gooding, *Electrochim. Acta*, **50**, 3049 (2005).
10. N. Bellakhal, K. Draou, and J. L. Brisset, *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 235 (2002).
11. 김종일, 고전압 방전 플라즈마, **1**, 55, 인터비전, 서울 (2003).
12. M. H. Hirsh and H. J. Oskam, *Gaseous Electronics*, **1**, 58, Academic Press, New York (1978).
13. J. H. Choi, S. D. An, and B. H. Lee, *Journal of KIIEE*, **22**, 128 (2008).
14. A. Mangiarotti, A. Gobbib, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **482**, 192 (2002).
15. D. K. Kwak, *J. microelectron. packaging soc.*, **13**, 27 (2006).
16. W. R. M. Zaki, A. H. Nawawi, and S. S. Ahmad, *Energ. Convers. Manage.*, **51**, 538 (2010).
17. S. John, J. C. Hamann, S. S. Muknahallipatna, S. Legowski, J. F. Ackerman, and M. D. Argyle, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4826 (2009).

18. M. Tanaka, H. Terasaki, M. Ushio, and J. J. Lowke, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**, 2002 (2001).  
*Appl. Surf. Sci.*, **153**, 85 (2000).
19. L. Lefevre, T. Belmonte, T. Czerwicz, A. Ricard, and H. Michel,  
20. J. E. Chaparro, W. Justis, H. G. Krompholz, L. L. Hatfield, and A. A. Neuber, *IEEE T. Plasma Sci.*, **36**, 2505 (2008).