報 文

アルゴン気流中の鉄鋼の発光分光分析について*

高 橋 務**

(昭和39年1月23日受理)

Spectrochemical Analysis of Steel in Argon Atmosphere

Tsutomu TAKAHASHI

(National Research Institute for Metals, Tokyo)

Many interesting excitation phenomena are known to be observable in Quantvac and Vacuum Quantrecorder analysis of steel in argon atmosphere. For example, despite the cathode jet being there, no anode jet is seen when the discharge is of unidirectional, critically damped (e.g. 10 μ F, 50 μ H, 3 Ω , 900 V) or overdamped (e.g. 10 μ F, 50 μ H, 20 Ω , 900 V) type. A study is made on this phenomenon concerning the profiles of spectral lines, the change of counter electrode weight and the kind of counter electrode material.

When the discharge was of the type mentioned above, an Ag counter electrode was found increased in weight owing to the evaporation of cathode material and the Ag line 1803.23 Å failed to be observed. With the oscillatory discharge, however, the matter was very different.

With the unidirectional discharge, not only Ag but Cu, Zn etc. as the counter electrode material gave equally satisfactory results in spectrochemical analysis of steel in argon atmosphere.

1. 緒 言

真空紫外領域の発光分光分析の工業分析への応用はここ数年急激な発達が見られ、わが国においても相当数の Quantvac や真空型カントレコーダーが稼動している。すでに分析方法についてはいくつかの報告¹⁻⁵⁾がなされ、学振分光委員会でも数年前からこの方法がとりあげられている⁶⁻¹⁰⁾。このように日常分析化して来ると大気中の発光分光分析で経験されなかつた興味ある現象が種々経験される。たとえば多くの人が問題としている diffuse burn¹¹⁾ や critically damped type の放電や over-

damped type の放電のごとく unidirectional な放電では陽極物質からのスペクトル線が抑制されている事実等々がある。陽極物質からのスペクトル線の抑制効果について Andermann and Kemp¹¹⁾ は試料物質が sputtering され対電極表面を覆ってしまうためであると述べている。しかし一方抑制効果によるため陽極物質からのスペクトル線が観察されないという見方と別に unidirectional な放電の場合には陽極側からの電極物質

* 昭和38年度日本分光学会秋期講演会にて発表

** 科学技術庁金属材料技術研究所 (目黒区中目黒2丁目300番地)

- 1) C.L. Winchester: *J. Metals*, **10**, 735 (1958).
- 2) H.C. Brown: *J. Metals*, **10**, 815 (1958).
- 3) G. Croall and J.R. Brown: 1960 Pittsburgh Conference, 110.
- 4) 浜口隆信: 分光研究, **10**, 1 (1961).
- 5) 真鍋 浩: 分析化学討論会予稿集, p. 135 (1962).

- 6) 住友金属 K.K. (石部委員): 学振報告, 19委, 6055 (1961).
- 7) 住友金属 K.K. (小田委員): 学振報告, 19委, 6056 (1961).
- 8) 八幡製鉄所 (和田委員): 学振報告, 19委, 6057 (1961).
- 9) 島津製作所 (橘委員): 学振報告, 19委, 6059 (1961).
- 10) 愛知製鋼所 (西川委員): 学振報告, 19委, 6060 (1961).
- 11) G. Andermann and J.W. Kemp: Symposium on Spectroscopic Excitation, p. 23 (1959).

の蒸発がないのではないかという見方もできる．そこで電極の蒸発について蒸発量および対電極材料の面から鉄鋼のアルゴン気流中の発光分光分析について検討を試みたので報告する．

2. 実験装置および実験条件

実験装置として分光器は島津真空型カントレコーダーGV-200型，発光装置は島津高性能発光装置を用いた．

発光条件は Table 1 のごとく Multisource から回

路定数を変化させ critically damped type の放電，slightly overdamped type の放電，overdamped type の放電の5種類を学振法で採用している $C=10\sim12\ \mu\text{F}$ ， $R=5\ \Omega$ ， $L=50\ \mu\text{H}$ ， $V=900\sim1,000\ \text{V}$ (condition-3) を参考として，この放電と放電エネルギーがあまり変わらないように考慮して選択した．condition 1～5 が unidirectional な放電であるので学振法でやはり採用している high voltage spark の発光条件を oscillating type の放電として採用した．

Table 1. Analytical conditions

Condition	Voltage (V)	Capacitance (μF)	Inductance (μH)	Resistance (Ω)	Mode
Condition-1	900	20	50	2	Critically damped
Condition-2	900	10	50	3	Critically damped
Condition-3	900	10	50	5	Slightly overdamped
Condition-4	900	10	50	20	Overdamped
Condition-5	900	20	50	10	Overdamped
Condition-6	150*	0.007	820	Residual	Oscillating
Integrating time	20 sec		Gas specimen	Argon (high purity)	
Pre-spark time	20 sec		Gas flow rate	15 l/min	
Analytical gap	3.5 mm		Pre-flow time	15 sec	
Sample polarity	Negative				

* Primary voltage

Table 2. Counter electrode and its property

Counter electrode material	Ionization potential (eV)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Boiling point ($^{\circ}\text{C}$)
Silver	7.57	980.8	$\sim 2,170$
Copper	7.72	1,083	2,595
Zinc	9.39	419.5	907
Graphite	11.26	$> 3,500$	4,200

対電極材料としては Table 2 に示すごとく，銅，銀，亜鉛，グラファイトの四種類を選択し，極性は試料を負，対電極を正とした．対電極の形はすべて $6\ \text{mm}\phi$ ， 90°cone のものを用いた．

その他の実験条件は Table 1 のごとくである．

3. 各実験条件における電極の蒸発

3.1 実験および結果

3.1.1 対電極の重量変化

従来よりスパーク放電の場合陰極点および陽極点は非常に高い電流密度となりその微小部分が高温に加熱され陰極ジェットおよび陽極ジェットが出ることはよく知られていることである．ところが前述のごとく通常真空型

分光器で鉄鋼の発光分光分析を行なう場合発光条件として condition-3 の slightly overdamped type の場合対電極である銀電極からの蒸発がほとんどみられない．そのため一般に真空型分光器では銀電極をとりかえず数十回の分析を繰り返し行なっている．この場合電極のとりかえは電極が蒸発して減るためではなくむしろ電極表面に鉄の蒸発物が附着しすぎるためにとりかえているわけである．

Table 3 は実際に電極が消耗していないかどうか20回の分析を繰り返したあとの銀電極の重量変化をしらべたものである．測定方法はメトラーのセミマイクロ自動天秤により放電の前後の重量変化を求めた．Table 3 より明らかなように condition-1～5 の unidirectional な放電の場合銀電極は増量している．condition-6 のごとき振動型の放電の場合スパークあたり数十回の極性変換があるわけで，当然銀電極が陰極となる場合もあり，陰極ジェットが出て電極の減量がみられる．

しかし陽極である銀電極は unidirectional な放電の場合でもやはり多少の蒸発があることは放電後の電極を注意して観察するとわかる．そこで Table 3 で得られた condition-1～5 の場合の電極の鉄の蒸着物をできる

Table 3. Counter electrode weight changes after 20 times analysis on the six conditions (negative for loss of weight)

Source condition	Counter electrode	Counter electrode weight changes after 20 times analysis (mg)
Condition-1	Silver	+3.44
Condition-2	Silver	+1.17
Condition-3	Silver	+0.84
Condition-4	Silver	+0.24
Condition-5	Silver	+0.80
Condition-6	Silver	-5.54
Condition-3	Copper	+0.79
Condition-3	Zinc	+0.71

だけきれいにふきとつて Table 3 の測定で用いたと同様の方法で重量変化を測定したところ、蒸着物が完全に拭い去ることのできなかつたこともあるが、各放電条件ともに 0.01~0.05 mg/min 程度の減量しか示さなかつた。一般にコンデンサー容量が大きいものほど減量が少ない結果を示すように思われた。

3.1.2 対電極物質からのスペクトル線

対電極である銀電極からの蒸発があれば当然 SI 1807.3 Å 附近のスペクトル線のプロファイルを観察すれば Ag 1808.23 Å のスペクトル線が観察されるはずである。Fig. 1 は SI 1807.3 Å 附近のスペクトル線のプロファイルである。振動型の放電である High voltage spark の場合確かに Ag 1808.23 Å のスペクトル

Fig. 1. Profiles of sulphur and silver spectral lines

線が観察されるが condition-3 のとき unidirectional な放電の場合 Ag 1808.23 Å のところにわずかなピークが観察されたのみである。しかしこのピークは同一発光条件で対電極を銅にした場合も観察されるので鉄もしくは鉄鋼中の不純物のスペクトル線であろうと思われる。

上記の実験からは対電極物質からのスペクトル線が観察されなかつたが 3.1.1 の実験結果から明らかなように多少の対電極の減量があるので対電極物質のスペクトル

Table 4. Analytical result changes according to order of analysis on the copper and silver counter electrodes

Order of analysis		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Copper counter electrode	Cu (%)	0.32	0.22	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Silver counter electrode	Cu (%)	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

Fig. 2. Relation between chart reading and order of analysis

線が弱くとも観察されて当然である。そこで低合金鋼中の銅を銅対極を用いて、銀対極によって求めた検量線を使って分析した結果 Table 4 および Fig. 2 のごとくであつた。この場合の分析は condition-3 の発光条件により分析順序 1 から 10 まで対極はとりかえず行なつた。もちろん分析順序 1 の時には新しい電極を用いた。銅対極の場合、一試料目の分析結果は実際の分析値に比較して 0.12% 程高い値を示しているが、四試料目では銅対極による分析でも銀対極による分析でも全く同じ値を示している。したがって 20 秒の積分時間で蒸発励起され

る量は非常にわずかなことが明らかになった。四試料目以後で銅電極の蒸発がみられなくなるのは銅電極の表面を鉄の蒸着物が覆ってしまい、覆われたのは鉄の再蒸発がおこるのみである。

3.2 実験結果の考察

Andermann and Kemp⁶⁾ は陽極側における unidirectional な放電の場合スペクトル線の抑制効果に対して陰極の sputtering による電極物質が陽極表面を覆うためにおこると述べている。いいかえるならば電子の衝撃 (electron bombardment) でエネルギーの熱転換による陽極ジェットが陰極の sputtering した物質によつて抑制されていることになる。

ところで一方 3 の実験結果から考察をすすめてみる。Table 3 の実験結果において condition-6 の振動型放電の場合に銀電極からの蒸発がみられ、これは銀電極が陰極となる場合における蒸発と考えたわけである。ところで unidirectional な放電電流波形を観察すると Fig. 3 にみられるように Multisource の場合 breakdown をおこさせるために挿入されている initiator (trigger 回路) が重畳している。この initiator は約 3 Mc の高周波である。Fig. 3 より明らかなごとく放電電流は duration が約 155 μsec まで観測できるがそのうち約 25 μsec が unidirectional でない放電部分である。この unidirectional でない放電部分の duration は放電波形が多少変化しても約 25 μsec 程度で一定している。したがって陽極側の電極物質の蒸発量が非常に少ない点から initiator の unidirectional でない放電部分が陽極側の電極物質の蒸発エネルギーとして使われるものと思われる。この点に関しては著者が報告¹²⁾している C=

Fig. 3. Superposition of high-frequency current on the discharge current (critically damped discharge)

50 μF , $R=10\Omega$, $L=50\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$ という大エネルギーの unidirectional な放電の場合においてもやはり陽極である銅電極が 0.02 mg/min 程度しか蒸発していない事実からも想像される。

以上の実験および考察からではまだ充分明らかではないが、unidirectional な放電の場合陽極側からの電極物質の蒸発は initiator による高周波放電を考えない場合にはないものと想像される。大気中等で unidirectional な放電の場合にも観察されてきた陽極側の電極物質の蒸発は従来考えられてきた電極の局部的高電流密度による電極ジェットの噴出ではなく、二次的エネルギー効果による蒸発と想像される。

4. 鉄鋼分析における対電極材料

3 の実験結果から unidirectional な放電電流の発光条件では銀電極の蒸発は initiator によるわずかな量のみであり、それも試料の蒸発物に覆われたらほとんどみられなくなってしまう。このように対電極が陽極の場合対電極の蒸発がないならば対電極材料として特に銀電極を使用する意味はないわけである。そこで Table 2 のごとくイオン化電圧および融点の異なる電極材料を選択して condition-3 の発光条件で求めた検量線の上から比較してみた。3 の実験から銀および銅の間にはほとんど差がないことが明らかであつた。そこで銀、銅に比較して非常に融点の低い亜鉛の場合と融点が高く、しかも金属材料と異なるグラファイトをさらに加えて 4 種類の対電極材料により鉄鋼中の炭素、磷、硫黄の分析を行なった。Fig. 4~6 は対電極材料をかえて求めた炭素鋼中の炭素、磷、硫黄の検量線である。Fig. 7 は銀および銅対極の場合における低合金鋼中の銅の検量線である。この実験はすべて対電極はとりかえずにおこなつた。金属

Fig. 4. Working curves for carbon in steel on the various counter electrodes

12) 高橋 務：分光分析用光源に関する討論会資料，p. 6 (1963)。

Fig. 5. Working curves for phosphor in steel on the various counter electrodes

Fig. 6. Working curves for sulphur in steel on the various counter electrodes

電極である銀、銅、亜鉛の間には融点およびイオン化電圧の差がかなりあるにもかかわらず検量線には差がみとめられなかった。しかしグラファイト対極の場合 Fig. 4～6 のいずれの元素においても検量線に差が生じた。このずれを炭素の検量線から鉄鋼中の炭素量に換算すると約 0.25% のずれである。このずれは 3 の実験で得られた銅の定量値のずれに比較して特に多いわけではないが、電極表面が試料物質の蒸発物で覆われるか否かにかかわらずグラファイトは蒸発し、他の元素の励起発光に対しても影響をあたえている。この事実はグラファイト

Fig. 7. Working curve for copper in steel on the silver and copper counter electrodes

の蒸発気化過程が、金属材料の場合と異なっているためと思われる。すなわち金属材料は溶融してから蒸発するわけであるが、グラファイトの場合 shock wave 等の力で炭素粒子がはじき出されてプラズマ中におくり込まれているものと想像される。

以上の結果実際に Quantvac や真空型カントレコーダーによる鉄鋼分析の場合、従来銀電極が使用されて来たが、特に銀電極を使用しなくてもいいことが明らかになった。むしろ銅電極等の方が分析単価を下げる意味ではよいのではないと思われる。

5. 結 言

3 の実験結果より陽極側の電極物質が unidirectional な放電の場合蒸発せず、実際に観察される陽極側の電極物質の蒸発が initiator の unidirectional でない部分の放電電流によっているのではないかと想像される。しかし現段階では initiator のエネルギーを正確に把握することができないため明確に結論づけるに至っていない。今後 initiator のエネルギーが正確に把握することができるかまたは他の実験結果から充分裏づけられる事実が発見できたら陽極側の電極表面での物理的現象が明らかにされていくであろう。

最後にこの実験をすすめるにあたり、種々御助言くださった東京工業試験所の吉野耕一氏および当所金属化学第 3 研究室須藤恵美子室長にこの誌上をおかりして甚大なる謝意を表わさせていただく。