報 文

スパーク放電の放電条件と電極物質の消耗量との
関係について

河 口 広 司・中 島 篤 之 助

(昭和39年9月17日受理)

Electrode Erosion as a Parameter of Spark Discharge

Hiroshi KAWAGUCHI and Tokunosuke NAKAJIMA

(Japan Atomic Energy Research Institute)
(Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan)

A neutron-activated zinc electrode is used to measure the electric erosion of electrode in a spark discharge. Vapor of the electrode material is collected in a glass capsule and radioactivity of the condensate is measured by a well-type γ -ray spectrometer. The relation between erosion (E) and circuit parameters is found as

$$E \propto \frac{CBV^{\frac{3}{2}}}{R}$$

where C is the capacitance, B the number of breaks per half cycle, V the break down voltage and R the resistance. Inductance (L) scarcely influences the erosion. These results suggest that erosion is directly proportional to the average current. The latter is measured by the method developed by Schreiber and Fry³⁾ with a high voltage spark source; with a Raiskii spark source the measurement could not be made.

1. 緒 言

分光分析の目的で高圧スパーク放電を利用するとき、放電条件の選択には多くの場合経験的な方法がとられており、放電回路の L , C , R などの諸常数を選択する規準はほとんど無いと同様であった。このため、多くの異なった種類の発光装置が用いられ、さらに無数の発光条件が実際の分析に使われているが、これらの報告を互いに比較することは困難な場合が多い。

スパークの放電条件とスペクトル線強度および電極物質の消耗量との関係を調べて、スパークの放電条件をより少ないパラメータで規定しようとするところみが^{2, 3}の文献で報告されている。Laqua¹⁾ は振動条件のスパーク放電を使い、その放電エネルギーをカロリメータで測定し、また振動放電の持続時間を回転鏡を使って測定した。その結果、振動条件のスパーク放電は分光化学の目的に対しては、電極間げきで消費されたエネルギーと、振動放電の持続時間とによって十分規定することができる」と述べている。Bunge²⁾ は、亜鉛電極を使い、小さいカセット内でスパーク放電をさせたのち、電極から蒸発しカセットの内壁についた亜鉛を集めて、その量を比色法で測定した。そして電極物質の蒸発量はスパーク間げきを流れた電荷の量だけに関係することを見出した。Schreiber ら³⁾ は、高圧スパーク放電の平均電流の計算法を提示し、その放電条件が平均電流と Fe I および Fe II のスペクトル線強度比によって規定されることを

2) K. Bunge: *Spectrochim. Acta*, **10**, 133 (1957).
3) T.P. Schreiber and D.L. Fry: *Spectrochim. Acta*, **13**, 99 (1958).

* 日本原子力研究所 (茨城県那珂郡東海村)。

1) K. Laqua: *Spectrochim. Acta*, **4**, 446(1952)。

指摘した。Gutermann ら⁴⁾は Ag^{110} および Sn^{123} を含む試料を用いて、スパーク放電における電極物質の消耗量と放電回路のパラメータとの関係を調べ、インダクタンスを変えると電極消耗量およびスペクトル線強度の最大になる点のあることを述べている。

以上の文献によっても想像できるように、スパークによって放電間げきに導入された電極物質の量を測定することは、放電回路の各パラメータの役割を解析するためにきわめて重要である。著者らは原子炉で放射化した亜鉛電極を用いて、スパークの放電回路のパラメータと電極物質の消耗量との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 電極物質の消耗量の測定法

スパーク放電による電極物質の消耗量は一般に極めて小さいために、通常の分光分析に使われる放電条件および放電時間で消耗した量を、電極の重量減少から測定する方法は十分な精度が得られないと考えられる。また放電時間を長くすることは、電極の温度上昇による効果が重なって来るので望ましくない。このことから、電極から蒸発したものを捕集してこれを測定することにした。

先に述べた Bunge³⁾ および Gutermann ら⁴⁾ は、特別なカセットの中でスパーク放電をおこなわせ、蒸発した電極物質を化学的方法で回収してそれぞれ比色法または放射能測定法により測定している。このようなカプセルの内壁についた電極物質を定量的に回収するという方法は、操作が繁雑となるので、著者らは放射性同位元素でラベルした電極を用いて、放射能測定用のカプセル内でスパーク放電をさせ、そのカプセルをそのまま放射能測定に用いるという方法をとった。

ウェル型シンチレーションカウンタによる放射能測定には、通常径1/2インチのポリエチレン製カプセルが用いられているが、このカプセル内でスパーク放電をさせたところ、放電による温度上昇でカプセルが変形する場合があった。このために Fig. 1のようなガラス製カプセルを作って用いた。ガラス筒の両端のキャップはWig-L-Bug 用のカプセルのポリエチレンキャップを利用している。このキャップの中心には $5.9\text{ mm}\phi$ の穴をあけ、 $6\text{ mm}\phi$ の電極を滑り込ませるようにした。

カプセルの上下に出ている電極部分は直接分光分析用のスタンドに取り付けることができるので、電極間げき

Fig. 1. Arrangement of the capsule and electrodes for collecting of the vapor condensate. Radioactivity of the condensate is measured by inserting the capsule to the well-type γ -ray counter after unloading the active electrode.

の調整、電源の接続がきわめて容易である。放射能測定の誤差を少なくするため、カプセル内の放電間げきの位置を一定にしておくことおよび、カプセルの底に近い所へ持って来ることが必要であった。このようにすると、放電間げきから出た電極物質の蒸気は大部分がカプセルの底に近い部分の内壁に付着し、ウェル型シンチレーターで測定するときの誤差を少なくすることができる。

2.2 電 極

試験電極を放射性同位元素でラベルする方法としては、粉末冶金など種々の方法が考えられるが、この実験の目的には、試験電極そのものを放射化して用いることがもっとも容易である。この方法によれば、cold の状態で成形しておくことができること、中性子吸収断面積が極端に大きくない試料では容易に均一にラベルされた試料が得られるなどの利点がある。

スパーク放電に対して消耗量が中程度であること⁵⁾、熱中性子による放射化が容易であること、生成した放射性同位元素は半減期の長さが適当であり、放射能の測定

4) S.A. Gutermann and Y.D. Raikbaum: *Fiz. Sbornik L'vov. Univ.*, No. 4, 250 (1958); *C.A.*, **55**, 16151 (1961).

5) J.K. Hurwitz: *Spectrochim. Acta*, **7**, 1 (1955).

が容易であることなどを考慮して金属亜鉛を試験電極に用いることにした。

高純度金属亜鉛 (99.99% 以上) を磁製ルツボに入れて容融し、原子炉用黒鉛で作った鑄型に流し込んで棒状に鑄造した。旋盤で径 6.0 mm ϕ 、長さ 35 mm に成形 (重さ 7.1 g) したのち、原子炉 (JRR-1, 熱中性子密度 1×10^{11} n/cm²/sec) で連続 30 時間照射して放射化した。約 1 週間後、短寿命の放射性同位元素が減衰したとき、試料の表面線量は 25 mr/h で、生成した Zn^{65} は計算値で約 0.02 mc/g であった。

対電極としては、放射化しない亜鉛棒を用いることにし、試験電極と同様に径 6 mm ϕ に成形し、尖端は 90° の円錐状に削ったものを使った。

2.3 発光装置およびシンチレーションカウンター

発光装置としては、中島⁶⁾ が試作した発光装置の中の Raiskii-spark および, ARL 製 マルチソースの中の High voltage spark を用いた。これらの回路図をそれぞれ Fig. 2 a), b) に示す。Raiskii-spark では、放電回路のコンデンサー (C), インダクタンス (L), 抵抗 (R) および半サイクル中の放電数 (B) が可変になっている。またコンデンサーの充電電圧 (V) も可変であるが、これは制御間隔きを調整しておこなうので、実験ではこれを固定して用いた。High voltage spark では、C, R および B は固定で、L および V だけが可変となる。

Fig. 2. Circuit diagrams of the spark source

(a) Raiskii spark source

$C = 0.016 \mu\text{F}$, $R = 0.3 \Omega$,
 $L = 0.787 \mu\text{H}$, $L' = 1030 \mu\text{H}$

(b) High voltage spark source

$C = 0.007 \mu\text{F}$, $L = 0.350 \mu\text{H}$

っている。V は一次電圧計の読みから計算によって求めた。半サイクル中の放電回数、振動放電の持続時間および振動周波数は東芝製シンクロスコープ 3053 型で観測した。

Zn^{65} の放射能測定には、神戸工業製ウェル型シンチレーションカウンターを使用した。

3. 実験結果

実験操作は次のようにおこなった。カプセル内に電極を Fig. 1 のように付け、分光分析用のスタンドにセットしてから 20 秒放電させる。カプセルが冷えてから放射化した方の試験電極 (下極) だけを抜き取り、電極を抜き取った穴をセロテープでふさぐ。上側の電極はつけたまま、ウェル型シンチレータに入れて放射能を測定する。計数率は数千 cpm 程度であったので、計数時間は 2 分とした。試験電極はその放電面にゆるやかに付着している酸化物を汚紙で拭き取り、次の実験に使った。対極およびカプセルは放射能測定が終了のち、希塩酸および水で数回洗い、乾燥後次の実験に用いた。

この方法によって試験電極から蒸発した電極物質の蒸気が完全に捕集されているかどうかを確かめるため、銅スパーク法の実験をおこなった。6 mm ϕ の銅電極の上に RI トレーサーを付けたものを電極とし、カプセル内でスパーク放電をさせたのち銅電極を抜き取り、カプセルおよび銅電極の放射能を別々に計数する。最初に銅電極にのせた RI の放射能の計数値から放電後銅電極に残っている放射能の計数値を引いたものを蒸発量、カプセルの放射能計数値をその捕集量と考え、捕集率を測定したところ 95~105% となり、ほぼ定量的に捕集されていることがわかった。また亜鉛電極を用いたとき、同一放電条件でのカプセルの放射能測定値の再現性は 10% 以内であった。

Fig. 3 には High voltage spark を用いたとき、放電回路の V および L と蒸発量との関係を示した。これより蒸発量は V^2 に比例すること、L の変化にはほとんど関係しないことがわかる。

Fig. 4, および Fig. 5 は Raiskii spark を用いたとき、それぞれ C および B を変化させたときの蒸発量の関係を示す。これらの図から、蒸発量は C および B と正比例の関係にあることがわかる。

Fig. 6 は同じく Raiskii spark を用いたときの R と蒸発量との関係を示す。ここで R の値は回路に入れた値 R (added) と R (residual) との和であって、R (residual) は Schreiber ら⁸⁾ の方法により測定した。

6) T. Nakajima: *Science of Light*, 10, 93 (1961).

Fig. 3. Variation of the activity of the condensate as a function of break down voltage for three different inductance settings; 360 μH (•), 50 μH (○), and 0 μH (×). Other parameters of the High voltage spark source: $C=0.007 \mu\text{F}$, R (added)=0 Ω , $B=2$ breaks/half cycle and discharge period=20 sec.

Fig. 5. Variation of the activity of the condensate as a function of number of breaks per half cycle. Other parameters of the Raiskii spark source: $V=12.2 \text{ kV}$, $C=0.003 \mu\text{F}$, $L=253 \mu\text{H}$, R (added)=0 Ω , and discharge period=20 sec.

Fig. 4. Variation of the activity of the condensate as a function of capacitance. Other parameters of the Raiskii spark source: $V=12.2 \text{ kV}$, $L=253 \mu\text{H}$, R (added)=0 Ω , $B=2$ breaks/half cycle and discharge period=20 sec.

Fig. 6. Variation of the activity of the condensate as a function of resistance. The values of the resistance used here are R (added) + R (residual). R (residual) is obtained from Fig. 7. Other parameters of the Raiskii spark source: $V=12.2 \text{ kV}$, $L=253 \mu\text{H}$, $C=0.008 \mu\text{F}$, $B=2$ breaks/half cycle and discharge period=20 sec.

Fig. 7. A method to obtain the value of residual resistance. R (added) vs. $1/I_{rf}^2$ are plotted and extrapolated to obtain the R at $1/I_{rf}^2=0$.

Fig. 8. Variation of the activity of the condensate as a function of inductance. Other parameters of the Raiskii spark source: $V=12.2$ kV, $C=0.008$ μ F, R (added) $=0$ Ω , $B=2$ breaks/half cycle and discharge period $=20$ sec.

すなわち, R (added) を変えて放電させたときの RF 電流 I_{rf} を高周波電流計で測り, $1/I_{rf}^2$ と R (added) の関係をグラフにプロットし, その外挿値から R (residual) を求める. この様子を Fig. 7 に示した. この結果 R (residual) $=1.15$ Ω と決定された. Fig. 6 から蒸発量は $1/R$ に比例することが見出された.

Fig. 8 は Raiskii spark を用いたときの L と蒸発量との関係を示している. この図からも L は蒸発量に大きな影響を与えないことがわかるが, Gutermann ら⁴⁾

が指摘したように蒸発量が最大になるインダクタンスの値があるように思われる.

以上の結果を総合すると, 電極物質の蒸発量 (消耗量) と放電回路のパラメータとの関係は次式のようになる.

$$\text{蒸発量} \propto \frac{BCV^{\frac{3}{2}}}{R} \quad (1)$$

Schreiber ら³⁾はスパーク放電の平均電流 I_{av} と放電条件との間に次の関係があることを見出した.

$$I_{av} \propto \frac{BCV^{\frac{3}{2}}}{R} \quad (2)$$

(1) 式と (2) 式を比較すると, これらは全く同一の関係で, 電極物質の蒸発量は平均電流に正比例していることが推測できる.

Schreiber ら³⁾はスパーク放電の平均電流を計算するためのもっとも信頼し得る方法として次の式を導いた.

$$I_{av} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\pi} J_0 N \theta \right) \quad (3)$$

ここで J_0 は放電の最大電流で $R=0$ のとき $J_0 = V\sqrt{C/L}$, N は毎秒当りの放電回数, θ は振動放電の持続時間である. この方法によれば, シンクロスコープで θ を測定すれば平均電流が計算できるので, High voltage spark で蒸発量を測定したときと同一の条件で平均電流の計算をした. その結果を Table 1 に示す.

Table 1. Calculation of the average current in the case of high voltage spark discharge $C=0.007$ μ F, $L=360$ μ H, R =residual, $N=200$ sec⁻¹

V	$J_0 = V\sqrt{C/L}$	θ	I_{av}
7.69 kV	33.9 A	140 μ sec	0.30 A
9.22	40.7	160	0.41
10.7	47.5	176	0.53
12.3	54.2	190	0.66
13.8	61.0	200	0.77
15.4	67.8	208	0.90
17.0	74.8	220	1.05

Table 1 の平均電流と Fig. 3 の蒸発量との関係を Fig. 9 に示した. この図で勾配が 45° の直線となることがわかり, 蒸発量はスパーク放電の平均電流に正比例することが確かめられた.

Raiskii spark の場合については, Fig. 2 a) の放電回路を見ると, 分析間げきと並列にインダクタンス L' ($=1030$ μ H) が入っており, この L' が放電電流に対して無限大のインピーダンスになる場合を除いて, (3)

Fig. 9. Variation of the activity of the condensate as a function of average current. Parameters of the High voltage spark source: $C=0.007 \mu\text{F}$, $L=360 \mu\text{H}$, R (added) $=0 \Omega$, $B=2$ breaks/half cycle, $V=7.5\text{--}17 \text{ kV}$ and discharge period $=20 \text{ sec}$.

式によって平均電流の計算をすることができない。このことを確かめるために、振動放電の周波数を実測し、 $f=1/2\pi\sqrt{LC}$ から計算した値とを比較すると、High voltage spark の場合は両者は10%以内の差で一致しているが、Raiskii spark の場合は実測値が計算値の約2倍の値になっていることがわかった。そこで Raiskii spark の場合のすべての L , C の組み合わせについて振動周波数を実測し、またこの実測値を用いて $L_e=1/4\pi^2 f^2 C$ の値を計算した。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 から、 L を一定にし、 C を変えたときの振動周波数の実測値から計算した L_e の値が、ほぼ一定の値になるということがわかり、放電の振動周波数については、回路の L の代りに実効インダクタンス L_e のようなパラメータがあるように考えられる。このことから、放電電流の計算には放電間げきと並列に入っている L' を無限大インピーダンスとして無視することはできないことがはっきりした。実際 (3) 式によって平均電流を計算して見ると、High voltage spark の場合と比較して、放電条件がほぼ同一の場合、Raiskii spark の平均電流は約半分の値になってしまう。

(3) 式の場合、放電の最大電流 J_0 以外は実測値であるから、 J_0 も実測すれば平均電流を計算することができる。しかし装置の都合で今回は J_0 を実測することができなかった。また、 $J_0=V\sqrt{C/L}$ において、 L の代りに L_e を使うことができるかどうか確認することができなかった。

結 論

スパーク放電の性質を知るためには、電極物質の消費量を測定することが一つの重要な手段と考えられる。放射性同位元素でラベルした試験電極を使い、放射能測定用のカプセル内でスパーク放電をおこなわせると、蒸発した電極物質は完全にカプセル内に捕集され、きわめて容易にその相対的な量を測定することができる。この方法によれば、 μg 程度の微量を測定することができるので、スパークの放電時間を短くして、電極の温度上昇による効果を少なくすることができる。問題としては、カプセルの容積が小さいために、放電がカプセルの器壁

Table 2. Observed oscillatory frequencies of the Raiskii spark discharge with different combination of L and C in the discharge circuit. Calculated values of $L_e=1/4\pi^2 f^2 C$ are also shown.

$C \mu\text{F}$	$L \mu\text{H}$									
	0		253		477		611		787	
	f	$L_e=1/4\pi^2 f^2 C$	f	$L_e=1/4\pi^2 f^2 C$	f	$L_e=1/4\pi^2 f^2 C$	f	$L_e=1/4\pi^2 f^2 C$	f	$L_e=1/4\pi^2 f^2 C$
	kc/s	μH	kc/s	μH	kc/s	μH	kc/s	μH	kc/s	μH
0.003	727	16.0	375	66.3	220	174	172	284	140	425
0.006	533	14.9	256	64.5	170	147	124	279	112	337
0.008	460	15.0	225	62.6	149	143	109	267	89	402
0.011	397	14.6	192	62.5	127	144	93	267	76	398
0.013	370	14.2	177	62.3	118	140	86	264	71	388
0.016	333	14.3	170	54.8	105	144	77	267	64	388
Mean		14.8		62.2		148		271		389