スパーク放電における金属電極温度の影響 IV 大気中における鉄系二元合金の場合*

鹿島 次郎・梅村 文夫

早稲田大学 鋳物研究所
東京都新宿区戸塚町 1-500 (〒160)

(1974年6月28日受理)

Effect of the Electrode Temperature on the Spark Discharge IV. Binary Iron Electrode at the Atmosphere

Jiro KASHIMA and Fumio UMEMURA

The Castings Research Laboratory, Waseda University
1-500 Totsuka, Shinjuku-ku, Tokyo 160

(Received June 28, 1974)

This paper presents the influence of a heated sample electrode on spectrochemical analysis by spark discharge. Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mn binary alloys are used for the sample electrodes.

Spectral line intensities vary with the electrode temperature. Intensity change of spectral lines emitted from the sample electrode containing an alloy element lower than 5 percent is similar to that of spectral lines from a pure iron electrode; that is, the line intensities increase markedly with rising temperature in a range from 300°C to 500°C and increase gradually in a range higher than 500°C, approaching a definite value. The line intensity ratio $[I(\text{alloy element})/I(\text{Fe})]$ for the sample, whose alloy element is difficult to be oxygenized, decreases markedly with rising temperature in a range from 300°C to 500°C. The ratio for the sample containing an alloy element that is easily oxygenized increases slightly with rising temperature. Concentration gradient of elements in the cross section of the crater has been studied with EPMA. The result shows that change in the intensity ratio is caused by selective oxidation of alloy element.

1. 緒 言

スパーク放電を使用し金属試料を発光分光分析する際、その金属電極の温度上昇は、スペクトル線強度に対して大きな影響をおよぼす¹⁻³⁾。第一報では¹⁾、多種の純

金属 (Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Al, Zn, Sn) を用い、その事実を明らかにした。その際、金属電極の温度上昇にもなう表面の酸化反応の影響が著しいことを示した。すなわち、酸化されやすい金属 (Cr, Al) は、その試料電極温度の上昇とともにスペクトル線強度は弱くなる。一方酸化されにくい金属 (Cu, Ni, Co) は逆の傾向を示し、線強度は電極温度の上昇とともに強くなる。

本研究は、これらの金属が合金化された際、各々の元

* 日本分光学会 昭和47年度講演会 (東京, 5月) にて一部発表。

素が電極温度の上昇とともにどのような影響を受けるか調べることを目的にした。作製した合金試料は鉄系二元合金で Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu, Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mn 系の 6 種を用意した。

純金属と同様、合金電極の各元素は酸化されやすさの違いによって異なった蒸発・発光特性を示すことが考えられる。たとえば、一般に合金を大気中で加熱すると、酸化されやすい金属が選択的に酸化される。スパーク放電においても、同様の選択酸化が放電中たえず行なわれていると考えられるが、加熱電極では特にこの現象が著しく現われると考えられる。したがって、加熱電極では常温設置試料とは異なった蒸発酸化過程を示し、スペクトル線強度も異なってくると考えられる。なお、各合金元素の酸化物およびその生成自由エネルギーは Table I に示す。

Table I. Standard free energy of oxides.

Element	Oxide	ΔG_{298} (kcal/mol)
Fe	FeO	58.4
	Fe ₂ O ₃	177.1
	Fe ₃ O ₄	242.4
Cr	Cr ₂ O ₃	250.8
Al	Al ₂ O ₃	376.8
Mn	MnO	86.8
	MnO ₂	111.4
	Mn ₃ O ₄	306.0
Ni	NiO	51.7
Co	CoO	51.0
Cu	CuO	30.4
	Cu ₂ O	35.0

2. 実験方法、放電条件、試料

実験に使用した装置、および放電条件を Table II に示す。3 種類の放電条件は、いずれも臨界減衰に近い条件であり、本報文では以後コンデンサー容量の小さい順に Condition-1, Condition-2, Condition-3 とする。

試料は、合金濃度が数パーセント前後の試料と25パーセント前後の試料の2種類を準備した。試料の組成は Table III に示す。本報文では、濃度25パーセント前後の合金を特に高濃度合金と呼ぶことにする。試料作成には高純度粉末を使用し、粉末をアルゴン雰囲気中で溶解後、直径15 mm の棒状の砂型に鋳込んだ。

電極の加熱装置は、第一報¹⁾で報告したものを使用し

Table II. Apparatus and experimental conditions.

Excitation	Castings Research Laboratory Type Universal Source Unit Resistance: 5Ω Capacitance: 5~60 μF Inductance: 25~300 μH Primary voltage: 600 V Electrode gap: 2 mm
Electrode	Upper: Hitachi Spectroscopic Regular grade, 6 φ, 120° cone Sample Polarity: (-)
Spectrograph	Shimadzu GE-340 Ebert-type Spectrograph Spectrum: Second order Pre-spark time: 15 sec. Exposure time: 30 sec. Slit width: 10~30 μ
Plate	Eastman Kodak, SA-1
Photometry	Shimadzu Type 7A Comparator- Microphotometer

Condition-1	R=5 Ω C=5 μF L=25 μH
Condition-2	R=5 Ω C=20 μF L=100 μH
Condition-3	R=5 Ω C=60 μF L=300 μH

Table III. Samples for spectrographic analysis.

Sample No.	Alloy element	Chemical composition (wt %)
S-1	Cr	3.11
S-2		24.00
S-3	Al	4.54
S-4		18.35
S-5	Mn	4.84
S-6		23.10
S-7	Ni	5.02
S-8		24.83
S-9	Co	5.36
S-10		26.28
S-11	Cu	5.22

たので図示を略す。加熱台をあらかじめ所定の温度に加熱してから試料を乗せ、数分後クロメル・アルメル熱電対で試料温度を確認する。確認後、ただちに放電し、電

極温度とスペクトル線強度あるいは電極消耗量との関係を調べた。

3. 実験結果

3.1 スペクトル強度の電極加熱による影響

Table III に示した11種の合金試料を Condition-2 で放電させ、加熱電極温度とスペクトル線強度の関係を調べた。その一例として、試料 S-1, S-2 (Fe-Cr 系) の結果について Fig. 1 に示す。S-1 (Cr, 3.11%) の鉄および合金元素のスペクトル線強度は、電極温度が 300°C を越すと急激に強くなり、500°C 以上では一定の強度に近づく傾向を示す。合金元素濃度が数パーセント前後の他の試料 (S-3, 5, 7, 9, 11) も、すべて同様の傾向を示す。この傾向は第一報¹⁾ で報告した純鉄の電極温度とスペクトル線強度の関係と同じである。

高濃度合金になると S-2 (Cr, 24%) の場合は、図に示したように線強度は加熱電極温度の上昇とともに、わずかつづー様に増大するだけである。他の高濃度合金試料の結果の図は略すが、S-4 (Al, 18.35%) の場合は S-2 と同様に線強度はあまり増大しない。しかし、S-8

Fig. 1. Influence of heating temperature of iron alloy electrode on line intensities. (Sample electrode: S-1, S-2; Condition-2)

(Ni, 24.83%) と S-10 (Co, 26.23%) の線強度は著しく増大し、低濃度合金と同じ傾向を示す。

第一報¹⁾ の報告によると、純 Cr, 純 Al 電極は、電極温度の上昇とともにスペクトル線強度は弱くなる。純 Ni, 純 Co 電極は逆の傾向を示し、線強度は強くなる。したがって、上の合金電極の実験結果は以下のことを示す。すなわち、合金濃度が数パーセント以下ならば、鉄および合金元素のスペクトル線強度は、純鉄と同じ変化を示す。しかし高濃度合金 (25パーセント前後以上) 試料では、合金元素の影響を強く受け、Fe-Cr 合金、Fe-Al 合金電極の線強度は、電極を加熱してもわずかしかな増大しない。

3.2 線対強度比の放電条件による影響

電極を加熱することにより、イオン線と中性原子線の線対強度比がどのように変化するか、Condition-1 および Condition-2 を、試料 S-1 を用い比較した。その結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。線対は主成分元素 Fe について Fe II 2964.63/Fe I 3040.43, 合金元素の Cr について Cr II 2989.19/Cr I 3014.92 を使用した。Cr I 3014.92 の lower level は 7927 (K) で比較的高く、しかも Fe に比べて濃度ははるかに低いので、特に Cr II/Cr I の線対では、自己吸収の影響を無視できるものと考えられる。Condition-1 では、線対強度比は電極温度の上昇とともにはじめは低くなるが、400°C 付近では高くなりそれ以上の温度では再び低くなる。図では、Fe II/Fe I, Cr II/Cr I について各々 1 つの組み合わせしか示してないが、他の組み合わせもすべて同様の傾向を示す。線対強度比が変化するという事は、放電コラム特性が変化しているということである。

Fig. 2. Influence of heating temperature of iron alloy electrode on line intensity ratios. (Sample electrode: S-1; Condition-1)

Fig. 3. Influence of heating temperature of iron alloy electrode on line intensity ratios. (Sample electrode: S-1; Condition-2)

一方, Condition-2 (Fig. 3) では線対強度比は, Condition-1 の場合のような変化はしない. 他の組み合わせのものもすべて変化せず, Condition-2 では電極を加熱しても, 放電コラム特性は, ほとんど変化しないことが推測される.

3.3 各種合金電極の線対強度比の変化

線対強度比の変化は試料電極の蒸発気化過程の変化, あるいは放電コラム特性の変化による. 前節に述べたように Condition-2 を使用すれば, 放電コラム特性の影響はうけず, 蒸発気化過程についてより正確にその現象を観察することができる. したがって Condition-2 における合金元素と鉄の線対強度比の変化は, 自己吸収が起こっていないならば, 直接試料電極の各元素の蒸発気化過程の変化を示すものと考えてよい.

本実験では, すべての低濃度合金試料は, 電極温度 300°C 以上で, 放電クレータは著しく深くなり, 試料の消耗量は増大する. このような場合は, 自己吸収が増大すると考えられる. 自己吸収は *lower level* が低いスペクトル線程, また遷移確率が高い線程, 強く起る. 本実験では, 自己吸収がないと考えられる合金元素のスペクトル線は, 強度が弱く測定に不適當であった. したがって, 本実験では測定に適當な強度を示すスペクトル線の中で *lower level* が高い線を使用するとともに, *lower level* の低い線も使用し, 線対強度比および自己吸収について検討することにした.

それらの結果の一部を Fig. 4, Fig. 5 に示す. また使用したスペクトル線の遷移エネルギーレベルを Table IV に示す. Fig. 4 は試料 S-1 (Fe-Cr), S-3 (Fe-Al), S-5 (Fe-Mn) についての結果であり, 合金元素の鉄に

対する線対強度比は, 使用したスペクトル線によって多少その程度は異なるが, 電極温度の上昇とともにわずかに高くなる. 高濃度の同系の合金試料 (S-2, S-4, S-6) もほぼ同じ傾向を示す.

Fig. 5 は S-7 (Fe-Ni), S-9 (Fe-Co), S-11 (Fe-Cu) についての結果である. 合金元素の鉄に対する線対強度比の変化は, 使用したスペクトル線によって多少その程度は異なる. しかし, スペクトル線強度が急激に増大する電極温度 300°C 以上で, すべての線対強度比は急激に減少する. 高濃度の同系の合金試料 (S-8, S-10) も同様の变化を示す.

ところで Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu 系の試料において, 線対強度比が急激に減少する原因の一つとして, 強度比の減少がスペクトル線強度の急激な増大(消耗量の増大)にともなって現われることから, 自己吸収が著しくなったためと考えることができる. しかし以下の検討によれ

Table IV. Energy levels of lines.

Sample	Wavelength (Å)	Energy levels (K)
S-1	Cr I 3014.92	7927-41083
	Cr I 3053.88	8303-41043
	Fe I 3040.43	7337-40257
	Fe I 2990.39	21999-55430
S-3	Al I 2567.99	0-38929
	Al I 2660.39	112-37689
	Fe I 2644.00	8155-45965
	Fe I 2635.81	7986-45914
S-5	Mn II 2886.68	33278-67910
	Mn II 2900.16	36274-70745
	Fe II 2885.95	
	Fe II 2944.40	13678-47626
S-7	Ni I 3101.88	3410-35639
	Ni I 3320.26	1332-31442
	Fe I 3040.43	7377-40257
	Fe I 3217.38	19351-50423
S-9	Co I 3449.17	4690-33674
	Co I 3412.34	4143-33440
	Fe I 3445.15	17727-46745
	Fe I 3513.82	6928-35379
S-11	Cu I 2961.16	11203-44963
	Cu I 2824.37	11203-46598
	Fe I 2980.54	22249-55791
	Fe I 3440.43	7377-40257

Fig. 4. Influence of heating temperature of iron alloy electrode on line intensity ratios. (Sample electrode: S-1, S-3, S-5; Condition-2)

ば、自己吸収のみで説明することは無理であることが分る。すなわち、同様にスペクトル線強度が増加する S-1, S-3, S-5 においては、線対強度比はわずかに増大している。また、各試料にわたって線対強度比の変化とスペクトル線のエネルギーレベル (Table IV) 間に、系統的な関係はない。したがって、線対強度比が急激に変化する試料においては、蒸発気化過程においても急激な変化が起っていると考えられる。

3.4 放電クレータ断面の EPMA 観察

各金属の酸化物の生成自由エネルギーは Table I に示したが、この表より次のことが分る。Fig. 4 の傾向 (線対強度比は無変化あるいはわずかに増大) を示す試料は、いずれも鉄より酸化されやすい金属と鉄の合金であり、Fig. 5 の傾向 (線対強度比は電極温度 300°C 付近から急激に減少) を示す試料は、いずれも鉄より酸化されにくい金属と鉄の合金である。本実験のように大気中でスパーク放電をする場合、試料電極は蒸発気化過程において、たえず酸化している。電極温度の上昇とともに、

Fig. 5. Influence of heating temperature of iron alloy electrode on line intensity ratios. (Sample electrode: S-7, S-9, S-11; Condition-2)

酸化されやすい金属元素の線対強度比が上昇し、酸化されにくい金属元素の線対強度比が減少する事実は、酸化反応により蒸発気化過程が影響を受けていることを示す。

その機構を調べる目的で、放電後のクレータ断面の各元素の濃度分布を EPMA で観察した。Fig. 6 はその一例であり、それぞれ S-3 (Fe-Al), S-7 (Fe-Ni) の試料について観察した結果である。いずれも 550°C 加熱電極を Condition-2 で 5 分間放電させた後急冷し、クレータ中心部を垂直に切断し、断面を観測に使用した。図中 R・E・I 写真は反射電子像である。O-K α X線強度は放電クレータ表面で強く、クレータ表面が酸化膜で被覆されていることを示す。このことから放電中激しく酸化反応が行われたことが分かる。また Ni-K α X線強度から、Fe-Ni 合金電極では酸化膜直下に Ni が濃縮していることが分かる。なお写真は省略するが、Fe-Co, Fe-Cu 合金電極の場合も、同様に放電クレータ表面の酸化被膜直下に、合金元素 (Co, Cu) の濃縮層が見出された。一方、Al-K α X線強度分布から Fe-Al 合金電

Fig. 6. Observation of the cross section of the crater through EPMA ($\times 800$).
upper: S-3 (Fe-Al), lower: S-7 (Fe-Ni), sparked at 550°C .

極では特に合金元素 (Al) の濃縮現象は起こらないことが分かる。また、写真は省略するが Fe-Mn, Fe-Cr 合金でも、Fe-Al 合金と同様合金元素 (Mn, Cr) の濃縮層は見られない。

鉄より酸化されにくい金属と鉄の合金電極においてのみ、酸化膜直下に合金元素の濃縮層が見い出され、そのような試料においてのみ合金元素の鉄に対する線対強度比が減少したことから、強度比の減少の理由を次のように考えた。加熱電極の放電クレータ部は、放電の電氣的エネルギーも加わり相当高い温度に加熱される。その温度では選択酸化が行なわれ、酸化されにくい Ni, Co, Cu より、酸化されやすい鉄が激しく酸化される。その結果鉄濃度の高い酸化被膜が形成され、その下に Ni, Co あるいは Cu が濃縮される。したがって放電により表面の鉄濃度の高い酸化被膜が優先的 (選択的) に蒸発気化 (あるいは飛散) されることになり、合金元素の鉄に対する線対強度比は減少する。

酸化されやすい合金元素 (Al, Cr, Mn) と鉄からなる電極では、合金元素が選択酸化され、上の場合とは逆に線対強度比は増大する。しかし、強度比の増大がわずかなことと、合金元素の濃度勾配が EPMA で観察されなかったことは、選択酸化がわずかしき起こらないことを示す。

3.5 試料形状の違いによる線対強度比の変化

常温で設置した試料は、放電の電氣的エネルギーのため加熱される。試料体積が小さい程、またコンデンサー容量が大きい程、高い温度に加熱されることは熱容量についての考察から簡単に予想される。したがって、小さい試料形状の合金電極を放電させる場合、試料温度の上昇にともなって線対強度比は、3.3 で示したような変化をすると考えられる。Fig. 7 は各合金試料 (S-1, 3, 5, 7, 9, 11) について、その結果を示したものである*。標準とした試料 (直径 20 mm, 高さ 20 mm) の線対強度比を 1 として他の試料を比較した。使用した棒状試料の直径は 2 mm, 長さは 20 mm であり、板状 (円盤) 試料の厚さは 0.4 mm, 直径は 20 mm である。実験結果は試料形状が小さくなると Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu 合金の線対強度比は減少し、Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mn 合金の線対強度比は増大する。この変化は、3-3 で示した電極温度上昇に基づく線対強度比の変化と同じ変化である。

* 使用したスペクトル線の組み合わせは以下の通りである。

Ni I 3315.66	Co I 3061.82	Cu I 2824.37
Fe I 3217.40	Fe I 30215.9	Fe I 3040.42
Al I 2660.39	Cr I 3014.92	Mn II 2886.68
Fe I 2635.80	Fe I 3040.43	Fe II 2885.93

Fig. 7. Influence of the shape of electrode on relative intensity ratio (Condition-2).
 Standard: 20 mm diameter, 20 mm height,
 Pole: 2 mm diameter, 20 mm height.
 Plate: 0.4 mm thickness, 20 mm diameter.

4. 結 論

均一な固溶体を形成する鉄系二元合金（合金元素 Ni, Co, Cu, Al, Cr, Mn）を試料電極とし、スパーク放電における電極加熱の影響を調べ、次のような現象を見出した。電極を加熱すると試料電極は激しく酸化される。このような条件では、酸化されやすい元素が優先的に蒸発化される。Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu 合金の場合は鉄が、また Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Mn 合金の場合はそれぞれ Al, Cr, Mn が優先的に蒸発化される。その原因は選択酸化のため酸化されやすい金属元素の濃度の高い酸化膜が、電極表面に形成され、放電によりその酸化膜が優先的に蒸発化されるからである。

文 献

- 1) 鹿島次郎, 梅村文夫: 分光研究 **21**, 247 (1972)
- 2) 鹿島次郎, 梅村文夫: 分光研究 **22**, 126 (1973)
- 3) 鹿島次郎, 梅村文夫: 分光研究 **23**, 29 (1974)