5. 結 語

以上実験結果を羅列したが、稀ガスは化学的吸着は認められず、イオン化吸着のみである、CO は清浄な Mo, W 面に急速に化学的吸着をする、N₂ はイオン化吸着の他清浄な W 面で吸着される、CH₄ はイオン化吸着、熱解離吸着をするが化学的吸着はしない、と要約できる。以上の結果より、静作動分析中は B-A 計によって真空度を測ることはできないばかりでなく、B-A 計を分析計と遮断しておく必要がある。また CO の化学的吸着が著しいので、逆にこの吸着作用を利用して鉍物中のアルゴンなどの静作動分析は容易であることがわかった。

3・1 に述べた方法を応用して気体の固体への吸着の研究を進めて見たいと思っている。質量分析計を用いているのであるから、混合気体の吸着状況も知るこ

とができるのでこれについても測定して見たい。またイオン源に冷陰極⁽⁴⁾を用いて現在測れない CO₂, O₂ などの静作動分析を可能にして、これらの気体の吸着の研究、真空管内の残留気体の観測、ゲッターの研究などが、より定量的に行えるようにしたいと考えている。

なお、この研究の一部は物理分析総合研究費によって行われたことを附言する。

文 献

- 1) 応用物理に投稿予定
応用物理 28 巻 10 号に掲載予定
- 2) D. Alpert, *J. Appl. Phys.*, **24**, 860, (1953).
- 3) D. Alpert & R. S. Buritz, *J. Appl. Phys.*; **25**, 202, (1954).
- 4) D. Dobischek, H. Jacobs, and J. Freely. *Phys. Rev.*, **91**, 804, (1953).

タングステン(線条およびリボン)の炭化処理に関する研究 第 II 報

The Carbonization of Tungsten Wire- and Ribbon-filaments. Part II.

早川晃雄*, 西下孝夫**

Teruo Hayakawa, Takao Nishishita.

(1959年7月11日受理)

Though in the mass spectrometer for analytical use, tungsten filaments are usually carbonized to stabilize sensitivity and pattern coefficient, the stabilizing effect of the carbonization has not been fully elucidated yet. We carbonized tungsten wire and ribbon with butene-2 and investigated the relation between the carbonizing conditions and the structure of tungsten carbides formed. For this analysis both the electron and the X-ray diffraction were used. The results obtained indicate that α -W₂C is formed by a moderate treatment with butene-2, while WC is formed by a prolonged treatment.

1. 緒 言

感度およびパターン係数の安定度を保つために、分析用質量分析計では電子放射用タングステン・フィラメントの処理が行われる。今その理由を考えてみると、タングステンの仕事函数はその表面状態によってかなり鋭敏に変動し、またこれと接触する気体の種類によっても異なるから、フィラメントから放射された電子のイオン化室内における空間的分布に微小変動が起り、感度およびパターン係数の安定度を損うと考えられている^{1), 2)}。さらに電子放射用タングステン・フィラメントは高温であり、またタングステンは非常に触媒作用が強いので、フィラメント表面では酸化、還元、分

解等の化学反応がかなりはげしく起り、フィラメントの温度が部分的に変動したり、反応生成物が一部イオン化室内へ拡散したりして、感度やパターン係数が変動することも無視できない。

試料ガスを導入した場合に、仕事函数の変動を極力防ぐとともに、化学反応を抑制するために、通常タングステン・フィラメントをブテンのような不飽和炭化水素で処理して、タングステン表面上に安定な炭化物

* 大阪府立大学教養部化学教室 (堺市百舌鳥梅町)
College of General Education, Osaka Pref. Univ. (Mozu umenochi, Sakai).

** 大阪府立大学工学部応用化学教室 (堺市百舌鳥梅町)
College of Engineering, Osaka Pref. Univ. (Mozu umenochi, Sakai).

の層を形成せしめる炭化処理が行なわれる^{1), 3), 4)}。しかしこれらの文献を見ても、炭化物の構造と処理条件との関係、感度およびパターン係数の安定度と炭化層の構造との関係処理用炭化水素の選択等についてはあまり明らかではない。

本研究は炭化処理の条件と炭化層の構造との関連を明らかにする目的から、質量分析計のイオン源とは多少異なった条件のもとに実験を行なったものである。

前報⁵⁾においてその一部の結果を報告したが、実験例が少なく不充分であった。その後実験を続行し、かなりはっきりした結果が得られたのでここに報告する。

2. 実 験

実験装置および実験方法は前報の場合と大体同じであるが、改良したところもあるのでかんたんに説明する。

2.1 実験装置

実験装置の配置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Gas flow System.

反応管は前報の場合と同一のものを使用した。

またタングステンフィラメントは、線条の場合 $0.3 \text{ mm}\phi \times 25 \text{ mm}$ 、リボンの場合 $0.001 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ のものを使用した。

2.2 実験条件

装置各部 (Fig. 1 の B を除いて) を十分に排気した後、タングステン・フィラメントのフラッシュを行い、さらに第 1 表の左側に示した条件でフィラメントの前処理を行った。フィラメントの前処理は実験条件をできるだけ統一するためである。前処理につづいて各フィラメントは Table 1 の右側に示した条件でブテン-2 を用いて炭化処理を行い、排気後さらに 1 時間加熱熟成 (aging) を行う。その後、電子線回折および X-線回折で生成した炭化物の構造を調べた。炭化処理時のフィラメントの温度は光学高温計で測定したところ約 1700°C であった。

3. 実験結果および考察

3.1 フィラメントの前処理の結果

タングステン線条およびリボンのそれぞれについて前処理終了後、電子線回折を行ない単結晶化の程度を調べた。その結果いずれの場合も明りょうなラウエ斑点構造が見られ、比較的粒子の大きなタングステンの単結晶化が起ったと

T, Trap (Dryice-alcohol); I. G., Ionization Gauge (Fogel type);
V, Reaction Vessel; L, Gas Leak (dia=0.02 mm);
R, Reservoir (1/×4); M, Metcuty Mamometer;
B, Butene-2 (Philips research grade);

Table 1. Pretreating and Carbonizing Condition.

Sample No.	Pretreating			Carbonizing			Kinds of sample
	Emission current (A)	Time (hr)	Pressure (mmHg)	Initial heating current (A)	Gas pressure (mmHg)	Time (hr)	
1	10	8	8×10^{-6}	8.42	8×10^{-5}	6	wire
2	10	8	8×10^{-6}	8.72	2×10^{-4}	6	wire
3	10	8	9×10^{-6}	8.28	2×10^{-4}	2	wire
4	10	8	9×10^{-6}	8.50	8×10^{-4}	6	wire
5	10	8	8×10^{-6}	8.81	8×10^{-4}	2	wire
6	5	8	9×10^{-6}	8.28	2×10^{-4}	6	wire
7	5	8	9×10^{-6}	8.48	2×10^{-4}	2	wire
8	5	8	9×10^{-6}	8.30	6×10^{-4}	6	wire
9	5	8	9×10^{-6}	8.81	6×10^{-4}	2	wire
10	10	8	9×10^{-6}	4.08	2×10^{-4}	3	ribbon
11	10	8	9×10^{-6}	4.30	2×10^{-4}	0.5	ribbon
12	5	8	9×10^{-6}	4.34	2×10^{-4}	3	ribbon
13	5	8	9×10^{-6}	4.49	2×10^{-4}	0.5	ribbon

Fig. 2. Change of heating currents. (Tungsten wire, emission current 10 mA)

Fig. 3. Change of heating currents. (Tungsten wire, emission current 5 mA)

考えられる。

3.2 フィラメントの炭化処理の結果

Table 1 に示した1~13試料のおおのについて、それぞれ一定の放射電流を得るに必要なフィラメントの加熱電流の変化を検討する。

3.2.1 タングステン線条の場合

炭化処理によるフィラメントの加熱電流の変化を Fig. 2 (放射電流 10mA の場合), Fig. 3 (放射電流 5mA の場合) にそれぞれ示した。各曲線につけた番号は第1表の試料番号に対応する。

Fig. 2, Fig. 3 および Table 1 から考えて、この実験条件では、加熱電流変化曲線は放射電流にあまり関係なく、も

っぱら処理ガス (ブテン-2) の圧力によって特徴づけられている。すなわち、

i) ガス圧が非常に低く 10^{-5} mmHg の桁の場合には加熱電流にほとんど変化が見られない。(試料番号1)

ii) ガス圧が 2×10^{-4} mmHg になると加熱電流減少率は時間とともに単調に増加し、6~7時間で平衡に達する。(試料番号2, 6)

iii) ガス圧が比較的高く 8×10^{-4} mmHg になると加熱電流減少率に2~3時間で最大値が現れ、その後急速に減少して平衡に達する。(試料番号4, 8)

3.2.2 タングステンリボンの場合
タングステン・リボンについては実験例が少なく、ガス圧の変化による影響はわからない。しかし Fig. 4 に示すように放射電流をかえても (5mA-10mA) 加熱電流変化曲線には変化が見られない。タングステン・リボンではガス圧が 2×10^{-4} mmHg の場合に加熱電流減少率は約30分で最大値に達し、その後あまり変化しない。(試料番号10~13) この場合にはリボンが非常にうすいので (0.001 mm) 炭化が早く行われるものと考えられる。

3.3 電子線回析および X-線回析の結果

現在タングステンの炭化物として知られている化合物に α - W_2C , β - W_2C および WC の三種類がある。そこで電子線

Fig. 4. Change of heating currents. (Tungsten ribbon)

Table 3. Results of electron diffraction.

Sample No.	1	2	3	4	6	7	8	11	12
	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
Interplanar spacings	2.83	2.44	2.42	2.83	2.64	2.52	1.19	2.59	2.35
	2.53	1.46	2.23	2.54	1.78	2.43	1.45	2.28	2.27
	1.83	1.35	1.75	1.88	1.44	1.31	1.28	1.82	1.53
	1.45	1.25	1.50	1.43	0.91	1.25	1.27	1.49	1.28
	1.40	1.16	1.35	1.27	0.84	1.07	1.26	1.33	1.26
	1.14	0.98	1.26	1.25		1.02	1.23	1.22	1.25
	1.01	0.89	1.15	1.13		0.98	1.02	1.17	1.01
	0.94	0.83	1.10	0.98		0.85		0.83	0.97
			1.10			0.83			0.90
Results	WC	α -W ₂ C	α -W ₂ C	WC	α -W ₂ C	α -W ₂ C	WC	α -W ₂ C	α -W ₂ C

Table 4. Results of X-ray diffraction.

Sample No.	1	2	3	4	5
	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀
Interplanar spacings.	2.23 v. s.*	2.56 m.	2.56 m.	2.56 m.	2.34 m.
	1.58 m.	2.34 m.	2.34 m.	2.34 m.	2.25 s.
	1.29 s.	2.25 v. s.	2.25 v. s.	2.25 v. s.	1.73 v. s.
	1.12 m.	1.73 s.	1.73 m.	1.73 m.	1.57 ?
	1.00 m.	1.48 s.	1.48 s.	1.48 s.	1.48 s.
	0.91 w.	1.34 v. s.	1.34 v. s.	1.34 v. s.	1.34 v. s.
	0.85 m.	1.29 m.	1.29 m.	1.29 m.	1.28 w.
		1.26 s.	1.26 s.	1.26 s.	1.26 s.
		1.24 s.	1.24 s.	1.24 s.	1.24 w.
		1.17 w.	1.17 w.	1.17 w.	1.17 m.
		1.13 m.	1.13 m.	1.13 m.	1.13 m.
		1.07 m.	1.07 m.	1.07 m.	1.07 s.
Results	W	α -W ₂ C	α -W ₂ C	α -W ₂ C	α -W ₂ C

* Relative intensity, v. s.=very strong, s.=strong, m.=medium, w.=weak

回折および X- 線回折の結果を上の特種化合物と比較した。Table 2 に α -W₂C, β -W₂C, WC の A. S. T. M. の結果を、Table 3 に電子線回折の結果を、また Table 4 に X- 線回折の結果をそれぞれ示した。Table 3 および Table 4 の最下段に Table 2 と比較検討した結果を示してある。

電子線回折の結果はフィラメントが細くて回折像撮影の困難さと、その解析技術の不備のためあまりよい結果が得られなかった。X- 線回折の場合は専門家に解析までやっていただいたのでよい結果が得られた。

さて以上の結果を総合して次のような結論を得た。

- 処理ガスの圧力が低く炭化処理が不充分であると思われる試料番号 1 の場合は、フィラメントの表面だけが炭化されて内部はタングステンのままである*。
- 炭化処理が適当と思われる試料番号 2 の場合はフィラメントの表面、内部ともに α -W₂C である。又

炭化処理の途中においても α -W₂C である。(試料番号 3, 7)

iii) 炭化処理が過度であると思われる試料番号 4, 8 の場合、フィラメントの表面は WC, 内部は α -W₂C である。また炭化処理の途中では α -W₂C である。(試料番号 5, 9)

iv) リボンの場合、処理時間分および 3 時間のいずれの場合も α -W₂C である。(試料番号 11, 12)

なお前報において β -W₂C と示したのは全て α -W₂C の誤りである。ここに訂正するとともに深くお詫びいたします。

本研究の結果は昭和 33 年度質量分析研究会講演会および日本化学会第 12 年会において報告した。

最後に本研究を行うにあたり試料のタングステンを

* この場合にはタングステンの表面だけが炭化されて内部まで炭化が進まないと考えられる。

Table 2. X-ray diffraction data of standard substances*

	α -W ₂ C		β -W ₂ C		WC	
	d(Å)	I/I ₀ **	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
Interplanar distance	2.59	50	2.35	70	2.83	70
	2.36	40	1.77	70	2.51	80
	2.27	100	1.35	100	1.87	100
	1.74	40	1.27	20?	1.452	60
	1.49	60	1.26	20?	1.421	50
	1.34	50	1.19	70	1.293	70
	1.29	40	1.08	20	1.258	60
	1.26	50	1.00	100	1.233	70
	1.25	50			1.149	70
	1.18	20			1.017	70
	1.13	20			0.953	80
	1.09	20			0.947	40
	1.07	60			0.943	80
	1.00	60			0.905	80
	0.98	60				
	0.96	80				
	0.83	100				

* From A. S. T. M. cards, ** Relative intensity.

お世話いただいた京都大学理学部佐々木申二教授および松下電工株式会社の小笹稔氏、炭化処理用のガス(ブテン-2)をいただいた丸善石油株式会社中央研究所の上妻常英氏、大島昌三氏、また各試料の電子線回折像を撮影していただいた大阪府立大学工学部金属学教室目良光男氏、および X-線回折像を撮影、解析していただいた大阪府立大学教養部下村保光教授、小島盛男氏以上の方々に心から感謝いたします。

文 献

- 1) G. P. Barnard, Modern Mass Spectrometry, Inst. Physics (London) p. 206 (1953).
- 9) A. J. B. Robertson, Mass Spectrometry, Methuen (London), p. 88 (1954).
- 3) M. R. Andrews and S. Dushman, J. Franklin Inst., **192**, 545 (1922).
- 4) M. R. Andrews and S. Dushman, J. Phys. Chem., **27**, 270 (1923).
- 5) 早川晃雄・中川淳三郎, 質量分析 **9**, 15 (1957).

タングステンと白金表面におけるアルカリ金属の電離

Ionization of Alkali Metals on Tungsten and Platinum Surfaces

大村一郎*, 森戸望*, 中島康雄*, 津山齊*, 岡本潤一*

Itiro Omura, Nozomu Morito, Yasuo Nakajima, Hitoshi Tsuyama and Junichhi Okamoto

(1959年6月26日受理)

Surface ionization of alkali metals has been studied with mass spectrometers. The instruments used are a Hitachi RMU-5 mass spectrometer (20 cm, 90°), a Hitachi RMS-3 mass spectrometer (10 cm, 60°) and an experimental instrument (35 cm, 90°). The ion sources are similar to those reported by Inghram. The filaments used are of tungsten and platinum. The samples used are LiCl, KOH, KCl, KI, RbCl, and CsCl.

The ion current varies for several minutes after a sudden change of filament temperature and becomes stationary. The behaviour depends not only on the filament material, but on the sample. Halogen as well as hydroxyl on the filament surface seem to give different influences on the effective work function of filament material according to their kinds.

During this transitional period, the ratio of ion current corresponding to the isotopes also varies, and the precise determination of isotope abundances cannot be expected.

The ion current, of course, varies in accordance with the temperature of the ionization filament, but it does not obey the Saha-Langmuir's equation. A maximum appears at the filament temperature of about 1000°C. The temperature, at which the maximum, appears depends slightly on the sorts of alkali metals. This phenomenon can be observed in both cases of single-filament source and triple-filament source.

1. 緒 言

高温に加熱された金属の表面に中性原子が衝突した場合、衝突原子の1部は金属表面において原子イオン

となる現象が Langmuir¹⁾ らにより見だされた。この

* 日立製作所(中央研究所)東京都北多摩郡国分寺町
Hitachi Central Research Laboratory (Kokubunji-Machi,
Kitatama-gun, Tokyo).