(Ba, Sr, Ca)CO₃ 粉体と Ni-28W-0.4Zr 合金の界面に生成する中間生成物の考察*

会田 敏之** 田口 貞憲** 本多 幸雄**
山本 恵彦** 福島 宏***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 10 (1981), pp. 1013~1021

Consideration on Chemical Compounds Formed on the Interface between
(Ba, Sr, Ca)CO₃ Powder and a Ni-28W-0.4Zr Ternary Alloy Plate

Toshiyuki Aida**, Sadanori Taguchi**, Yukio Honda**,
Shigehiko Yamamoto** and Hiroshi Fukushima***

Chemical reaction products formed on the interface between a thermionic emissive material (Ba_{0.56}Sr_{0.40}Ca_{0.04})CO₃ and a base metal Ni-28 mass%W-0.4 mass%Zr were examined.

The results are as follows.

(1) In the case of a Ni-28W base metal, Ba₃WO₆ forms remarkably, at the early stage of the reaction, on the metal and increases with the succeeding reduction reaction of BaO by W. The initial Ba₃WO₆ production is greatly enhanced by the oxidation of the base metal due to CO₂ gas produced during heating procedure. This Ba₃WO₆ is produced by two ways, that are the reaction between BaWO₄ and BaO, and the one between BaO and WO₃. Coating of the metal with a Pt film is an effective method to suppress extra Ba₃WO₆ produced by the base metal oxidation.

(2) In the case of Ni-28W-0.4Zr, the amount of Ba₃WO₆ formed at the early stage decreases gradually and BaZrO₃ begins to grow. As the reaction proceeds, BaZrO₃ forms along grain boundaries inside the metal. Therefore, the production rate is affected by the grain size, and lowered in the case of the base metal with large grain size.

(3) Some thermodynamic consideration was made on the production of BaWO₄, Ba₃WO₆ and BaZrO₃. Preference of the reduction reaction of BaO by Zr or by W is determined by the free Ba production rate. The reaction with the highest Ba vaporization rate was found to predominate over many other possible reactions.

(Received February 26, 1981)

I. 緒 言

熱電子放射用の酸化物陰極は 1.2~1.4 eV という低い仕事関数をもっているため、他の熱陰極と比べて最も効率がよく、各種の電子管に用いられている。酸化物陰極は周知のように、少量の還元性の強い金属を含有する Ni 基陰極基体の上に、バリウム、ストロンチウム、カルシウムからなる 3 元系酸化物粉体を被覆したものである。良好な電子放出を行うためにはこの酸化物被覆層内に遊離バリウムを形成させる必要がある。これは主として (Ba, Sr, Ca)O が基体金属内の還元性金属により境界面で還元されることにより生じる。基体金属は一般に Ni 金属中に僅少の還元力の強い金属元素、Mg, Zr, Al, Si などと適当量の還元力の弱い金属元素、W, Mo, Cr, Mn などを含む (1)~(3)。

還元力の強い金属元素は管球製造時の比較的管内真空度が悪い寿命初期に、還元力の弱い金属元素は寿命後期に作用するといわれている (4)(5)。

筆者らは基体金属の Ni 合金に還元力の強い金属元素 Zr と還元力の比較的弱い金属元素 W を固溶限まで固溶させた Ni-28 mass%W† と Ni-28 mass%W-0.4 mass%Zr を用いて、電子放射物質 (Ba, Sr, Ca)O 粉体との界面に生じる中間反応生成物を調べている。中間生成物は一般に高抵抗物質が多いため、通電時にジュール熱による異常昇温やカソード電位の上昇、ならびに遊離 Ba の減少などの原因になり、酸化物陰極のエミッション特性と密接に関係する (1)~(5)。したがって、酸化物陰極の高信頼性と長寿命化を計るためには中間生成物の解明とその制御が必須である。

前報では基体金属に Ni-28W-0.4Zr を用いた場合、(Ba, Sr, Ca)CO₃ 炭酸塩との界面に、反応初期に Ba₃WO₆ が生成し、つづいて、BaZrO₃ が基体金属の結晶粒界部に生成す

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

*** 株式会社日立製作所茂原工場 (Mobara Works, Hitachi, Ltd., Mobara, Chiba)

* 1979 年 4 月 日本金属学会東京大会に一部発表

† 本報における合金組成はとくにことわらない限り、質量百分率 (mass%) である。

ることを述べた⁽⁶⁾。本報告では Ba_3WO_6 と BaZrO_3 の生成過程についてさらに検討を加え、中間生成物の生成に影響を及ぼす基体金属表面の酸化層と Pt 膜被覆、および結晶粒径の大きさを調べ、その結果について熱力学的考察を加えた結果について述べる。

II. 実験方法

Ni-28W-0.4Zr の基体金属は Ni 粉, W 粉, ZrH₂ 粉を出発原料とした粉末冶金法で作製した。板厚は 40 μm としたが、これは粉末冶金法で真空焼結したインゴットに冷間圧延と焼鈍をくり返すことで作製した。基体金属の最終焼鈍は 1273 K-1.8 ks とした。

電子放射物質の炭酸塩は硝酸塩の水溶液から共沈法により $(\text{Ba}_{0.56}\text{Sr}_{0.40}\text{Ca}_{0.04})\text{CO}_3$ 組成の粉体を晶出させて作製した。炭酸塩として 3 元系を用いるのは高温での反応時に BaO 粉体の焼結による凝固を防止するためと電子放射能力を高めるためである^{(7)~(9)}。炭酸塩の基体金属上への付着は炭酸塩粉体と有機溶剤(炭酸ジエチルとニトロセルロース)からなるサスペンションを高圧スプレーガンで吹きつけることで行った。塗布重量は約 65 g/m²、塗布密度は約 1 Mg/m³ である。炭酸塩は熱分解後、酸化物に変質する。

酸化物と基体金属の反応は到達真空度 2.6×10^{-4} Pa の真空熱処理炉を用い、透明石英管(外径 36 mm, 内径 33 mm)内で行った。反応温度は 1073 K~1373 K とし、反応時間は 1.8~36 ks とした。試料寸法は 10 mm $\times$ 10 mm とした。熱処理後の酸化物は無水エタノール中で機械的に除去した。中間生成物の同定は主に粉末 X 線回折で行った。測定条件は CuK α 線, 40 kV, 30 mA, 時定数 5 s とした。高温 X 線回折は昇温速度を 280 K/s とし、測定温度では 0.6 ks の保持とした。各種化合物相の生成量は粉末 X 線回折強度のピーク値で代表させた。本実験で採用した各種化合物の面間隔距離 d は JCPDS 標準データ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) で最高の回折強度をもつ値にした。具体的には、BaO の場合 $d=0.320$ nm, BaCO₃ の場合 $d=0.3372$ nm, ZrO₂ の場合 $d=0.315$ nm, WO₃ の場合 $d=0.370$ nm, BaWO₄ の場合 $d=0.337$ nm, Ba₃WO₆ の場合 $d=0.305$ nm, BaZrO₃ の場合 $d=0.297$ nm の値を採用した。基体金属内部の反応相は化学エッチングと電子顕微鏡観察を併用して調べた。エッチング剤としては H₂O : 100 cm³, 50% HF : 3 cm³, 30% H₂O₂ : 3 cm³ の混液を用いた。

基体金属への Pt 膜被覆は電子ビーム蒸着装置(日本真空製 EBV-6CH)で行った。蒸着は真空度を 1×10^{-4} Pa 以下にし、基板温度を 670~770 K に設定して行った。

III. 実験結果

1. 中間生成物の生成に影響を及ぼす基体金属の表面酸化層

前報⁽⁶⁾で述べたように、電子放射物質の出発原料である

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ 粉体と Ni-28W および Ni-28W-0.4Zr 基体金属との界面には Ba_3WO_6 † と BaZrO_3 中間生成物を生成する。Fig.1 は反応温度 1273 K における各中間生成物の経時変化を示す。Ni-28W の場合、反応初期に Ba_3WO_6 の生成があり、これが反応時間とともに増加する。一方、Ni-28W-0.4Zr の場合、反応初期に Ba_3WO_6 を形成するが、反応時間とともに減少し、代って BaZrO_3 が増加する。

Fig.1 A typical change in the amount of the reaction products, Ba_3WO_6 and BaZrO_3 formed at the interface between $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ powder and base metals of Ni-28W and Ni-28W-0.4Zr at 1273 K.

反応開始時点で多量に生成する Ba_3WO_6 は出発原料の炭酸塩が酸化物に変化するときが発生する CO_2 ガスによる基体金属の酸化と関係し、BaO と WO₃ の酸化物間反応で生じたと考えられる⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。

Ba_3WO_6 の生成に及ぼす基体金属の表面酸化層の影響をさらに定量的に調べるため、基体金属を炭酸塩の塗布前に大気中で強制酸化することを試みた。その結果、 Ba_3WO_6 の生成過程には BaWO₄ の生成を一部伴うことが分った。Table 1 は Ni-28W 基体金属をあらかじめ、873 K-0.6 ks と 973 K-0.6 ks の条件で大気酸化し、これに炭酸塩を塗布し、1173 K と 1273 K の加熱温度における BaWO₄ と Ba_3WO_6 の生成状況と経時変化を調べた結果である。表中の数字は各反応物の X 線回折強度のピーク値である。BaWO₄ は反応初期に生成するがすぐに減少して、 Ba_3WO_6 に変化する。 Ba_3WO_6 の生成量は 873 K-0.6 ks 大気酸化の基体金属では 500 cps でほぼ飽和し、973 K-0.6 ks 大気酸化の基体金属ではほぼ 1000 cps で飽和に達し、1173 K と 1273 K の反応

† Ba_3WO_6 は Sr や Ca を一部含有するため、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{WO}_6$ と記述すべきであるが、 Ba_3WO_6 で代表させた。

Table 1 Effect of intentional atmospheric oxidation for Ni-28W base metal carried out before spraying a carbonate on the formation of BaWO₄ and Ba₃WO₆. Figures in the Table show the X-ray diffraction peak intensities for the compounds of BaWO₄ and Ba₃WO₆.

	873 K-0.6 ks oxidation		973 K-0.6 ks oxidation	
	BaWO ₄	Ba ₃ WO ₆	BaWO ₄	Ba ₃ WO ₆
1073 K arrival	135	75	135	110
1173 K arrival	170	175	155	120
-0.6 ks	60	450	130	540
-1.2	55	480	120	570
-1.8	—	500	80	660
-3.6	—	530	—	750
-7.2	—	—	—	990
-10.8	—	—	—	1080
1273 K arrival	—	520	255	330
-0.6 ks	—	530	—	1040
-1.2	—	—	—	1080
-1.8	—	570	—	1100
-3.6	—	—	—	1225
-7.2	—	—	—	1316

温度に余り依存しないことが分る。また、873 K-0.6 ks と 973 K-0.6 ks の大気酸化処理の違いを 1173 K の反応温度でみると、反応初期の BaWO₄ は前者が 170 cps、後者が 155 cps と余り変わらないが、それに続く Ba₃WO₆ の生成量は前者が 500 cps、後者が 1000 cps と大幅に異なるのが分る。1273 K の反応温度の場合でも同様な傾向がみられる。これは Ba₃WO₆ の生成過程には BaWO₄ を仲介した反応 (BaWO₄ + 2BaO) の他に、BaO と WO₃ の直接反応 (3BaO + WO₃) も考える必要があることを示す。

なお、873 K-0.6 ks の条件下で大気酸化した Ni-28W の表面を X 線回折と XPS で調べると、NiO, NiWO₄, WO₃ からなる薄い酸化物層 (厚さは約 0.5 μm) を確認できた。この中の W 成分の酸化物が出発原料の BaCO₃ あるいは熱解離後の BaO と短時間で反応して、BaWO₄ あるいは Ba₃WO₆ を生成したものと思われる。

2. Ba₃WO₆ の生成に与える基体金属の Pt 膜被覆効果

反応初期に多量に生成する Ba₃WO₆ は基体金属の酸化と関係するため、加熱の昇温速度、炭酸塩の塗布重量などの実験条件に大きく影響される⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。Ba₃WO₆ の抑制を計るという点から基体金属表面を耐酸化に優れ、かつ主成分の Ni や W と固溶し易い Pt 膜で覆うことを試みた。Fig. 2 は Ni-28W-0.4Zr の基体金属、150 nm の Pt 膜被覆した基体金属、および構成元素の Ni, W, Zr 単体金属板 (幅 1 cm × 長さ 1 cm × 厚さ 40 μm) の大気圧下における酸化増量を示す。縦軸は酸化増量の対数、横軸は酸化温度の逆数でプロットしてある。酸化条件は 673 K~1073 K-0.6 ks とした。基体金属に対して、W と Zr は約 1 桁酸化量が多いが、Ni はほぼ同程度である。Pt 膜被覆は約 900 K まで基体金属の酸化を防止する働きがある。しかし、酸化温度が約 1000 K 以上になると、急激に耐酸化の効果が薄くなる。

Fig. 2 Plot of logarithm of mass gain vs reciprocal of oxidation temperature for the base metals; Ni-28W-0.4Zr, Ni-28W-0.4Zr coated with a thin Pt film, Ni, W and Zr. Pt film thickness is about 150 nm.

Fig. 3 Change in X-ray photoemission peaks showing the mutual diffusion for Pt, Ni and W on the outermost layer of Pt film used as a coating material for Ni-28W base metal during heating procedure from 673 K to 1273 K for 0.6 ks.

これは Pt 膜と基体金属の間で拡散による合金化が急速に進んだためである。Fig. 3 は 150 nm の Pt 膜被覆した Ni-

28W を 673 K~1273 K の温度で 0.6 ks 真空熱処理し、XPS (VG 製マーク II) により、Pt 膜の最表面を元素分析した結果を示す。900 K~1000 K において、Pt, Ni, W が急速に合金化し始める。したがって、Fig. 2 に示した Pt 膜の被覆効果が 1000 K 以上で薄れてくるのは Pt 膜内に Ni と W が拡散してきて、合金化が進んだためである。Fig. 4 は Pt 膜の厚さを各種変化させ、693 K と 873 K で 0.6 ks 大気酸化させたときの酸化増量を示す。Pt 被覆に十分耐酸化を与えるためにはその膜厚を 150 nm 以上にする必要がある。Pt 被覆が 150 nm 以下と薄い場合、酸化増量がみられるが、これは Pt 膜の基体金属に対する均一被覆が不十分であったためと考えられる。

Fig. 4 Effect of Pt film thickness on the oxidation for Ni-28W base metal under the atmosphere at 693 K and 873 K for 0.6 ks.

Fig. 5 Effect of Pt coating on the formation of Ba_3WO_6 for Ni-28W base metal oxidized intentionally under the atmosphere.

Fig. 5 は Ni-28W と 150 nm の Pt 膜被覆した Ni-28W 基体金属を 673 K~1073 K で 0.6 ks 大気酸化し、つぎに炭酸塩を塗布し、1273 K-1.8 ks の真空熱処理をして、 Ba_3WO_6 の生成状況を調べた結果である。Pt 膜は約 900 K までの大気酸化に耐え、 Ba_3WO_6 の生成を抑制する効果がある。これは Fig. 2 の大気酸化の実験および Fig. 3 の XPS による Pt 膜の元素分析の結果ともほぼ一致する。

以上の結果から、Pt 膜被覆は反応初期の耐酸化に有効に作用し、1273 K の高温反応では基体金属の内部に拡散してしまうため、(Ba, Sr, Ca)O 酸化物との反応にはほとんど影響を与えない優れた被覆材と考えられる。

3. BaZrO_3 の生成に影響を与える基体金属の結晶粒径

(Ba, Sr, Ca) CO_3 粉体と Ni-28W-0.4Zr 基体金属との界面には Fig. 1 にすでに示したように、反応初期に Ba_3WO_6 の生成があり、これが反応時間とともに減少するにしたがって、代りに BaZrO_3 が増加する中間生成物の変化がある。また、 BaZrO_3 は基体金属内の結晶粒界部に生成する⁽⁶⁾。したがって、 BaZrO_3 の生成には基体金属の結晶粒径が影響すると考えられる。

Photo. 1 は Ni-28W-0.4Zr 基体金属の圧延材を 1173 K, 1273 K, 1373 K の各温度で 1.8 ks 焼鈍したときの結晶粒の大きさを電子顕微鏡で観察した結果である。1273 K 以上の温度で焼鈍すると、結晶粒が急に粗大化するのが観察される。Fig. 6 は 1173 K, 1273 K, 1373 K-1.8 ks の条件下で焼鈍した Ni-28W-0.4Zr 基体金属上に炭酸塩を塗布し、1273 K の温度で反応させ、界面に生成した BaZrO_3 の生成量の経時変化を調べた結果である。高温焼鈍の基体金属は BaZrO_3 の生成速度が小さくなり、 BaZrO_3 の生成する粒界部の減少と良く対応する。Photo. 2 は上記焼鈍材と炭酸塩との反応を 1273 K-3.6 ks の条件下で行ったのち、基体金属を表面から約 10 μm の深さまで、 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液による化学エッチング剤で溶解し、基体金属内部の粒界部に生成している BaZrO_3 相を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。写真には比較試料として、Ni-28W の場合も示した。 BaZrO_3 は結晶粒界部に生成しており、高温焼鈍で結晶粒の粗大化した基体金属では結晶粒を包むようにして生成しているのが観察される。

Fig. 7 は 1173 K, 1273 K, 1373 K-1.8 ks の条件下で焼鈍した Ni-28W-0.4Zr 基体金属の表面に、150 nm の Pt 膜の被覆をし、その上に炭酸塩を塗布し、1273 K の温度で反応させ、界面に生成する Ba_3WO_6 と BaZrO_3 の経時変化を調べた結果である。図中には比較のため、Pt 膜被覆のない試料の結果も示した。高温焼鈍の基体金属における BaZrO_3 の生成速度は Fig. 6 の実験結果と同様に小さくなる。しかし、Pt 膜被覆の試料では反応初期に Ba_3WO_6 の生成が少ない代り、生成する BaZrO_3 量も少なくなることが分る。

以上の III. 2 と III. 3 節の結果から、(Ba, Sr, Ca) CO_3 粉

Photo.1 Electron micrographs showing the grain growth at high temperature annealing at 1173 K, 1273 K and 1373 K for 1.8 ks.

Fig.6 Reaction time dependence of the amount of BaZrO₃ produced for the Ni-28W-0.4Zr base metals annealed at 1173 K, 1273 K and 1373 K for 1.8 ks.

体と Ni-28W-0.4Zr 基体金属との界面には Ba₃WO₆ と BaZrO₃ を生成するが、反応初期に生成する Ba₃WO₆ は基

体金属表面を Pt 膜で被覆することにより、また反応時間とともに増加する BaZrO₃ は結晶粒を高温焼鈍で粗大化させることで抑制できることが分った。

IV. 考 察

1. 反応初期の BaWO₄ および Ba₃WO₆ の生成に関する検討

(Ba, Sr, Ca)CO₃ 粉体の塗布層と Ni-28W および Ni-28W-0.4Zr 基体金属との界面には Fig.1 と Table 1 に示したように、反応初期に BaWO₄ と Ba₃WO₆ 中間生成物を生成する。BaWO₄ と Ba₃WO₆ いずれの場合も基体金属が酸化処理をうけるほど多量に生成する。BaWO₄ と Ba₃WO₆ の生成過程を解明する目的で、3 モル BaCO₃ と 1 モル WO₃ の混合粉によるモデル合成実験を試みた。

Fig.8 は出発原料に 3 モル BaCO₃ と 1 モル WO₃ の混合粉を用い、反応相の生成過程を高温 X 線回折にて大気中で調べた結果である。約 870 K の反応温度で BaCO₃ と WO₃ から、BaWO₄ が生成し、1070 K~1170 K で BaCO₃ が BaO に熱分解すると同時に Ba₃WO₆ 相が現われ、1270 K 以上では単一相の Ba₃WO₆ となる。Fig.9 は比較用として、出発原料に 1 モル BaCO₃ と 1 モル ZrO₂ の混合粉を用い、同様な高温 X 線回折を行った結果である。BaZrO₃ は BaCO₃ が BaO に完全に熱分解したのち、ZrO₂ との単純反

Photo.2 Scanning electron micrographs showing BaZrO₃ product formed inside the base metal annealed at 1173 K, 1273 K and 1373 K for 1.8 ks. The reaction with carbonate was done under the condition of 1273 K-3.6 ks. Ni-28W is represented as a reference specimen.

Fig.7 Dependence of heat treatment time on the amounts of Ba₃WO₆ and BaZrO₃ for the Ni-28W-0.4 Zr base metals with a thin Pt layer annealed at 1173 K, 1273 K and 1373 K for 1.8 ks.

Fig.8 Variation in the amount of the reaction products produced from the mixture of 3 mole BaCO₃ and 1 mole WO₃ using high temperature X-ray diffraction.

応で生成し、中間反応生成物を伴わないことが分る。

これらの反応に対して、次の素反応を考えた。

- (1) $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$
- (2) $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$
- (3) $3\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 3\text{CO}_2$
- (4) $2\text{BaCO}_3 + \text{BaWO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 2\text{CO}_2$
- (5) $2\text{BaO} + \text{BaWO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6$
- (6) $\text{BaO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{BaWO}_4$
- (7) $3\text{BaO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6$
- (8) $\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$
- (9) $\text{BaO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{BaZrO}_3$

これらの反応に伴う標準自由エネルギーの変化量 ΔG°_T はその絶対値が大きいき、熱容量 ΔC_p の寄与を第1近似的に無視でき、 $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ と記述できる⁽¹⁾⁽¹¹⁾。各物質の活量を1とし、Kubaschewski⁽¹¹⁾、Levitskii⁽¹²⁾、Deo⁽¹³⁾、Rezukhina⁽¹⁴⁾らの ΔH°_{298} と ΔS°_{298}

の値を用いて、 ΔG°_T と T の関係を求め、その結果をグラフにしたのが Fig.10 である。これより、BaWO₄ は BaCO₃ と WO₃ との反応(式(2))で生成し、BaCO₃ が熱分解すると同時に、BaO との反応(式(5))で Ba₃WO₆ に変化することが裏付けられる。また、BaCO₃ と WO₃ からの Ba₃WO₆ の生成(式(3))および BaCO₃ と BaWO₄ からの Ba₃WO₆ の生成(式(4))は起りにくいことが分る。

Fig.11 は BaCO₃ と WO₃ との反応を確認する目的で、3 モル BaCO₃ と 1 モル WO₃ の混合粉を用いて、BaCO₃ の熱分解が無視しうる低温の加熱温度 773 K で大気中下で反応させたときの反応相の経時変化を示す。これより、BaCO₃ と WO₃ の反応で、BaWO₄ は生成するが、Ba₃WO₆ は生成しないのが分る。すなわち、これは式(3)と式(4)による Ba₃WO₆ の生成がないことを示す。なお、BaWO₄ は反応時間の平方根に比例して増加することから、反応自体は 773 K よりもさらに低温で起こる可能性がある。

Fig.9 Variation in the amount of the reaction products produced from the mixture of 1mole BaCO₃ and 1mole ZrO₂ using high temperature X-ray diffraction.

Fig.10 Temperature dependence of the free energy change for the various possible chemical reactions on the production of BaWO₄, Ba₃WO₆ and BaZrO₃.

以上の結果から、本実験の(Ba,Sr,Ca)CO₃ 粉体の塗布層と表面酸化層を有している Ni-28W 基体金属との界面に生成する BaWO₄ と Ba₃WO₆ の生成過程はつぎのように考えた。反応初期に生成する BaWO₄ は BaCO₃ が基体金属

Fig.11 Reaction time dependence of the formation of the reaction product from the mixture of 3mole BaCO₃ and 1mole WO₃ at 773 K.

上の WO₃、あるいは NiWO₄ 層[†]の一部と、昇温過程の短い時間で反応したもので、BaCO₃ が BaO に熱分解すると同時に、BaO との反応で Ba₃WO₆ に変化する。一方、WO₃ あるいは NiWO₄ 酸化層で BaCO₃ との反応に関与しなかった部分は熱分解後の BaO と直接反応し、3BaO と WO₃ の式(7)より Ba₃WO₆ になる。Ba₃WO₆ の生成に対する前者の寄与は Table 1 より少ないと思われる。これは次のように解釈した。BaCO₃ から BaO への解離量は式(1)の CO₂ の解離圧から計算すると、1173 K では 2.6 g/m²・s、1273 K では 21 g/m²・s となる。ここで、基体金属に対する炭酸塩の塗布量は約 60 g/m² であるから、1173 K では 24 s、1273 K では 3 s の非常に短い時間で炭酸塩の熱分解が終了する。したがって、BaCO₃ と WO₃ とから BaWO₄ になる反応は反応時間が不十分で、一部しか進行しなかったものと考えられる。

以上の結果から、反応初期の BaWO₄ あるいは Ba₃WO₆ の生成は基体金属表面の酸化層で大きく影響されるから、その抑制には基体金属をできるだけ酸化から防ぐ必要がある。この観点から、基体金属表面を Pt 膜で被覆することを試み、Fig.5 と Fig.7 に示したように、W 系中間生成物の抑制効果を確認した。Pt 膜は初期酸化に耐え、反応の初期段階で基体金属の内部に急速に拡散してしまうため、適切な被覆材と考える。

2. 還元反応に基づく Ba₃WO₆ および BaZrO₃ 反応物の生成に関する熱力学的考察

Ni-28W 基体金属では反応初期に Ba₃WO₆ を生成し、その生成量は Fig.1 に示したように反応時間と共に増加する。この増加量は BaO 粉体と基体金属成分の W との還元

[†] NiWO₄ + BaCO₃ の混合粉を 1273 K-1.8 ks の条件下で反応させると、BaWO₄ + NiO + CO₂ ↑ となる。

反応によると考えられる。したがって、反応式としては次式が考えられる。

Rittner⁽¹⁾は BaO と W の反応式として、次式を報告しているが、

筆者らの実験結果によると、反応生成物は Ba_3WO_6 であり、式(11)は起りにくいものと思われる。

一方、基体金属に Ni-28W-0.4Zr を用いた場合、炭酸塩との界面に反応の初期段階で Ba_3WO_6 を形成し、これが反応時間とともに減少するにしがって、代りに BaZrO_3 が生成してくる。したがって、 BaZrO_3 生成の反応式としては次式が考えられる。

Ba_3WO_6 相が消失すると、BaO 粉体と基体金属の Zr との反応が続いて起ると考えられる。

式(10)、(11)、(12)、(13)について、反応に伴う標準自由エネルギー変化を Fig.10 の場合と同様に求め、その結果を Fig.12 に図示した。図には

の反応も合わせて示した。反応としては $\text{Ba}_3\text{WO}_6 + 2\text{Zr}$ の式(12)、 $3/2\text{BaO} + 1/2\text{Zr}$ の式(13)、 $2\text{BaO} + 1/3\text{W}$ の式(10)、 $4/3\text{BaO} + 1/3\text{W}$ の式(11)の順で起り易いことが分る。また、自由エネルギー ΔG°_T は Ba 蒸気圧 P_{Ba} と一般に次式の関係にある⁽¹⁾⁽¹²⁾。

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln P_{\text{Ba}} \quad (15)$$

したがって、Ni-28W の場合、 BaWO_4 の代り、 Ba_3WO_6

Fig.12 Free energy change in the formation of BaWO_4 , Ba_3WO_6 and BaZrO_3 from the chemical reduction reaction of BaO by W or BaO by Zr.

のみが BaO と W の還元反応で生じるのは式(10)の反応の結果で生じる Ba 蒸気圧が式(11)の蒸気圧より高くなり、式(11)の反応を抑制するためである。また、Ni-28W-0.4Zr の場合、反応時間とともに BaZrO_3 相のみが増加するが、これは BaO と Zr の反応式(13)あるいは Ba_3WO_6 と Zr の反応式(12)で生じる Ba 蒸気圧が非常に大きいため、式(10)と(11)の BaO と W の反応を抑制するためである。各反応に伴う Ba 蒸気圧を 1200 K で計算すると、式(11)は 4×10^{-6} Pa、式(10)は 4×10^{-2} Pa、式(13)は 2.7×10^2 Pa、式(12)は 2.3×10^{11} Pa となる。式(13)と式(12)の平衡 Ba 蒸気圧 P_{Ba} は式(14)の純 Ba の蒸気圧よりは高くないので、実際の反応は式(14)の $P_{\text{Ba}} = 1.2 \times 10^2$ Pa で規定される⁽¹⁾。Ni-28W-0.4Zr 基体金属の組成を考慮しても†、式(13)の場合 $P_{\text{Ba}} = 2.7 \times 10^2 \times 0.0032 = 8.6 \times 10^{-1}$ Pa、式(10)の場合 $P_{\text{Ba}} = 4 \times 10^{-2} \times 0.11 = 4.4 \times 10^{-3}$ Pa となり、W の還元作用は生じない。

また、 BaZrO_3 の生成に関して、 Ba_3WO_6 と Zr の反応(式(12))と、BaO と Zr の反応(式(13))を比べると、前者の方が起り易い。したがって、Pt 膜の被覆をした Ni-28W-0.4Zr 基体金属は Fig.7 に示したように、(Ba, Sr, Ca) CO_3 粉体との反応で、反応初期に Ba_3WO_6 の生成量が少ない分だけ、 BaZrO_3 の生成も少ないものと考えられる。したがって、高温焼鈍により、結晶粒を粗大化させ、さらに Pt 膜の被覆をした Ni-28W-0.4Zr 基体金属は反応初期の Ba_3WO_6 生成による界面変動を少なくでき、さらに BaO に対する Zr の還元作用も長時間維持することのできるものと期待できる。

V. 結 言

電子放射物質 (Ba, Sr, Ca) CO_3 と基体金属 Ni-28 mass% W、および Ni-28 mass% W-0.4 mass% Zr との界面に生じる各種の中間生成物を調べ、その生成機構を考察した。その結果、以下の事が分った。

(1) Ni-28W の場合、反応開始時に Ba_3WO_6 を多量に形成し、その生成量は反応時間とともに BaO と W の還元反応で増加する。反応初期の Ba_3WO_6 の生成は昇温時に発生する CO_2 ガスによる基体金属の酸化で促進され、BaO と BaWO_4 の反応で生じたものと、BaO と WO_3 の直接反応で生じたものからなる。この Ba_3WO_6 の抑制には耐酸性のある Pt 膜で基体金属を被覆することが有効である。

(2) Ni-28W-0.4Zr の場合、反応初期に生成した Ba_3WO_6 は反応時間とともに減少し、代りに BaZrO_3 が増加する。 BaZrO_3 は基体金属内部の結晶粒界部に生成するため、結晶粒径によって影響される。高温焼鈍により、結晶粒の粗大化した基体金属では BaZrO_3 の生成速度が小さくなる。

(3) 中間生成物の BaWO_4 、 Ba_3WO_6 および BaZrO_3 の生成に関する熱力学的考察を行い、その生成機構を推定し

† Ni-28 mass% W-0.4 mass% Zr は原子%で表示すると、Ni-11 at% W-0.32 at% Zr となる。

た。BaO に対する W, あるいは Zr の還元作用は反応の結果生じる遊離 Ba の飽和蒸気圧の大小関係で決まる。各種還元反応の中で優先する反応は高い Ba 蒸気圧を与える反応である。

最後に本研究を遂行するにあたり、各種の便宜と有益な御助言をして下さった㈱日立製作所日立研究所 添野 浩博士、茂原工場 三角 明氏、河村孝男氏、熊田政治氏、中央研究所 岡野 寛博士、工藤実弘博士、川辺 潮博士、由比藤 勇氏および分析センターの各位に心から感謝致します。

文 献

- (1) E.S.Rittner : Philips Research Repts., **8**(1953), 184.
- (2) H.Bender : Le Vide, **63**(1956), 112.
- (3) 電子管用金属材料 : 日本金属学会編, 丸善, (1958), p.59.
- (4) R. W. Peterson, D. E. Anderson and W. G. Shepherd : J. Appl. Phys., **28**(1957), 22.
- (5) 佐藤憲市 : 電気学会誌, **92-C**(1972), 63.
- (6) 会田敏之, 田口貞憲, 由比藤 勇, 山本恵彦, 三角明 : 日本金属学会誌, **45**(1981), 1003.
- (7) K.S.Beyner and B.P.Nikonov : Radiotekhnika i Elektronika, **10**(1965), 408.
- (8) H.H.Glascock : Surf. Sci., **29**(1972), 291.
- (9) L.E.Grey : Nature, **167**(1951), 522.
- (10) R.C.Hughes, P.P.Coppola and H.T.Evans : J. Appl. Phys., **23**(1952), 635.
- (11) O.Kubaschewski and C.B.Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, (1979), p.268.
- (12) V.A.Levitskii and T.N.Rezukina : Soviet Phys.-Tech. Phys., **13**(1968), 407.
- (13) B.Deo, J.S.Kachhawaha and V.B.Tare : Mat. Res. Bull., **11**(1976), 653.
- (14) T. N. Rezhukhina, V. A. Levitskii and M. A. Frenkel : Neorgan Materialy, **2**(1966), 325.