

W-ThO₂代替材 “ネオタン” の開発の概要

○藤井浩二¹、植月唯夫²、森井克之³、幡中久夫³、有田誠⁴、山内貴志^{4,5}、本岡輝昭^{4,5}

¹日本タングステン株式会社

²津山工業高等専門学校

³ヒメジ理化株式会社

⁴九州大学大学院工学研究院

⁵九州大学クリーン実験ステーション

1. 目的

W-ThO₂合金は放電特性・耐熱性に優れるため、特に放電灯などの陰極材料として広く用いられている。これは添加物の酸化トリウムが高融点・高沸点・低仕事関数という特性を持つことによるが、一方でトリウムは放射性元素であるため、近年その使用や輸送に対する規制が強化されつつある。しかし、W-ThO₂合金の代替材料の開発はこれまでも行われてきたが、決定的な代替材料はまだ無い。本研究では希土類酸化物分散タングステン材料を作成し、その電極特性を検討した。

2. 実験方法

2～5vo1%の各種希土類酸化物粉末をタングステン粉末に添加し、サンプルを製作した。

放電特性は、TIG 溶接棒としての消耗量の測定と、超高圧水銀ランプ陰極として用いた場合の寿命測定により評価した。

3. 結果

TIG 溶接時の消耗量は、La, Sm, Nd の酸化物を 5vo1%添加したものは従来の W-ThO₂合金と同等であった。

TIG で消耗の少なかった合金を陰極として超高圧水銀ランプを作成し、UV 出力の変化を計測した結果では、Nd, Sm の酸化物を 2vo1%添加した場合、W-ThO₂合金より出力低下が少なくなった。

4. 考察およびまとめ

Nd 酸化物などを添加した合金は W-ThO₂合金の代替材となりうることが示された。

なお、出来上がった材料の仕事関数は九州大学クリーン実験ステーションにおいて測定したが、W-ThO₂合金は 4.0eV に対し、W-Nd₂O₃合金は 4.1eV とほぼ同等の特性が得られたことが確認された。

参考文献

Tadao, Uetsuki et al. Study of New Materials to Replace the Thoriated-tungsten Electrode. J. Light & Vis. Env. 2011, 35(3), p. 63-67

W-ThO₂代替材 “ネオタン” の開発

○藤井浩二¹、植月唯夫²、森井克之³、幡中久夫³、有田誠⁴、山内貴志^{4,5}、本岡輝昭^{4,5}

¹日本タングステン株式会社
²津山工業高等専門学校
³ヒメジ理化学株式会社
⁴九州大学大学院工学研究院
⁵九州大学クリーン実験ステーション

1. 諸言

今まで、放電灯等のアーク発生陰極に酸化セリウム入りタングステン(2wt%ThO₂-W)が使用されてきた。
 しかし、Th(トリウム)は放射性元素であり、25年以上前からトリウム材の開発が止まらなくなってきている。
 その代替品として(酸化セリウム入りタングステン)、L-W(酸化ランタン入りタングステン)、Y-W(酸化イットリウム入りタングステン)が開発され、使用されてきたが、現在に至るまで酸化セリウム入りタングステンに置き換わることなくその地位は保たれてきた。
 しかし、近年さらに環境性能向上に向けて規制が厳しくなり前述と同様に発生してきており、トリウム材の開発の検討を行っている。

2. 試験方法

2-1. 添加物の選定

今回は酸化物の仕事関数が低く、酸化物熔点の高い下表に示す希土類酸化物(CeO₂, La₂O₃, Pr₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, Lu₂O₃, Tm₂O₃)を2及び5wt%添加したサンプルをIII方法にて製作した。
 ここで、wt%が添加する割合は、酸化物の比重の異なる体積量をなくすためである。

表1 添加物候補

酸化物	融点 (°C)	仕事関数 (eV)	酸化物 比重	酸化物 分子量	希土類 融点 (°C)	希土類 分子量	仕事関数 (eV)	
ThO ₂	3200	4400	2.56	2.07	Th	1786	5484	2.3
CeO ₂	2850	2687	2.2	2.11	Ce	800	1472	2.6
La ₂ O ₃	2400	-	2.8	2.08	La	1000	1385	2.58
Pr ₂ O ₃	1972	-	2.8	2.9	Pr	1056	1317	2.7
Sm ₂ O ₃	1928	3807	2.8	2.23	Sm	1072	1732	3.1
Ta ₂ O ₅	2400	-	3.27	-	Ta	1545	1727	3.13
Y ₂ O ₃	2418	4300	2.0	2.5	Y	1410	2027	2.964
Lu ₂ O ₃	1250	4200	2.8	2.1	Lu	920	1484	2.8
Pr ₂ O ₃	1972	-	2.8	2.48	Pr	856	1213	2.7
Gd ₂ O ₃	1940	-	2.1	2.50	Gd	1313	1520	3.07
Dy ₂ O ₃	1940	-	2.8	2.18	Dy	1459	1326	2.99
Lu ₂ O ₃	1473	1897	-	-	Lu	2087	1856	4.32

2-2. TIG消費試験

2-2-1. TIG消費試験方法

製作したサンプルをTIG消費試験により評価を行った。
 なお、TIG消費試験はテング溶接用タングステン電極棒(JIS Z 3233)のS3.2種 棒マイナスのアーク試験機にて下記条件で行った。
 100分間放電させ、その時の電極の消費量を下記に示した。

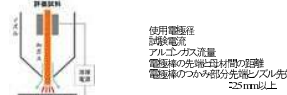


図1 TIG消費試験様子

2-2-2. TIG消費試験結果

TIG消費試験の結果よりNd₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃の添加が多いもの(5wt%)が、消費量が小さい傾向があった。

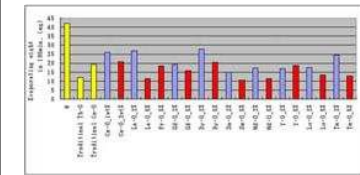


図2 TIG消費試験結果
 ここで、WはPure-Wで、Traditional ThO₂, Traditional CeO₂はそれぞれ従来品のThO₂-W, CeO₂-Wで比較行っている。

2-3. 放電灯寿命試験

2-3-1. 寿命試験方法

TIG試験で消費量の少ない結果が出たCeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃添加品で陰極(φ2.5)を製作した放電灯で寿命試験を行った。
 寿命試験は250W, 6A 陰極径φ2.5の超高压水銀灯にて行った。
 また、寿命の判断は紫外線量をフロン製 紫外線強度計UV-R2を使用して判定し、その変化量で判断した。



写真1 寿命試験を行った250W 超高压水銀灯

2-3-2. 寿命試験結果

まず、200hrまでの紫外線量の変化を確認した。なお、点灯初期(点灯時間1hr)の紫外線量と変化量を確認した。
 その結果を下図に示す。
 Sm₂O₃(2wt%), Nd₂O₃(2wt%)の結果がThO₂(2wt%)の電極よりも紫外線の低下が少ない結果となった。
 ただし、5wt%添加する出力の低下が大きくなり、TIGの結果とは傾向が異なっていた。

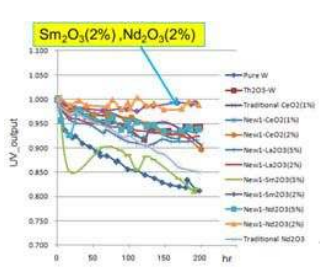


図3 紫外線量の変化(200hrまで)

2-3-3. 寿命試験結果(電極形状)

200hr点灯後の電極形状を確認した。下写真に示す。
 ThO₂の形状は大きな変化はないが、Pure-W, Sm₂O₃添加の電極は先端が管状融れている。
 それに対し、Nd₂O₃添加は大きな変化は見られない。

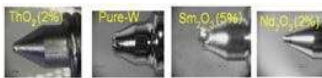


写真2 200hr点灯後の陰極先端写真

2-3-4. 電極先端温度

Nd₂O₃添加タングステンが、消費が少ない原因を究明するため、電極の温度を測定した。
 この結果より、Sm₂O₃(5wt%)は先端温度が低く、Sm₂O₃(2wt%)は先端温度が高い。この傾向が、消費量の減少と推測される。

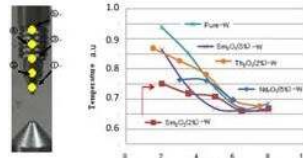


図4 放電灯の陰極の温度

2-3-4. 寿命試験結果(追加試験)

寿命試験、電極形状等からNd₂O₃(2wt%)が最も良好と考え、1000hrまでの寿命試験を継続した。
 Nd₂O₃(2wt%)添加した合金を用いたランプはその後1000hrを経過しても90%以上の出力を維持し、ランプ陰極材料として優れることがわかった。
 このことより、Nd₂O₃(2wt%)添加タングステンはThO₂添加タングステンと同等以上の特性が期待される。

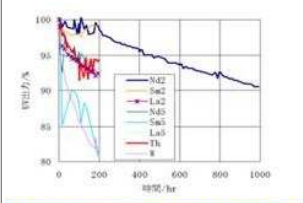


図5 紫外線量の変化(1,000hrまで)
 Nd₂O₃(2%)は1000hr後において、90%のUV出力を保持(特性が良い)

2-4. 仕事関数

ThO₂(2wt%)添加タングステンとNd₂O₃(2wt%)添加タングステンの仕事関数を測定した。
 熱処理を行うと仕事関数が改善されることが確認され、同様の熱処理を行った結果、ThO₂(2wt%)添加タングステンとNd₂O₃(2wt%)添加タングステンの仕事関数は、それぞれ4.0eVと4.1eVでほぼ同等な結果が得られ、仕事関数も改善できていることが確認できた。

タングステン合金の仕事関数

Sample	Typ Bias (V)	Work Function (eV)
Si-MCZ, (100) (100°C)	-0.176	(1.8 eV)
W-NdO3 Not Annealed	0.482	(1.7 eV)
W-NdO3 Annealed	0.486	(1.7 eV)
W-ThO2 Not Annealed	0.281	(1.9 eV)
W-ThO2 Annealed	0.362	(1.8 eV)

0.6 0.4 0.2 0 0.2 0.4 0.6 0.8
 Typ Bias (V)
 大 仕事関数 小

図6 仕事関数

3. まとめ

今回の試験で、以下の結果が分かった。
 ① NdはThと同等以上の効果があることが確認された。
 ② W-Nd₂O₃陰極先端温度がW-ThO₂より低いことで長寿命となる可能性がある。

以上のことでThO₂(2wt%)添加タングステンと同等の特性がNd₂O₃(2wt%)添加タングステンで得られることがわかった。

このNd₂O₃(2wt%)添加タングステンを“ネオタン”と名付けた。