

Ba₂CaWO₆-Sr₂CaWO₆ 赓二元系的研究

傅正民 李文秀

(中国科学院物理研究所)

徐盘祥 詹静子

(北京市灯泡厂)

祁小贞

(中国科学院电子学研究所)

1983年9月23日收到

提 要

用差热分析、X射线物相分析和点阵常数的精确测定,研究了 Ba₂CaWO₆-Sr₂CaWO₆ 赓二元系的相平衡和相变。发现在高温(860℃以上)时,形成连续固溶体。在室温时,在富 Ba₂CaWO₆ 一侧,形成以 Ba₂CaWO₆ 为基的固溶体;在富 Sr₂CaWO₆ 一侧,形成以 Sr₂CaWO₆ 为基的固溶体,相变点在成分为 Ba₂CaWO₆:Sr₂CaWO₆ = 25:75 (克分子比)处。

同时研究了作为高压钠灯灯丝涂层材料的 Ba₂Sr_{2-x}CaWO₆ 的几个重要性质:电子发射和多次启动时的灯压升高等。发现成分为 BaSrCaWO₆ 时,性质最好。

一、引 言

高压钠灯用电极是在螺旋 W 丝上涂上一层电子发射物质。而电子发射物质以前都使用碱土金属氧化物和氧化钍等的混合物,但这种物质离解后会生成氧,同灯内的钠化合生成氧化钠,从而降低钠的蒸汽压,灯电压也因此而上升,出现点燃烧后就立即灭灯的现象。

后改用 Ba₂CaWO₆, 它不会生成氧,但它也有一个重要的弱点,就是Ba原子易于蒸发,使灯的电极周围变黑,灯的使用寿命不长。后来日本人于1975年^[1]在这种材料中加入少量 SrO, 相应地减少 BaO, 抑制了 Ba 原子的蒸发,延长了灯的使用寿命,为了弄清其原因,我们对 Ba₂CaWO₆-Sr₂CaWO₆ 赓二元系的相图和相变作了研究,并发现 Sr 含量还可以增加,进一步延长了灯的使用寿命。

二、实验部分

1. 样品制备

原料是国产分析纯的 BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ 和 WO₃。按分子式 Ba₂Sr_{2-x}CaWO₆ 的比例配制 (x = 0 到 2), 经固态烧结法^[2] (先在 800℃ 恒温 2 小时, 让 CO₂ 缓慢逸出, 然后升至 1400℃ 恒温 4 小时) 合成了各种比例的 Ba₂Sr_{2-x}CaWO₆。

2. 点阵常数的测定

用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机摄谱, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 加 Si 作内标, 校正衍射角 θ 值, 选高角度四条衍射线, 对于立方晶系, 直接算出点阵常数 $a_{\text{立}}$, 取算术平均值, 对于正交晶系, 则每三条线编成一组, 循环编成四组, 联立求解, 算出四组 $a_{\text{正}}$ 、 $b_{\text{正}}$ 和 $c_{\text{正}}$, 取算术平均值. 这样得出的点阵常数其误差小于 $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

3. 差热分析

差热分析是用国产 CR-G 型微差热分析仪, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测温精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 相变点取开始发生热效应时所对应的温度.

三、相图和相变

1. 点阵常数随成分的变化

点阵常数随成分的变化在富 Ba_2CaWO_6 一侧是比较简单, 而在富 Sr_2CaWO_6 一侧则比较复杂. 这可以由室温的 X 射线粉末衍射花样看出. 图 1 是在整个 Ba_2CaWO_6 - Sr_2CaWO_6 赝二元系内选出七种不同成分的样品所摄取的粉末衍射照片, 它们的成分是含 Sr_2CaWO_6 为: 0mol%, 25mol%, 50mol%, 75mol%, 85mol%, 95mol% 和 100mol% (自下而上).

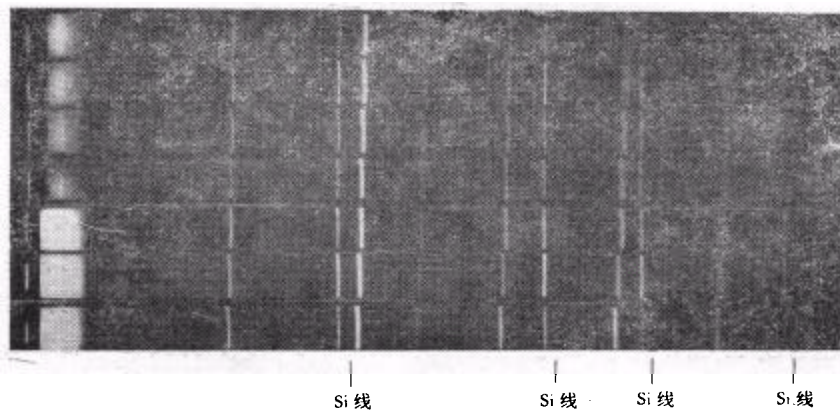


图 1 X 射线粉末衍射花样

从图 1 可以看到, 在富 Ba_2CaWO_6 一侧, 形成以 Ba_2CaWO_6 为基的固溶体, 随着 Sr_2CaWO_6 含量的增加, 同一面指数的衍射线, 其掠射角逐渐增大; 而在富 Sr_2CaWO_6 一侧, 则形成以 Sr_2CaWO_6 为基的固溶体, 随着 Sr_2CaWO_6 含量的增加, 衍射线条的数目逐渐增

多,有的由一条逐渐劈裂成两、三条,还逐渐增加一些弱线,线条的位置也发生了相对移动,我们可以看到,线条开始增多和发生劈裂的成分约在含 Sr_2CaWO_6 为 75mol% 处,说明在这一成分发生了相变。

Ba_2CaWO_6 ^[3] 属面心立方结构,空间群为 F_{m3m} 。 Sr_2CaWO_6 ^[4] 室温相属正交晶系,空间群为 P_{mm2} , 高温相属面心立方结构,空间群也为 F_{m3m} 。相变点的温度为 860°C。

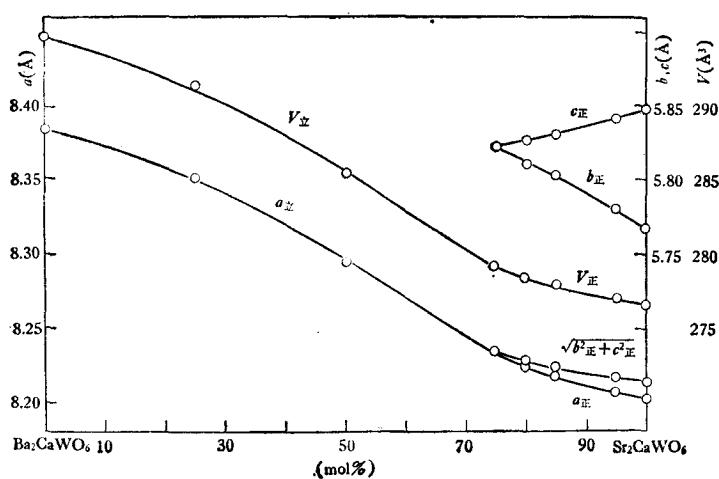


图 2

图 2 为点阵常数和单胞体积随成分的变化。从图 2 可以看到,在富 Ba_2CaWO_6 一侧,随 Sr_2CaWO_6 含量的增加,点阵常数是沿一条光滑的单调下降的曲线减小,正偏离 Vegard 直线定律。在富 Sr_2CaWO_6 一侧,随 Ba_2CaWO_6 含量的增加,点阵常数 $b_{\text{正}}$ 增大最快, $a_{\text{正}}$ 次之, $c_{\text{正}}$ 则略微减小,到含 Sr_2CaWO_6 为 75mol% 时, $b_{\text{正}} = c_{\text{正}}$, 同时 $\sqrt{b_{\text{正}}^2 + c_{\text{正}}^2} = a_{\text{正}} = a_{\text{立}}$, 说明由 Sr_2CaWO_6 的正交相变成 Ba_2CaWO_6 的立方相, 还可以看到, $a_{\text{立}}$ 到 $a_{\text{正}}$ 及 $\frac{1}{2}$ 立方相的体积 $V_{\text{立}}$ 到正交相的体积 $V_{\text{正}}$ 都在这一成分有一拐点,所以这一成分即是发生相变的成分,且是直接由正交相变为立方相,未观察到经过四方相的过渡。

立方相点阵和正交相点阵的相互关系如图 3 所示,它们之间在相变点时的点阵变换如下:

$$\begin{aligned} a_{\text{立}} &= a_{\text{正}}, \\ b_{\text{立}} &= b_{\text{正}} + c_{\text{正}}, \\ c_{\text{立}} &= -b_{\text{正}} + c_{\text{正}}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} a_{\text{正}} &= a_{\text{立}}, \\ b_{\text{正}} &= \frac{1}{2}(b_{\text{立}} - c_{\text{立}}), \\ c_{\text{正}} &= \frac{1}{2}(b_{\text{立}} + c_{\text{立}}); \end{aligned} \quad (2)$$

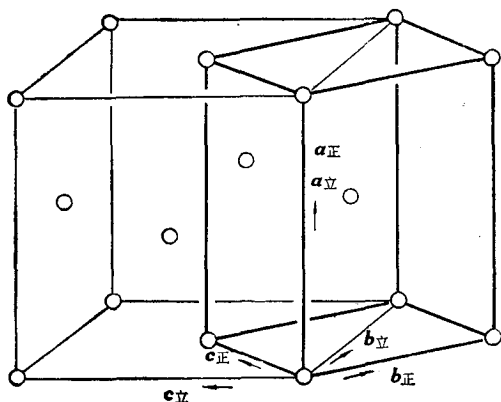


图 3

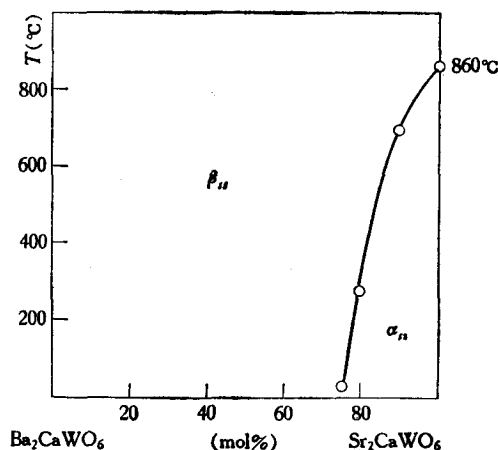


图 4

其中 $b_{\text{正}} = c_{\text{正}}, a_{\text{立}} = b_{\text{立}} = c_{\text{立}}$.

由图 3 可以看到,当由正交相变为立方相时,晶胞加大一倍,这是由于立方相的 $b_{\text{立}}$ 和 $c_{\text{立}}$ 都是由 $\sqrt{b_{\text{正}}^2 + c_{\text{正}}^2}$ 组成的缘故. 又由于 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 是体心正交结构,所以,可以相变为 Ba_2CaWO_6 的面心立方结构(见图 3). 这一相变同 Sr_2CaWO_6 由 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 相变为 $\beta\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 十分相似,只不过前者是由于离子半径大小不一样,互相替代时产生的相变,而后者则是由于热胀冷缩产生的相变.

2. $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 赧二元系部分相图

我们用差热分析法测定了 $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 赧二元系的部分相图(见图 4). 由于 Ba_2CaWO_6 和 Sr_2CaWO_6 的熔点均在 1900°C 左右,我们的仪器达不到这样高的温度,所以液相线和固相线未画出.

图 4 中有一条稍微弯曲的相变线,它的左上方直到熔化,是与 Ba_2CaWO_6 结构同类型的固溶体区,以 β_{ss} 表示之. 它的右下方是与 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 结构类型相同的固溶体区,以 α_{ss} 表示. 在 860°C 以上, $\beta\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 和 Ba_2CaWO_6 同晶型, Sr 和 Ba 原子在元素周期表中是同族的,其化学性质相似,离子半径相差不大,在晶体结构中占据相同的等效位置,因此能互相无规替代形成连续固溶体. 在 860°C 以下, $\beta\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 发生畸变,相变成 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$, 这时在整个赧二元系中就不能形成连续固溶体了,仅当正交相变成立方且与 Ba_2CaWO_6 同晶型时,在这个成分,在相应相变温度下,才能和 Ba_2CaWO_6 形成连续固溶体, $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 相变成立方时正好和 Ba_2CaWO_6 同晶型,因此能形成图 4 的相图. 随着 Ba_2CaWO_6 含量的增加,相变温度为什么会逐渐降低呢? 这是因为在 Sr_2CaWO_6 一侧,当 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 加入部分 Ba_2CaWO_6 时,晶胞体积加大(这可以由图 2 中体积 V 随成分的变化可以看出), $\alpha\text{-Sr}_2\text{CaWO}_6$ 的畸变度减小,因此,它们需要消除畸变的热膨胀的温度,也相应地降低,随着 Ba_2CaWO_6 含量的增加,晶胞体积越来越大,畸变度也就越来越小,相变温度也就逐渐降低,直到含 Ba_2CaWO_6 为 25mol% 时,畸变消失,相变成立方,相应的相变温度也就是室温.

四、电子发射和灯压升高

1. 电子发射性质

将前述制备的钨酸盐和钨粉、氢化锆按 88:11.25:0.75 的重量比配制,经均匀混合后,压进钼筒中,高温烧结制成阴极,再将这些阴极制成实验用二极管,此管在真空系统中经烘烤去气至 10^{-7} Torr,然后将阴极在 1150°C 激活 15min,再将管子封离真空系统. 激活好的阴极经 20—40h 老炼后,进行阴极发射性质测量. 试样都在相同的阴极工作温度(分别在 1150°C 和 1200°C)下,测其伏安特性曲线上的拐点电流密度,测量结果如图 5 所示.

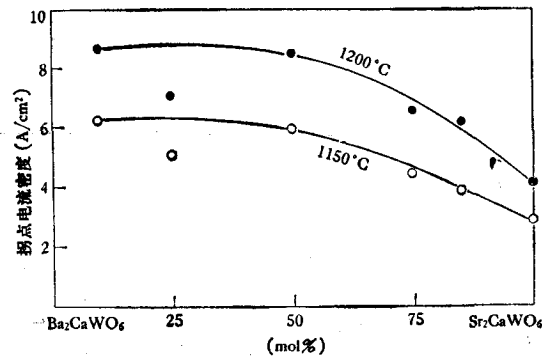


图 5

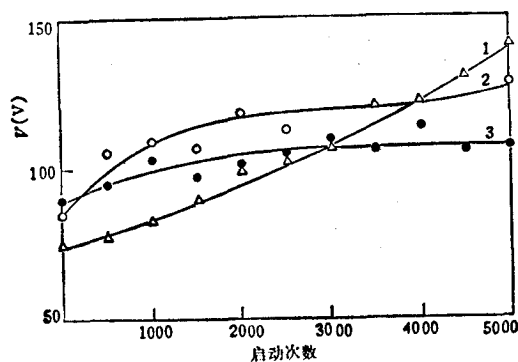
由图 5 可以看到,拐点电流密度随成分的变化是一条光滑的曲线, 1150°C 和 1200°C 的曲线形状相似,只是普遍地低于 1200°C 的值,这是不难理解的,因为温度越高,热电子发射越多.

由图 5 还可以看到,成分为 $\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaWO}_6$, $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CaWO}_6$ 和 BaSrCaWO_6 的拐点电流密度最大,且它们的值差不多(图中 $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CaWO}_6$ 的值偏低,其原因可能是这个样品制备时烧结温度偏低,后发现其内部含有部分 BaWO_4 ,而 BaWO_4 对电子发射是没有贡献的,因而降低了它的拐点电流密度),因此,我们选这三种成分做成实验用的高压钠灯.

2. 多次启动时的灯压升高

将上述三个成分的样品制成高压钠灯(这三个样品都经过物相分析,没有多余杂质),其他条件都一样,功率为 100W,每种成分做三个灯. 启动试验是这样做的,开亮 7min,关灭 7min,计为启动一次,测开亮时灯的工作电压(简称灯压),取三个灯的平均值,其灯压升高如图 6.

从图 6 可见,成分为 $\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaWO}_6$ 的灯,随着启动次数的增加,灯压一直在升高,显然,灯的使用寿命不长;成分为 $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CaWO}_6$ 的灯,随着启动次数的增加,灯压开始升高较快,到 1500 次时趋于不变,到 5000 次时,则又开始上升;而成分为 BaSrCaWO_6 的灯,直到 5000 次时,灯压也没有什么升高,虽然,开始时,它的灯压略高于上述两种成分的灯

图 6 多次启动时灯压 V 的变化

1 为 $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CaWO_6$; 2 为 $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CaWO_6$;
3 为 $BaSrCaWO_6$.

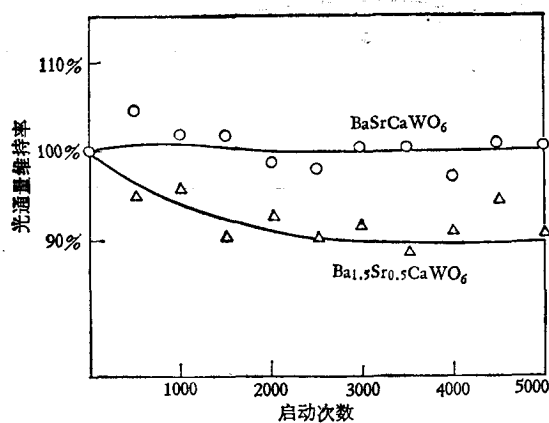


图 7

压,但到 3000 次以后,则一直低于上述两种成分的灯压. 由上述情况可以看到,在灯压升高方面,成分为 $BaSrCaWO_6$ 的最好, $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CaWO_6$ 次之.

与此同时,我们还测量了成分为 $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CaWO_6$ 和 $BaSrCaWO_6$ 的灯多次启动时光通量维持率(见图 7).

从图 7 可以看到,成分为 $BaSrCaWO_6$ 的灯,在启动 5000 次以后,其光通量仍维持在 100%,而成分为 $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CaWO_6$ 的灯,在启动约 2500 次时,其光通量就降低到原来的 90%. 两种成分的灯,其起始光通量都是一样的.

五、结果和讨论

高压钠灯的电极工作温度约在 1200°C ,这个温度,是在 Ba_2CaWO_6 - Sr_2CaWO_6 赓二元系的连续固溶体区,连续固溶体的性质随成分的变化一般表现为光滑的曲线,这与赓二元系的电子发射性质相符. Ba_2CaWO_6 有好的电子发射性质,而且 Sr_2CaWO_6 的电子发射性

质也不算差,因此成分在 BaSrCaWO_6 附近的试样,其电子发射性质较好就不为奇了.从多次启动试验来看,无论是灯压升高,还是光通量维持率,都以 BaSrCaWO_6 的性质最好,其次是 $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CaWO}_6$. 文献[1]报道,在这种材料中,掺 Sr 的量不能超过 $x = 0.5$,但从我们的实验数据来看,掺 Sr 的量可以到 $x = 1$ 处,而且性质还会更好一些,也就是说灯的使用寿命会进一步延长.

参 考 文 献

- [1] 日本专利特开 75~85181.
 [2] 傅正民、李文秀、张玉琴、田静华,硅酸盐学报, 9(1981), 90.
 [3] E. G. Steward and H. P. Rooksby, *Acta Cryst.*, 4(1951), 503.
 [4] 傅正民、李文秀、梁栋材,中国科学 A 辑, (2) (1983), 185; *Scientia Sinica (series A)*, 26(1983), 835.

INVESTIGATION OF THE PSEUDO-BINARY SYSTEM Ba_2CaWO_6 - Sr_2CaWO_6

FU ZHENG-MIN LI WEN-XIU

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

XU PAN-XIANG ZHAN JING-ZI

(*Bulb Factory of Beijing*)

QI XIAO-ZHEN

(*Institute of Electronics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The phase equilibrium and transition in the pseudo-binary system Ba_2CaWO_6 - Sr_2CaWO_6 have been investigated by means of DTA, X-ray powder diffraction, precise measurement of lattice parameters and other methods. A continuous solid solution was formed at high temperatures (above 860°C). At room temperature, a solid solution based on the structure of Ba_2CaWO_6 was formed on Ba_2CaWO_6 -rich side and a solid solution with the structure of Sr_2CaWO_6 on Sr_2CaWO_6 -rich side and a phase transition point was found at 25 mol. per-cent of Ba_2CaWO_6 .

As a coating material for the filaments of high voltage sodium lamp, the important characters of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CaWO}_6$, the electron emission and the rise of the lamp voltage during multiswitching, were investigated. The best performance was found at the composition of BaSrCaWO_6 .