ハロゲン電球におけるハロゲン量の考察

専門会員 下垣光太郎 (下垣技術士事務所)

正会員 吉池久夫 (株式会社秩父イワサキ)

Optimizing Halogen Volume in Tungsten Halogen Lamps

Fellow Member Kotaro Shimogaki

(Shimogaki Professional Engineer Office)

and Member Hisao Yoshiike (Corp. Chichibuiwasaki)

ABSTRACT

Halide is sealed up inside a tungsten halogen lamp. The action of the halogen allows the lamp to maintain its initial luminous flux without being blackened until the end of its service life. The quantity of halogen, if insufficient, blackens the lamp and shortens its life. If excessive, however, the halogen may affect the lamp's efficacy and service life. Although an appropriate value of quantity is consequently required, this can only be calculated by means of a great number of trial production and life tests, due to the theoretical complexity and associated factors. These tests are time consuming and expensive. The aid value is therefore often determined on the excessive side to simplify experiments, thereby avoiding any risk of blackening. We used theoretical calculation for some success to determine an optimum value. We therefore aim to improve the production technology by applying our theoretical calculations to trial production and life tests.

KEYWORDS : tungsten halogen lamp, evaporation of tungsten, theoretical calculation, proper halogen volume, chemical reaction in tungsten halogen lamps, blacking on tungsten halogen lamps

1. 緒言

1959年 USA の GE 社 G.E.Zubler 氏により開発されたハロゲン電球は一般白熱電球に比べ、非常に小型で、その上高効率・長寿命である。手軽に点灯出来るので広い用途に改良を加えられながら今日も使用され続けている。この電球のバルブは、石英ガラスのものが多く、一般に高圧の不活性ガスと共にハロゲン化合物が封入されており、いわゆる“ハロゲンサイクル”によりバルブが黒化することなく断線寿命までほぼ初光束が維持できる。この電球にハロゲンを封入しないときには初期にバルブの黒化を生じ、寿命となる。過剰に封入した場合には、いわゆる“サイクル異常”等の可能性もあり、効率・寿命にやや影響があることも経験的に知られている。電球内におけるハロゲン（化合物）の動作等については基礎的な研究^{1)~3)}が多くなされており、本研究と関連する部分についても報告⁴⁾はあるが、生産技術としてすぐ利用できるような報告は無い。従って個別の電球に具体的にどの位の量のハロゲンを封入するのが適切であるか、という問題については理論・各種条件が複雑に関わるため、一般的には実験的手法（例えば試作およびライフテスト）によることになる。しかしこれには多くの経費と時間を要するので、一般的には“黒化”のリスクを避けて、やや過剰に封入されていることが多い。本研究はいくつかの仮定のもとではあるが、高圧の不活性ガス中におけるタングス

テンの蒸発量とそれに対応するハロゲン量を理論的に算出し、実証結果との照合により、適正と考えられるハロゲン量を見出すことに成果を得ている。本研究ではハロゲンの過剰封入の問題は殆どとりあげることができていない。しかし今後はこれらの問題に対し、従来の実験的手法と理論的手法が融合することにより、生産技術の更なる向上を図ることができると考えている。そして、高効率・長寿命への高いハードルをコスト負担のすくない方法で乗り越える手段の一つになると願っている。

2. 研究システムのあらまし

- (1) ハロゲン電球の中には高圧の不活性ガスを封入してあるが、フィラメント材料のタングステンは点灯中に蒸発してこのガス中に拡散していく。このタングステンの蒸発量の諸値を利用して計算する。
- (2) 不活性ガスは少量のハロゲン化合物を含有しており、これが電球内で分解してハロゲンを含む化合物と含まないものになる。本報告は前者から遊離するハロゲン分子に着目する。
- (3) 蒸発するタングステンとハロゲン分子の反応は一定の条件等と仮定の基に単純化した反応を考え、その当量関係を求める。
- (4) 当量関係から理論上必要な不活性ガス中のハロゲン化合物の濃度を求める。
- (5) 計算上の濃度を含む複数の濃度の電球を試作し寿命試験を実施する。
- (6) 寿命試験の結果により理論上求めた濃度の評価を行うと共に

本文の圧力の単位は参考文献との整合のため Torr を使用する。

次の研究のステップを検討する。

3. 対象とするハロゲン電球について

ハロゲン電球は種類が非常に多く点灯電圧、電力、寿命、効率、色温度の差も大きい。本報告では店舗照明等に利用される比較的标准的な形式を選択する。

報告に関連する仕様及びデータを表1に示す。

4. フィラメントからのタングステンの蒸発

4.1 ガス中におけるタングステンの蒸発

不活性ガスの存在するときのタングステンの蒸発はガスにより抑制され、真空中での蒸発によりかなり小さくなることは一般的によく知られている。この蒸発のメカニズムは真空中での蒸発より複雑と考えられているが、基本的には不活性ガスの中にタングステンがどのように拡散するかということに帰着する。これを定量的に取り扱うためには拡散係数を利用することが必要であり、従来から研究⁵⁾⁶⁾がなされている。松岡⁷⁾はこれらの拡散係数を整理し同一形態で表し、次に示す蒸発に関する基本式(1)を算出している。

$$\text{全蒸発量 } m = -\frac{2}{a \ln \frac{b}{a}} \int_{\frac{a}{2}}^{\frac{b}{2}} D d n w \quad \dots\dots\dots(1)$$

a : タングステンフィラメントの直径

b : フィラメントの周辺における不動ガス層の直径
(鞘状で Langmuir Sheath)

D : タングステンの不活性ガスに対する拡散係数

$n w$: タングステンの分子密度

4.2 ガス中におけるタングステンの蒸発の計算

ガス中における蒸発量の実値を求めるには諸値を代入して計算することの可能な計算式が必要となる。松岡⁷⁾は前出の基本式を基に Jeans, Langevin, Hirschfelder⁸⁾等の拡散に関する値や Fonda の蒸発式⁵⁾, Langmuir の蒸発式⁶⁾等から計算により実値が計算可能な二方法の計算式⁷⁾を算出している。

又これに関連する他の報告⁹⁾もあるが、本報告は二方法のうちの二方法である計算式(2)を用いる。これを利用して対象となる電

球の点灯時に於ける全蒸発量 m を求めるものであり、ガスの拡散に関する値 K_i が温度の関数でないものである。

$$m = 2.419 \times 10^{-2} \frac{K_i \sqrt{\frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_g}} P w a T a^{\frac{1}{2}}}{a \log \frac{b}{a} p \sigma w g^2} (1 - 0.01609 \times 10^{-3} T a) \quad \text{g/cm}^2 \text{sec} \quad \dots\dots\dots(2)$$

M_w : タングステンの分子量

M_g : 封入してある不活性ガス (Ar) の分子量

K_i : 1.5と1.2があるが、1.2を使用

$T a$: 点灯時のフィラメントの温度 K (付表1)

P : 電球点灯時の不活性ガスの圧力 (付1)

$T b$: 不活性ガスの点灯時の温度 (3.表-1)

$P w a$: フィラメント上のタングステンの蒸気圧 (付2)

$\log \frac{b}{a}$: 計算方法 (付2)

$\sigma w g^2$: タングステンとアルゴンの距離に関する値 (付表2)

(2)式に諸値を代入して計算すると次の値となる。

$$m = 2.976 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \text{sec} \quad \dots\dots\dots(3)$$

上記の計算は不活性ガスをアルゴン100%として計算する。但しこの計算式は一般白熱電球の様なガス圧の低圧時におけるものであり、ハロゲン電球の様に高圧な状態や蒸発系の中にタングステンとの化学的親和力の大きいハロゲンの存在を想定したものではない。

5. タングステンと反応するハロゲン量

5.1 電球点灯後のハロゲン化合物の分解

CH_3Br は電球内で熱で分解¹⁰⁾し等 mol の HBr を生成すると共に CH_4 , C_2H_2 等分解生成物も得られることが FT-IR により確認¹¹⁾¹²⁾されている。又ガスクロマトグラフにより、 C_2H_4 , H_2 , Br_2

図1 アルゴンガス中のタングステンの蒸発
Fig.1 Evaporation of tungsten in argon gas.

●点は計算値は外挿線
 $a = 6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ $T a = 2770 \text{ K}$ $T b = 700 \text{ K}$ $K i = 1.2$
(注) ×点は松岡⁷⁾による計算値 (Fonda⁵⁾の値に近似)
 $a = 9.78 \times 10^{-3} \text{ cm}$ $T a = 2870 \text{ K}$ $T b = 360 \text{ K}$ $K i = 1.2$

表1 電球の主な仕様及びデータ
Table 1 Main specification & data of lamp.

項 目	内 容
外観等	片側ピンチシール方式直管型 電球表面に赤外線反射被膜をコーティング
特性	定格電圧110V 消費電力85W 効率約19 lm/W 寿命約2000時間 フィラメント色温度2850K (測定値)
材料・寸法	一般管球用石英管 内径8.05mm 肉厚約1.0mm 電球内容積1.31cm ³ (測定値)
フィラメント	ハロゲン電球用タングステンノンサグ線 径6.2×10 ⁻³ cm 長さ490mmを2重コイルに成型 表面積0.954cm ²
封入不活性ガス	Ar80% N ₂ 20% (放電防止) 封入圧力2100Torr 排気時 (20℃) 点灯時のガス圧5390Torr (付1)
封入ハロゲンの濃度	不活性ガス中に0.07%のCH ₃ Brをほぼ均一に 拡散させてある。(計算対象)
電球内のガス温度	定格電圧で点灯時のガス温度427℃ (700K) (口金上方で垂直点灯時の外壁温度の平均値)

も確認¹³⁾されている。(微量の H_2 , Br_2 は HBr の解離による) それ故 CH_3Br は下記の熱分解をしていると考えることができる。

CH_3Br と等 mol の HBr が生成されていることは筆者も高分解能の FT-IR による CH_3Br の定量で確認している。又他の分解生成物の相互の反応又は分解等も考えられるが、定量的な取り扱いが困難な為 HBr について着目し計算を進める。

5.2 試作電球に封入されているハロゲン量

ハロゲン化合物の量 (μg) を次の気体の状態方程式を利用し計算する。

$$PV=nRT$$

P : 不活性ガスの封入圧力 (2100Torr)

(封入時の温度 $20^\circ C$, $293K$)

V : ランプの内容積

n : mol 数

R : 定数

T : ガス温度 (封入時)

標準状態の 1 mol のガス体積により R を求めると次の値になり

$$R = \frac{PV}{nT} = 62.4 \times 10^3 \text{ (Torr} \cdot \text{cm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol)}$$

CH_3Br の封入量 (μg) M は、その分子量を m とし CH_3Br の濃度を α とすると次の値となる。

$$M = nm = 0.052PaV = 10.0 \mu g$$

従って CH_3Br は等 mol の HBr に分解するから封入されている HBr の量 (μg) M' は分子量の比から次の値となる。

$$M' = 8.52 \mu g \dots\dots\dots(4)$$

(4)式の値は電球を分解して行う湿式法 (イオン電極法) での測定値と近似している。

5.3 HBr の分解における平衡

電球内の HBr は常温付近では分解しないが高温になると分解¹⁴⁾する。点灯時の電球内のガス温度の付近では少量分解し平衡状態にある。

平衡状態にある電球内には HBr , H_2 , Br_2 の 3 成分が併存していることになる。この平衡状態は主に温度によって決まり、平衡定数 Kp の値を計算すると、次の通りとなる。

$$(1) \text{ 実験式による計算}^{14)} \quad Kp = 3.63 \times 10^{-9} \text{ (付 3)} \dots\dots\dots(5)$$

$$(2) \text{ 理論計算 (熱力学)}^{15)} \quad Kp = 2.37 \times 10^{-9} \text{ (付 4)}$$

(1)と(2)には差があるが実測値に基いた(1)の実験式による計算値を利用する。

5.4 HBr の解離している割合の計算

5.3の(5)式の値を利用して解離の割合を計算すると次のようになる。

$$Kp = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} = \frac{X^2}{4(1-X)^2} = 3.63 \times 10^{-9}$$

解離の割合 X とすると(6)式の値となる。

$$X = 9.93 \times 10^{-5} \dots\dots\dots(6)$$

電球内には(4)式の HBr が実在するから点灯しガス温度が $700K$ に達した時には(4)式と分解式と(6)式から、(7)式の遊離した Br_2 の実量が存在することになる。

$$8.52 \times \frac{160}{162} \times 9.93 \times 10^{-5} = 8.36 \times 10^{-10} g \dots\dots\dots(7)$$

そして、この Br_2 が繰り返しタングステンと反応するものと仮定する。

6. 管壁付近でおこるタングステンとハロゲンの反応

電球内は多くの分解生成物や不純物等もあるが、次の反応に集約する¹⁶⁾。

更にこれを右辺、左辺を整理し要約して(8)式の反応がすぐ成立していると仮定して計算をすすめる。

7. 試作電球に封入されている CH_3Br の濃度の評価

管壁付近の一定空間を想定する。1秒間にフィラメントから蒸発してきたタングステン (g) と(7)式で求められたハロゲン量 (g) が同じその空間にあって(8)式により、すぐ化合すると仮定する。この臭化タングステンは管壁を黒化することなく対流してフィラメント付近でタングステンを放出する。遊離したハロゲンは又元の空間に戻り、次の1秒間に蒸発してくるタングステンと反応するという1秒サイクルの非連続のモデルを想定する。

そうすると反応に関わるタングステンの量 m' は(3)式の値に表面積と1秒を乗じた値となる。

$$m' = 2.976 \times 10^{-10} [g/cm^2 \cdot sec] \times 0.954 [cm^2] \times 1 [sec] = 2.84 \times 10^{-10} [g]$$

又(8)の反応に必要なハロゲン量 h は、その当量から求めると(9)式の値となる。

$$h = 2.84 \times 10^{-10} [g] \times 320 / 184 = 4.94 \times 10^{-10} [g] \dots\dots\dots(9)$$

一方試作の電球に封入されているハロゲン化合物が分解して反応に関わっているハロゲン量 Br_2 は(7)式であり、計算上の必要量は(9)式である。従って試作の封入量は計算上の約1.7倍になり、計算上は約0.04%の濃度で良いことになる。

8. 寿命試験による必要ハロゲン量の評価

8.1 試作

本研究のための試作品 (0.07% CH_3Br) 5灯の他にこれらの約2倍のハロゲン封入の電球 (0.15% CH_3Br) 5灯と計算上必要とするハロゲン量 (0.04% CH_3Br) のもの5灯を同一仕様にて試作した。

8.2 寿命試験とその結果

上記15本を6時間サイクル (1時間消灯) で定格電圧で口金上方で裸点灯で寿命試験を行った結果を表2に示す。(垂直点灯)

8.3 寿命試験の評価

計算上の必要量 (0.04%) ではハロゲン不足と考えられる黒化が全数に発生し、寿命も定格の60%程度に短縮されている。又、計算値の4倍程度 (0.15%) の電球は計算値の2倍程度の本研究用の試作品に比べ、やや寿命も短い傾向となっている。

9. 検討

試作した電球につき必要と思われるハロゲン量の約半量が必要ハロゲン値として算出できることが明らかにできた。この差は大きいものと思えるが、バルブ内におけるハロゲンの吸着¹⁷⁾、不純物との関係も考えねばならない。又結果は予想外の近似となって

表2 寿命試験結果
Table 2 Result of life test.

封入ガス %	0.04	0.07	0.15
項目			
寿命(h) 平均 $n = 5$	1320	2650	2280
寿命範囲	880~1450	2420~2810	1980~2480
1080(h)の時の 光束 1m	$n = 4$ 980	$n = 5$ 1620	$n = 5$ 1560
寿命時の外観	バルブ内面の 約50%に相当 する, 大小の 黒斑点あり.	特に変化なし	バルブの一部 に黄変 (シー ル部の付近) フィラメント の端に針状の 結晶有り.

いるが、これらの計算値は採用した諸数値・仮定・設定したモデル等により結果が変わることになる。したがってこれらの値の科学的合理性は更に検討する必要があると考える。又より正確な値を得よう新しい計算法の研究も必要である。そして仕様や使用条件の異なる電球に対して、必要量を予測可能なシステムとして確立することが求められる。これにより新設計の電球や各種の現製品の封入量の見直しに利用可能な道が開ける。

10. 結論

本研究の大きい目的はハロゲン電球へ封入するハロゲン量を殆ど実験的手法によっている現状は負担が大きいので理論計算により概算値を求める可能性を見出すことである。結果として試作した仕様については導入の可能性があることを見出した。更に研究し各種の電球や使用条件に対して普遍性と正確性を求めることを推進する必要がある。そして過剰ハロゲンの特性への影響も明らかにし、関連してバルブ内不純物や吸着の問題も取り上げる必要がある。

本研究にあたり(株)秩父イワサキの増井元宣、鈴島幹夫、三上歌見、岡原和明、各氏のご支援に謝意を表すものである。

付録

【付1】点灯時のガス圧

$PV=nRT$ ここで、 $V=1.31\text{cm}^3$, $T=700\text{K}$ (点灯時)
封入時圧力2100Torr (20°C)
 $R=62.4 \times 10^3 (\text{Torr} \cdot \text{cm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol})$ $n=0.1616^{-3} (\text{mol})$ $P=\text{約}$
5390(Torr)

【付2】フィラメント上のタングステン蒸気圧 $P_{wa}^{7)}$

$\log P_{wa}=7.602-40500 / Ta+0.51 \log Ta$
 $\log b / a=0.781 \log B / a+0.170$
 $B=2.341 \times 10^3 c_1 / c_3 \times T_b^{1/2} / P (1+c_2 / T_b)$
 $c_1(\text{Ar})=1.94 \times 10^{-6}$ $c_2(\text{Ar})=130$ $c_3(\text{Ar})=0.17824 \times 10^{-2}$

【付3】 K_p の実験式¹⁴⁾

$$\log K_p = -5244 / T_b + 0.000437 T_b - 1.25$$

【付4】平衡常数 K_p の熱力学的計算 (ネルンスト近似式)¹⁵⁾

$$\log K_p = Q_p / 4.75 T_b + \sum n_1 75 \log T_b + \sum n_i$$

付表

【付表1】タングステンフィラメントの温度 (T_a) と色温度¹⁸⁾

真温度 (T_a)	1000	2500	2770…注	3000
色温度	1006	2577	2850	3094

…注 計算値

【付表2】 $\sigma w g^2 = (\sigma_1 + \sigma_2 / 2)^2$ 分子直径 ($\text{\AA}$)⁷⁾

	Ar	W
σ ($\text{\AA}$)	3.64	2.78

参考文献

- (1) (たとえば) P. ECKERLIN et al. : Philips J. Res., 35, pp.320-325(1980).
- (2) (たとえば) J. A. Shell : J. Apply. Phys., 54(8), pp.4605-4613(1983).
- (3) (たとえば) Schnedler, E. : 167th ECS Meeting, Proceeding of the Sym.on the Sci. & Technol. of High Temp. Light Sources, 95(1985).
- (4) Bigio, L. et al. : J. Electrochem. Soc., 94-8, pp.2024-2029(1994).
- (5) G. R. Fonda : Phy. Rev., 31, p.260(1928).
- (6) H. A. Jones, Langmuir et al. : Phy. Rev., 30, p.201(1927).
- (7) 松岡：東芝レビュー, 13-5, pp.519-523(1958).
- (8) G. O. Hirschfelder et al. : Chem. Rev., 44, p.205(1949).
- (9) (たとえば) Bodmer A. et al. : 7th Int. Symp. Sci. & Technol. Light Sources, pp.277-278(1995).
- (10) Bigio, L. : 5th Int. Symp. Sci. Technol. Light Sources, p.54(1989).
- (11) Bigio, L. et al. : NICOLET FT-IR SPECIAL LINS, (SPRING/SUMMER), pp.10-11(1990).
- (12) T. R. Brumleve : Light. Res. Technol, 24, pp.1-13(1992).
- (13) N. L. Biro et al. : J.Chromatogr., 520, p.213(1990).
- (14) 柴田他編：無機化学全書Ⅲ (丸善), p.209.
- (15) 千谷：物理化学要論 (上), pp.201-230 (三共出版).
- (16) 照明学会編：ライティングハンドブック (オーム社), p.151(1987).
- (17) B. L. Kubicki et al. : Apply. Spectrosc., 45-4, p.819(1991).
- (18) Meller's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, Vol.12, p.710.

(受付日2003年11月5日/採録日2004年7月30日)

下垣 光太郎（専門会員）

下垣技術士事務所

〒331-0821 さいたま市北区別所町1000-62

1930年8月11日生まれ。1958年3月島根大学文理学部卒業。同年岩崎電気(株)入社。1986年より(株)秩父イワサキ勤務。2000年より上記を主宰し、光源のR&D・調査、中

小企業の技術支援、科学教育の支援等に従事中。1976年 技術士(電気電子部門)、1985年 照明学会賞、蛍光体同学会会員。

吉池 久夫（正会員）

株式会社秩父イワサキ

〒369-1311 埼玉県秩父郡長瀬町岩田770番地

1948.2.14生まれ。1968年長野工業高等専門学校電気工学科卒業。同年4月岩崎電気株式会社に入社。2001年より(株)秩父イワ

サキに勤務。ハロゲン電球の開発、設計に従事。