高圧ナトリウムランプ用透光性多結晶アルミナ[†]

山本 登* 色川 秀勇*

1. ま え が き

高圧ナトリウムランプは、高温高圧のナトリウム蒸気中での放電が、D線周辺に連続スペクトルを発生させる現象を利用して、低圧ナトリウムランプのD線による純黄と比較し演色性に優れる。高圧ナトリウムランプは、照明用白色光源として、高い発光効率と暖かみのある光色とにより、道路、広場などの屋外照明、体育館、工場などの屋内照明などに使用され、すでに高輝度放電ランプの主流となっている。

本稿では、透光性多結晶アルミナの製造法、性質について述べる。

2. 製 造 法

透光性多結晶アルミナは、雰囲気焼結法、ホットプレス法によりつくられ、一般には雰囲気焼結法により製造される。ホットプレス法は板状など単純な形状の製作に限定されるが、雰囲気焼結法は円筒状、板状など多様な形状に製作できる利点がある。図1は雰囲気焼結法による透光性多結晶アルミナの製造プロセスを示す。この製造プロセスにおいて、原料、添加剤、焼成条件などが透光性の向上にとり重要である。

図1 透光性多結晶アルミナの製造プロセス

原料は、硫酸アルミニウムを出発原料として得た α - Al_2O_3 を用いる。ち密化を阻害する不純物、光学的性質の異なる異相を形成する不純物は除去する必要がある。さらに

d殻が不完全なイオンを形成する Fe, Co, Ni, Cu, V, Cr など遷移元素、あるいは f殻が不完全なイオンを形成する Nd, Er, Ho など希土類元素は、不純物として避けなければならない。たとえば不完全な d殻は、結晶場において 1～2 eV のエネルギー差を有する二つのレベルに分離し、可視光を吸収し吸収係数を増大させる。したがってアルミナ原料は99.9%以上の純度のものが使用される。

表1 アルミナ原料の不純物レベル (ppm)

元素の不純物レベル	Mg	V	Ti	Ca	Si	Zn	Mn	Na	Cu	Co	Sr
	<5	<5	<5	<5	20	<5	<5	<50	<5	<5	<5
元素の不純物レベル	Ni	Zr	Ga	Cr	Fe	Ba	K	Sn	Cd	Pb	Li
	<5	<5	8	<5	10	<5	60	<5	<5	<3	<5

たとえば、表1は透光性多結晶アルミナ用原料の一例であり、不純物の総量は約 200 ppm である。またアルミナをち密に焼結するためには、原料の一次粒子径をサブミクロンまで微細化し、同時に二次粒子径を一次粒子径に対する比が AF (10)* として30以下にする必要がある¹⁾。したがって透光性多結晶アルミナの製造では、原料の粒子径、粒子径分布、比表面積、タッパ密度を一定の範囲内におさめるよう管理することが重要である。表2は透光性多結晶アルミナ用原料の性質を示す。

表2 アルミナ原料の性質

不 純 物 レ ベ ル	200 ppm
比 表 面 積	30 m ² /g
タ ッ プ 密 度	0.42 g/cm ³
一 次 粒 子 径	0.05 μm
二 次 粒 子 径	4 μm
結 晶 相	α , γ , θ

図2は、透光性多結晶アルミナの直線透過率に及ぼす密度の効果を示す²⁾。透光性多結晶アルミナの透光性向上には、気孔のない高密度焼結体を得ることが重要であり、高密度焼結体の製造には、適切な添加剤が必要である。

図3は、多結晶アルミナの粒成長に及ぼす MgO の効果を示す³⁾。MgO を添加した多結晶アルミナは、粒子径が焼成時間の 1/3 乗に比例して増大する、いわゆる正常粒

[†] Translucent Polycrystalline Alumina for High Pressure Sodium Lamp

* 日本碍子㈱ Noboru Yamamoto, Hideo Irokawa
紹介者 編集理事 猪野原 誠

* AF 値は、一次粒子径に対する二次粒子径の倍率を与える指標である。AF(10)は、最も大きい二次粒子から累積で10 wt %の量値における値である。

図 2 直線透過率に及ぼす密度の効果 (4.5 μm) 波長

図 3 アルミナの粒成長に及ぼす添加剤の効果 (焼結温度 1,675°C)

成長するのに対し、無添加のものは約 1,000 分後に 1/3 乗則からはずれて急激に成長する、いわゆる異常粒成長が起こる。多結晶アルミナの焼結は、アルミニウムイオンの体積拡散が律速する機構によると考えられ、気孔表面の空格子点が粒界まで拡散し、その位置で消滅することにより物質移動が行なわれる。したがって気孔と粒界を近接させた状態でも密化することは、高密度焼結体を得るための必要条件であり、異常粒成長の抑制が重要である。図 4 は、MgO の添加量と多結晶アルミナの気孔率との関係であり、高密度の焼結体を得るには、約 0.04 wt% の MgO 添加が必要となる⁴⁾。

図 4 アルミナ焼結体中の残留気孔と MgO 濃度の関係

混合は、アルミナミルあるいはプラスチックでラインングしたミルとアルミナ玉石を用い湿式で行なう。透光性を良好にするためには最適のミル時間がある⁴⁾。また透光性多結晶アルミナの透光性の向上には、成形工程において成形体の充てん率を増大させる必要があるが、過度に高い成形圧はラミネーションなどの欠陥を生成させる。

透光性多結晶アルミナの透光性は、焼成スケジュール、

図 5 焼結温度と直線透過率の関係

焼成温度・時間、雰囲気の影響を強く受ける。焼成スケジュールは、粒成長をできるだけ抑制しつつ密化させ、次いで均一に粒成長させるよう条件設定する必要がある。

図 5 は、透光性多結晶アルミナの直線透過率と焼成温度の関係を示し、焼成温度の昇が透光性を向上させる⁵⁾。この透光性向上は、焼結体の気孔率低下、粒子径増大、粒界における MgO 濃度の減少などに起因する。多結晶アルミナを雰囲気焼結させる場合、水素、酸素雰囲気、あるいは真空では理論密度に近い焼結体を得られるが、窒素、アルゴンなどの雰囲気では、焼結によって気孔を消滅させることが困難であり、良好な透光性を得ることはできない⁶⁾。焼結時には粒界から気孔へ物質移動が起こるので、それと調和させながら気孔から気孔内気体を除去する必要がある。焼成雰囲気として多結晶アルミナにおける拡散速度の大きな気体を選定しなければならない。

3. 性 質

3.1 光の吸収と散乱

入射光の強度を I_0 、厚さ t の試料を透過した光の強度を I 、反射率を R とすると (3) 式が成立する。

$$I = I_0(1-R)^2 \exp\left\{-(\alpha + Sp + Sb)t\right\} \dots\dots\dots (1)$$

α は材料の吸収係数、 Sp は気孔または異相による散乱係数、 Sb は粒界に起因する散乱係数である。さらに Sb は複屈折に基づく反射・屈折による散乱、粒界の偏折層による散乱、粒界における結晶の不完全性に基づく吸収・散乱に区分される。透光性多結晶アルミナでは α は小さく、 Sp 、 Sb の減少が重要である。たとえば波長 4.5 μm における透光性多結晶アルミナの $(\alpha + Sp + Sb)$ は、0.30 mm^{-1} であるが、 α は 0.02~0.03 mm^{-1} にすぎない²⁾。

3.2 気孔、異相による散乱

透光性多結晶アルミナの製造において最も重要なことは、気孔のない高密度焼結体を得ることである。気孔あるいは主相と屈折率の異なる異相が存在する場合、光の散乱が起こり透過率が低下する。散乱は散乱中心の大きさにより、Rayleigh 散乱、Mie 散乱、Fresnel の法則に基づく反射・屈折による散乱に区分される。散乱中心の大きさ d が光の波長 λ の 1/3 以下では、Rayleigh 散乱が散乱の主体となる。屈折率 n_0 の連続相の中に、屈折率 n 、体積 V の球状粒子が単位体積中に N 個存在する場合、入射光の中で散乱される光の割合 F は (2) 式で表わされる。(2) 式か

ら、散乱中心の大きさが [Rayleigh] 散乱の領域にある場合、散乱中心となる気孔あるいは異相は、量が少なく、大きさが小さいほど、また主相と異相の屈折率差が小さいほど透過率が增大する。

$$F = \frac{24 \pi^3 n_0^4}{\lambda^4} \cdot V \cdot NV \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \dots\dots\dots(2)$$

散乱中心の大きさ d が光の波長 λ と同程度になると、Mie 散乱が散乱の主体となり、散乱中心の大きさ d が入射光 λ とほぼ等しくなったとき、散乱は最大となる。散乱中心の大きさ d が Mie 散乱の領域にある場合、散乱中心となる気孔、異相は、量が少なく、かつ大きさが光の波長と異なるほど透過率が增大する。

散乱中心の大きさ d が光の波長 λ より大きい場合、Frensel の法則に基づく反射・屈折が散乱の主体となり、散乱係数 S は(3)式で与えられる。散乱中心の大きさがこの領域にある場合、気孔、異相は、量が少なくかつ大きさが大きいほど散乱係数は減少し透過率が增大する。

$$S = \frac{3}{8} k V d^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

S : 散乱係数, k : 比屈折率によって定まる定数
 V : 散乱中心の体積分率, d : 散乱中心の大きさ

図 6 直線透過率に及ぼす気孔径の効果

図 6 は気孔率0.1%、厚さ0.5mmの透光性多結晶アルミナの気孔径と直線透過率の関係を示す⁷⁾。気孔径の増大とともに Rayleigh 散乱, Mie 散乱, Frensel の法則に基づく反射・屈折による散乱の各領域がみられる。

3.3 粒子径と透光性

Al₂O₃ は光学的異方性であり、粒界では Frensel の法則に基づく反射・屈折による散乱が起こる。一辺の長さ d の立方体粒子からなる透光性多結晶アルミナでは、垂直に入射する光は一つの粒界で(4)式で与えられる反射を起こす。したがって粒子径 d 、厚さ t の試料の直線透過率 T は(5)式で表わされる。 R は1より小さい正数であるから、直線透過率 T は粒子径 d の増大とともに増加する。

$$R = \left(\frac{n_r - 1}{n_r + 1} \right)^2 \dots\dots\dots(4)$$

$$T = (1 - R)^{\frac{t}{d}} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \right\} \cdot \exp \{ -(\alpha + Sp + Sb)t \} \dots\dots\dots(5)$$

nr : 隣接粒子間の屈折率の比の平均,

n : 粒子の平均屈折率, α : 吸収係数,
 Sp : 気孔または異相による散乱係数,
 Sb : 粒界に起因する散乱係数

透光性多結晶アルミナでは、粒界における Mg²⁺ の偏析層は、Debye length の概念から求めると10Å⁴⁾、X線電子分光法によると 50 Å の厚さが⁹⁾それぞれ報告されており、粒内とは異なった光学的性質を有し散乱中心となる。透光性多結晶アルミナの粒子径増大は、一般に焼成温度の上昇、焼成時間の長時間化に基づいており、これらの焼成条件は同時に焼結体中の MgO を減少させ、偏析層における散乱係数を低下させる。

図 7 直線透過率に及ぼす粒子径の効果

図 7 は、透光性多結晶アルミナの直線透過率に及ぼす粒子径の効果を示す。粒子径が増大すると複屈折による散乱係数、ならびに偏析層に起因する散乱係数が低下し透光性が向上する。

3.4 表面粗さと透光性

透光性多結晶アルミナの直線透過率は、試料の表面状態に影響され平滑度の向上とともに増大する。図 8 はダイヤモンドペーストで表面仕上げした透光性多結晶アルミナの表面粗さと直線透過率の関係を示す²⁾。したがって平滑な表面の得られるよう製造工程を吟味する必要がある。

図 8 直線透過率に及ぼす表面粗さの効果

4. 応 用

透光性多結晶アルミナは、図 9 にその微構造を示すように気孔、介在物などの欠陥が少なく、光学的物性ばかりでなく、電気的、機械的、化学的性質などに優れる。表 3 は透光性多結晶アルミナの性質を示す。透光性多結晶アル

表 3 透光性多結晶アルミナの性質

特 性	単 位	
呈 色	—	透光性のある白色
結 晶 品	—	多結晶
粒 子 径	μ	35
アルミナ純度	%	99.9
結晶体構造	—	α - Al_2O_3
比 重	gr/cm^3	3.99
吸 水 率	—	0.0
硬 度 (モース)	—	9
曲 げ 強 度	kg/cm^2	2350*1*2
熱膨張係数	per°C	40~200 $^\circ\text{C}$ 6.0×10^{-6}
		40~500 $^\circ\text{C}$ 7.5×10^{-6}
		40~800 $^\circ\text{C}$ 8.1×10^{-6}
熱 伝 導 率	$\text{Cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ at 20 $^\circ\text{C}$	0.08
全光線透過率	%	96*2
体積固有抵抗	$\text{ohm}\cdot\text{cm}$	20 $^\circ\text{C}$ 10^{16}
		100 $^\circ\text{C}$ 10^{16}
耐 電 圧	kV/mm	200 $^\circ\text{C}$ 10^{15}
		300 $^\circ\text{C}$ 10^{13}
誘 電 率	—	500 $^\circ\text{C}$ 10^{12}
		20
誘 電 率	—	10

*1 曲げ強度測定におけるスパン長は 80 mm.
*2 標準品（内径 8 mm，肉厚 75 mm，全長 105 mm）での値。

図 9 透光性多結晶アルミナの微構造

図 10 ランプ効率と全光線透過率の関係

ミナは，高圧ナトリウムランプの発光管，不揮発性メモリの窓など光学的性質を利用する分野で，主として使用されている．図 10 は透光性多結晶アルミナの全光線透過率とそれを用いた高圧ナトリウムランプの，ランプ効率の関係を示す．ランプ効率向上には，発光管となる透光性多結晶アルミナの透光性向上が重要である．

5. お わ り に

高圧ナトリウムランプは，発光管として高温高压のナトリウム蒸気に耐えうる透光性多結晶アルミナの発明により初めて実用化でき，広く使用されている．これは，図 11 のランプ効率の推移から明らかのように，材料開発がランプ効率向上の道を開くうえで，重要な役割をになった事例である⁹⁾。

図 11 ランプ効率の推移

透光性多結晶アルミナは，セラミックスが理論密度の焼結体となりうることを実験的に明らかにし，同時に焼結理論を中心とするセラミックスの進歩を促した．現在，多数の透光性多結晶セラミックスが開発されており，光学的性質と他の性質，たとえば電氣的，磁氣的性質を組み合わせ利用する機能材料などとして，その応用が研究されている．

文 献

(1) Greskovich, C.: Sintered Translucent Al_2O_3 and Trans-Parent Y_2O_3 Ceramics and Applications, オプトセラミックスの技術動向に関するシンポジウム，電子材料工業会（昭59）
(2) Grimm, N. et al: Infrared Transmission Properties of High Density Alumina, Amer. Ceram. Soc. Bull. **50**（1971）962
(3) Coble, R. L.: Sintering Crystalline Solids, J. Appl. Rhys **32**（1961）793
(4) Hing, P.: The Influence of Some Processing Parameters on the Optical and Microstructural Properties of Sintered Aluminas, Science of Ceramics Vol. **8**（1976）159
(5) 宮内ほか：セラミックスを透明化焼結する，セラミックス **12**（昭52）13
(6) Coble, R. L.: J. Amer. Ceram. Soc. **45**（1962）123
(7) Peelen, J. G. J.: Transparent and Translucent Al_2O_3 , Microstructure of Ceramics, The British Ceramic Society **27-1**（1975）
(8) Brook, R. J. et al: J. Amer. Ceram. Soc. **57**（1974）539
(9) 石川ほか：照学誌 **60**（昭51）584

（受付1984年10月 8 日）