HID ランプの化学反応現象の熱平衡論による解析

専門会員 石 神 敏 彦 (東芝ライテック株式会社 研究所)

Thermodynamic Considerations for Chemical Reaction Phenomena of HID Lamps

Fellow Member Toshihiko Ishigami

(Lamp & Lighting Laboratory, Toshiba Lighting & Technology Corp.)

ABSTRACT

This paper presents considerations on thermodynamic calculations for four lamp phenomena of HID lamps.

The first phenomenon is the reactions of Sc or Sc iodide with silica. The standard free energy changes of the reactions associated with Sc_2O_3 and $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formations were calculated. Using these calculation results, the Sc analysis result of the experimental lamp was considered.

The second phenomenon is Na reactions with alumina in a high-pressure sodium lamp. The standard free energy changes of the reactions associated with NaAlO_2 and β -alumina formations were calculated. The reacting areas for gaseous Na reactions with alumina were defined.

The third phenomenon is tungsten transport from the electrodes to the lamp wall in an Fe iodide lamp. By comparing the calculated gaseous Fe pressure with Fe vapor pressure at the electrode temperature region, the formation of the W-Fe alloy which has a low melting point can be explained.

The last phenomenon is the chemical reactivity of metal elements with silica. Using the standard free energy formation data for fifty metal oxides, the standard free energy changes of the reactions of fifty metal elements with silica were calculated. From these results fifty metal elements were classified according to the probability of their reaction with silica.

KEYWORDS : Thermodynamic calculation, HID lamp, Scandium, Silica, Sodium, Alumina, Fe iodide

1. はじめに

高圧ナトリウムランプやメタルハライドランプなどの HID ランプは、一般照明用をはじめ多くの分野に広く使用されるようになってきた。この種ランプのさらに改善すべき点は寿命特性の改善である。すなわち HID ランプは点灯中に発光管内は高温、高圧状態であり、また特にメタルハライドランプにおいては化学反応性の強い金属ハロゲン化物を封入しているので、発光管内において種々の化学反応が進む可能性が大きい。寿命特性の向上やランプ内現象の把握のためには化学反応の理論的評価が一つの方法であり、そのための手法として化学平衡論に基づく熱力学的計算による反応の評価がある。ハロゲンランプにおいては1970年代からその封入ガス組成とコイルの腐蝕、発光管壁の黒化状態の予測や実験結果の解析にこのような熱平衡論に基づく熱力学計算が活発に行われた。1982年に Speros らにより塩化スズ封入ランプに対して適用した研究¹⁾などが有るが、HID ランプにおいてはハロゲンランプにくらべると格段に適用例が少なく、まだ研究、開発の実効のある手段にはなっていないと考えられる。しかし、関連の

物質の熱力学データの収集、評価、纏めなども地道におこなわれており、実験による現象例も集積してきたので今後の解析が期待される。

本報はこのような熱平衡論に基づく熱力学計算を HID ランプの発光管内の4つの現象に適用して解析したものである。このような解析によりランプの発光管内の現象の把握が容易になるものと考えている。

2. 基本理論²⁾

2.1 熱化学平衡の基本理論

次のような一般的な化学反応を考える。

a, b, c, d; モル数 A, B, C, D; 物質

この反応は温度 T (K) で(1)平衡状態(2)右方向に反応が進む(3)左方向に反応が進むの三通りの場合が考えられる。

このような反応の方向は反応の Gibbs の自由エネルギー変化 $\Delta F_T(1)$ に依存している。(1) $\Delta F_T(1) = 0$ の時平衡、(2) $\Delta F_T(1) < 0$ の時 右方向に進む、(3) $\Delta F_T(1) > 0$ の時 左方向に進む。

ところで reference の標準状態 (1 気圧) にある元素から化合物が生成するとき ΔF_T^0 (物質) をその物質の標準生成自由エネルギー

本論文の一部は、昭和60年照明学会全国大会、昭和62年照明学会全国大会、第10回光源物性とその応用研究会 (平成7年6月) で発表済である。

ーといい、熱力学データ集にはこの値が集積されている。

(1) 反応において $\Delta F_T^0(1)$ を (1) 反応の標準反応自由エネルギーとすると

$$\Delta F_T^0(1) = c \Delta F_T^0(C) + d \Delta F_T^0(D) - a \Delta F_T^0(A) - b \Delta F_T^0(B) \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

であり、 f をフガシチーとすると

$$\Delta F_T(1) - \Delta F_T^0(1) = RT \ln \{ (f_C^c \cdot f_D^d) / (f_A^a \cdot f_B^b) \} \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

であり定圧反応で気体を理想気体とすると、右辺は

$$= RT \ln \{ (P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b) \} \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

となる。

(4) 式から、ランプの化学平衡に使用される計算方法は主につぎの

3 つとなることが分かる。

(1) 凝集系 (液相, 固相) のみの化学反応の場合

圧力単位を気圧とすると定義より凝集状態 (液体, 固体) の物質は 1 気圧であるので $P_C = P_D = P_A = P_B = 1$ であり

$$\Delta F_T(1) = \Delta F_T^0(1)$$

つまり $\Delta F_T(1)$ と $\Delta F_T^0(1)$ は対応しており、反応がどちらに進むかは $\Delta F_T^0(1)$ で評価できる。すなわち

$$\Delta F_T^0(1) < 0 \text{ の時, 反応は右方向に進む。}$$

結局、反応がどちらの方向に進行するかどうかは反応の標準反応自由エネルギー $\Delta F_T^0(1)$ を計算することにより評価できる。

(2) 反応において気体成分が存在する場合

反応において気体成分が存在するときは (1) の評価をそのまま適用することは出来ない。いま (1) の反応式において物質 A のみが気体である場合を考える。(g は気相状態を示す。)

$$aA(g) + bB = cC + dD \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

この時、(4) 式と $\Delta F_T(5) = 0$ (平衡の場合を考える) より

$$\Delta F_T^0(5) = -RT \ln(1/P_A^a)$$

であり、(5) の反応における気体物質 A の平衡圧力 P_A は

$$P_A = \{ \exp(\Delta F_T^0(5)/RT) \}^{1/a} \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

で計算できる。もし気体物質 A の実圧力がこの平衡圧力より大きいと (5) の反応は右に進む。すなわち反応で気体物質が存在する場合は反応の標準反応自由エネルギー $\Delta F_T^0(5)$ をまず計算する。それから気体物質 A の平衡圧力を計算してそれを実圧力と比較することで反応がどちらの方向に進むかどうかの評価が可能である。

(3) 気体物質が化学平衡にあるとき

HID ランプ内では一般に熱平衡にあると考えられるのでランプ内の気体間には定量的な関係が存在する。すなわち

$$aA(g) + bB(g) = cC(g) + dD(g) \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

が化学平衡にあるとき、(4) 式と $\Delta F_T(7) = 0$ より

$$\begin{aligned} \Delta F_T^0(7) &= -RT \ln \{ P_C^c \cdot P_D^d / \{ P_A^a \cdot P_B^b \} \} \\ &= -RT \ln K_p \quad \cdots \cdots \cdots (8) \end{aligned}$$

すなわち (7) の反応の標準反応自由エネルギー $\Delta F_T^0(7)$ を計算することにより反応の定圧平衡定数 K_p が求まり、ランプ内の気体物質間の定量式が導出される。これを利用するとランプ内の点灯中の気体物質の平衡分圧が計算できる¹⁴⁾。

2.2 熱力学データ

2.2.1 物質の標準生成自由エネルギーのデータ

以上のように化学反応の評価、気体物質の分圧計算などには該当する化学反応の標準反応自由エネルギー ΔF_T^0 (反応) の計算が必要であり、それには反応に関与する物質の温度 T での標準生成

自由エネルギー ΔF_T^0 (物質) が必要である。このようなデータはエンタルピー (H) や、エントロピー (S) の実験値より評価、計算され、熱力学データ集^{3)~7)}として纏められている。本報告では計算に用いる標準生成自由エネルギー ΔF_T^0 (物質) のデータとして主に文献(3)~(7)を用いた。これらのデータ集に無い場合は文献を検索して用いた。

2.2.2 物質の相による変換

反応における物質の相により標準生成自由エネルギー ΔF_T^0 を変換させる必要が生じる。このような場合は次のような操作をする。例として

$$Ca(s) + I_2(g) = CaI_2(s) \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

を考える。CaI₂ の標準生成自由エネルギー $\Delta F_T^0(9)$ が分かっているとする。

$$CaI_2(s) = CaI_2(g) \quad \cdots \cdots \cdots (10)$$

が平衡であるとき、CaI₂(g) の平衡圧力は物質 CaI₂ の飽和蒸気圧 $P(CaI_2)$ である。(6) 式より

$$\Delta F_T^0(10) = -RT \ln(P(CaI_2)) \text{ となる。}$$

式(9) + (10) より

$$Ca(s) + I_2(g) = CaI_2(g) \quad \cdots \cdots \cdots (11)$$

となるので

$$\Delta F_T^0(11) = \Delta F_T^0(9) + \Delta F_T^0(10)$$

というように求まる。すなわち凝集相から気相への変換はその物質の蒸気圧データを使用すれば良いことが分かる。

3. ScI₃-NaI 封入ランプの石英管壁での反応の解析

3.1 熱力学データからの評価⁸⁾⁹⁾

ScI₃-NaI 封入ランプは現在広く使用されているタイプのメタルハライドランプである。このランプでは Sc 元素が関与した物質と石英 (SiO₂) との反応が知られている。反応生成物としては酸化スカンジウム (Sc₂O₃) とスカンジウムシリケート (Sc₂Si₂O₇) である。実験的には Yamane は ScI₃-NaI 封入ランプで石英中に electron beam microanalysis で Sc を含んだ反応層を検出しており¹⁰⁾、W. V. Erk は石英中に X 線回析でスカンジウムシリケート (Sc₂Si₂O₇) を検出している¹¹⁾。

Sc(l), Sc(g), ScI₃(l), ScI₃(g) と石英との反応で酸化スカンジウムとスカンジウムシリケートが生成する反応について、発光管の想定温度範囲 (900~1600K) における標準反応自由エネルギー ΔF_T^0 を計算した。関与する物質の状態はこの温度範囲での安定した状態とした。また用いた Sc, ScI₃, Sc₂O₃ のデータは文献(6)、SiO₂ のデータは文献(3)、SiI₄ のデータは文献(4)、Sc₂Si₂O₇ のデータは文献(12)のデータをそれぞれ用いた。

(1) Sc₂O₃ が関与する反応

$$ScI_3(l) + 3/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2O_3(s) + 3/4 SiI_4(g) \quad \cdots \cdots (3a)$$

$$ScI_3(g) + 3/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2O_3(s) + 3/4 SiI_4(g) \quad \cdots \cdots (3b)$$

$$Sc(s) + 3/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2O_3(s) + 3/4 Si(s) \quad \cdots \cdots (3c)$$

$$Sc(g) + 3/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2O_3(s) + 3/4 Si(s) \quad \cdots \cdots (3d)$$

3a~3d の反応の標準反応自由エネルギー ΔF_T^0 の計算結果を図 1 に示す。3c, 3d はこの反応の標準反応自由エネルギーが負であり起こる可能性があると言える。

(2) Sc₂Si₂O₇ が関与する反応

$$ScI_3(l) + 7/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2Si_2O_7(s) + 3/4 SiI_4(g) \quad \cdots \cdots (3e)$$

$$ScI_3(g) + 7/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2Si_2O_7(s) + 3/4 SiI_4(g) \quad \cdots \cdots (3f)$$

$$Sc(s) + 7/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2Si_2O_7(s) + 3/4 Si(s) \quad \cdots \cdots (3g)$$

$$Sc(g) + 7/4 SiO_2(s) \rightarrow 1/2 Sc_2Si_2O_7(s) + 3/4 Si(s) \quad \cdots \cdots (3h)$$

図1 Sc₂O₃生成反応の標準反応自由エネルギー (ΔF°)
Fig. 1 Calculated ΔF° values for the reactions of Sc₂O₃ formation.

図2 Sc₂Si₂O₇生成反応の標準反応自由エネルギー (ΔF°)
Fig. 2 Calculated ΔF° values for the reactions of Sc₂Si₂O₇ formation.

3e~3hの反応の標準反応自由エネルギーΔF_T⁰の計算結果を図2に示す。3g, 3hはこの反応の標準生成自由エネルギー差が負であり起こる可能性があると言える。

計算からSc(s), Sc(g)は石英と反応して酸化スカンジウムまたはスカンジウムシリケートを生成する反応は可能であり、またScI₃(l)はどちらの生成物の場合でも石英と非常に反応しにくいことがわかる。

3.2 実験の解析

400WのSc-Naメタルハライドランプ(内径20mm, 電極間42mm, ScI₃, NaI, Hg, Ar封入)で9000時間点灯(垂直点灯)後発光管の黒化が激しいランプ(発光管壁にWが多量に付着している)の黒化物の分析を行った¹³⁾。図3のように発光管を5つの部分(①~⑤)に分けてSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometer)の分析を行った。下側①には保温膜が塗布されているが上側⑤に保温膜は塗布されていない。発光管の温度は中央

図3 実験ランプの位置によるScの分析結果
Fig. 3 Sc analysis result for experimental lamp.

図4 管壁のSIMS分析(①の位置)
Fig. 4 SIMS analysis result (at position ①).

部で高く(最高温度は中央部で980℃)管端部で温度が低くなっている。図3に示すように黒化物のSIMSによる定性分析ではW, Sc, Siが同定された。Scの量は管端ほど多かった。

これらの5つの部分について黒化物の表面から発光管(石英)の内面に向かってSc, Si, Wの元素に関してSIMSによる定量分析を行った。図4は管端①の分析パターンであり(⑤でもほぼ同様の結果であった)、領域I(主にWからなる黒化物層)、領域II(Wはなく、ScとSiの存在するScの反応層)、領域III(SiO₂からなる石英)からなる。部分③の分析ではこの領域IIはまったくなく、部分②④ではこの領域は部分①⑤に比べて薄い。すなわちSc(ScI₃やSc)と石英は管端①⑤で反応が見られ、部分③では反応がほとんど見られないことが分かった。この実験の場合低温の領域ほど(管端に近いほど)反応が活発なことが分かる。この実験では封入物は過剰に封入されており、点灯中に過剰のScI₃やNaIは下側に溜まっている。上側の部分⑤や④で反応が見られることから反応は気相のScI₃, Scが関与する3b, 3d, 3f, 3hのどれかに基づくと考えられる。

図5 Scの実圧力と平衡圧力(反応3d)の比較
Fig. 5 Comparison of equilibrium Sc pressure for reaction (3d) with actual Sc pressure.

(1) 気相の Sc による反応

実際のランプの条件 (NaI/ScI₃ = 5 (重量比), 最冷部温度 650℃) から ScI₃-NaI ランプの発光管内のガス (ScI₃, NaI, Sc, Na, Sc⁺, Na⁺, I, e) の分圧分布が計算できる¹⁴⁾. 図 5 はこのようにして計算した Sc の実圧力と反応 (3d) の Sc の平衡圧力を比較したものである. 図には示さないが反応 (3h) の Sc の平衡圧はさらに小さい. いずれにしても管壁温度の範囲で Sc の実圧力は平衡圧力より高く, 反応 (3d), (3h) は反応が進み, しかも実圧力は管壁温度が高くなるほど高くなるので発光管の中央部で反応が活発になると考えられる. この結果は実験ランプの結果と異なり, 実験ランプの反応は気体状の Sc によるものではないと考えられる. Sc の実圧力は次に述べる ScI₃ の実圧力に比べてはるかに小さいので, 実験条件では Sc の反応による貢献はずっと小さいからであると考えられる.

(2) 気相の ScI₃ による反応

気相の ScI₃ が関与する (3b), (3f) の反応を検討する. ScI₃ の実圧力と (1) で計算した (3b) の ScI₃ の平衡圧力を比較して, この ScI₃ の圧力では (3b) の反応は無視できることがわかった. 問題は (3f) の反応である. 反応生成物に気体状の SiI₄ がある. 実際に長期点灯したランプでは, Si は図 6 のようにグロースペクトルで特定でき, 221.0, 243.5, 251.6, 288.1nm などの発光が見られる¹⁵⁾. またこの発光は点灯時間とともに増大する.

この反応の場合, ScI₃ の平衡圧力は SiI₄ の圧力にも関連し

$$P(\text{ScI}_3) = P(\text{SiI}_4)^{3/4} \cdot \exp(\Delta F_T^0(3f)/RT)$$

図 6 Si のグロースペクトル
Fig. 6 Glow spectral for Si.

図 7 ScI₃ の実圧力と平衡圧力 (反応 3f) の比較
Fig. 7 Comparison of equilibrium ScI₃ pressure for reaction (3f) with actual ScI₃ pressure.

となる (圧力単位は atm). ScI₃ 1.72 × 10² Pa として SiI₄ を 10.1 ~ 1.01 × 10⁵ Pa とした時の ScI₃ の平衡圧力と実圧力との比較を図 7 に示す. この結果では反応は発光管の低温部でおこり, SiI₄ の生成量が大きくなるほどその傾向が大きくなることが分かる. すなわち ScI₃ の場合は Sc の場合と異なり管壁温度範囲で実圧力はほぼ一定と考えられるので反応領域は当初は A-C であり, 管端ほど ScI₃ の実圧力と平衡圧力の差が大きい. また SiI₄ の生成量が大きくなっていくと反応領域は A-B の方向に狭まってくる. 長時間点灯で管壁に黒化物が付着してくると管壁の温度が上昇してくるのでますます以上の傾向 (管端で反応が有利) が強まってくると考えられる. 以上のような解析により実験ランプの場合の反応は (3f) の反応によるものと考えられる.

一般に封入物やランプの点灯条件で主要な反応は変化すると思われるが, このような解析手法を同様に適用できる.

4. 高圧ナトリウムランプの Na とアルミナの反応

4.1 熱力学データからの評価⁸⁾⁹⁾

高圧ナトリウムランプの発光管材料として使用される透光性アルミナ (Al₂O₃) は耐 Na 性があるので採用されているのであるが, 特に負荷が高く, Na 点灯圧力が高い高演色性タイプなどでは長時間点灯において反応が観測される. 反応生成物質としてはアルミン酸ソーダ (NaAlO₂) と β-アルミナ (Na₂O · 11Al₂O₃) が知られている. 液相, 気相の Na と固相の Al₂O₃ の考えられる反応すべてについて標準反応自由エネルギー ΔF_T⁰ を計算した. 生成物は NaO, NaO₂, Na₂O, Na₂O₂, NaAlO₂, Na₂O · 11Al₂O₃, Al, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂ などが考えられその組み合わせの多数の反応について計算した. 計算に用いたデータは主に文献(3)により, β-アルミナについては文献(16)のデータを用いた. この内の主な反応は次の 5 つである.

図 8 にこの 5 つの反応の標準反応自由エネルギーの計算結果を示す. この結果から (4a) 反応は生じず, また (4b) と (4c) の反応は生じるが (4c) の反応の方が起こる可能性が大きいことが分かる. 気相の Na が関与する (4d), (4e) の反応についてはこれらの反応の平衡圧力とランプ内の Na の実圧力との比較が必要

図 8 Na と Al₂O₃ の各反応の標準反応自由エネルギー (ΔF⁰)
Fig. 8 Calculated ΔF⁰ values for reactions of Na with Al₂O₃ as a factor of arc tube wall temperature.

図9 Na 蒸気圧と Na の平衡圧力 (反応4d) の比較
Fig.9 Comparison of equilibrium Na pressure for reaction (4d) with actual Na pressure.

図10 Na 蒸気圧と Na の平衡圧力 (反応4e) の比較
Fig.10 Comparison of equilibrium Na pressure for reaction (4e) with actual Na pressure.

図11 反応4e, 4d の反応温度領域
Fig.11 Reacting areas for reaction (4e) and reaction (4d) as a factor of coldest spot temperature.

である。ランプ内の Na の実圧力は発光管の最冷部温度と封入 Na アマルガムの Na 重量%に依存する¹⁷⁾。図9に最冷部温度と Na 重量%が変化した時の Na 実圧力と反応 (4d) の Na 平衡圧力との関係を示す。化学平衡的には低温の方が反応の可能性が大きい。さらに、最冷部温度が高くなり、また Na 重量%が大きくなるほど(すなわち Na 圧力が大きくなるほど)反応の上限温度が高くなることが分かる。図10に最冷部温度と Na 重量%が変化した時の Na 実圧力と反応 (4e) の Na 平衡圧力との関係を示す。反応 (4e) の方が反応 (4d) よりも Na の実圧と平衡圧の差が大きいことが分かる。図11はこのようにして反応 (4d), (4e) について反応

の温度域を計算したものである。計算の仕方は図10で最冷部温度 1000K で Na アマルガムの Na の含有率(重量%)が10%の時、Na の実圧力は点 A で示される。この Na 実圧力が平衡圧力と等しくなる点 B (1420K)の A-B の領域が発光管壁の反応温度域となる。このように最冷部温度と Na アマルガムの Na 含有率により反応温度域を求めることができる。図11から反応 (4e) のほうが反応 (4d) より反応温度域が広い事が分かる。反応速度は高温になるほど早くなることを考え合わせると、これらの計算から発光管の中、高温部(中央部付近)では β -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) が生成しやすいと考えられる。

アルミン酸ソーダ (NaAlO_2) は低温部(管端付近)でのみ生成する。低温部でアルミン酸ソーダ (NaAlO_2) と β -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) の生成のどちらが優勢かは反応速度の観点から検討する必要があり、化学平衡論からは判断できない。

4.2 文献の実験結果との比較

文献にアルミナ中の Na の分析例がいくつか報告されている¹⁸⁾⁻²¹⁾。井上は高効率タイプ (Na 圧力が低い) のランプで長時間点灯後の発光管を放射化分析を行い、両側の管端付近のアルミナ中に Na の含有が多いことを報告している¹⁸⁾。また坪は Ca フリーのアルミナを使った高演色性ランプ (Na 圧力が高く、負荷が大きい) で発光管の管端と中央部の間の領域に β -アルミナが生成されていることを報告している¹⁹⁾。Vrugt はサファイア板(アルミナの単結晶)を Na や Na アマルガム (Na : Hg = 1 : 3 モル比率)の蒸気に数十～数百時間、温度を 1075-1525K の範囲で変えてさらに、反応生成物を調査している²⁰⁾。純 Na の場合は 1075-1275K まで生成物は NaAlO_2 であり、1525K で NaAlO_2 と β -アルミナであった。Na アマルガムの場合は 1175K では反応せず、1275K では NaAlO_2 、1375K では NaAlO_2 と β -アルミナであり、1450K と 1525K では β -アルミナであった。Tiernan は 100 トールの Na 蒸気にアルミナ板を温度を 1021, 1116, 1212, 1307, 1403 K の 5 点で 1840 時間さらに生成物を調査している²¹⁾。この結果、低温ほど NaAlO_2 が多く、 β -アルミナは中温度 (1212K) で最も多く、また高温の方が低温よりも多いことを報告している。これらの結果は熱平衡論からの計算結果と傾向が合致していることが分かる。しかし低温部で NaAlO_2 が β -アルミナより生成しやすいという結果は、その温度域で反応速度的に NaAlO_2 生成の方が有利であると解釈できる。

ただしランプの場合は電極エミッター、封着溶剤との反応や、遊離酸素の影響²²⁾などがあり実験結果は熱平衡論からの計算結果よりも複雑になる傾向がある。

5. FeI₂ ランプのタングステンの輸送現象の解析

Fe は紫外に強く発光し、鉄ヨウ化物 (FeI_2) 封入ランプが紫外発光源として使用されている。このランプを長時間点灯していると電極の先端が溶融していき、同時に発光管が黒化する(発光管壁に電極材質であるタングステンが輸送される)。電極先端の溶融部分を分析すると Fe が含有されていることが分かった。Fe と電極材質である W は合金 (WFe_2 , W_2Fe_3 , W_6Fe_7) を形成するがその融点は W よりもずっと低い²³⁾。この現象は Fe が電極の高温部分に付着して Fe と W の低融点合金を作り、そのため電極の高温で電極先端が溶融し発光管の管壁に W が飛散して黒化すると考えられる。この現象とその防止方法について熱力学観点から解析した。

図12 FeI_2 封入系の分圧分布
Fig.12 Gas pressure distributions for FeI_2 lamp.

図13 FeI_2 封入系の Fe の分圧分布
Fig.13 Fe gas pressure distributions for FeI_2 lamps.

図14 FeI_2 封入系の過剰 Fe の分圧
Fig.14 Excess Fe gas pressure distributions for FeI_2 lamps.

5.1 FeI_2 封入ランプでの解析

Fe 系封入ランプの発光管内分圧分布は3章の ScI_3 — NaI 系と同様に計算できる。たとえば FeI_2 のみの場合、管内に存在するガスを Fe , Fe^+ , FeI_2 , I , I_2 の5種とし、熱力学データを文献(3)のデータを利用すると図12のように計算できる。 FeI_2 の圧力をパラメータにして(130Pa~8000Pa), 気体状の Fe の分圧と Fe の蒸気圧を温度1000~3000K の範囲で図示すると図13のようになる。ここで Fe の蒸気圧は文献(7)のデータを使用した。また気体状の Fe の分圧と Fe の蒸気圧の差を図14に示す。

この図から分かるように

- (1) 気体状の Fe の分圧は Fe の蒸気圧より大きい。そのため固体、液体の Fe が電極上に付着する傾向をもつ。
- (2) 気体状の Fe の分圧と Fe の蒸気圧の差は FeI_2 圧力が大きい

ほどまた温度が高いほど大きい。それで電極先端ほど Fe の付着が大きくなる。また電極は先端ほど温度が高く(このランプの電極先端温度は2400K 前後であった), 以上の2点から電極先端が溶融しやすくなると考えられる。

ところで FeI_2 封入ランプでは FeI_2 の分圧が $4 \times 10^3 \text{Pa}$ 程度が紫外線発光がよい。この場合電極の周囲の気体状の Fe はその温度の蒸気圧以上になっており、そのため Fe は電極に付着する傾向を持つ。このように Fe が電極に付着して Fe と W の低融点合金ができるという現象は熱力学的計算から妥当であると考えられる。

5.2 種々の Fe ハライド封入物系での解析

このように電極の周辺の気体状の Fe を減少させることが電極の溶融の緩和につながるので Fe ハライド系で解析した。

(1) 過剰 I_2 封入

FeI_2 が $4 \times 10^3 \text{Pa}$ で過剰 I_2 を $1.6 \times 10^3 \text{Pa}$ まで変化したときの Fe の分圧の変化を図15に示す。過剰の I_2 を封入すると Fe 分圧が減少するのが分かる。実際のランプでも I_2 の過剰封入は電極先端の溶融の緩和作用を示す。

(2) FeBr_2 封入の場合

FeI_2 ではなく Fe との結合がより強い FeBr_2 封入の場合を考える。図16に FeBr_2 の分圧をかえた場合の計算結果を示す。 FeI_2 $4 \times 10^3 \text{Pa}$ の場合も一緒に示す。 FeBr_2 の方が FeI_2 よりも1桁低い Fe 分圧を示すことが分かる。実際のランプでも FeBr_2 封入の方が電極先端の溶融の緩和作用を示す。しかし臭素のハロゲンサイクルはヨウ素より激しい。

(3) FeBr_2 に過剰の Br_2 封入

FeBr_2 が $4 \times 10^3 \text{Pa}$ で過剰 Br_2 を $1.6 \times 10^3 \text{Pa}$ まで変化したときの Fe の分圧の変化を図17に示す。過剰の Br_2 を封入すると Fe 分

図15 $\text{FeI}_2 + \text{I}_2$ 封入系の Fe の分圧
Fig.15 Fe gas pressure distributions for $\text{FeI}_2 + \text{I}_2$ lamps.

図16 FeBr_2 封入系の Fe の分圧
Fig.16 Fe gas pressure distributions for FeBr_2 lamps.

図17 FeBr₂+Br₂封入系の Fe の分圧
Fig.17 Fe gas pressure distributions for FeBr₂+Br₂ lamps.

図18 FeI₂+SnI₂封入系の Fe の分圧
Fig.18 Fe gas pressure distributions for FeI₂+SnI₂ lamps.

圧の大幅な減少が見られる。Br₂が2×10²Paの添加でFeの分圧はFeの蒸気圧線以下に減少する。

このように(1)～(3)の方法は計算上効果があり、また電極先端の溶融という点からみると実際に効果が見られる。しかし臭化物や遊離ヨウ素、遊離臭素はそのハロゲンサイクルの作用から電極低温部で激しい電極侵蝕を生じる。

5.3 添加金属ハライドの効果

FeI₂に添加したSnI₂やAgIの効果知られている。FeI₂が4×10³PaでSnI₂を0～4×10³Paまでで変化したときのFeの分圧の変化を図18に示す。SnI₂をFeI₂と同圧力程度にすると大きな効果が有ることが分かる。

このような添加金属ハライドの効果で電極先端の溶融は改善できることが理論的にも分かった。

6. 石英に対する金属の反応評価

メタルハライドランプにおいて金属を発光管中に封入することがある。その役割は不純ガスやよう素のゲッターである。その場合その金属が石英と反応しないことが望ましい条件である。

このような金属と石英の反応性について理論計算した。

文献(24)に数多くの酸化物の標準生成自由エネルギー(ΔF_T⁰)が温度3点(25, 500, 1000℃)の形で纏められている。表1にその抜粋を示す。一般にTを温度(K)とすると

$$\Delta F_T^0 = A + B \cdot T \log T + C \cdot T \dots\dots\dots (12)$$

と現わせるので、3点の温度でのΔF_T⁰の値から定数A, B, Cを決めることができ、すなわち酸化物のΔF_T⁰を温度の関数として纏めることができる。種々の応用においてこのように標準生成自由エネルギーを温度の関数として表現しておくことは有用である。酸化物としてはM₂O₃, MO, MO₂, M₂O, M₂O₅, M₂O₇の6

表1 酸化物の標準生成自由エネルギー⁽²⁴⁾

Table.1 Standard free energies of formation of oxides

酸化物	Δ F ⁰ (kcal/mole)		
	25℃	500℃	1000℃
Al ₂ O ₃	-366	-330	-298
Bi ₂ O ₃	-117	- 83	- 40
CdO	- 60	- 43	- 23
In ₂ O ₃	-218	-184	-147
La ₂ O ₃	-436	-403	-368
SrO	-133	-122	-109
Ta ₂ O ₅	-447	-338	-325
PbO	- 45	- 34	- 22

* 一部のデータを示す

つの形があるので、金属と石英の反応も

(Al, Sb, As, Bi, Au, In, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Cr, Y, V)

(Ba, Be, Cd, C, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Pd, Sr, Sn, Zn, Ca)

(Ce, Cs, Ge, Hf, Mo, Ru, Te, Th, Ti, W, Zr, Ir)

(Cu, Ga, Li, K, Rh, Ag, Na, Tl, Rb)

(Ta)

(Re)

の6つの形が考えられる。このようにして固相、液相の金属元素の単位モルあたりの各反応の標準反応自由エネルギーΔF_T⁰が求められる。図19に結果の一部を示す。この図からBi, Pd, Cdなどは石英と反応してその酸化物となる反応は生じず、Sc, Sr, Nd, Sm, La, Alなどは石英と反応してその酸化物となる反応が生じると考えられる。

各反応の標準反応自由エネルギーの値から石英との反応性(酸化物が生成する反応について)に関して金属元素を表2のように6つに分類できる。標準反応自由エネルギーの値がレベル1は100 kcal/mol以上、レベル2は50～100kcal/mol、レベル3は0～50 kcal/mol、レベル4は-30～0 kcal/mol、レベル5は-50～-30

図19 金属とSiO₂の反応の標準反応自由エネルギー (ΔF⁰)
Fig.19 Calculated ΔF⁰ values for reactions of metals with SiO₂.

表2 金属元素の石英との反応性
Table.2 Reaction possibilities for elements with silica

レベル	金属元素
1	Au, Ir, Ru, Hg, Te, Ta, Re
2	W, Mo, Pd, Li, Sb, As, Bi, Cs, Pb
3	Cd, Co, In, Fe, Cu, Rh, Ni, Ag, Sn, Zn
4	Cr, Tl, Rb, K, Ga, C, Mn, Na
5	Ba, Be, Al, Ce, Mg, Sr, V, Ti
6	Ge, Hf, La, Sc, Pr, Sm, Ca, Zr, Y, Th, Nd

kcal/mol, レベル5は-50kcal/mol以下である。

5, 6の金属元素は標準反応自由エネルギーが負に大きく石英との反応が激しいと評価され, 1, 2の金属元素は標準反応自由エネルギーが正に大きく石英と反応しないと評価される。3, 4の金属元素はその中間と考えられる。

ここで注意しなければならないのは金属元素の石英との反応性はなにが生成物であるかによって異なってくることである。本計算は生成物が文献(24)で示される酸化物である場合の結果であることを留意する必要がある。しかし生成物をきめ, その標準生成自由エネルギーのデータが存在するならば本手法は同様に適用できる。

7. おわりに

HID ランプの発光管内の4つの現象を熱平衡論による熱力学計算を行い解析した。解析結果は実験結果と合致しており現象の理解の上で向上が見られた。このような解析は複雑な HID ランプの化学反応現象の理解, 把握に有用であると考えられ, 今後さらに多くの現象の解析に適用されることが期待される。

参考文献

- (1) Speros, D. M., Datta, R. K. and Lynch, D.A. : Chemical Reactivity in Halide Discharges, J. Electrochem. Soc., 128-4, pp.778-786 (1982)
- (2) K. S. Pitzer, L. Brewer : "Thermodynamics" (1961)
- (3) "JANAF Thermochemical Tables-Second Edition", D. R. Stull, US Government Printing Office (1971)
- (4) L. Brewer : "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials-Thermodynamics", L. L. Quill, Editor (1950)
- (5) R. F. Rolsten : "Iodide metals and Metal iodide" (1961)
- (6) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, SE. C6 (1983)
- (7) O. Kubaschewski : "Metallurgical Thermochemistry" (1956)
- (8) 石神敏彦 : HID ランプにおける封入物と発光管の化学反応の熱力学的考察, 昭和60年照学全大, p.30 (1985)
- (9) T. Ishigami : Thermodynamic Consideration on Interactions between fillings and Envelopes in HID Lamps, Proceedings of Science and Technology of High Temperature Light Sources, 167th Meeting of ECS, pp.145-155 (1985)

- (10) M. Yamane, M. Suenaga : Transport of Silica in Rare Earth Iodide Arc Tubes, J. Appl. Phys. 54-1, pp.107-111 (1983)
 - (11) W. V. Erk, T. Rietveld : The Reaction of Rare-earth Metal Iodides with the Silica Wall in Metal Halide Discharge Lamps, Philips J. Res., Vol.42, No.1, pp.102-118 (1987)
 - (12) L. D. Polyachenok, K. Nazarov and O. G. Polyachenok : Russ. J. Phys. Chem., 52-7, p.1021 (1978)
 - (13) T. Ishigami, H. Sasaki and M. Honma : Chemical Reaction Phenomena in a Sc-Na Halide Lamp, J. Light & Vis. Env., 7-1, pp.1-6 (1983)
 - (14) 石神敏彦 : メタルハライドランプの発光管内のガス分圧分布の計算法とその応用, 昭和62年照学全大, p.31 (1987)
 - (15) 井上, 本田, 葉山, 神谷 : 昭和58年照学全大, p.43 (1985)
 - (16) N. S. Choudury : Electromotive Force Measurements on Cells Involving Beta-Alumina Solid Electrolyte, J. Electrochem. Soc., Vol.120, No.12, pp.1663-1667 (1973)
 - (17) C. Hirayama, K. F. Andrew and R. L. Kleinosky. : J. of IES, 12-2, pp.66-69 (1983)
 - (18) A. Inoue, T. Higashi, T. Ishigami, S. Nagano and H. Shimojima : The cause of Lamp Voltage Increase of High Pressure Sodium Lamp, J. Light & Vis. Env., 3-1, pp.1-5 (1979)
 - (19) H. Akutsu, Y. Watarai, N. Saito and H. Mizuno : J. Illum. Eng. Soc., p.341 (1984)
 - (20) P. J. Vrugt : Compatibility of alumina and sodium in the temperature range of 1075-1525K, Proceedings of Science and Technology of High Temperature Light Sources, 167th Meeting of ECS, pp.237-249 (1985)
 - (21) R. J. Tiernan, D. B. Shinn : Sodium reactions with high pressure sodium arc tube alumina, Proceedings of Science and Technology of High Temperature Light Sources, 167th Meeting of ECS, pp.251-261 (1985)
 - (22) K. L. Luthra : Sodium Loss Reactions in High Pressure Sodium Lamps, J. Electrochem. Soc., 134-1, pp.229-235 (1987)
 - (23) G. B. Rieck : "Tungsten and its compound" (1951)
 - (24) L. F. Epstein : Physical Chemistry of Metal Oxidation, Ceramic Age, April, pp.37-39 (1954)
- (受付日1997年3月31日/採録日1997年8月7日)

いしがみ としひこ
石神 敏彦 (専門会員)

東芝ライテック株式会社 技術本部研究所

昭和22年8月14日生れ。昭和48年3月東京大学工学系大学院修士課程修了。昭和48年4月東京芝浦電気株式会社(現東芝)入社。総合研究所, 照明事業部にて HID ランプの研究開発に従事。平成元年2月より東芝ライテック株式会社に所属し, 現在, 研究所にて HID ランプの研究開発に従事。応用物理学会会員