

## ロータリーキルンによる蛍光体の製造

## Production of Phosphors by Rotary Kiln

日野西義輝\* 町田充作\*\*

## 内容梗概

著者らは蛍光放電管用としてもつとも広くもちいられている、ハロゲン酸塩蛍光体のロータリーキルンによる製造方法を研究した。最初、傾斜した石英製回転円筒炉の上方入口より、混合調製した粉末原料を投入し、円筒の回転にともなつて焼成過程を経て下方出口より自然落下せしめ連続的に粉末蛍光体をえようとした。しかしこの方法は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の熔融により原料が炉壁に融着するため大量生産に不適當であつた。

つぎに炉を水平に設置し、円筒炉の内壁に雌螺子を形成するよう細い石英管を螺旋状に巻き炉の回転にともなつて球状に加圧成型した原料を一定速度で輸送焼成することにより一応の成果がえられた。

## 〔I〕 緒言

蛍光灯の生産量は近年いちじるしい飛躍をとげた。それにともないランプの製法はとみに自動化しつつある。反面蛍光体の製法にはほとんど進歩の跡がみとめられない。筆者らは均質な蛍光体を廉価に製造する目的で、ロータリーキルンによる焼成方法<sup>(1)</sup>を研究し、一応の成果をえた。以下にその概要を述べることにする。

## 〔II〕 従来の焼成方法

現在蛍光放電管にもつとも大量にもちいられているのはハロゲン酸塩蛍光体である。本研究にはハロゲン酸カルシウムカドミウム<sup>(2)</sup>を使用した。本蛍光体はつぎのような化学式であらわされる物質を基体としている。 $(\text{Ca}_x \text{Cd}_y (\text{PO}_4)_3 \text{X}_z; \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}(\text{PO}_4)_2$  ただしここで X はハロゲン、すなわち F あるいは Cl をあらわし、 $x, y$  および  $z$  はそれぞれ  $x + y \geq 5$   $z \geq 1$  なる種々の値をとりうるものとする。本蛍光体は従来つぎのように製造されていた。すなわち上記組成になるように精製した蛍光体原料  $\text{CaHPO}_4, \text{CdHPO}_4, \text{CaCO}_3, \text{CaF}_2, \text{CaCl}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{MnHPO}_4$  をボールミル中で十分に粉碎混合し坩堝にいれ、 $1,150^\circ\text{C}$  で2時間電気マッフル炉内で焼成して不活性ガス中で冷却する。このようにしてえられたものは  $2,537\text{\AA}$  の紫外線により白色に近い蛍光を発する。

## 〔III〕 従来の焼成方法の欠点

上述のような従来の焼成方法にはつぎのような欠点がある。

## (1) 蛍光体品質の不均一性

電気マッフル炉内の温度分布は発熱体の間隔などを検討することにより、ある程度改善しうるが、完全に均一にすることは不可能に近い。したがつて高温部におかれ

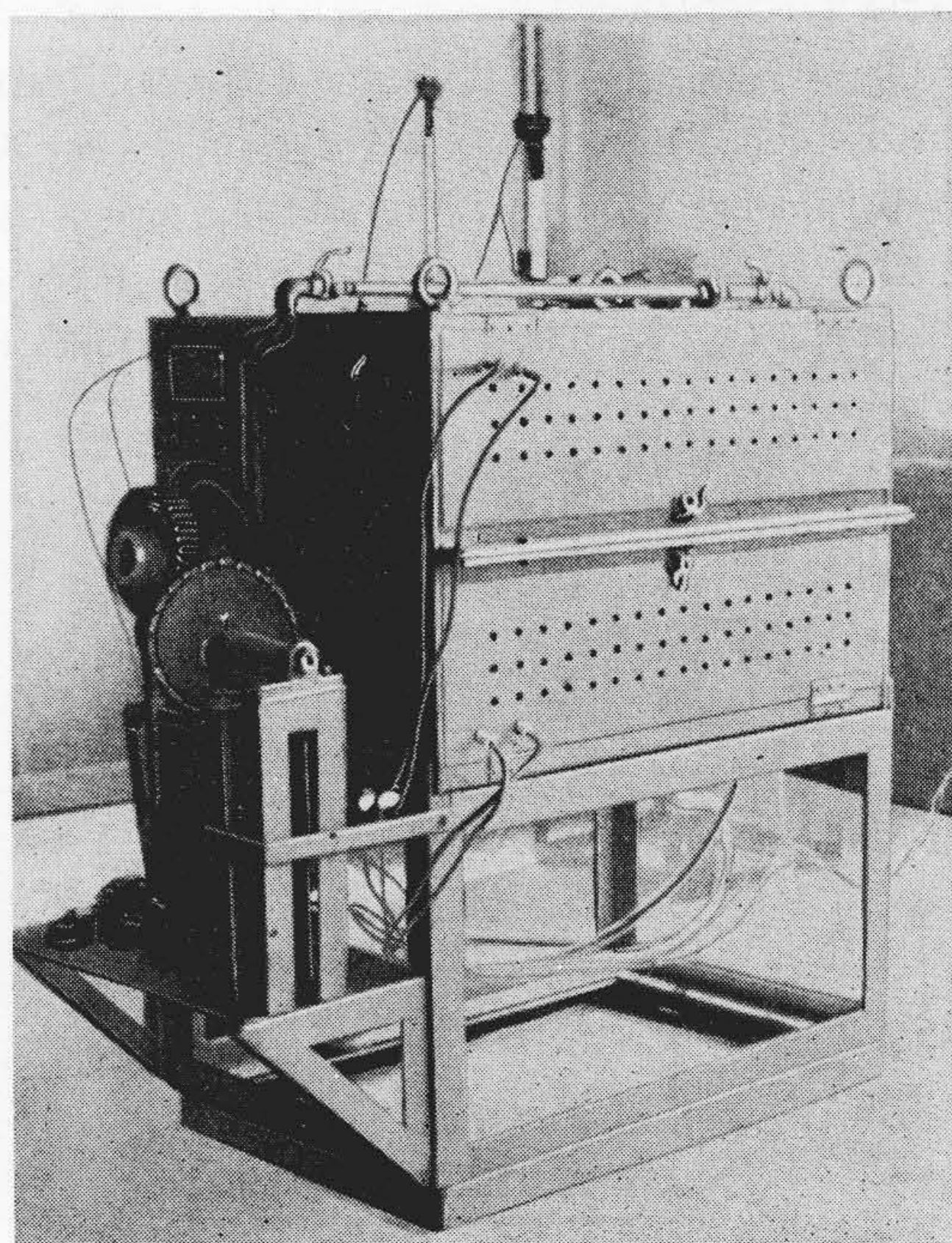
た坩堝内の蛍光体と低温部におかれたものとの間には焼成度に差異を生ずる。また同一坩堝内のものみに着目しても坩堝の内壁に接している部分はほかの部分に比していちじるしく輝度が低い。この輝度低下は坩堝材質中の不純物が蛍光体中へ拡散するためと思われる。

## (2) 装置器具の損耗

焼成中の反応によつて副生する  $\text{H}_2\text{O}, \text{SbCl}_3$  などに直接接触するため炉の発熱体耐火煉瓦および坩堝の損耗がはげしい。

## (3) 作業の非能率性

焼成の終つた坩堝を取りだしたり、焼成すべき坩堝を装填したりするときはその都度炉の扉の開閉が行われ多くの熱量が失われて炉温は降下する。炉温を復旧させる



第1図 ロータリーキルンの外観  
Fig. 1. Outside View of Rotary Kiln

\* 日立蛍光ランプ株式会社 工博

\*\* 日立蛍光ランプ株式会社



には相当の時間が失われる。すなわち Batch System につきまとう非能率性である。

〔IV〕 ロータリーキルンによる焼成法

従来の焼成方法には幾多の欠点があるのでこれらを改善するためにロータリーキルン方式を採用した。

(1) ロータリーキルンの構造

試作したロータリーキルンの構造を第1図および第2図に示す。第2図で1は石英製回転円筒でこれはベアリング3, 3'により回転自在になるように炉体2に挿入されギア5, 5'プーリー6, ベルト4およびモータ7により一定速度で回転しうる。8は炉体の架台でそれに附属する9は炉の傾斜角を調節するためのハンドルである。10, 10', 10''は测温用白金-白金ロジウム熱電対で温度調節器に接続する。石英製回転円筒は内径65mm, 長さ1,200mmでその中央部700mmが炉体内に入っている。炉の出力は20kWである。第3図に石英円筒内の長さ方向の温度分布を示す。円筒内の温度は長さ方向の位置のみで決まり半径方向の温度差はなかつた。

(2) 試料輸送方法

A. 粉末原料法。配合原料粉末を石英円筒の傾斜角( $\alpha$ )=5°回転数( $n$ )=1.6の状態から送り込むとつぎのような現象がおきる。入口から円筒内温度約600°Cの位置までは粉末は円滑に流下するが600~950°Cの領域で融着し第4図のように堆積が形成される。堆積領域をこえて下方では凝集した小塊が滑り下つたり転がったりしながら進んでゆく。この堆積は非常に強固に融着するもので回転数および傾斜角を大にしても( $\alpha=30^\circ$   $n=10$  rpm まで試験した)発生を抑制しえなかつた。これは原料中のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(m.p. 656°C)が溶融して粘着するため起きるものでSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみをばぶいた原料粉末では

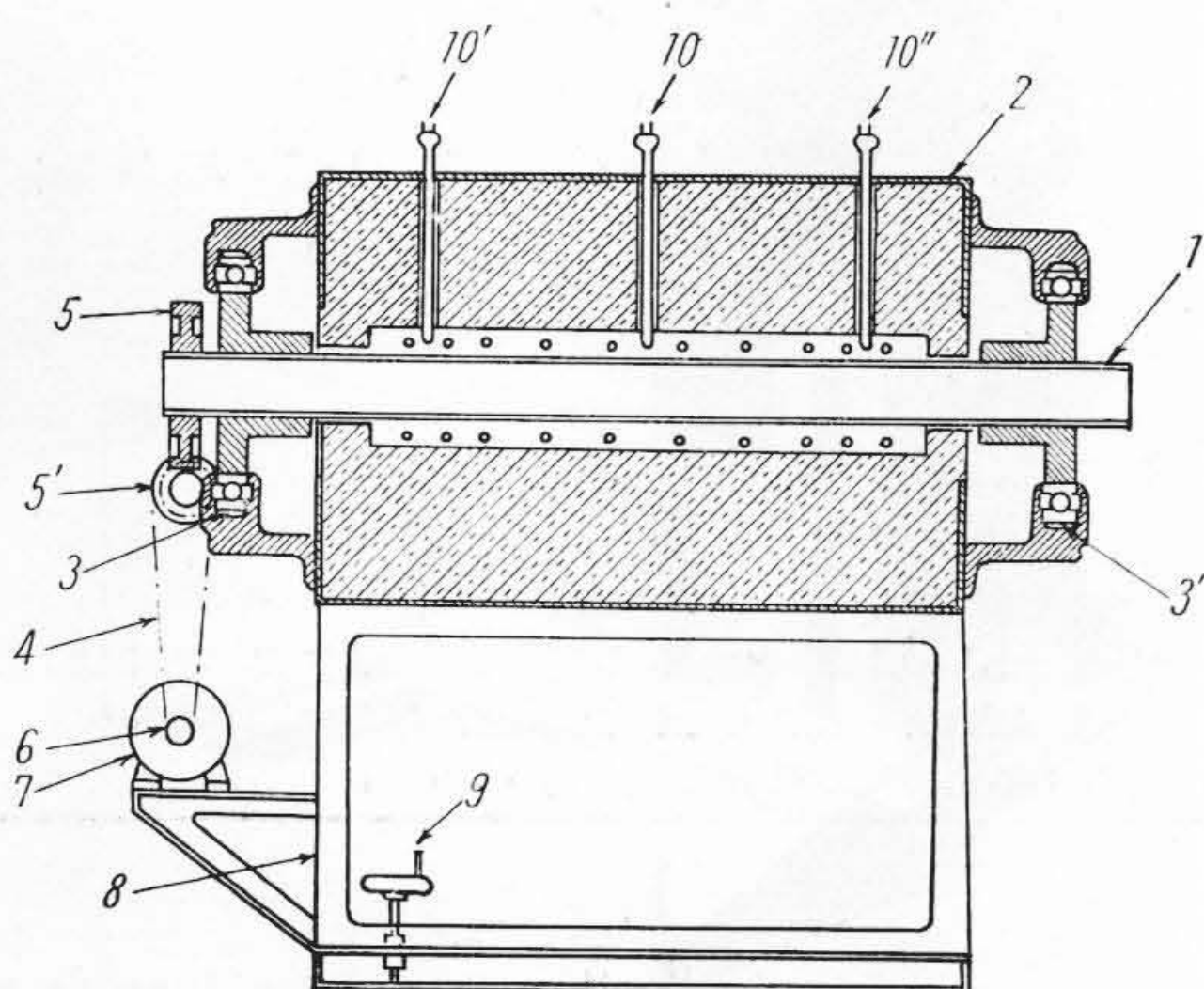
融着はおきない、第5図のように石英製刃の一端を炉体に固定し回転円筒内壁に接するように設置すれば融着を一応防止して連続運転が可能となる。このような状態で回転円筒内の最高温度(T)を1,150°Cにたもち $\alpha$ および $n$ の蛍光体品質に対する影響を調査した。第1表に諸測定値を示す。測定項目中輝度; 焼成した蛍光体100gを内径70mm高さ70mmのボールミル中で30分粉碎後内径55mmφ深さ2mmの円型の皿にいれ一定強度の紫外線で照射したときの蛍光可視光線の強度を視感度補正した光電池で受けて読みをとり標準試料との百分率で示した。光束が標準試料とは20W蛍光放電管にしたときの1,050 lmを示す蛍光体である。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 焼成後蛍光体に含有されているSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を

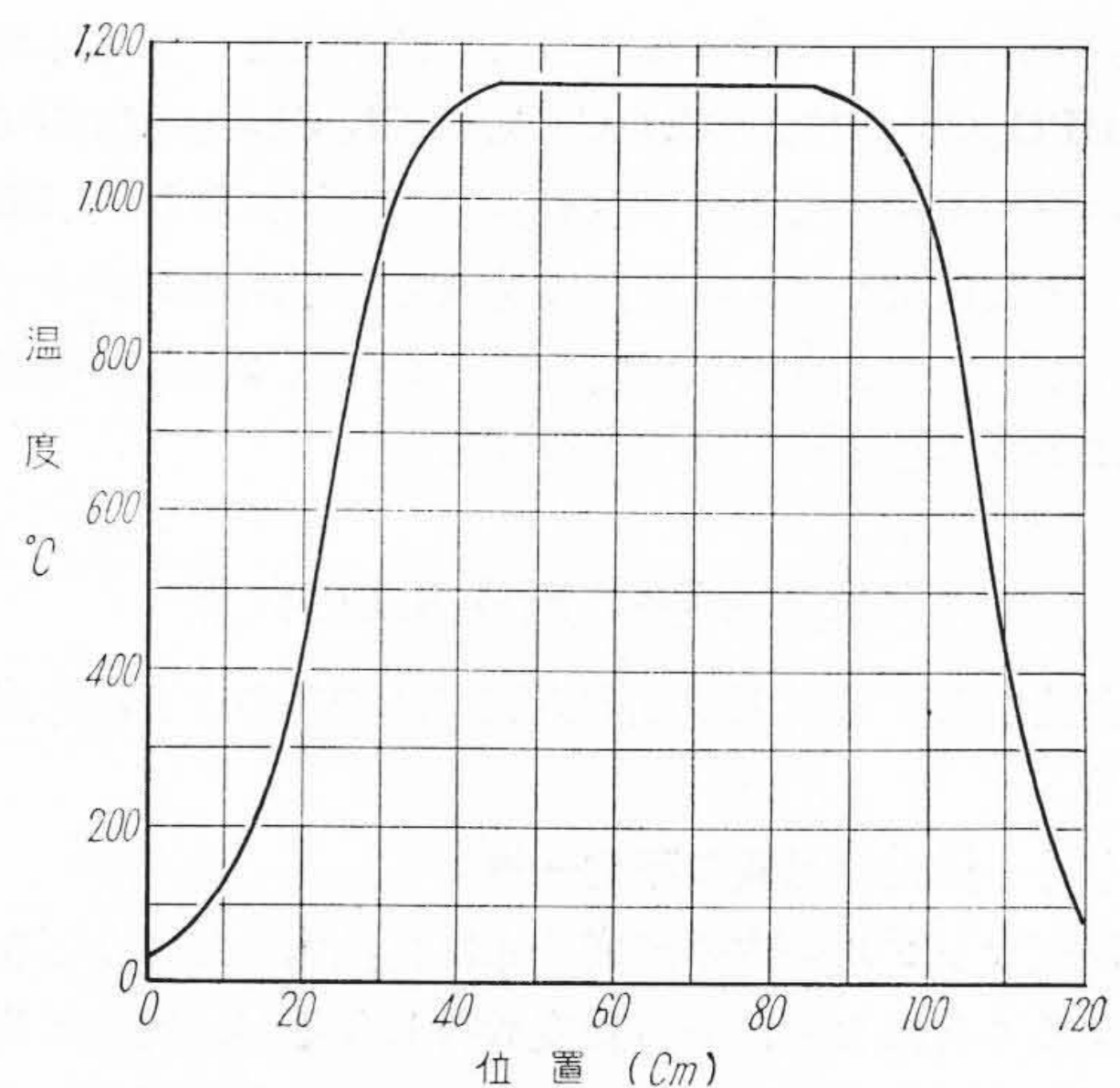
第1表 回転石英円筒の傾斜角( $\alpha$ )および回転数( $n$ )と蛍光体品質との関係

Table 1. Relation between Quality of Phosphors and Angle of Inclination ( $\alpha$ ) and Number of Revolutions ( $n$ ) at the Quartz Rotary Tube

		ロータリーキルン焼成法			従来焼成法
$\alpha$ (°)	$n$ (rpm)	0.4	0.8	1.6	
		輝度	22%	42	45
2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46%	0.63	0.70	1.46
	時間	220分	114	54	120
	輝度	25%	34	29	
5	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47%	0.51	0.58	
	時間	114分	58	28	
	輝度	10%	5	3	
9	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3%	0.36	0.35	
	時間	74分	19	16	

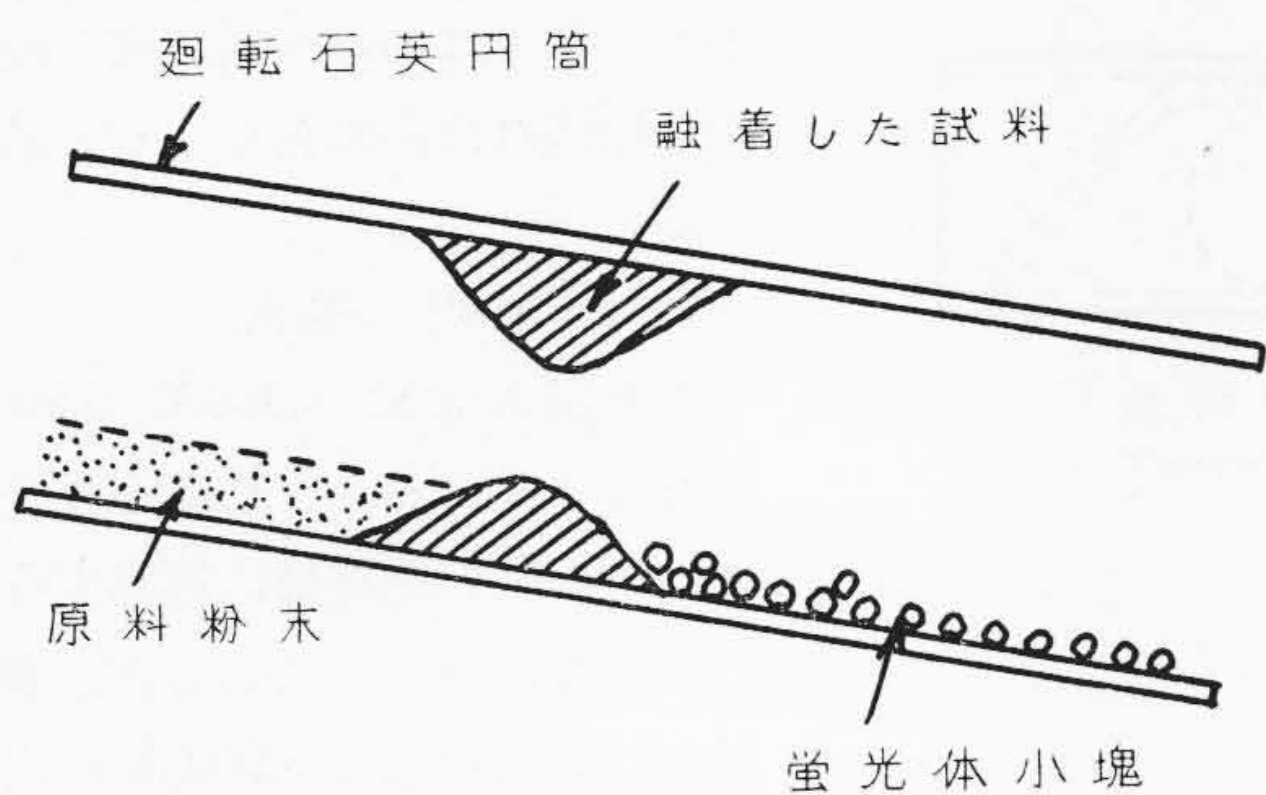


第2図 ロータリーキルンの構造  
Fig. 2. Construction of Rotary Kiln

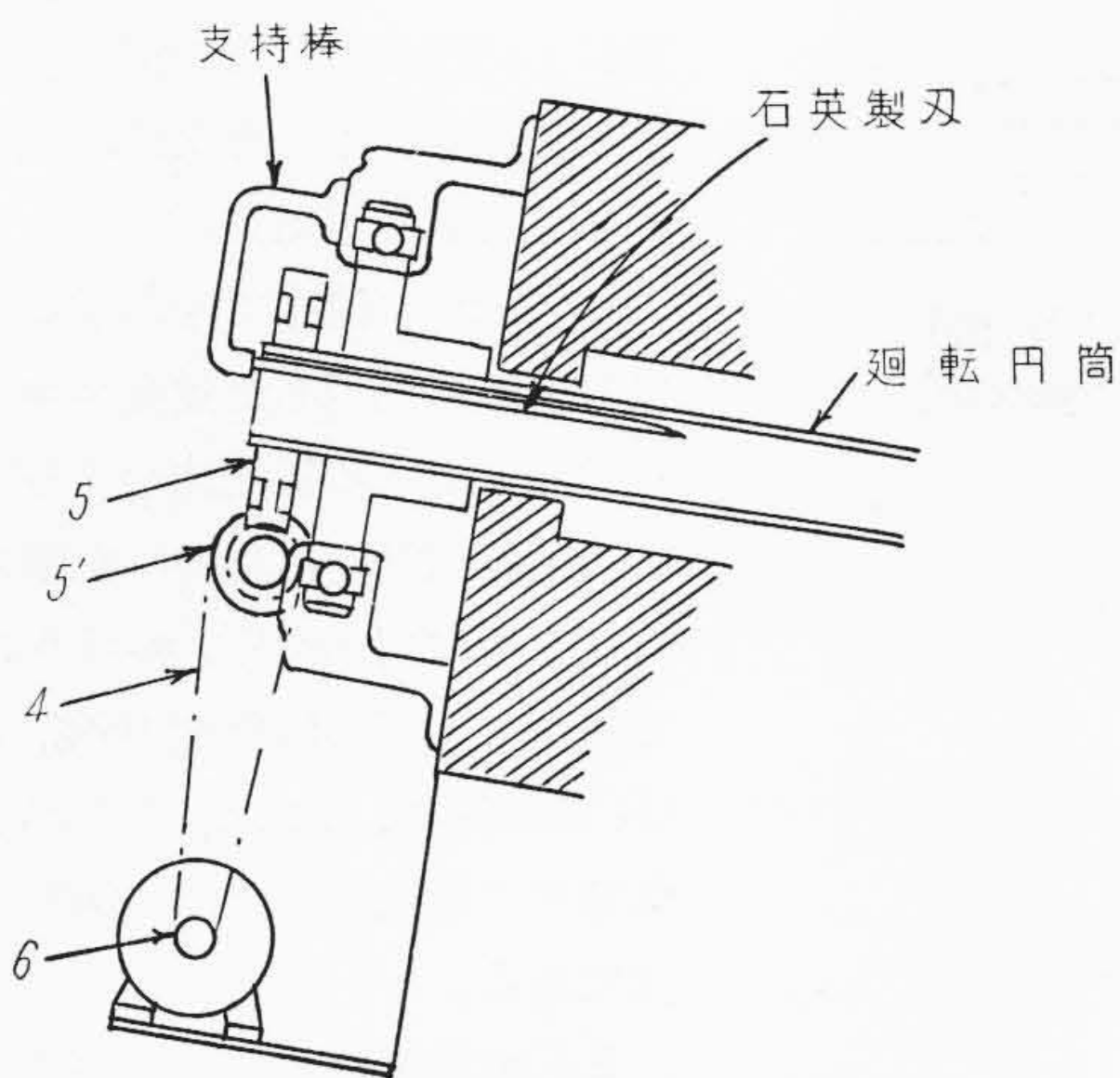


第3図 石英回転円筒内長さ方向の温度分布  
Fig. 3. Temperature Distribution of the Rotary Quartz Tube along Axial Direction

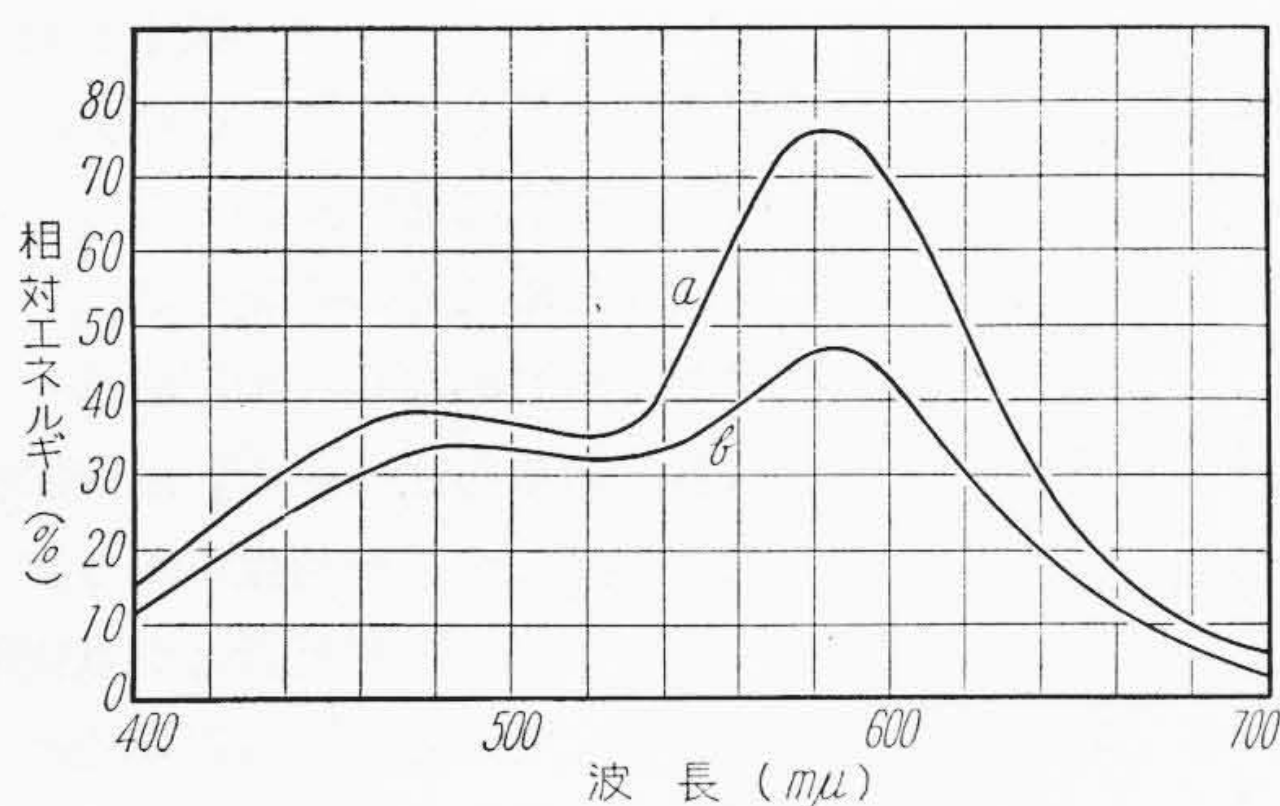




第4図 回転円筒内の試料の流れ状況  
Fig. 4. Flowing of Powder in the Rotary Tube



第5図 石英製刃の取付  
Fig. 5. Quartz Blade Attachment



第6図 蛍光体の分光エネルギー分布  
a) 従来法で焼成した蛍光体  
b) ロータリーキルン  $\alpha=2^\circ$ ,  $n=1.6$  rpm  
で焼成した蛍光体

Fig. 6. Spectral Energy Distribution of Phosphors  
a) The Phosphor Fired by Conventional Method  
b) The Phosphor Fired by Rotary Kiln Method;  $\alpha=2^\circ$ ,  $n=1.6$  rpm

横河電機製自記式ポーラログラフ<sup>(3)</sup>で測定し蛍光体重量に対する重量百分率で示した。

時間; 原料が入口から入り, 焼成されて蛍光体となつて出口から出るまでの所要時間。

第1表では  $\alpha=2^\circ \cdot n=1.6$  rpm すなわち,  $\alpha$  が最小で  $n$  が最大の場合がもつとも輝度の高い蛍光体がえられているがさらに  $\alpha$  を小にすると粉末の流れが円滑に行われないので実用上使用できない。時間が同程度のものを比較すると  $\alpha$  が小なほど高輝度である。一方  $\alpha$  を固定した場合には  $\alpha$  に関連した  $n$  の最適値が存在するように思える。しかしロータリーキルンで焼成したものは同一原料を用いて従来法で焼成したものに比してすべていちじるしく低輝度でありまた蛍光色はいちじるしく青い。第6図に第1表の  $\alpha=2^\circ$   $n=1.6$  rpm と従来法によるものとの蛍光エネルギー分布を示す。低輝度および異常蛍光色の原因をしらべるためつぎの3項目を検討した。

(a) 焼成温度

T を順次に 1,070, 1,090, 1,110, 1,130, 1,150, 1,180, 1,200°C に設定してそれぞれ第1表に相当する実験を行つたが 1,150°C が最適温度であつた。

(b)  $Sb_2O_3$  の含有率

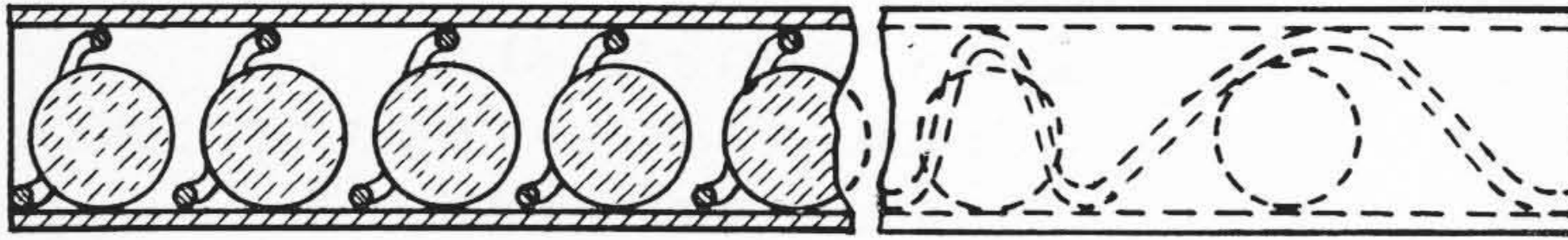
ハロ磷酸塩蛍光体では  $Sb_2O_3$  含有率が 1% wt. 以下になると高輝度のものがえられないといわれている<sup>(4)</sup>。ロータリーキルンでは焼成中石英円筒入口より青白色の煙が相当はげしくでるので  $Sb_2O_3$  含有率が低下していることが想像された。第1表に化学分析値を示したが従来焼成法に比してロータリーキルンによるものは  $Sb_2O_3$  含有率が相当に低い。 $Sb_2O_3$  含有率は  $\alpha$  が大なほどすなわち円筒内の気流がはげしいほど小となりまた焼成時間が長いほど小となる。そこで  $Sb_2O_3$  含有率を高めるためにほかの成分は一定に保ち,  $Sb_2O_3$  配合量のみを大にした原料粉末を  $\alpha=2^\circ$ ,  $n=1.6$  rpm で焼成した結果を第2表に示す。 $Sb_2O_3$  含有率 1% までは含有率が大になるにしたがつて輝度が高くなるが 1% 以上ではほとんど一定値を示す。しかしこの系列で最高輝度のものでも同一原料を従来法で焼成したものに比較するといちじるしく低輝度である。したがつて  $Sb_2O_3$  は 1% 以上に

第2表 原料中の  $Sb_2O_3$  配合量が蛍光体中の  $Sb_2O_3$  含有率および輝度におよぼす影響

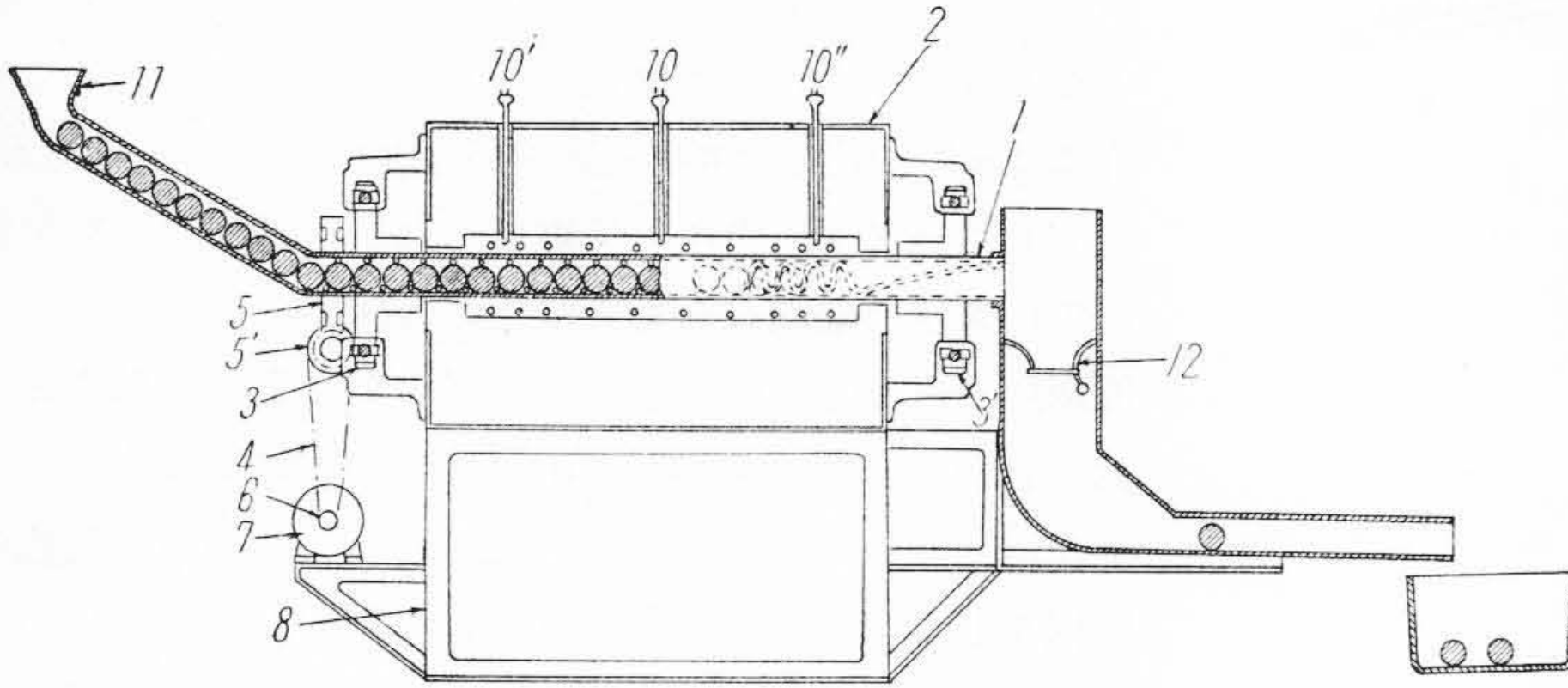
Table 2. Effect of  $Sb_2O_3$  Contents in the Blended Material on the  $Sb_2O_3$  Content and Brightness of Phosphors

原料中 $Sb_2O_3$ 配合量	ロータリーキルン法					従来焼成法
	3%	4	5	8	12	3
輝度	45%	57	63	64	62	101
蛍光体中 $Sb_2O_3$ 含有率	0.70%	0.88	1.03	1.51	2.34	1.46

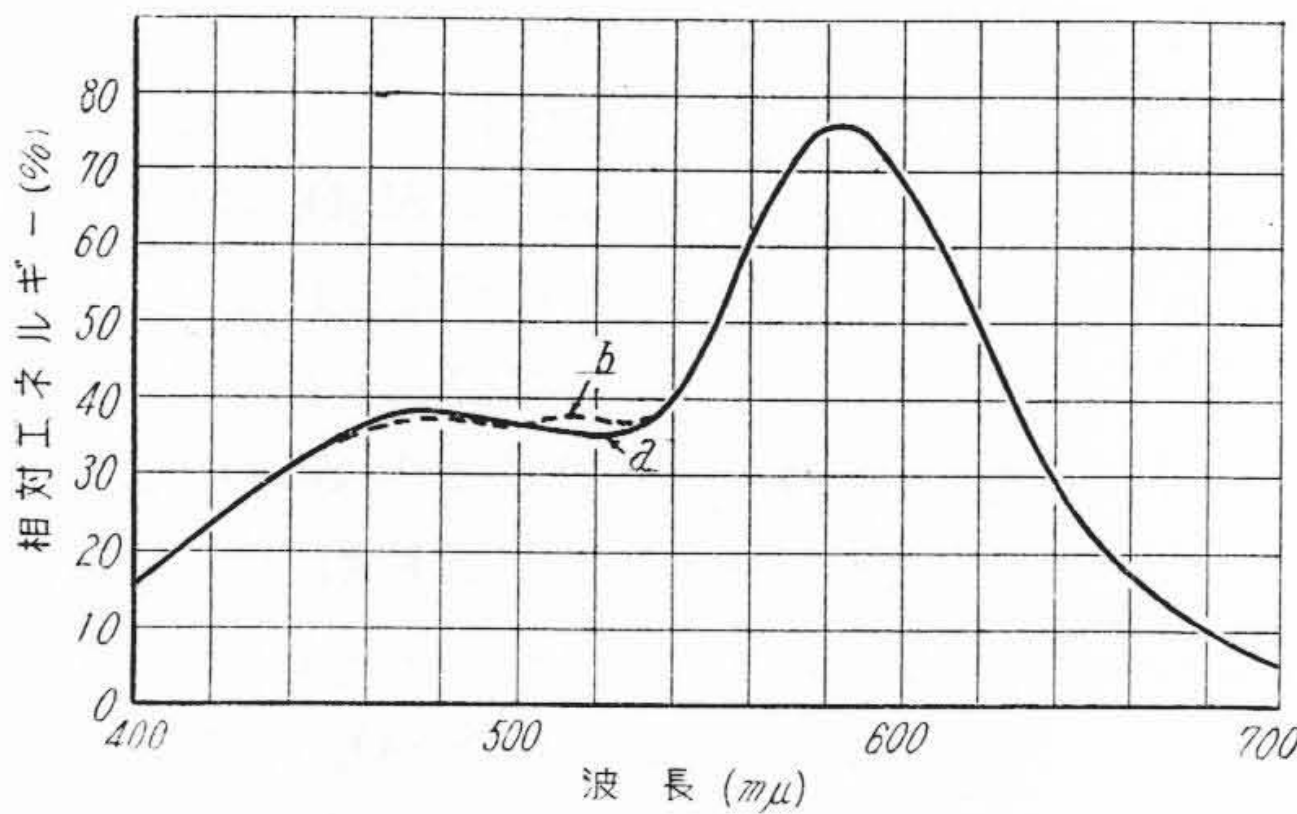




第7図 成型原料法における回転円筒内の構造  
Fig. 7. Inside View of the Rotary Tube and Pressed Material



第8図 ロータリーキルンの構造 (原料成型法)  
Fig. 8. Construction of Rotary Kiln (Pressed Material System)



第9図 蛍光体の分光エネルギー分布  
a) N<sub>2</sub>冷却の蛍光体  
b) 水冷の蛍光体  
Fig. 9. Spectral Energy Distribution of Phosphors  
a) The Phosphor Cooled in N<sub>2</sub> Atmosphere  
b) The Phosphor Cooled in Water

第3表 温度(T), 回転数(n), および冷却法が蛍光体の輝度およびSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率におよぼす影響

Table 3. Effect of Temperature (T), R.P.M (n) and Cooling on the Brightness and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content of Phosphor

T	rpm 時間 冷却方法	0.1			0.2			0.4			0.8		
		190分			95			48			24		
		空気	N <sub>2</sub>	水	空気	N <sub>2</sub>	水	空気	N <sub>2</sub>	水	空気	N <sub>2</sub>	水
1,130 °C	輝度	98	100	101	99	100	101	99	100	101	73	73	75
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.64			1.78			1.84			2.01		
1,150 °C	輝度	101	102	103	101	102	103	101	102	103	84	85	87
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.45			1.56			1.71			1.90		
1,170 °C	輝度	98	100	101	100	101	102	100	101	102	88	88	89
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30			1.42			1.63			1.87		

保つべきではあるが低輝度の根本的な原因はほかに存在すると思われる。

(c) Mn<sup>II</sup> の酸化

第6図 a には 4,800Å, 5,900Å にピークがある。これはそれぞれ Sb<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup> の発輝帯に対応することが一般に知られている<sup>(4)</sup>。第6図 b は a に比して 5,900 Å の山がいちじるしく低い。また蛍光体粉末の外観は薄い桃褐色を呈している。したがって気流中の O<sub>2</sub> が Mn<sup>II</sup> を酸化してより高原子価の状態にし活性体としての機能を奪ったと考えられる。従来焼成法においても焼成中電気炉に O<sub>2</sub> を通じ引続き O<sub>2</sub> 気流中で冷却するときには b 曲線に酷似した蛍光エネルギー分布を有する蛍光体をうる。そこで回転円筒の出口のみを閉塞し気流を断つて α=2°, n=1.6 rpm で焼成したものは輝度 95%, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.98% であつた。したがって低輝度の最大の原因は Mn<sup>II</sup> の酸化である。

B. 成形原料法。粉末法では輝度はともかく円筒内での原料の融着現象の起ることが最大の欠点でありスマートな流れ方式にはならない。そこで成型法を採用した。第7図に示すように回転石英円筒内に螺旋状にまいた細い石英管を内蔵せしめてその螺旋を案内としてあらかじめ球状に加圧成型した原料を送る方法である。本法は粉末法に比しつぎの利点がある。

- (1) 原料と石英管とが点接触であるから融着現象は全然起らない。また蛍光体の表面が石英管との接触で汚れない。
- (2) 石英管を水平にして操作しうるため気流はほとんど起らず Mn<sup>II</sup> の酸化, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の散逸を大幅に緩和しうる。



(3) 焼成時間は  $n$  にのみ依存するので簡単確実に管理しうる。

第7図の螺旋状石英管は 8 mm  $\phi$  で螺旋の大きさは外径 65 mm, ピッチは入口から 900 mm までが 50 mm で以下は 300 mm である。さらに第8図に示すように原料投入に便利なようにホッパー(11)を入口に取りつけまた気流を防止するために自動開閉扉(12)を装置した。45 mm  $\phi$  の球状成型原料を用い  $\alpha=0$  として  $T$  および  $n$  の蛍光体品質に対する影響を試験した。その結果を第3表に示す。第9図は第3表のうち代表的試料の蛍光エネルギー分布を示す。第3表中空気,  $N_2$ ,  $H_2O$  とは焼成されてでてきた蛍光体をそれぞれ空気,  $N_2$ ,  $H_2O$  のなかで冷却したことを示す。第3表より

- (1)  $n=0.4$  rpm で焼成しうる。0.8 rpm では試料の中心部が焼成不完全になる。
- (2)  $T$  は 1,150°C が最適である。
- (3) 冷却法としては水冷が最良である。

第9図において水冷したものは 5,200Å 附近に山があり、このために輝度がほかのものに比較して 1% 程度高くなると考えられる。この緑の発輝帯があらわれる機構はつまびらかではないが、水冷操作中に  $Mn^{II}$  が適度に酸化を受けるためと思われる。それは水冷蛍光体の表面がごく薄い桃色を呈することおよび弱酸で処理したときに不溶解残渣がのこることから推定される。不溶解残渣はメタアンチモン酸カルシウム—カドミウムである<sup>(2)</sup>。空気または  $N_2$  で冷却したものは従来焼成法によるものと蛍光色はまったく同一である。F: Cl, Mn 量そのほか原料配合比を変化せしめて第3表のような実験を行つたがそれらの結果は従来焼成法により幾多の文献<sup>(4)(5)(6)</sup>に示されているものと酷似しているため、ここでは省略する。本焼成法により製造した蛍光体をもちいて作つた蛍光放電灯は輝度劣化特性そのほかの諸特性において従来法によるものと差が認められない。

#### [V] 製造原価と能率

両者共電気炉の容量が 40 kW と想定した場合、原価および能率についてロータリーキルン成型原料法と、マッフル炉による従来法とを比較して第4表、第5表に示す。

#### [VI] 結 言

ロータリーキルン焼成法により従来 Batch system でしか製造しえなかつた蛍光体を成型原料法を採用するにおよんで流れ方式で製造することが可能となつた。本焼成法は従来の方法に比してつぎのような利点を有する。

第4表 生産能率の比較  
Table 4. Comparison of Production Efficiency

能 率	従 来 法	ロータリーキルン法
1 時間 当り 生産 量	1.2 kg	3 kg

第5表 製造原価の比較  
Table 5. Comparison of Costs in Production

	従 来 法	ロータリーキルン法
電 気 料	100 円	40 円
人 件 費	52	21
坩 堝 代 お よ び 石 英 代	700	4
発 熱 体 代 金	65	26
炉 体 償 却 費	115	80
原 材 料 費	2,000	1,700
合 計	3,032	1,871

- (1) 均一な品質の蛍光体がえやすい。(2) 歩留がよい。(3) 生産能率が高い。(4) 製造原価が低廉である。

終りにのぞみ本研究に対し終始御指導御助言をいただいた日立蛍光ランプ株式会社前原社長、および福本部長に厚く御礼申しあげるのしだいである。なお日立中央研究所伴野課長はじめ蛍光体部門の方々からは種々御助言、御討論をいただいたことにたいしてここに深謝を表するものである。

#### 参 考 文 献

- (1) 特許第 220387 号
- (2) 伴野, 青木, 江本: 日立評論 Vol. 38 3 1956
- (3) 仁木, 本多: 生産研究 第4巻 第10号 1952
- (4) H.G. Jenkins, A.H. Mckeag, and P. W. Ranby: Jour. of Electrochem. Soc. 96 1 1949
- (5) Rudolph Nagy, R. W. Wollentin and C.K. Lui: Trans. of the Electrochem. Soc. Vol 95 1949
- (6) Keith. H. Butler and Charles W. Jerome: Jour of Electro chem. Soc. Vol 97 9 1950

#### 「日立評論」既刊号在庫案内

本誌「日立評論」の既刊号が少数ながら在庫しております。  
御入用の方は下記へ直接御申込下さい。

日 立 評 論 社  
東京都千代田区丸の内 1ノ4  
(新丸の内ビルディング 7階)