

Mo, S 発色自動車ターンシグナル用ガラスの開発

(日本電気硝子) ○澤里 拓志、長壽 研

Mo, S colored glass for turn signal lamp of automobiles / ○ Sawasato, H., Choju, K. (Nippon Electric Glass) / Orange colored glass containing Mo (molybdenum) and S (sulfur) for lighting of automobiles was developed. The glass system has a formula of Alkali - Alkali earth - Silicate. Mo and S are essential constituents for orange color in this glass system. Optimizing addition of Mo, S and controlling the redox condition, the desired color of the turn signal lamp of automobiles was obtained.

問合せ先 : e-mail hsawasato@neg.co.jp

1. 緒言

自動車用方向指示器には欧州経済委員会(ECE)、日本工業規格(JIS)、自動車技術会(SAE)などが定めた橙色の規格のガラスランプが用いられる。この橙色の規格は、国際照明委員会(CIE)が定めた XYZ 表色系において、特定の色度範囲で定められている。従来、工業生産規模で使用される黄～橙色の着色ガラスとしては、アルカリ・アルカリ土類・珪酸塩ガラスに着色剤として CdS や CdSe を添加したガラスが一般的であり、自動車方向指示器用ガラスランプにも用いられてきた。しかし、CdS や CdSe などの着色剤は極めて毒性が強く、欧州の廃自動車(ELV)指令をはじめとして、国内外で法的に使用が禁じられるようになった。このような状況を踏まえ、本発表では CdS、CdSe の代替としてモリブデンと硫黄を着色剤とし、添加量および酸化還元状態の最適化により、従来と同等の発色を有する橙色ガラスを開発したのでその内容を発表する。

2. 実験方法

三酸化モリブデン(MoO_3)、硫黄(S)添加量の異なるガラスバッチをアルミナルツボに入れ 1400°C の電気炉で 2 時間熔融した。熔融ガラスをカーボン板上に流しだし、450°C から数時間かけて室温まで徐冷した。徐冷したガラス板を肉厚 0.5mm に研磨し、東京光学機械株式会社製の色彩輝度計(BM-5)を用いて色度を測定した。また蛍光 X 線分析装置を用いて、ガラス中の S 含有量を測定した。

3. 実験結果

・S 添加量、酸化還元状態の最適化

MoO_3 を 0.2 wt% 添加し、S 添加量を変えてガラスを作製して S 添加量とガラス中の S 含有量との関係を調査した。また、見た目でもガラスの色調を判別した。Figure 1 に結果(図中◆で示されたプロット)を示す。S 添加量 2.5 wt% ではガラスは黄色に発色し、S 添加量 3.0 wt% 以上ではガラスは失透した。またガラス中の S 含有量が添加量のわずか数十分の一であるという事実から、ガラスバッチに添加された S のほとんどは着色に寄与せずガラス系外に放出される事がわかった。そこで S をガラス中に安定化させるため、還元剤を使用してレドックスを調整した。Figure 1 に結果(図中×で示されたプロット)を示す。還元剤を使用した場合、S 添加量 0.2、0.3 wt% において自動車方向指示器用ガラスランプに必要な橙色の発色を得る事が出来た。

・酸化モリブデン添加量の最適化

S を 0.1 wt% 添加し、 MoO_3 添加量を変えてガラスを作製してガラスの色度を測定した。Figure 2 に色度測定結果(図中◆で示されたプロット)と ECE, JIS 及び SAE の定める自動車方向指示器の橙色の規格を示す。 MoO_3 添加量によってガラスの色度が変化した。ECE, JIS 及び SAE の定める橙色の規格に最も近かったガラスは MoO_3 添加量 0.15 wt% であった。

MoO_3 添加量 0.15 wt% のガラスを耐火物るつぼで熔融し、着色管ガラスからガラスバルブを作製した。ガラスバルブに対して 420～590°C, 60h の発色処理(熱処理)を行った後、ガラスバルブの色度を測定した。Figure 2 に色度測定結果(図中×で示されたプロット)を示す。熱処理後のガラスバルブの色度は ECE,

JIS 及び SAE の定める自動車方向指示器の橙色の規格内であった。

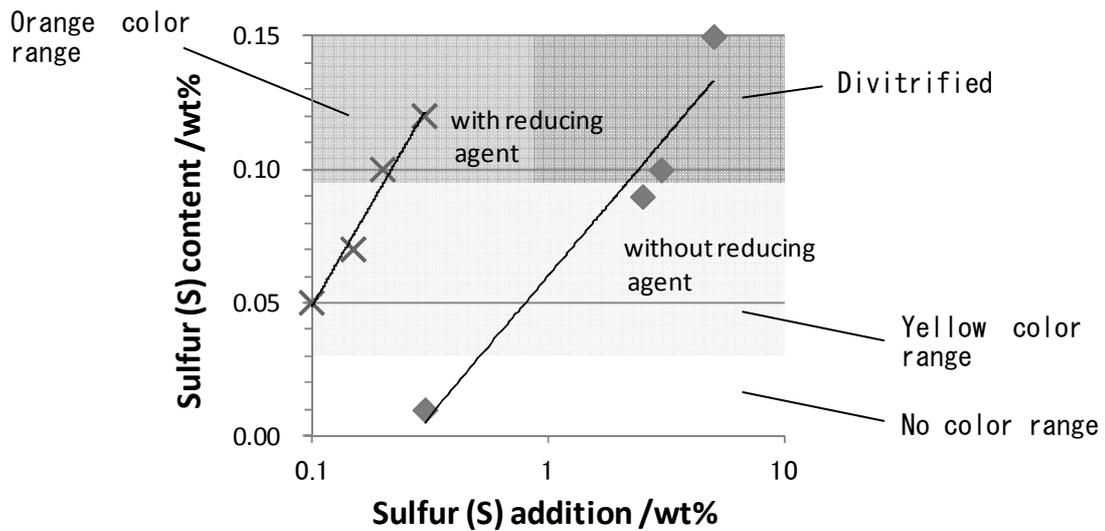


Figure 1. Relationship between addition and content of sulfur with and without reducing agent.

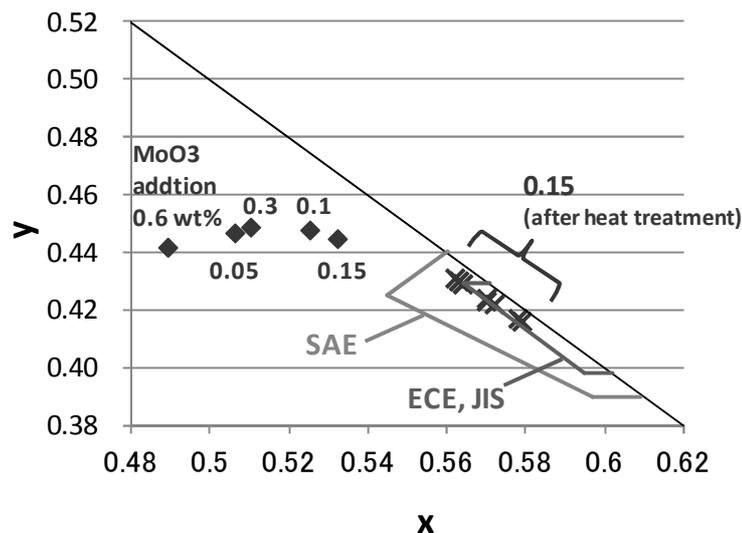


Figure 2. Chromaticity coordinate results of developed glass. (◆ plot indicate different MoO_3 addition. × plot indicate MoO_3 addition 0.15 wt% glass bulb which subjected to heating at different temperatures.)

4. 考察

カーボンアンバーガラスや CdS, CdSe ガラスは、ガラス中に適当な大きさの硫化物コロイドを析出させる事により、赤色、橙色、深赤色等の着色が生じる。特にカーボンアンバーでは多硫化鉄が Na 等のアルカリオンで連鎖し、この連鎖錯状分子集団が鮮明なアンバー色を発色する事がわかっている。本発表における MoS 着色ガラスも、コロイド着色に分類されると考えられる。特に着色検討段階においてガラス中の Na_2O 含有量によってガラスの色調が変化した事から、着色に影響を与えている着色因子は Na, Mo, S から成るコロイド粒子であると考えられる。