

## 研究論文

## 蓄光クラフト粘土の高機能化と商品化研究

倉地辰幸\*<sup>1</sup>、内田貴光\*<sup>1</sup>Development of Usable Phosphorescence Ceramics Clay  
and Study of Its CommercializationTatsuyuki KURACHI\*<sup>1</sup> and Takamitsu UCHIDA\*<sup>1</sup>Seto Ceramic Research Center,AITEC\*<sup>1</sup>

陶磁器と耐熱性蓄光剤粉末を組み合わせた、維持費用がかからない耐久性に優れた非常表示板、階段タイル及びスロープタイルなどが開発され、これらの製品は、建築用材料としての需要を伸ばしている。しかしながら、蓄光剤粉末を何らかの手段で表面のみに塗布する蓄光釉薬的な利用にとどまっており、より踏み込んだセラミックスとの融合化が求められていた。そこで、当研究所では、練り込みタイプの蓄光クラフト粘土素地を開発した。この素地はロクロも含めた自在な手びねり成形が可能であり、極めて繊細な造形作品を生み出すことが出来る。成形体は乾燥後、電子レンジを利用して焼成することにより、家庭でも簡単に、澄んだ輝きで艶のある蓄光セラミックスを作製することが可能である。

## 1. はじめに

太陽光や人工照明を照射して、その光が消えた後に燐光を発する材料を蓄光材料という。これは原理的には、エネルギー補給を止めても光り続ける励起三重項を介するルミネッセンス現象である。蓄光材料は、性能的には放射性元素を含む自発光性の夜光顔料とよく似ているが、放射性元素を含まないため、極めて安全性が高い。蓄光性の夜光顔料としては従来硫化亜鉛タイプが利用されてきたが、非酸化物のため酸化され易く不安定であることに加え、輝度が低いという弱点を克服できなかった。しかし、1990年代に開発された希土類賦活型のアルミネート系蓄光剤は、酸化物であるため安定、かつ高輝度長時間発光を実現した画期的な夜光顔料である。これは耐熱性にも優れるため、セラミックスとの相性も良好で、セラミックスとの融合化の試みも散見される。その手法としては、蓄光剤が他の一般的なセラミックス原料に比べて高コストであることから、使用量を極力減らすためにも、セラミックスに蓄光剤をフリットで焼き付けるといった蓄光釉薬的な利用法が第一に考えられた。例えば、安全表示タイルなど建材分野では既に一定のニーズを獲得しており、他にはインテリアや光る風鈴などのアイデア商品的な製品が実用化されている。しかし、蓄光釉薬的な利用ではこれらの用途に限定され、用途展開に行き詰まっていると考えざるを得ない。そこで、他の融合手法として、蓄光剤を素地に練りこむことを検討した。この手法は大量に蓄光剤を必要とするため、コスト面から敬

遠されがちであったが、実際には高輝度蓄光剤を10%程度配合するだけで、充分すぎるほどの発光性能が得られることが判明したため、本研究は、この方式による蓄光セラミックス作成用の粘土素地の開発を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 蓄光原料とフリット及び各種バインダーなど

本研究で開発を目指した蓄光セラミックスは、セラミックス表面へ蓄光釉薬を施釉するのではなく、蓄光剤を素地に練りこんだものである。耐熱性蓄光剤粉末は、青(TIN-B)、緑(TIN-G)、紫(TIN-SB)、黄(TIN-Y)、橙(TIN-O)、白(TIN-W) (以上東京インテリジェントネットワーク(株)製)と、青(BG-300とBGL-300)、緑(G-300とGLL-300)、紫(V-300) (以上根本特殊化学製)を利用した。焼成温度は基本的に蓄光剤の耐熱限界を考慮して1000℃以下で、しかも蓄光の特徴を引き出すためには、素地に透光性が必要となるため、ガラス素材の、グレーズ用フリット12-3617、12-3979 (以上東罐マテリアル・テクノロジー(株)製)やCY0072、CK0832 (以上タカラスタンダード(株)製)、TIN54、TIN55、TIN97 (以上東京インテリジェントネットワーク(株)製)のフリットを検討した。これらのフリットには、通常ホウ素が入っている。近年、ホウ素の人体・環境への負荷が指摘されている。そのため、フリット中のホウ素の量を把握しておくことが求められているため、その分析方法として、JIS R 3105に記載されたホウ珪酸ガラス中の

\*<sup>1</sup> 瀬戸窯業技術センター 応用技術室

三酸化ホウ素の分析法を採用してホウ素の定量を行った。

また、成形するための可塑剤は、透光性を追及するため、陶磁器用に一般的に使われるカオリン系やセリサイト系などの無機系の粘土質原料は使用せず、有機バインダーを使用した。バインダーや添加剤は、寒天粘土、RS糊剤（以上(有)アドバンス製）、カードラン（キリン協和フーズ(株)製）、各種多糖類（伊那食品工業(株)製）を使用した。

その他の原料としては、骨灰（太平窯業薬品(株)製）を利用した。

## 2.2 素地配合

蓄光セラミックス素地配合については、最終製品が美しく光るということと、蓄光剤粉末の耐熱限界が1000℃程度であることから、焼結温度の高い透光性アルミナやボーンチャイナ素地などは利用できず、低融点のガラスを主成分とする素地配合を検討した。しかし、ガラス製造やパート・ド・ベールなどのガラス工芸的な製造技法は、技術的に難易度が高く、高コストであるため採用せず、成形した形状を焼成して最終製品を得る陶磁器的な素地の開発を目指した。また、表面に艶を出す手法としては、セルフグレーズ化を検討した。また、さらに広く一般に利用されることを想定して、毒性のない原料を選定した。

## 2.3 焼成手法

陶芸を趣味とする人や、興味を持つ人は多いが、一般家庭で実際に焼き物を作製する場合、ガス炉や電気炉を用いる焼成工程が設備的な最大の障壁となる。そこで、蓄光セラミックスを一般家庭でも焼成できるように、入手しやすく、低コストかつ短時間で焼成できる簡便な焼成方法について検討した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 フリット分析値

研究で用いているフリットがホウ珪酸ガラスの成分に似ていることから、JIS R 3105に記載されたホウ珪酸ガラス中の三酸化ホウ素の定量分析法を試みた。その結果、ホウ素含有量が既知のフリットを測定すると、カタログ値との整合性が高い結果となり、この分析法を採用することにした。表1に各種市販フリットの化学分析値を示す。なお、他の成分については蛍光X線分析による。

### 3.2 蓄光セラミックス素地

素地開発は、焼結剤としてフリットを大量に用いることを考えた。フォルステライトとフリットを組み合わせた透光性素地の研究<sup>1)</sup>が報告されているが、焼成温度が1250℃と高く、蓄光剤が機能しなくなるため、利用できない。そこで最初に、骨灰を骨材として重量比で30%、グレーズ用フリット12-3617を焼結剤として60%、耐熱性蓄光剤粉末を発光原料として10%配合して無機成分の基本配合とし、可塑剤として寒天粘土を外割で30%添加した骨灰骨材素地を開発した。これは原料を、骨材、焼結剤、可塑剤と、大きく三つの機能成分に分解して理解される一般的な陶磁器原料配合から類推したものであり、非常に白く、形状的にも安定した焼成が可能であり、骨灰を増やすことなどで吸水率を高めて蓄光アロマプレート等の商品への応用が考えられた。しかしながら、実際には、透光性がガラスに劣り、艶が出しにくく素焼きに近い質感となったため、透光性及び艶の向上の改善が必要であった。

そのため、低温熔融タイプのフリットを焼結剤的に、高温熔融タイプのフリットを骨材的に利用するという二重フリット手法を考案した。具体的には、750℃程度の熔融温度を持つ12-3617フリットを重量比で30～数%配合し焼結剤とし、より高温タイプで900℃程度の熔融温度を持つ12-3979フリットを60%以上配合し骨材とし

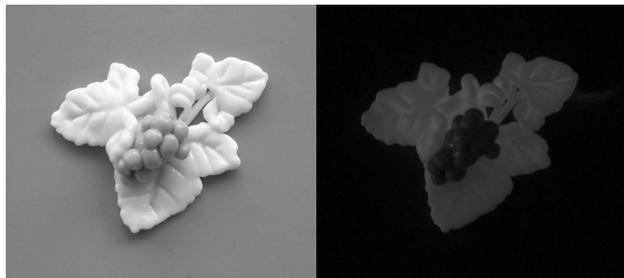
表1 フリット分析値 (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	SrO	PbO	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12-3617	50.5	13.7	0.71	0.14	11.6	7.26	14.7	0.12	1.10	0.02	-	0.01	-
12-3979	52.1	7.22	8.02	0.08	1.48	4.70	8.00	2.80	3.45	0.06	-	11.9	-
TIN 54	50.1	8.66	6.51	0.12	6.44	1.90	22.3	0.02	0.02	0.08	0.06	3.66	-
TIN 55	48.2	5.53	3.52	0.23	2.93	5.54	22.0	4.03	2.78	1.90	0.01	3.17	-
TIN 97	58.7	12.4	4.84	0.12	2.42	3.35	17.6	0.13	0.07	-	-	-	-
有田040	46.1	3.59	2.71	0.37	1.53	8.07	24.5	4.53	3.94	0.94	-	0.61	2.97
CY0072	32.7	2.51	1.13	-	2.75	3.30	24.1	10.9	10.5	0.15	-	5.55	5.87
CK0832	68.3	9.36	5.28	2.36	2.36	11.8	-	0.16	0.05	0.02	-	-	-

た。それに蓄光剤粉末を10%添加し、無機成分の基本配合とし、寒天粘土やRS糊剤を可塑剤として粘土化し、焼成温度を800℃前後に設定した。ただし、12-3617は廉価であるが黒化しやすいため、蓄光・蛍光用に美しい仕上がりを実現できる、佐賀県開発の有田040フリットやタカラスタンダードの蓄光用フリットCY0072に換えるとより安定的な性能が期待できる。しかし、これらのフリットは、ランタンを数パーセント含有しているため高価なフリットであり、現状ではコスト高要因となる。

この黒化防止に関して、寒天粘土が効果を持つことに気づき、伊那食品提供の各種寒天や増粘剤を少量添加して試験したところ、何種類かの寒天とカラギーナンに黒化防止効果を認めることができた。これは多糖類が持つ硫酸基の存在に起因すると考えられる。

二重フリット素地は、成形して800℃前後で電気炉焼成すれば、**図1**に示すようにセルフグレーズの蓄光セラミックスを作成できる。



**図1** 手びねりの蓄光セラミックス

### 3.3 電子レンジ焼成

蓄光クラフト粘土は、家庭で簡単に蓄光セラミックスを作成することを目標としたものであるが、何らかの焼成炉が必要である。七宝用の電気炉などの廉価なモデルならば数万円から入手可能であるが、利用者層を広げるためには、電気炉購入などの必要が無いより簡便な焼成方法が望ましい。そこで、既に家庭に広く普及して価格も極めて安価な電子レンジに着目し、マイクロ波焼成用に最適化した素地を開発した。電子レンジで加熱する場合、通常の電気炉に比べて温度制御が不安定で加熱が急激になりがちである。前述の12-3979フリットをベースとした素地では、12-3617を添加しない場合でも、熔融してしまうか、あるいは逆に焼結不足で黒っぽくなるなど電子レンジでは非常に焼成しにくい素地であった。そこで、より高温タイプのフリットCK0832ベースの配合へと変更することで、この不安定な電子レンジ焼成に対応して美しく焼き上げることのできる素地となった。基本配合は、CK0832を重量比で90%に対して10%の蓄光剤粉末を配合し、可塑剤としてRS糊剤を外割りで10%添加する。蓄光剤に備わっていない色のバリエーションを

増やすためには、透光性はやや損なわれるが、外割りで0.5%前後の顔料添加で対応することとした。この素地は、ホウ素が含まれていないので、人体や自然環境に対して安全な成分構成を実現できた。また、成形性については、カオリン等が無配合でありながら、極めて繊細な造形が可能であるうえ、**図2**に示すようにロクロ成形も可能である。したがって、手づくりができることによって、幅広い利用が可能となった。



**図2** ロクロ成形したミニ抹茶茶碗

これらの成果については、(有)アドバンスとの共同出願により特許出願済（平成21年10月13日、特願2009-236697）である。

## 4. 結び

ルミネッセンス現象は、物質が外部からのエネルギーを受けて励起され、その受け取ったエネルギーを光として放出する現象であり、その発光は常に発熱を伴わない。

アルミン酸ストロンチウム系高輝度長残光蛍光体は、放射性物質を含まない蓄光剤として1990年代に生まれ、日本企業の特許、中国の希土類元素資源を元に製造されている。これは酸化物であるためセラミックスとの相性も良好で、開発が発表されるとほとんど同時に、陶磁器関連のいくつかの試験場でも応用研究<sup>2)</sup>がなされた。その後、蓄光セラミックススタイルの需要は高く、耐久性や耐火性能面での圧倒的な優位性がプラスチック蓄光材の追従を許さないことから、公共施設の災害対策やバリアフリー住宅など、安全で快適な生活環境実現のために無くてはならない商品としての地位を確立した。

蓄光セラミックス製品の認知度は確実に向上しており、今後は応用商品の出現に並行して更なる普及が予想され、馴染み深い素材となっていくことであろう。本研究では、釉薬によって蓄光をコーティングする方式では

なく、低温焼成の透光性素地へ蓄光剤を練り込むタイプの蓄光クラフト粘土を開発した。これは1000℃以下の低温焼成でありながら透光性を有し、内奥から澄んだ輝きを放つ発光セラミックスを作成できる工芸粘土であり、細密な造形描写を可能とする優れた成形性に加えて、焼成には電子レンジを利用することができ、家庭での利用も容易であるなど完成度の高い成果とすることができた。これによりルミネッセンス素材という新しい原料の息吹によって陶磁器産業に次世代のニーズを生み出すことは今後充分可能であると思われる。

### 文献

- 1) 桑原田ほか：鹿児島県工業技術センター研究報告,14, 17 (2000)
- 2) 尾石ほか：岐阜県陶磁器試験場研究報告 (1997 - 2000)