

発光材料を用いた新規陶磁器上絵具について*1

矢野 秀 樹*2

浅井 利 彦*3

森 秀 次*4

山本 徳 治*5

【要 旨】

研究では、これまでに開発した高鉛の高化学的耐久性フリットや、同組成に有色の希土類酸化物を添加して作成した多色上絵具に、試供のストロンチウムアルミニウム酸化物系の長残光発光材料(特殊顔料発光材)を添加した発光絵具を試作して上絵を作成し、その耐酸性、外観、色彩等の加飾性等を評価、検討した。その結果次の結論を得た。

発光材は、黄白色の粉末で、X線回折では、ストロンチウム・アルミニウム化合物と良く一致する。高鉛フリットの媒熔剤が使用可能で、上絵の鉛溶出量は、発光材の含有量が20%と25%の間で10倍以上と極めて大きく増加する。従って、発光材の添加は、化学的耐久性の観点からすると20%以下が妥当である。しかし25%以上の発光材含有試料でも、その上絵表面に無色の高化学的フリットを再被覆した場合、その外観、化学的耐久性は大幅に改善される。発光特性は、2万ルクスの光線を5分間照射した直後では、文字を肉眼で容易に識別できる程度の明るさを呈する。この明るさは、5分後には約1/10程度になるが、その後の照度の低下は緩慢となり、実感的にはほぼ同程度の明るさで6時間以上継続する。従って、当研究で用いた発光材は、本研究のような高鉛フリットを媒熔材として用い、800℃焼成した場合でも発光特性が維持される事などから、実用に十分耐えられるものと思われる。また 当研究で用いた発光材は、分光分析からすると紫外線域に極微弱な発光が認められるが、紫外線に敏感な大腸菌を用いて、発光材からの光線の影響を検討したが、15 Wブラックライトで励起した発光材光線を17時間暴露した結果では、その生育に影響は認められなかった。

1 緒言

本研究では、これまでに開発した高鉛の高化学的耐久性フリット^{1)~4)}や、同組成に有色の希土

類酸化物を添加して作成した着色フリットに、ストロンチウムアルミニウム酸化物系の長残光発光材料(特殊顔料発光材)²⁾を添加して試作した発光絵具を施釉し、機器分析によりその特性を求めるとともに、耐酸性、外観、色彩等の加飾性、発光材からの光線の生体(微生物)への影響等を評価、検討した。

* 1 陶磁器上絵材料の高品位化に関する研究)

* 2 材料技術課 専門員

* 3 技術部長(現:計量検定所 所長)

* 4 酒井硝子(株) 研究室長

* 5 京都府特別技術指導員

2 実験方法

2.1 絵具の試作

試作フリット組成は、表1に示す硼珪酸鉛系の高化学的耐久性フリット基本組成を元に調整した。表1のフリット原料としては、PbOには鉛丹(Pb_3O_4)、 SiO_2 には珪砂、 B_2O_3 には硼酸、 Al_2O_3 には水酸化アルミニウム、 Li_2O には硝酸リチウム、 ZrO_2 には珪酸ジルコニウム($ZrSiO_4$)を用いた。

また顔料として有色希土類酸化物の酸化ネオジムを用い、5 mass%添加した。この酸化ネオジムの純度は、98%以上であり、空色の呈色を示す粉末で、粉末X線回折の回折スペクトルは、JCPDS 6-408の酸化ネオジムと良く一致する。ネオジムの原子価は3価であり、着色フリットは多色性を示す。

前述のガラス組成混合物については、アルミナ坩堝を用いて1250 で十分均一に熔融した後、水中に投入して急冷しガラス塊を作成し、それらを

表1 高化学的耐久性フリット基本組成 (mass%)

成分	PbO	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Li_2O	ZrO_2	合計
含有量	54.5	33.0	2.0	3.0	1.5	2.6	96.6

表2 試作発光絵具の配合

NO.	フリット	発光材 (mass%)
1	基本フリット	5
2		10
3		15
4		20
5		25
6		25
7	基本フリット + Nd_2O_3 (5 mass%)	5
8		10
9		15

ボールミルにより粉碎してフリット化し、絵具の媒溶剤とした。試作絵具における発光材料(顔料)の配合は、表2のとおりである。

上述の絵具は、磁器基板に800 で焼付けた後、酸処理試験等を行った。酸処理試験の評価では、焼付け・酸処理後の試料の外観を観察すると共に、試料からの溶出鉛量をICP発光分析法により定量して、各々の試料の鉛溶出量を求め耐酸性を検討した。

2.2 上絵付試料の作成と酸処理試験

絵具の焼付けは、素地を上石、下地釉薬を一号石灰釉薬とする磁器基板上に、試作絵具約1.0グラムを $12(cm^2)$ の面積となるように1%CMC水溶液を用いて絵付けし、それを十分乾燥した後、電気炉(アドバンテック東洋KS-1500)を用いて、焼成温度800 で10分間焼付け、炉中で常温となるまで冷却し、外観評価及び溶出鉛定量用試料とした。なお試料の施釉(焼き付け)外観については、酸処理前後で観察した。なお鉛の溶出試験法については、陶磁器安全管理委員会の検査方法にほぼ準拠した。

2.3 試作絵具の各種機器分析

(1) 粉末X線回折分析

粉末X線回折分析(理学製ガイガフレックスRAD A)の測定条件は、Cuタ-ゲット、管電圧40KV、電流40mA、Niフィルタ、ステップ幅0.05度、検出器SC、回折角度2度から70度の範囲である。

(2) 蛍光X線分析

発光材料や試作絵具の構成元素については、蛍光X線分析法(理学製全自動蛍光X線分析装置3370型)で測定して決定した。測定は、アルミリ

ングを用いた加圧成型法によるBからUまでの定性分析で、測定条件は、Rh管球（50KV、50mA）を用い分光結晶として重元素分析にはLiF、軽元素分析にはPET、RX40、RX50、RX70を用いた。またNa、MgにはTAPを使用した。

（3）示差熱（DTA）・熱重量（TGA）分析

発光材の加熱特性を示差熱・熱重量分析装置（島津製作所DTG-50H）で測定した。測定条件は、試料重量約20mg、標準物質アルミナ、昇温速度30/min、Air雰囲気であり、データ解析は装置付設の解析ソフトを用いた。

（4）測色試験⁵⁾

試作絵具焼付け試料の呈色を日本電色(株)Z-80測色色差計により測定した。この測定においては、装置所定の標準板を用い反射測定法により行った。測定回数は3回で、その平均値を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 発光材および試作絵具の性質

3.1.1 発光材の性質⁶⁾⁷⁾

当研究で用いた発光材は、日亜化学工業株式会社の試供品⁶⁾であり、発光材の粉末X線回折パターンを図1に示す。

この発光材の粉末X線回折スペクトルは、ストロンチウム・アルミニウム水化合物と良く一致し、同化合物の基本構造をとるものと思われる。外観は、黄白色の粉末である。

蛍光X線分析からは、基本成分のSr、Al、O以外に、発光に関与する希土類元素のEu、Dyが認められた。なお、この発光材は、同社のNP-2820系統のもので、同社資料による他の物性は、表3のとおりである⁶⁾。

研究に用いた発光材の粒度特性を、表4に示す。

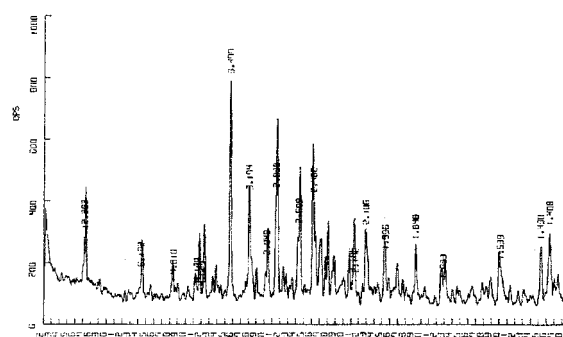


図1 発光材の粉末X線回折パターン

表3 発光材の特性

発光体名		NP-2820系統
化学組成		Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu, Dy
比重		3.8
体色		黄白
残光時間 (hr.)		25
残光色		緑青
発光ピーク波長 (nm)		490
励起飽和時間 (min)	蛍光灯(デイルイト),	10
	1000lx	
	Black Light	2

表4から分かるように試料の平均粒径は、31.0 μmである。この粒径は、媒溶剤フリットの平均粒径(約10 μm)と比較して数倍大きく、従って両者を混和した状態で均一に焼付けるには、適正な粒度調整が必要となる。

研究に用いた発光材の示差熱分析(DTA)と熱重量分析(TGA)結果を、図2、表5に示す。DTA曲線には低温度域に3個の明瞭な吸熱域が認められる。TGA曲線もこの吸熱に伴って3カ所で減量する。このうち低温度の吸熱域は、試料付着水の脱水域にあたり、概ね150で終了する。その減量は、0.589%である。

また中温度の吸熱域は、試料構造水等の脱水によるものと思われるが、0.797%の減量を示し、概

表4 発光材の粒度（実測）

項目	メディアン径 (μm)	モード径 (μm)	任意%粒子径 (μm)	
			25%	75%
発光粉体	29.96	30.98	21.31	42.05

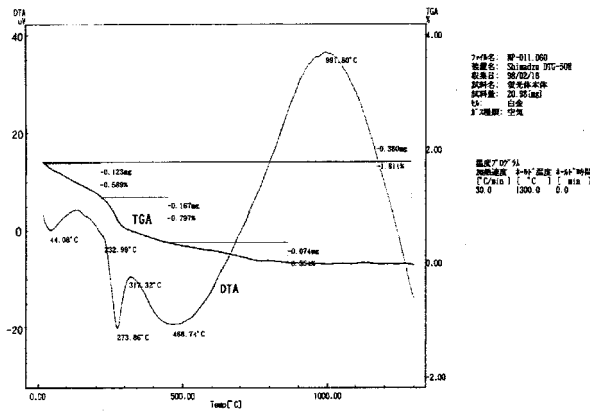


図2 発光材の熱分析結果

表5 発光材の熱分析結果

試料	吸熱 ()	発熱 ()	減量 (%)		
			常温~233	233~317	317~1300
発光材料	44.1 273.9	991.8	0.589	0.797	0.354

ね 320 で終了する。その後の DTA は、467 をピークとする大きな発熱反応となる。この間の減量は、低温域の減量に比して少ない。最終的に減量は、約1000 付近まで継続するが、800 以上では、0.1%以下と極めて小さくなる。従って、この発光材料を、顔料として用いた絵具では、媒溶剤にもよるが、発光材からの分解物の影響（白濁など）が残る場合も考えられ、仮焼等の対応が必要となる場合がある。

3.1.2 発光絵具焼付け試料の鉛溶出量

試作した発光絵具を用いて、所定の方法で焼付けした試料の酸処理試験結果を表6に示す。

NO.2~4、NO.8、9のように鉛溶出量は、発

光材の含有量の増加に伴って増加する。

特に発光材の含有量が、20mass%と25mass%の間で10倍以上と極めて大きく鉛溶出量が増加し、化学的耐久性が著しく低下することがわかる。従って、当研究の発光材は、化学的耐久性の観点からすると20mass%未満が妥当である。しかし、発光材の含有量が20mass%未満の場合は、通常の顔料を用いた試料と同程度の化学的耐久性³⁾を示す。

またNO.5と同一条件で再焼成して、上絵表面に無色の高化学的フリットのみを再被覆した試料では、鉛溶出量は72.2から3.1($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)と大きく減少して化学的耐久性が大幅に改善されることがわかる。従って、25mass%以上の発光材を含有し、発光特性の優れた試料でも、高化学的耐久性フリットの再被覆により、外観良好で化学的耐久性の良い試料とすることが可能である。

3.1.3 発光絵具焼付け試料の外観

(1) 呈色

発光絵具を焼付けた試料の測色試験結果を表7に示す。NO.1~6は乳白色系統、NO.7~9は薄空色系統を呈する。また、全試料とも肉眼的には淡い呈色を示す。白色度(W)については、NO.1~6は77~81、NO.7~9は70~75であることから、NO.1~6はNO.7~9に比して明るい外観となっている。

(2) 表面性状

酸化ネオジムを5mass%添加した着色フリットのNO.7~9については、多色性を示し、日光と赤外線電灯等の異種光源の間では、肉眼でも容易に変色を確認できる。

試料外観を表6に示すが、その傾向として、発光材15mass%までは光沢を示すが、20mass%で

表6 発光絵具焼付け試料の耐酸性

NO.	外 観		鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	発光 特性	呈色
	処理前	処理後			
1	良(光沢)	変化無し	1.5		黄白色
2	良(光沢)	変化無し	2.1		
3	良(光沢)	変化無し	5.7		
4	ムラ(マット)	変化無し	6.2		
5	良(ラスク)	変化無し	72.2		
6	良(光沢) (再被覆)	変化無し	3.1		薄空色
7	良	変化無し	1.7		
8	良	変化無し	4.7		
9	良	変化無し	5.3		

はマット状となり、25mass%ではラスク状となり表面性状は悪化する。従ってガラス光沢を維持する場合には、発光材の含有量を20mass%までとする必要がある。しかしNO. 6のように、発光材が25mass%を越えた場合でも、高化学的耐久性フリットのみを再被覆して、焼付け表面のガラス光沢を回復することが可能である。磁器板上に焼付けた発光上絵試料と、それに6000lxの光線を3分照射し、2分後に暗所で撮影した試料の外観を写真1に示す。

(3) 発光特性

表8に発光絵具焼付け表面から10mm位置で測定した照度を示すが、2万ルクスの赤外ランプを5分間照射した直後では、文字を肉眼で容易に識別できる程度の明るさを呈する。この明るさは、5分後には約1/10程度に低下する。しかしその後の照度の低下は緩慢となり、実感的にはほぼ同程度の明るさで6時間以上継続する。従って、当研究で用いた発光材は、本研究のような高鉛フリットを媒溶剤として用い、800 で焼成した場合でも

表7 発光絵具焼付け試料の明度(L)、色度(a, b)、ハンター白度(W)

NO. / 色度	L	a	b	W(ハンター白度)	外観
1	78.97	- 3.60	4.92	78.10	乳白色
2	78.45	- 3.49	4.85	77.64	
3	79.12	- 3.94	5.33	78.09	
4	81.37	- 3.65	6.14	80.04	
5	79.73	- 3.21	6.12	78.58	
6	81.53	- 3.70	5.99	80.23	
7	75.65	- 0.38	- 0.59	75.01	薄空色
8	71.39	3.85	- 5.81	70.53	
9	72.29	3.87	- 5.10	71.56	

表8 焼付け表面から10mm位置での照度(lx)

: 目視可能

NO. / 分	0	5	10	30	60	240	360
4	3.7	0.3	0.2	0.1			
5	4.5	0.3	0.2	0.1			
6	1.2	0.1	0.1				
9	4.2	0.2	0.1	0.1			

赤外ランプ(約2万lx)5分間照射後測定
測定: 横河M & C株式会社510照度計

発光特性が維持される事などから、実用に十分耐えられるものと思われる。

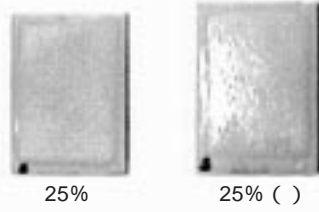
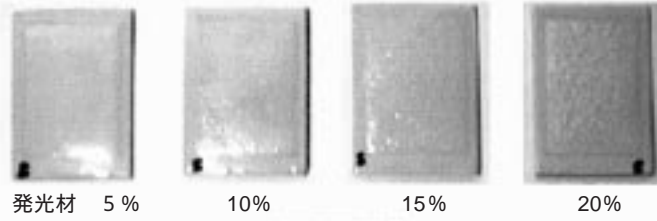
(4) 生体(微生物)に及ぼす発光材光線の影響について

1) 発光材及び各種硝子の分光分析

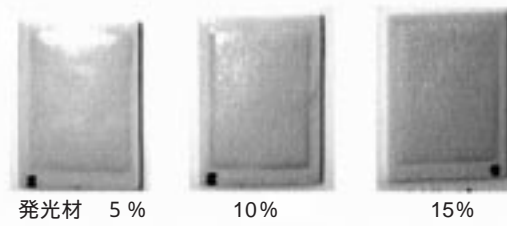
発光材からの光線及び各種硝子板の透過率を日立228形分光光度計を用いて検討した。

同分光光度計の概要を図3に示す。透過率測定では、硝子試料(同一厚み)の場合は、通常の透過率測定方法であるが、発光材の場合は、試料側のホルダーにプランクセルを挿入して測定側の光

発光上絵
(800 焼成)



5%酸化ネオジム含有
発光上絵
(800 焼成)



発光状態 (6000lx 3分照射、約2分後暗所で撮影)

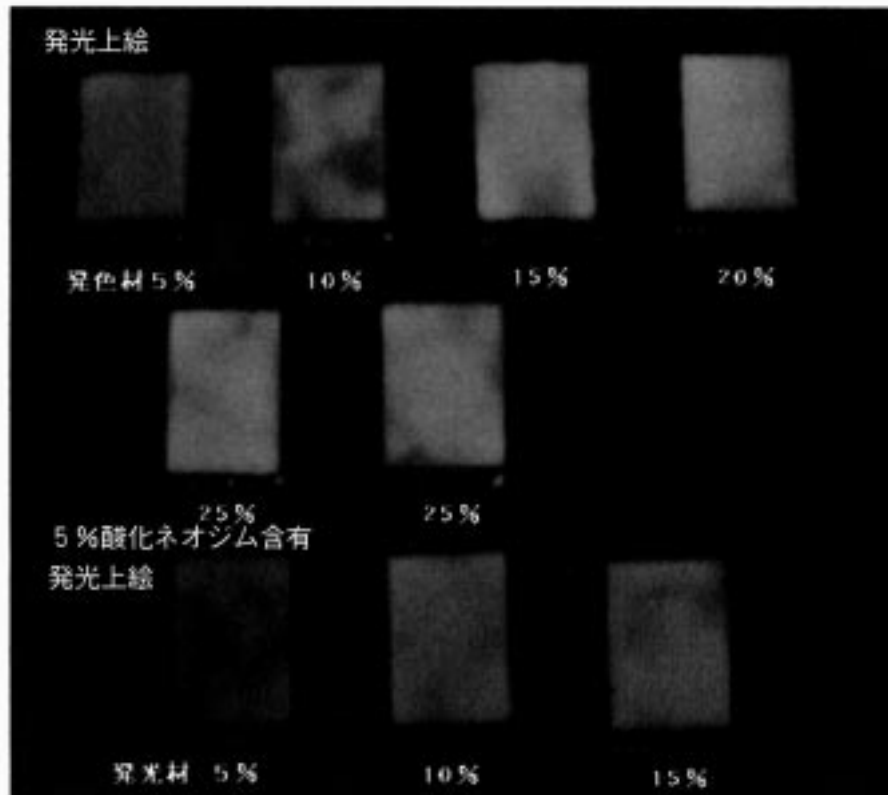


写真1 発光上絵具焼付け試料の外観

束をカットして、その手前に発光材試料を設置し、対照側と間仕切りによって完全に隔離した状態で測定した。なお、発光材の測定では、中央部がくぼんだ硝子板に発光材粉末を押し込み、分光装置外で高照度の白色光線を照射して、高輝度に発光状態有るものを用いて測定した。

各試料の分光分析結果をまとめて図4に示す。図4から透過率1%以下の各種試料の透過状態がわかるが、硝子試料の場合、0%となる位置は、高鉛硝子が最も高波長側の約360nmであり、次いで低波長側に、硼珪酸硝子、石英硝子となり、石英硝子の場合、約230nm付近まで光線を透過する。

一方、発光材試料の光線のプロフィールからは、微弱であるが、400nmから350nm付近に発光を示すことがわかる。

一般に紫外線は、波長約400nm～10nmの光線を総称するが、紫外線には、強い殺菌作用や光化学的作用が有り生体に悪影響をもたらす場合がある。従って、発光材光線の紫外線の除去には、高鉛硝子での被覆が効果的であることがわかる。

2) 大腸菌の生育に及ぼす発光材光線の影響

発光材光線による大腸菌(単種)の生育状況を把握するため、図5に示す方法により大腸菌の生育状況を検討した。大腸菌は、Escherichia coli IFO 34301 119であり、シャーレ下部の寒天培地上に適量設置し、それに対面して約5mm隔てた位置に、発光材を塗布したシャーレ外蓋を被せ、恒温槽中に3カ所(ブラックライト(BL)から5mm、48cm、光線遮蔽容器中)に設置して、大腸菌の生育に関する発光材光線の影響を検討した。発光材の励起は、シャーレ外蓋内面に塗布した発光材の直下(約数センチ)の位置にある15Wのブラックライトから365nmの紫外線を常時照射することにより行った。そしてそれらを38の保温器中で17時間保持し、大腸菌の生育状況を写真に撮

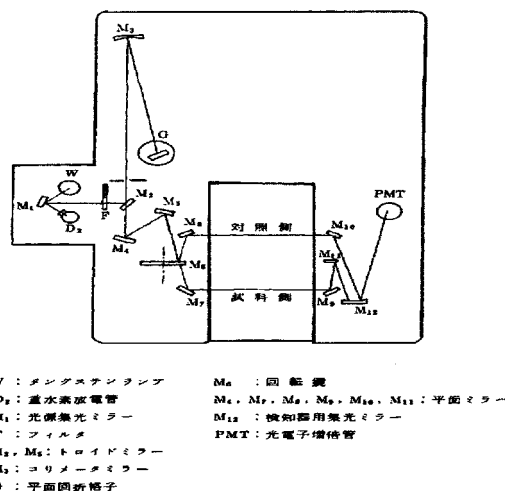


図3 分光光度計の概要

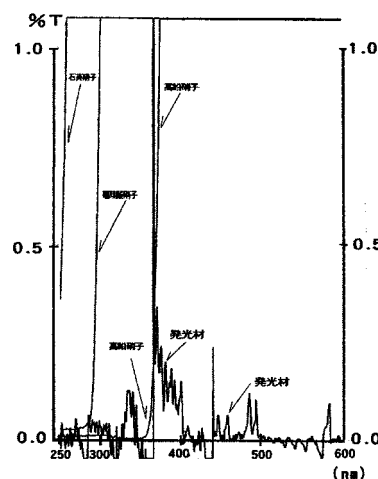


図4 発光材及び各種硝子の分光分析結果

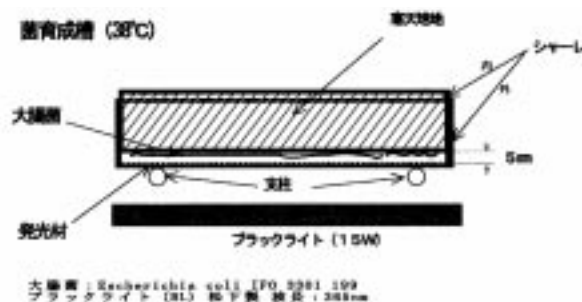


図5 大腸菌育成状況把握試験の概要

影して観察した。

実験開始17時間後のブラックライトから5mm、48cm、光線遮蔽容器中の大腸菌の生育状況を表9、写真2に示す。

表9、写真2からわかるように、今回の実験では、ブラックライトから5 mmの位置で、発光材の塗布が無く、ブラックライトの紫外線に直接暴露された大腸菌のみ、その生育が阻害された。しかし他の試料では、生育が確認できた。特に、発光材を塗布した試料の場合では、ブラックライトから5 mm位置で、発光材の発光強度の最も大きい位置でも、大腸菌の生育が確認できた。

以上のことから、発光材の光線が、大腸菌の生育に殆ど影響を与え無いこと、逆にブラックライトの紫外線が、大腸菌の生育に著しい悪影響を及ぼすこと、またその効果は、今回の実験方法では、紫外線の強度の強い位置に限定されることなどが

表9 17時間後の大腸菌の生育状況

BLからの距離	5 mm	48cm	遮光容器
発光材塗布			
発光材無し	×		

○：大腸菌生育 ×：大腸菌生育無し

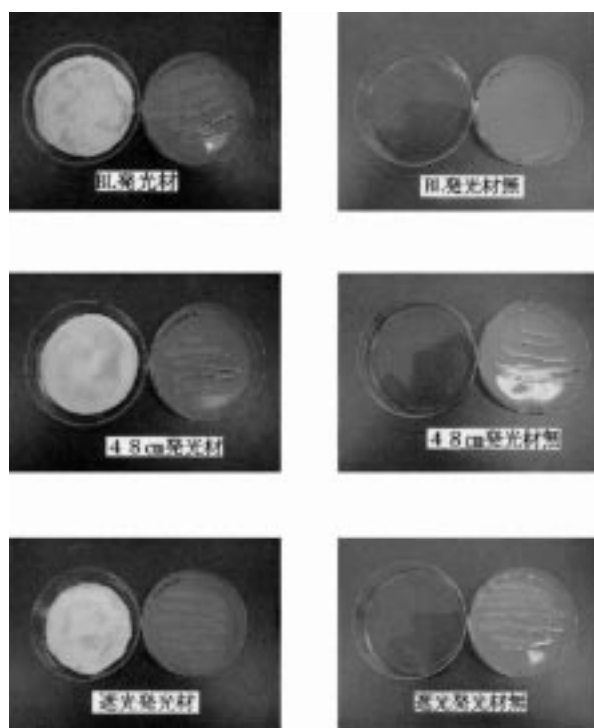


写真2 17時間後の大腸菌の生育状況

確認できた。

前述の発光材光線の分光分析から、発光材の光線には微弱な紫外線が認められるが、おそらく今回の実験では、その発光材の光線の紫外線強度が微弱なこと、発光材と大腸菌の距離や暴露時間などの関係で、大腸菌の生育には影響を与えなかったものと思われる。

4 結言

本研究では、これまでに開発した高鉛の高化学的耐久性フリットや、同組成に有色の希土類酸化物を添加して作成した多色性の希土類元素着色フリットに、市販のストロンチウムアルミニウム酸化物系の長残光発光材を添加して陶磁器用絵具を試作し、機器分析によりその特性を求めるとともに、磁器試料板に焼付け試料を試作してその耐酸性、外観、色彩等の加飾性等を評価、検討した。その結果次のことが結論できた。

発光材は、黄白色の発光材料（粉末）で、粉末X線回折分析では、ストロンチウム・アルミニウム化合物と良く一致する。

発光絵具焼付け試料の鉛溶出量は、発光材の含有量が20mass%と25mass%の間で約10倍以上と極めて大きく増加する。従って、発光材の添加量は、化学的耐久性の観点からすると20mass%以下が適量である。

発光材25mass%以上の焼付け試料表面に高化学的フリットを再被覆した場合、外観、化学的耐久性は大幅に改善される。

発光絵具焼付け試料の発光特性は、2万ルクスの赤外ランプを5分間照射した直後では、文字を肉眼で容易に識別する程度の明るさを呈する。この明るさは、5分後には、約1/10程度に低下する。しかしその後、照度の低下は緩慢となり、実

感的にはほぼ同程度の明るさで、6時間以上継続する。

当研究で用いた発光材は、本研究のようにPbOを約54mass%以上含有する高鉛フリットを媒熔剤として用い、800 で焼成した場合でも、その発光特性が維持される事などから、実用に十分耐えられるものと思われる。

一般の大腸菌を用いて、発光材光線の影響を検討したが、15Wブラックライトで励起した発光材光線を17時間暴露した場合でも、その生育に影響は認められなかった。

(参考文献)

- 1) 高島広夫、陶磁器釉の科学 p.175-189, p.215-217 (1994.10)
- 2) 矢野秀樹、第32回窯業技術担当者会議(名工研) 研究発表資料 p.4-5, p.13-15 (1997.11)
- 3) 中小企業庁、近畿通産局、京都府中小企業総

合センター：平成6年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト 第4章 高化学的耐久性フリットグレーズに関する研究 (平成7年10月) etc.

- 4) 矢野秀樹：京都府中小企業総合センター技報 NO.20, p.27-35 (1992) etc.
- 5) 日本電色工業(株) -80取扱手順書 JIS Z 8741-1983、JIS Z 8402-1991
- 6) 日亜化学工業株式会社製品カタログ各種
- 7) 山本徳治 平成7年度工芸加工技術研究会第4回資料「陶磁器上絵具の新しい着色」 (1995.8.30)

(謝辞)

本研究の遂行に当たり、ご協力頂きました関係者の方々に感謝します。特に大腸菌生育実験につきましては、応用技術課の上野技師のご協力を得ました。