

— 経常研究 —

高耐候性・高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究

— 湿式成形技術および発光色の多色化技術の確立 —

陶磁器科 吉田英樹

要 約

高耐候性・高輝度蓄光製品「エコほたる」の多品種化を目的として、湿式成形技術および発光色の多色化技術を検討した。その結果、(1)湿式成形法を適用可能な可塑性が付与できた。(2)湿式成形の適用による輝度性能の低下を乾式成形と比較して10%程度に抑制できた。(3)押出成形、圧延成形、造粒成形によりテープ状、シート状、粒状の製品を試作できた。(4)配合割合および焼成温度の最適化により、新たに3色の発光色を示す蓄光セラミックスを得ることができた。

キーワード：高輝度蓄光製品、耐候性、避難誘導、湿式成形プロセス、発光色、多色化

1. はじめに

長崎県が地元企業と共同で開発し、特許を取得した緑色蓄光セラミックス製品「エコほたる」は、太陽光や蛍光灯の光を吸収して、暗闇で20時間以上発光し、10年以上の耐候性も併せ持つ。このことから2011年に発生した東日本大震災や南海トラフ巨大地震の被害想定に関する政府の発表を機に、避難誘導ツールとして注目されている。特に、階段の段差明示用のテープ形状品や、避難場所明示用の看板に用いるシート形状品などへの要望が高い。

一方、「エコほたる」は、発光時に電気を必要としないことから節電グッズとしても注目され、耐候性を活かした屋外用途としてエクステリア製品やガーデン用品への適用を想定して、粒形状のものや緑色以外のカラーバリエーションに対する要望も高い。

以上のようなニーズに対応する製品の製造には、陶磁器製造で従来から用いられている押出、圧延、造粒などの湿式可塑成形プロセスを用いるのが一般的であるが、蓄光セラミックスの原料となる蓄光材やガラス粉末は可塑性がない上に、蓄光材の耐水性が低いため、乾式成形プロセスしか適用できないこ

とが課題となっている。

また、緑色以外の発光色を有する蓄光材は、セラミックス製品の原料として用いられた例がなく、最適な製造条件がほとんど把握されていない。

そこで、本研究では多様なニーズに対応できるセラミックス製蓄光製品の多品種化を目的に、緑色蓄光材を劣化させない湿式成形技術と発光色の多色化技術について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

2.1.1 湿式成形試料

蓄光材には、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ の組成を有する市販のルミノーバ（根本特殊化学製）を、可塑剤には水溶性セルロース誘導体を用いた。ルミノーバとガラス粉末（組成は非公開）の混合割合は、既報¹⁾にて最も輝度が高くなった割合とした。ルミノーバ・ガラス粉末混合物に可塑剤を外割で6、8、10、12、14重量%、さらに蒸留水を17.5、20.0、22.5、25.0、27.5重量%添加して、混練ニーダーにて混合した。混練物をチャック付きビニール袋に入れて密封し、12時間養生した。

表1 蓄光材の特性

蓄光材	ピーク波長 (nm)	半値幅 (nm)	60分後の残光輝度 (ミリカンデラ/m ²)
青	473	54	20
白	504	199	33
黄	536	92	39
緑	522	86	121

2.1.2 多色化試料

蓄光材は、表1に示す特性を有する市販の青および黄、白を用い、比較として緑色のルミノーバも実験に用いた。蓄光材とガラス粉末の混合割合は、蓄光材の混合比で20、30、40、50重量%とし、それぞれプレス圧24.5MPaにて乾式プレス成形して直径45mm、高さ15mmの円柱状の成形体を得た。大気中730、780、820、850℃にて30分間焼成を行った。

2.2 物性評価

2.2.1 可塑性評価

可塑性の評価は、レオメーター（山電製RE-3305）を用いたクリープ試験から算出する粘性率を指標とした。測定および解析方法は既報²⁾のとおりである。

2.2.2 輝度試験

輝度試験は、JIS Z 9107:2008に準拠して以下のとおり行った。光を完全に遮断した箱中に48時間静置して前処理した試料に対して、励起光源として常用光源蛍光ランプD₆₅³⁾を用い、平均照度200ルクスの励起光を20分間照射し励起した。照射停止後から経過時間ごとの輝度を、色彩輝度計（トプコンテクノハウス製BM-5AS）を用い、焦点距離500mmにて測定した。すべての過程を室温にて行った。

2.3 湿式成形による試作

押出成形は、縦6mm、横11mmの吐出口を有する口金を取り付けた小型押出成形機（宮崎鉄工製MV-30）を用いて、テープ状成形を行った。毎秒10mmの成形速度で試料を押し出した。

圧延成形は、ローラー間隙を6mmに設定した小型ローラー成形機（インペリア製RME-220）を用いて、30rpmのローラー回転数で行った。

表2 可塑性測定結果

単位：10⁹ パスカル・秒

水分量 (重量%)	可塑剤添加量 (重量%)				
	6	8	10	12	14
17.5	×	×	×	×	×
20.0	×	7.32	6.69	×	×
22.5	×	5.04	2.58	1.52	×
25.0	×	×	1.32	0.95	×
27.5	×	×	×	×	×

×：試料成形不可 または 保形性なし

造粒成形は、圧延成形で2mm厚のシート状に伸ばした成形体を2mm間隔で切断した後、さらに長さ方向にも2mm間隔で切断して約2mm角の粒状に加工した。

それぞれの成形体を780℃で30分間焼成して試験体を得た。

3. 結果及び考察

3.1 可塑性評価

表2に可塑性の測定結果を示す。表中の×印は、試料を成形するのに十分な可塑性が得られなかった、または過剰な水分や可塑剤の添加によって保形性が低下し試料が作製できなかった条件を示す。可塑剤の添加範囲が4%、水分量が5%の範囲でのみ可塑性の評価が可能な試料が得られた。いずれの粘性率も10⁹パスカル・秒オーダーであった。

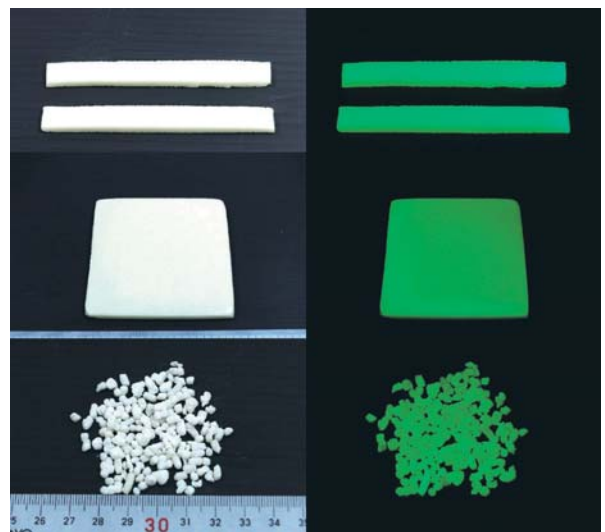


図1 可塑成形による試作品
(上：押出成形 中：圧延成形 下：造粒成形)

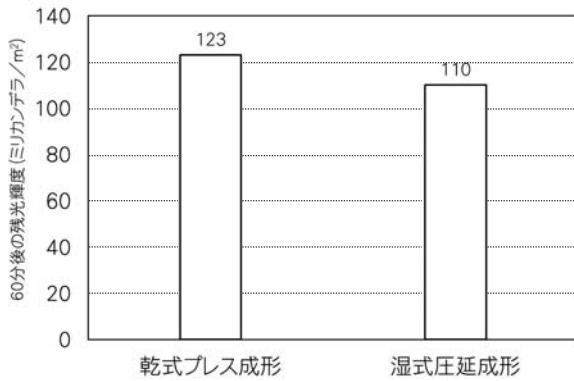


図2 乾式および湿式成形方法における残光輝度の比較

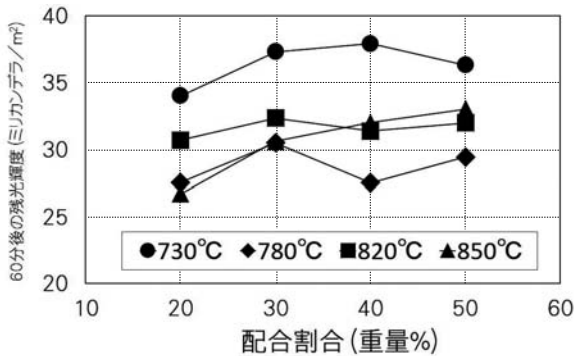


図3 黄色蓄光材を用いた蓄光セラミックスの残光輝度特性

3.2 湿式成形による試作結果

図1に押出、圧延および造粒成形により作製した試作品を示す。成形方法に応じて可塑剤および水分の微調整を行ったが、おおむね可塑性評価において粘性率を 10^9 パスカル・秒オーダーに調整した状態で可塑成形が可能であった。

3.3 輝度試験結果

図2に圧延成形した試作品の励起光照射停止60分後の残光輝度を乾式プレス成形した試料の結果とともに示す。乾式成形に比べ、湿式成形した試料の輝度は10%ほど低下したが、実用的にはほとんど問題ない性能であった。

輝度の低下が抑制できたのは、可塑成形に用いた可塑剤が水分を優先的に吸収し、蓄光材と水分が直接接触する時間が少なかったためと考えられる。

3.4 多色化試験結果

黄色蓄光材を用いた蓄光セラミックスにおける蓄光材配合割合および焼成温度と励起光照射停止60分後の残光輝度の関係を図3に示す。蓄光材の配合割合に応じて残光輝度は変化するが、焼成温度によ

表3 各色蓄光セラミックスの残光輝度特性

蓄光材の発光色	60分後の残光輝度 (ミリカンデラ/㎡)	
	蓄光材単体	蓄光セラミックス
青	20	16
白	33	32
黄	39	38
緑	121	123

る影響がより顕著であった。黄色蓄光セラミックスの場合、蓄光材配合割合40%で焼成温度730°Cの条件で作製した結果、励起光照射停止60分後の残光輝度は38ミリカンデラ/㎡となった。

青および白の蓄光材についても同様の検討を行い、最適条件下で得られた励起光照射停止60分後の残光輝度を蓄光材単体の残光輝度とともに表3に示す。青色蓄光材を用いたセラミックスで5%ほど輝度が低下したものの、白および黄色蓄光セラミックスでは単体との差はほとんどなく、蓄光材単体の輝度性能を最大限発揮できるセラミックスの製造技術を確立できた。

4. まとめ

高耐候性・高輝度蓄光製品「エコほたる」の多品種化を目的として、湿式成形技術および発光色の多色化技術を検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 湿式成形法を適用可能な可塑性が付与できた。
- (2) 湿式成形の適用による輝度性能の低下を乾式成形と比較して10%程度に抑制できた。
- (3) 押出成形、圧延成形、造粒成形によりテープ状、シート状、粒状の製品を試作できた。
- (4) 配合割合および焼成温度の最適化により、新たに3色の発光色を示す蓄光セラミックスを得ることができた。

参考文献

- 1) 吉田英樹、藤野茂、梶原稔尚、福田太一、福田友和、長崎県窯業技術センター研究報告、No.58、pp.17-22(2012)。
- 2) 吉田英樹、藤野茂、梶原稔尚、長崎県窯業技術センター研究報告、No.57、pp.1-5(2011)。
- 3) ISO 11664-2:2007, "Colorimetry -- Part2: CIE standard illuminants".