

(様式第4号)

有田焼の発色メカニズムの解明と新規発色性陶磁器の開発 Research on coloring mechanisms of Arita ware, and development of new coloring Arita ware

白石敦則、堤靖幸、吉田秀治、寺崎信、勝木宏昭
A.Shiraishi, Y.Tsutsumi, S.Yoshida, M.Terasaki, H.Katsuki

佐賀県窯業技術センター
Saga Ceramics Research Laboratory

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

銀の黄色無鉛上絵は発色安定性が悪く、銅等を添加することで消色してしまい、現段階では混色などの色調整が不可能である。本研究ではシンクロトロン光分析等を利用しこの銀上絵の退色機構の解明を目指し行った。その結果、XAFS 測定等の結果から銅の添加によって上絵ガラス中の金属銀微粒子が減少している事がわかった。

(English)

The yellow non-lead over-glaze using silver of nano size has unstable coloring. The causation of change of coloring of this overglaze is a change of state of the silver in this overglaze. Then, synchrotron light (XAFS) analyzed the change of state of this silver. As a result, it was shown in this overglaze that silver particles decreased by adding copper.

2. 背景と研究目的：

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされていない。陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明することにより、任意に陶磁器の発色を再現することが可能となると考えられる。また、発色メカニズム解明によって新たな陶磁器の発色技術を創造する可能性があり、陶磁器に新規発色による付加価値を付与することが期待できる。

銀を用いた無鉛上絵具は、きび色といわれる鉄を発色材とした鉛上絵具に近い発色（黄色）と透明性が高いという特徴を持っており、有鉛のきび色に変わる無鉛上絵として期待できる。しかしながら、この銀の黄色無鉛上絵は発色安定性が悪く、銅等を添加することで消色してしまい、現段階では混色などの色調整が不可能である。本研究ではシンクロトロン光分析等を利用しこの銀上絵の退色機構の解明を目指し行った。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

無鉛上絵フリットに、銀黄着色材（銀含有量21mass%）を3mass%添加し、黄色上絵具を作製した。この黄色上絵具にCuOをそれぞれ0.1,0.3,0.5,1,2,3mass%添加し、無添加のものと合わせ7種類の上絵具試料を作製した。これら試料を施釉陶板上に塗布し、800℃で焼成して評価用陶板を作製した。これら試料を用い、発色に影響を及ぼしている釉中の銀の状態を調べるため九州シンクロトロン光研究センターのBL7でLytle検出器（蛍光法）を用いて、XAFS測定を行った。また、上記陶板状の上絵試料と同様な方法で作製したガラスの塊を粉碎し、XRD測定を行うことで上絵中の銅の結晶状態の確認を行った。

4. 実験結果と考察

図1に銀黄上絵のCuO添加による発色低下の結果を示す。

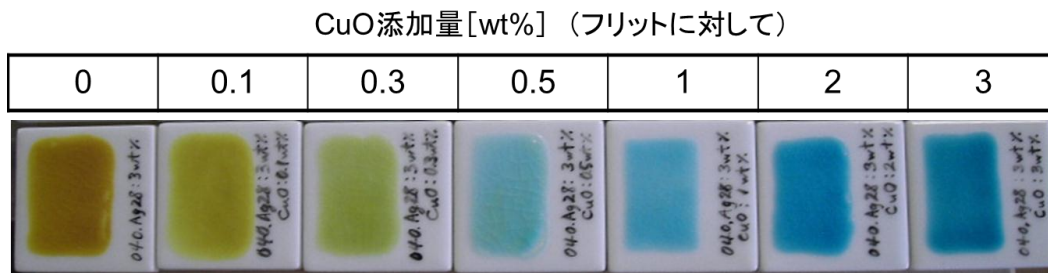


図1 銀黄上絵のCuO添加による発色低下

CuOを添加していない銀黄上絵は、陶磁器用上絵として十分な発色強度であるが、CuOを僅か0.1mass%添加するだけで、黄色発色強度が弱くなり、CuOを0.5mass%添加でほぼ黄色の発色が消失してしまった。この消色原因を調べるためにXRD測定およびXAFS測定を行った。

図2に銀黄上絵およびこの上絵にCuOをそれぞれ0.3mass%と2.0mass%添加した試料のX線回折結果を示す。これから、CuO無添加の上絵試料では明確だった金属銀のピークがCuOの添加量に従って、小さくなっていることがわかる。

また、図3にこの銀黄上絵試料のAg K-edge XANESの結果を示す。これからもCuOの添加によって立ち上がりやや高エネルギー側(AgOとほぼ同じ)にシフトしていた。

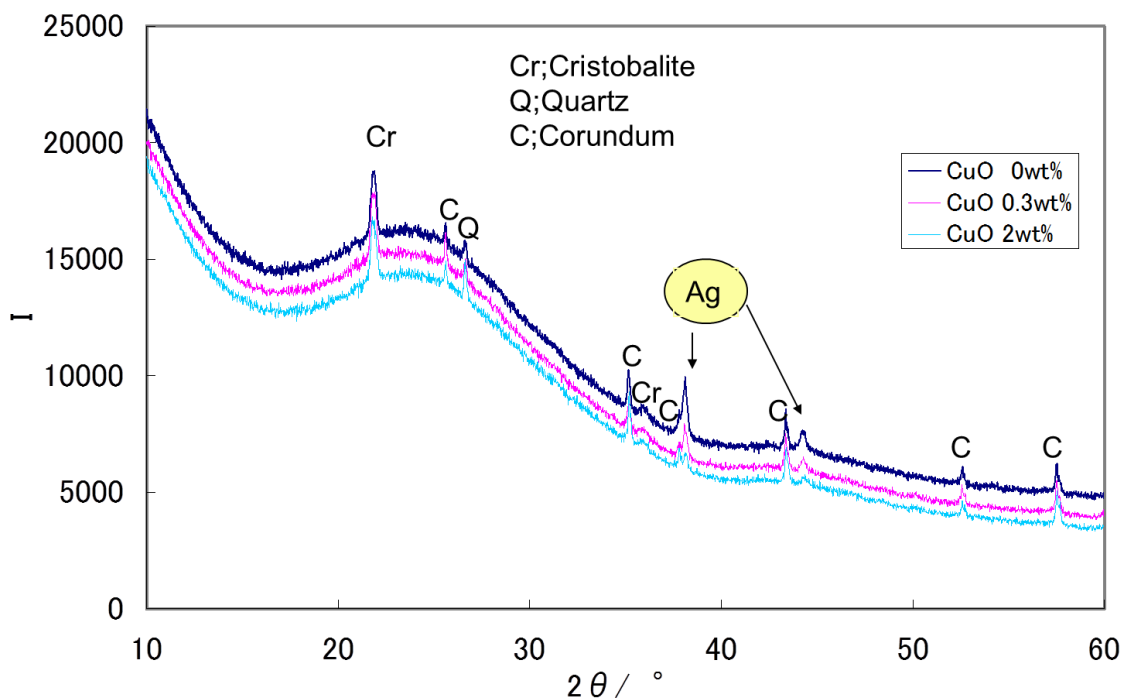


図1 銀黄上絵試料のX線回折結果 (CuO添加の影響)

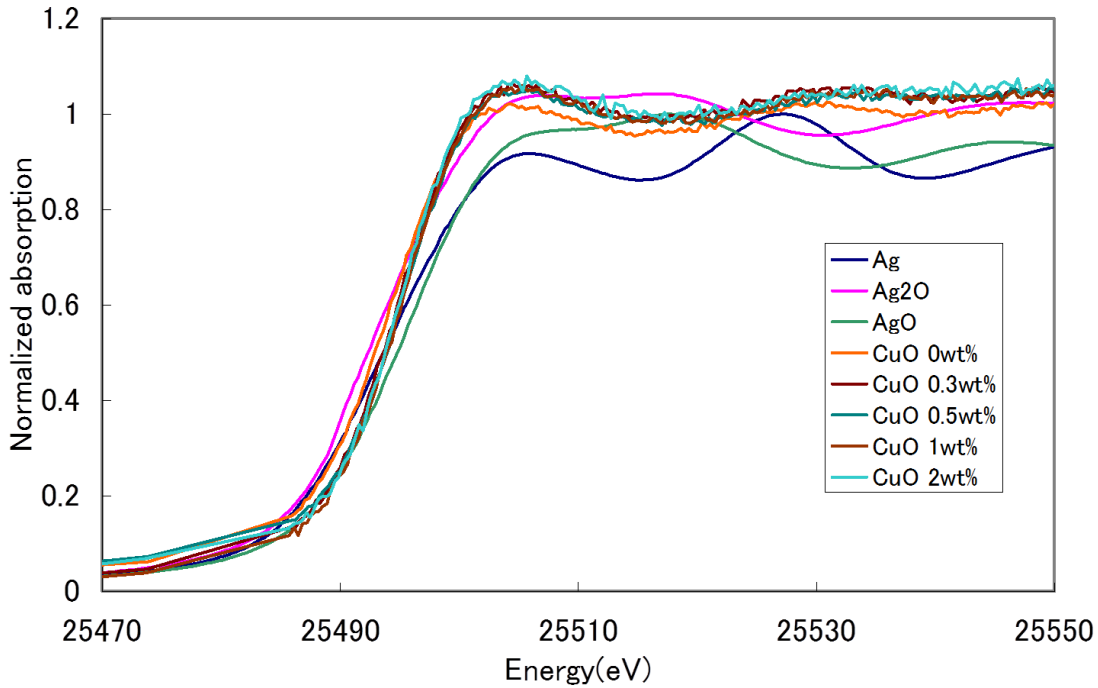


図2 銀黄上絵の Ag K-edge XANES 結果

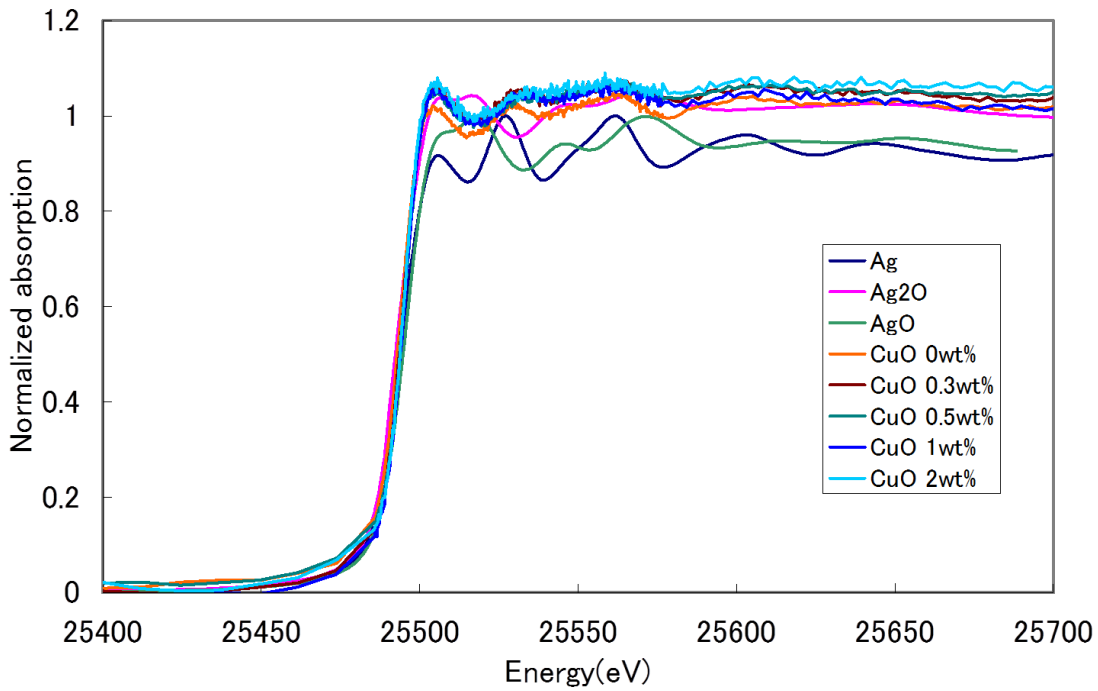


図3 銀黄上絵の Ag K-edge EXAFS 結果

さらに図3から CuO 無添加の試料には金属銀の波形の特徴が現れたが、CuO を添加した試料においてはこの波形の特徴が小さくなっている。

以上の結果から酸化銅(CuO) の添加によって上絵ガラス中の金属銀微粒子が大きく減少している事がわかった。銀の黄色発色は 5~20nm 程度の大きさの金属銀のプラズモン発色であるので、この金属銀のガラス相への溶解や酸化によって黄色発色が消失したものと考えられる。

5. 今後の課題：

銅を加えることで銀粒子が減少する理由を今後調べていく予定である。
また、同時に銀粒子の減少を抑える方法（たとえばジルコン等による銀微粒子のコーティング等）を検討する予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

なし

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・上絵

陶磁器加飾法的一种。低融点ガラス（フリット）に顔料等の着色材を添加し、陶磁器釉上に塗布（絵付け）した後、約800℃で焼成し色ガラスを固着させる。

