

(様式第 5 号)

## シンクロトロン光分析による上絵発色機構の解明

Research on coloring mechanisms of over-glaze by synchrotron light analysis.

白石敦則、木村加奈、釘島裕洋

A.Shiraishi, K.kimura, M.kugishima

佐賀県窯業技術センター

Saga Ceramics Research Laboratory

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要

本研究では今までにない鮮やかな銅赤色上絵開発を目的とした。上絵に加える還元剤の種類や添加量の検討を行った結果、ピンク色の銅上絵を開発した。この銅上絵中の銅の状態は XAFS 分析の結果から辰砂釉中の銅の状態に非常によく似ており、辰砂釉同様に赤色発色させることができる可能性があると思われる。

#### (English)

The purpose of a study is development of red overglaze using copper. The kind and the addition amount of the return material added to the overglaze were considered. As a result, pink copper paints were developed. The state of the copper of this copper overglaze is very similar to a result of the XAFS analysis in the state of the copper in the Shinsya-glaze. There is a possibility that it's possible to make red discolor like Shinsya-glaze for this sample.

### 2. 背景と目的

陶磁器に用いられる赤系の色の中で、辰砂（銅赤）釉は毒性がなく、原材料価格が安価という利点がある。もし銅を発色材とした辰砂釉のような発色の全く新しい赤色上絵が開発できれば、新しい有田焼製品開発の重要な手段の一つになると考えられる。そこで銅赤色上絵開発を目的とし開発を行った結果、ピンク色の銅上絵を開発した（図 1）。この銅上絵は目標の辰砂釉のような赤色には遠く及ばない発色であったが、辰砂釉も作製条件によっては今回同様のピンク発色の銅釉になる。このピンク色発色の銅釉を再加熱すると鮮やかな赤色発色を呈する場合（図 2）があることは広く知られている。本研究では、釉中の銅の状態をシンクロトロン光分析によって調べ、辰砂釉の赤色変色の機構を調べることで、銅上絵の赤色変色の手がかりを得ることを目的とした。



図 1 銅上絵（開発品）



図 2. 辰砂（銅赤釉）の再加熱による発色変化

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

上絵中の銅の状態を調べるためにSAGA-LSのBL11で、XAFS測定（蛍光法）を行った。さらに銅赤上絵の開発には不可欠と思われる銅赤釉試料中の銅の状態を調べるために、上絵試料測定同様、XAFS測定（蛍光法）を行った。

また、赤色発色前後の銅釉試料をそれぞれ楔形の薄片試料に加工し、同じくBL11でX線小角散乱測定（SAXS）を行い、銅の粒子径や発色に影響を及ぼすガラス中の気泡径の違いを調べた。

### 4. 実験結果と考察

#### 1) XAFS 測定結果

このピンク色銅上絵及び銅標準試料の XAFS 測定結果を図 3 に示す。これから、このピンク色発色した銅上絵中の銅は、金属銅に近い波形を示した。また、銅上絵試料と図 2 に示したピンク色及び赤色発色した銅釉試料の XAFS 測定結果を図 4 に示す。

これから、この銅上絵試料中の銅の状態と辰砂釉中の銅の状態は XAFS の波形が酷似していることから、非常に近い状態にあると考えられる。したがって、銅釉が再加熱により赤色変色することから、今回開発した銅上絵も同様に赤色に変色する可能性があると思われる。このために銅釉（辰砂）の赤色変色の条件や赤変色の機構を知ることは銅赤上絵開発に不可欠であると考えられる。

銅赤上絵の赤色変化前後の XAFS 測定結果を図 5 に示す。これからピンク色、赤色発色の釉試料共に金属銅の存在が確認された。しかしながら色の変色による明確な銅の構造変化は確認できなかった。

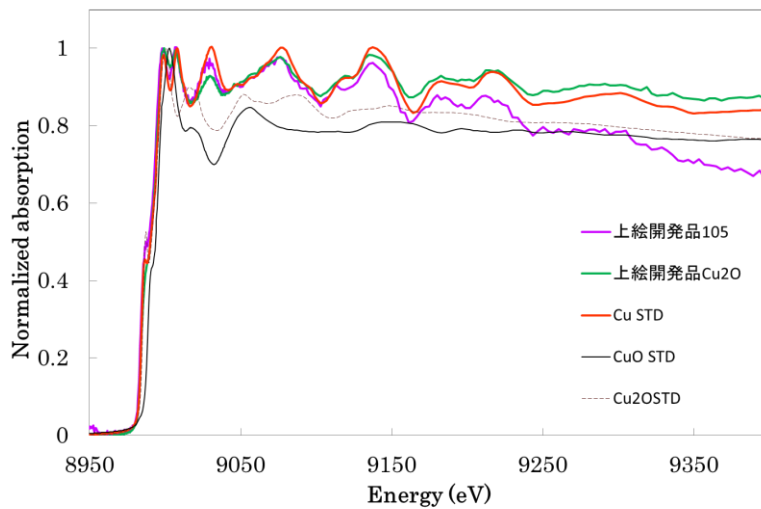


図 3. 開発した銅上絵の XAFS 測定結果

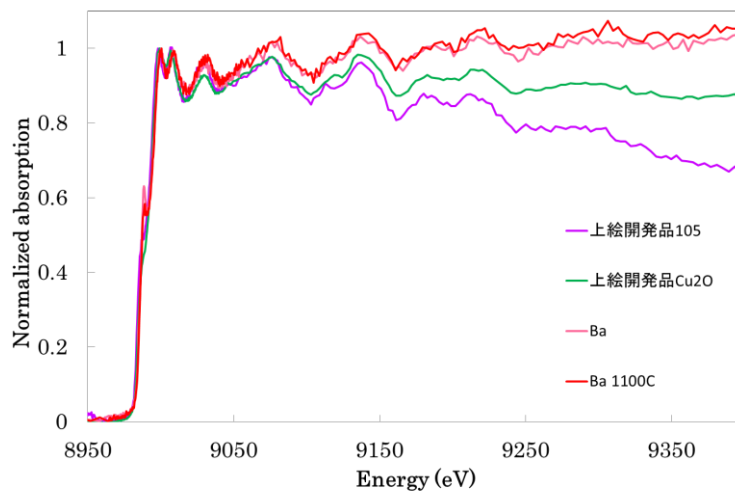


図 4. 銅上絵試料とピンク色及び赤色発色した銅釉試料の XAFS 測定結果

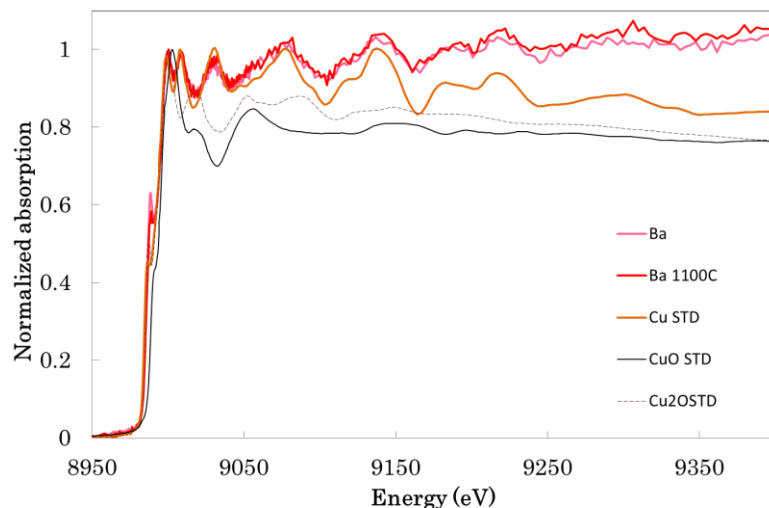


図5. 辰砂釉の XAFS 測定結果

## 2) SAXS 測定結果

今回測定した赤色、ピンク色試料共に散乱が認められなかった。今回の測定では、0.88nm から 16nm の間のサイズの粒子が測定できる条件なので、0.88-16nm の粒子はこの部分ではなく、これは以前行った TEM の結果と合致している。また、検出器位置を変更し 0.66nm への測定ができる条件に変更して測定したが、装置に使用しているポリイミドフィルムが原因の散乱が 0.7nm 付近出現し、銅粒子由来の散乱と区別がつかなかった。

## 5. 今後の課題

銅釉（辰砂）釉について、XAFS の結果から金属銅の痕跡がある事と TEM、SAXS 測定の結果から 0.88nm~16nm の粒子は存在していない事がわかった。もし、金属銅が銅釉の発色変化に影響していれば 0.88nm 以下のサイズのもので、ピンク色と赤色の試料ではサイズ等の変化があるかもしれないが、今後は広角回折等の実験方法で 0.88nm 以下の測定を行う予定である。

## 6. 参考文献

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2~3）

陶磁器 上絵 銅

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 2017年 3月）