

(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 (II)

### Research on coloring mechanisms of Arita ware, and development of new coloring Arita ware (II)

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

青色から赤色まで変化する銅釉の発色変化と銅釉の発色材である銅の状態変化の関連性を調べ、銅釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。

#### (English)

The copper glaze changes from blue to red. It is thought that this change is a change of state of copper which is a source of coloring. Then, synchrotron light (XAFS) analyzed the change of state of this 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安定して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。

本研究では、シンクロトロン光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。

昨年度までに青磁釉及び飴釉、黒天目釉等の高濃度鉄釉の発色変化と、これら釉の発色源である鉄の状態の関連を XAFS 測定によって調べた。その結果、釉の発色と釉中の鉄の価数変化は、密接な関連があるものの、鉄の価数変化のみが釉発色を支配していないこともわかった (詳細はH21年度利用報告書に報告済)。

銅は陶磁器釉や上絵等の発色材として幅広く利用されている。その中で酸化銅を釉薬に添加した銅釉は、酸化銅の添加量や基礎釉の組成、焼成条件等の変化によって、赤、緑、青等の様々な色を発色する。銅釉発色の制御は、経験に基づく製造技術によって行われているが、この中で銅釉の一種である辰砂釉といわれる赤色発色の釉の発色制御は特に難しく、安定な発色を得るために様々な製造法の改良等が現在も行われている。

今年度の研究では青色、緑色、ピンク色、赤色と幅広い発色を示す銅系陶磁器釉について昨年度ま

での陶磁器釉分析の結果・成果を参考に、シンクロトロン光を利用した分析および解析により、釉中の銅の状態変化（価数変化等）を調査し、発色メカニズムの解明を行い、銅釉の新しい発色制御法の開発を試みる事を目的とした。

今回の実験（Ⅱ期）では、焼成条件や基礎釉組成を変化させ作製した発色が異なる銅釉試料を用いて XAFS 測定を行い、銅釉の発色変化と銅系釉中の銅の状態変化の関連を解明することを目的とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

表 1 に示す組成の基礎釉（2 種類）に塩基性炭酸銅（炭酸銅）を 0.5wt% 添加させ銅釉発色試験用釉薬を作製した。これらの釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、ガス炉によって、還元ガス濃度を変化させ 1300℃ 焼成を行い、評価用銅釉試料（約 4cm 角）を作製した。

これら試料を用い、銅釉の発色に影響を及ぼしている銅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（Saga-LS）の BL11 で Lytle 検出器（蛍光法）を用いて、XAFS 測定を行った。

Cu K-edge の XAFS 測定は、標準試料として、Cu(99.9%), CuO(99.9%), Cu<sub>2</sub>O(99.5%), CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(99.9%), CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(99.5%) の高純度試薬および塩基性炭酸銅（炭酸銅）CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> を用いた。これらを BN で希釈してペレットを作製し、透過法によって測定を行った。

表 1 銅釉試験用基礎釉組成

CA	0.5(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O)	0.5CaO	0.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5SiO <sub>2</sub>
BA	0.5(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O)	0.5BaO	0.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5SiO <sub>2</sub>

※各釉薬には CuCO<sub>3</sub> をそれぞれ 0.5wt% 添加

### 4. 実験結果と考察

#### (1) 発色変化

今回の測定に用いた試料（釉薬）は、一般的な石灰釉(CA)、バリウム釉(BA)の 2 種類の組成の基礎釉を用いて作製した。また、銅釉は再加熱によって発色が大きく変化することが知られているが、この再加熱による発色変化を調べるために各条件で作製した試料を電気炉（酸化雰囲気）で 1100℃ 焼成を行った。

図 1 に CA 釉の焼成時の還元ガス濃度変化および 1100℃ で再焼成させて作製した試料の写真を示す。これから、焼成時の雰囲気が酸化の場合は、青色で還元の場合はピンク色に変化した事がわかる。また、1100℃ の再焼成によって還元焼成した試料はピンク色から赤色に変色した。

酸化焼成(1%OF) 還元焼成(1%RF)



図 1 銅釉発色の焼成条件および再加熱の影響(CA 釉)

上段；1300℃焼成品、下段；上段試料を 1100℃で再焼成

酸化焼成(1%OF) 還元焼成(1%RF)



図 2 銅釉発色の焼成条件および再加熱の影響(BA 釉)

上段；1300℃焼成品、下段；上段試料を 1100℃で再焼成

また、図2にBA釉の焼成時の還元ガス濃度変化および1100℃で再加熱させて作製した試料の写真を示す。これから、CA釉同様に焼成時の雰囲気酸化的な場合は、青色で還元の場合はピンク色に変色した事がわかる。また、1100℃の再焼成による還元焼成試料の変色はCA釉以上に変色が大きく彩度が高い鮮やかな赤色に変色した。

## (2) XAFS 測定

### 1. 標準試料

図3に銅の標準試料のCu K-edge XANES 測定結果を示す。

今期(Ⅱ期)では銅の標準物質として、I期で測定したCu、Cu<sub>2</sub>O、CuOに加え、銅の配位状態が異なると思われるCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、塩基性炭酸銅(炭酸銅)CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>も合わせて測定を行った。それぞれの標準物質の結果はXANES, EXAFSの形状ともに特徴的な結果を示しており、これを用いて銅釉試料のXAFS測定結果を比較した。

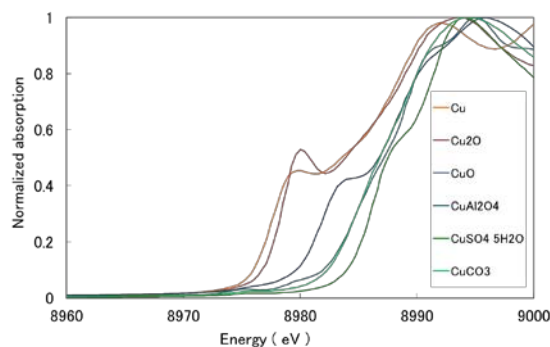


図3 銅標準試料のCu K-edge XANES 測定結果

### 2. 銅釉試料

図4に図1に示した4種類のCA釉を用い、測定したCu K-edge XANES結果を示す。この結果、酸化焼成試料(1%OF)と還元焼成試料(1%RF)とのプリエッジの吸収強度は異なるが、還元焼成した試料はピンク色に発色した試料も再加熱させて赤く発色した試料もプリエッジの吸収強度を含めたXANESの形状の変化はほとんどなかった。

また、今回測定した標準物質のCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>はいずれも銅釉試料の結果(形状等)とは大きく異なっており、これら試料の配位(化学結合)状態には近くないということもわかった。

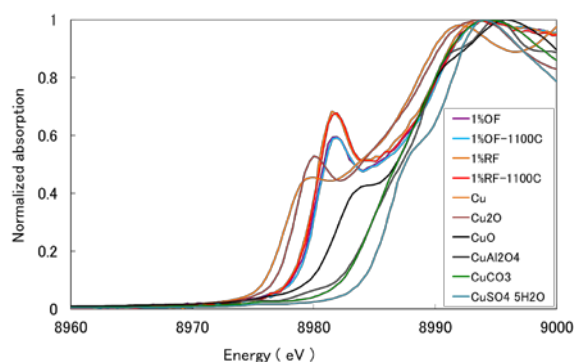


図4 Cu K-edge XANES 測定結果(CA釉) 再加熱の影響

また、図5に上記試料の EXAFS 領域の結果を示す。この結果からも還元焼成した銅釉試料がピンク色から赤色の変色が生じてても、EXAFS 領域の吸収の形状がほとんど変化していない事がわかる。

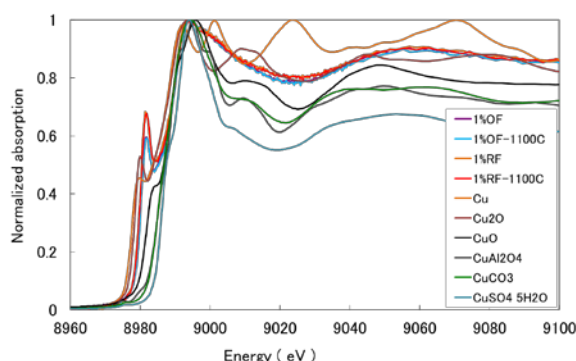


図5 Cu K-edge EXAFS 測定結果(CA 釉)  
(再加熱の影響)

図6に図2に示した4種類のBA釉を用い、測定したCu K-edge XANES結果を示す。この結果でも先ほどのCA釉の結果同様に、酸化焼成の試料(1%OF)と還元焼成の試料(1%RF)とのプリエッジの吸収強度は異なっていたが、還元焼成した試料はピンク色に発色した試料も再加熱させて赤く発色した試料もプリエッジの吸収強度を含めたXANESの形状の変化はほとんどなかった。但し、プリエッジの吸収強度は、CA釉試料に比べ小さくなっていることがわかる。

したがって、BA釉試料とCA釉試料では何らかの銅の状態変化の違いが生じていると考えられる。

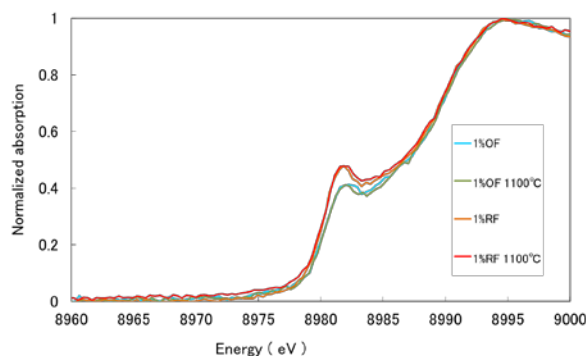


図6 Cu K-edge XANES 測定結果(BA 釉)  
(再加熱の影響)

これらのXAFS測定結果から、銅釉がピンク色から赤色の変色が生じてても、銅釉中に含まれている大部分の銅は、大きな構造変化は起きていないことがわかった。

## 5. 今後の課題：

今後、発色が異なる銅釉試料のXAFS測定等行うとともにX線回折測定等を行い、発色変化と銅の状態変化の規則性を解明していく予定である。

## 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

・銅赤釉（辰砂釉）

釉薬に0.3～2wt%程度のCuO、CuCO<sub>3</sub>等の銅化合物を添加し、還元焼成によって、赤色発色させた釉の陶磁器。