

(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

赤色発色する銅釉について、シンクロトロン光を利用した分析等により、釉中の銅の状態変化を調査し、発色メカニズムの解明を試みた。その結果、XAFS 測定結果等から、結晶性が悪い (1nm 以下の非常にサイズが小さい) 金属銅が銅赤発色に影響を及ぼしている事がわかった。

(English)

The copper state in the copper red glaze was analyzed by using synchrotron light. The coloring mechanism of copper glaze was investigated scientifically in this study. The XAFS measurement result showed that 1nm or less of very small metal copper had affected copper glaze coloring.

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目指し行った。

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%),Cu₂O(99.5%), CuSO₄·5H₂O(99.9%),CuAl₂O₄(99.5%)の高純度試薬および塩基性炭酸銅（炭酸銅）CuCO₃·Cu(OH)₂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。

また、X線回折測定は、パナリティカル製X' PertPro（半導体検出器使用）およびSAGA-LSのデバシユラーカメラ（BL-15）で測定を行った。

銅釉試料中の銅系微粒子の形態観察および元素分析は透過型電子顕微鏡（JEOL製JEM-2010）を用いた。

X線回折および透過型電子顕微鏡観察に用いた銅釉試料は、上記陶板状の銅釉試料と同様な方法で作製した釉（ガラス）の塊を粉砕した粉末状の試料を用いた。

表 1 銅釉試験用基礎釉組成

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

4. 実験結果と考察

1 発色変化

図1に焼成条件を変化させ作製したCA釉とBA釉試料の写真を示す。これから、焼成時のガス雰囲気酸化の場合は青色で、還元の場合はピンク色に発色した事がわかる。また焼成時の還元ガス濃度が1%の低濃度還元焼成試料と4%の高濃度還元焼成試料を比較した場合、4%の試料が若干赤みを帯びた発色であった。この試料のCA釉とBA釉を比較した場合は、BA釉の方が、若干彩度が高い発色であった。

また、銅釉は再加熱によって発色が大きく変化する場合があ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、図1に示した試料と同様な試料を電気炉（酸化雰囲気）で1100℃再加熱を行った。その結果を図2に示す。これから1100℃再加熱によって、還元焼成した試料はピンク色から赤色に変色したことがわかる。また、焼成時の還元ガス濃度が4%の高濃度還元ガス焼成試料よりも1%の低濃度還元ガス焼成の試料の方がより赤色に発色していた。またCA釉とBA釉を比較した場合、BA釉の方がより鮮やかな赤色を呈していた。

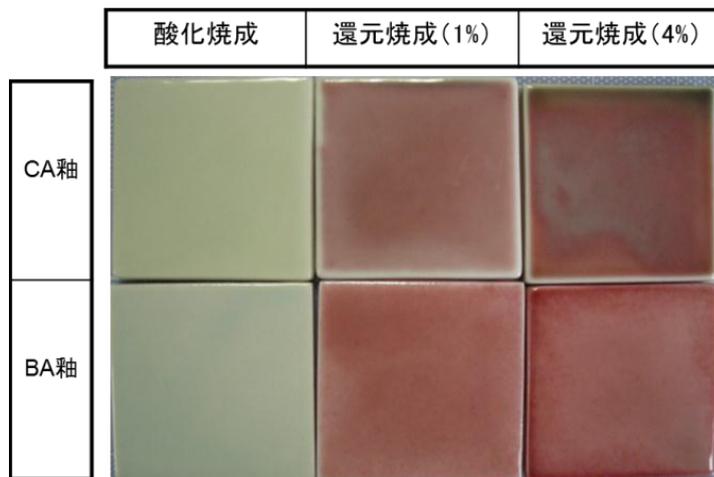


図1 焼成条件及び釉組成の違いによる発色変化。

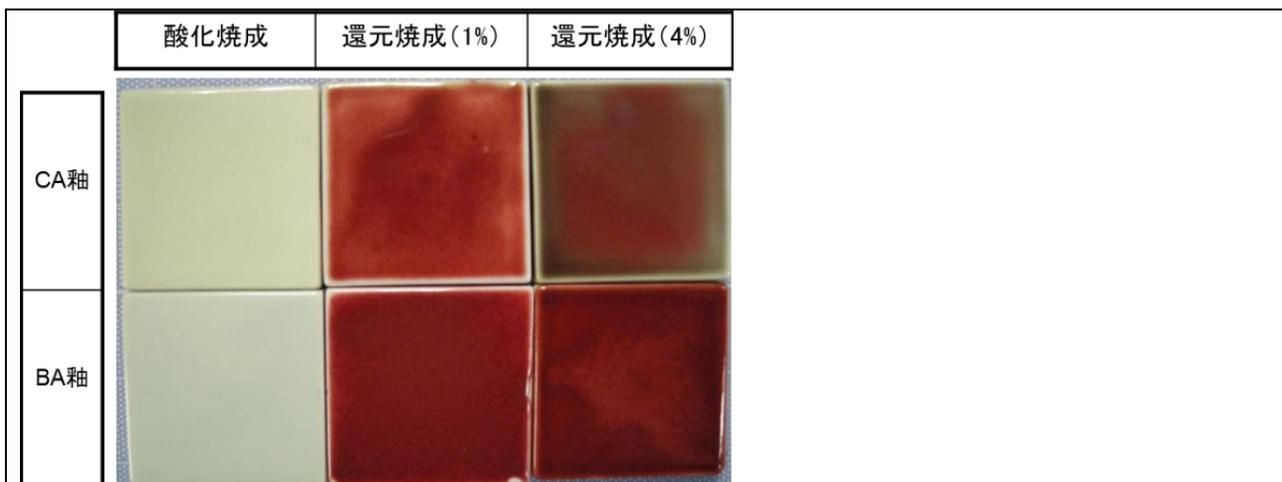


図2 焼成条件及び釉組成の違いによる発色変化（1100℃再加熱後）。

2 X線回折および透過型電子顕微鏡分析

図3にCA釉試料のX線回折測定結果を示す。青色に発色した酸化焼成の試料（OF）は1100℃の再焼成の有無にかかわらず石英以外は殆どピークが現れなかった。一方、ピンク色や赤色に発色した還元焼成の試料は1100℃の再焼成の有無にかかわらず、石英のピークの他に金属銅のピークが出現した。

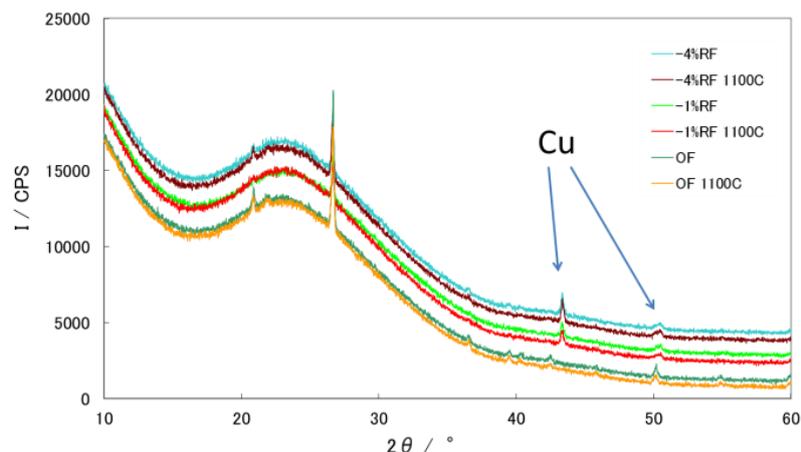


図3 銅釉のX線回折結果（CA釉）。

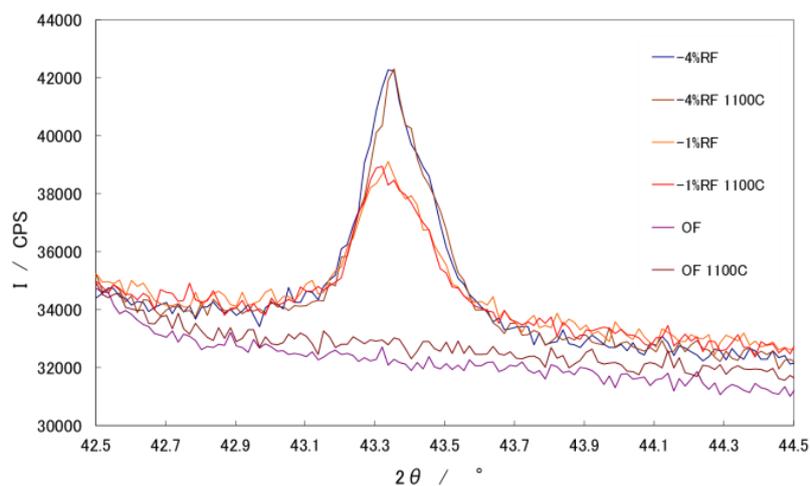


図4 CA釉のCu(111)ピーク。

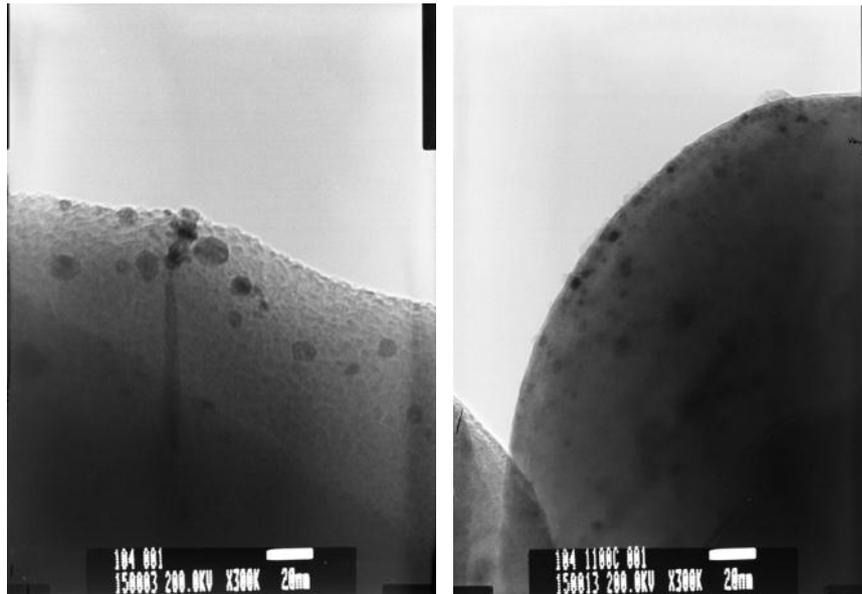


図5 CA 釉試料（1%還元焼成）のTEM写真。
左；再焼成前、右；再焼成後。

また、図4にこれらCA 釉試料の 43.5° 付近のCu(111)ピークの詳細なX線回折結果を示す。これから、焼成時の還元ガス濃度が増すことによってこのピークの大きさが増加しているものの、ピンク色（再加熱前）試料と赤色に変色した（ 1100°C 再加熱後）試料のピークはほとんど変化していないことがわかる。したがって赤色変色しても、釉中の金属銅粒子の大きさや量に変化はないことがわかる。図5に再加熱前後のCA 釉試料（1%還元焼成）のTEM写真を示す。これから釉中には数nm~20nm程度の微粒子が多く観察された。またEDS分析によってこの粒子は金属銅あることを確認した。しかしながらTEM観察の結果からは再加熱による赤変色の前後で粒子の量や大きさに大きな変化はなかった。

また、図6にCA 釉より赤く発色したBA 釉試料のX線回折測定結果を示す。これから、還元焼成した試料は、CA 釉試料と同様に金属銅のピークが確認できたが、このピークはCA 釉試料より小さかった。図7は再加熱によって、より赤色変色した1%還元焼成のCA 釉とBA 釉試料のこの金属銅ピークを詳細に測定したX線回折結果である。これからもCA 釉試料よりBA 釉試料の方が金属銅のピークが小さいことがわかる。また、発色変化した再加熱前後の試料は、CA 釉、BA 釉共に金属銅のピーク形状に変化はない。したがって赤変色しても釉中の金属銅粒子の大きさや量に変化が無いことがわかる。さらにBA 試料は再焼成前後の赤く発色した試料とピンク色発色した試料（1%RF 焼成試料）ともTEM観察でCA 試料のような金属銅微粒子を確認することができなかった。以上の結果からX線回折やTEMで検出できるある程度の大きさの金属銅粒子（釉中に還元焼成によって析出した微粒子）は赤色変化前後では変化しておらずこれら金属銅微粒子が赤変色には影響していない事がわかる。

3 XAFS 分析

図8に、BA 釉試料のXANES結果を示す。これから、再加熱前のピンク色発色した試料(1%RF)は、ガラス中の銅の大部分が金属銅よりむしろ Cu_2O の特徴に近い結果であった。但し、図9のEXAFS結果に示すとおり、この乱れた波形から、ガラス中の Cu_2O は結晶性が非常に悪い状態(粒子が非常に小さい)ことがわかる。一方で、再焼成後の赤発色した試料(1%RF 1100C)は、吸収の立ち上がり位置が金属銅のエネルギーに近いという特徴が現れた。

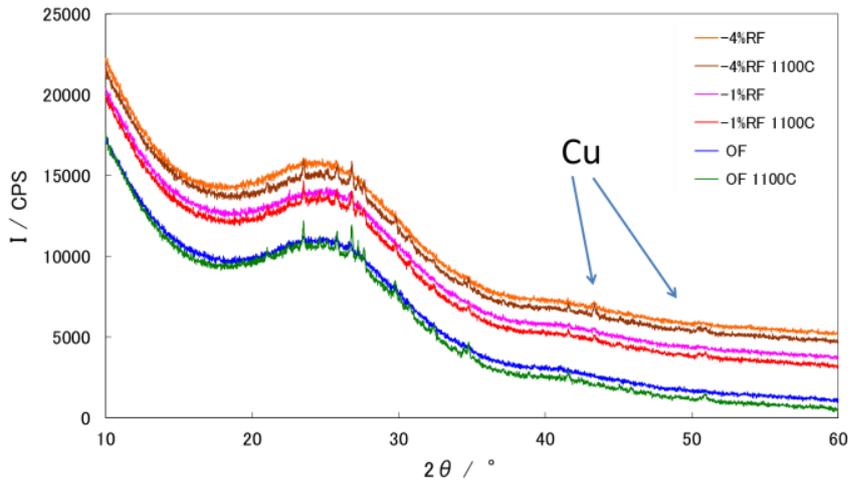


図6 銅釉の X 線回折結果 (CA 釉) .

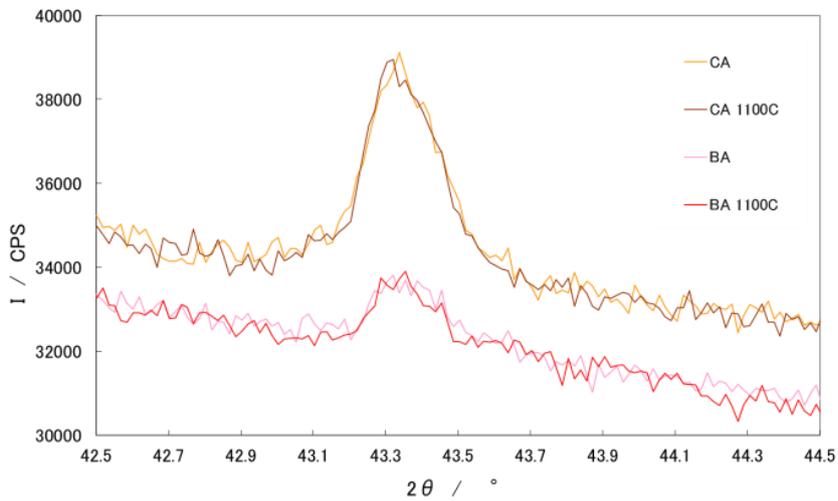


図7 CA 釉の Cu(111)ピーク.

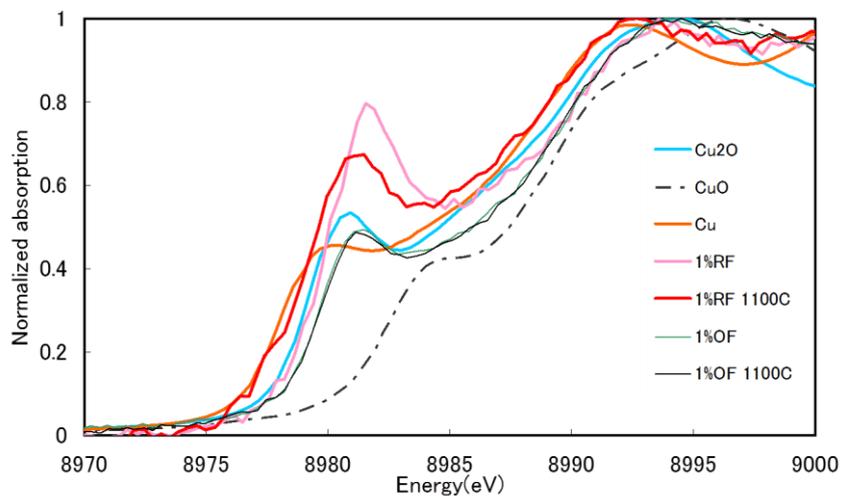


図8 BA 釉の Cu K-edge XANES 結果.

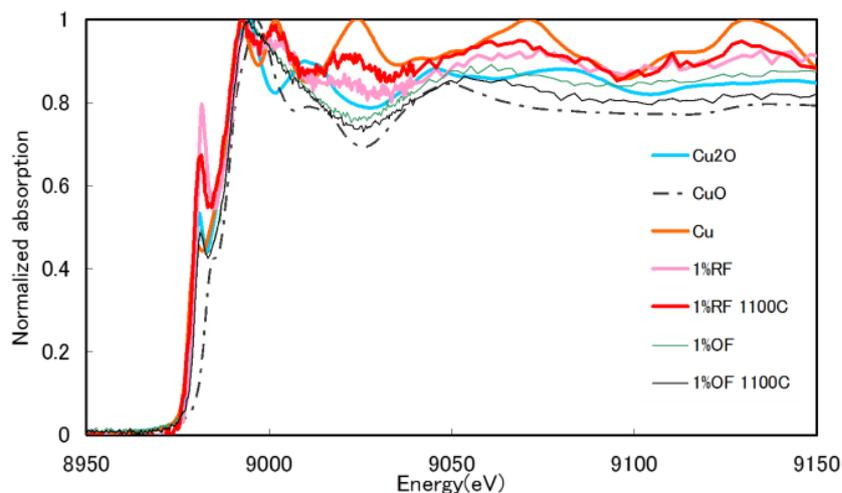


図9 BA 釉の Cu K-edge EXAFS 結果.

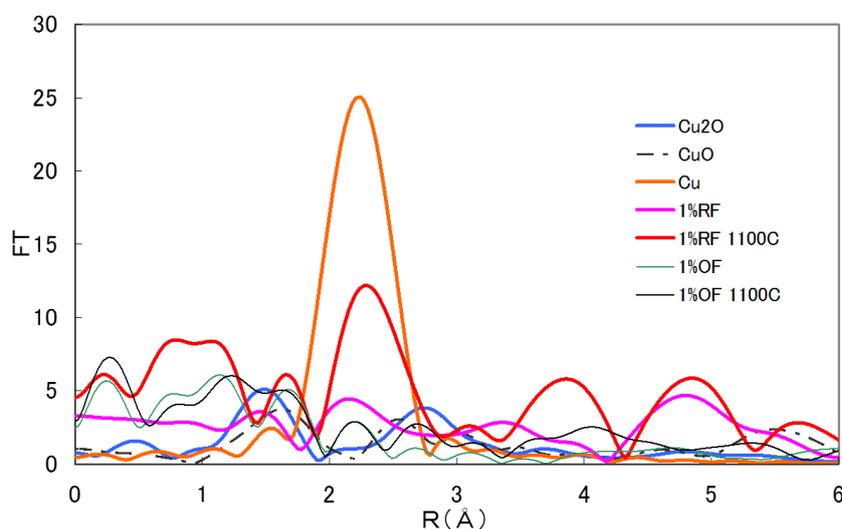


図10 BA 釉試料の Cu K-edge 動径分布関数.

また、図9に示すとおり再焼成後の赤発色した試料(1%RF 1100C)は金属銅の波形の特徴がでた。但し、この金属銅も波形の乱れから、非常に結晶性が悪い状態と思われる。図10にBA 釉試料の動径分布関数を示す。再焼成後の試料は再焼成前より、明確に金属銅の原子間距離に相当するピークの割合が増えている傾向があった。

以上の結果から、結晶性が悪い(おそらく1nm以下の非常に小さいサイズの)金属銅が赤発色後で増えており、この結晶性が悪い金属銅が銅赤釉の赤発色に影響していると考えられる。

5. 今後の課題：

数nm(銅原子数~数十個程度)以下のサイズの非常に小さいCu粒子が赤く発色することが可能なのかを構造解析の専門家の指導のもと、検討を行う予定である。

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)

・銅釉 (辰砂釉)

釉薬に 0.3～2wt%程度の CuO、CuCO₃ 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。