

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1311139L

BL番号：11

(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、堤靖幸
A.Shiraishi, K.kimura, M.kugishima, Y.Tsutsumi

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）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記して下さい。
- ※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。（トライアルユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

従来の有鉛上絵「もよぎ」と同等の発色及び透明性を有する無鉛銅緑上絵の開発のために、無鉛フリットに添加する各種の銅化合物の検討を行った。その結果、発色材に金属銅を用いることで緑色発色の銅上絵を作製することができた。しかしながら、この銅緑上絵には小さな斑点が残り、これが原因で上絵の彩度も暗くなっていたため、この斑点对策を目的とした金属銅の添加量、粒径の検討を行った。金属銅の添加量、粒径の検討で斑点の抑制はできたものの、銅上絵が緑発色するためには、添加する金属銅の粒径等の一定の条件が必要であり、斑点の解消までは至らなかった。また、XAFS 測定の結果から青、緑色発色試料共に上絵中の銅の明らかな状態変化は認められなかった。

(English)

The lead overglaze enamel has been used for the overglaze decoration of porcelain. However, the non-lead overglaze enamel has spread gradually in recent years. A non-lead overglaze does not necessarily become the same as coloring of a lead overglaze. In this research, the copper non-lead overglaze of coloring similar to a lead-overglaze "MOYOGI" was developed. The overglaze of green coloring was able to be produced by using metal copper for coloring material. However, the small black spot occurred in this copper green overglaze. Although the spot decreased because the amount of addition of metal copper and particle diameter transition, this was not all able to be erased. Moreover, in XAFS measurement, the change of state of the copper contained in a blue non-lead overglaze and a green non-lead overglaze, respectively was not found.

2. 背景と目的

有田焼上絵加飾の代表的な色の一つに「もよぎ」といわれる発色源に銅を用いた緑色上絵がある。従来の伝統的な「もよぎ」上絵は、有鉛フリットに酸化銅を添加したもので、緑色で透明性が高いという特徴を有している。一方で消費者の環境問題や安全意識の向上に対応するために、上絵の無鉛化が進んでいる。この無鉛化された上絵の大部分は従来の有鉛上絵に劣らない発色、透明性を得ることができたが、無鉛上絵では伝統的な従来の有鉛上絵の発色・透明性を得るのが難しいものが一部ある。この「もよぎ」は葉などを表現する重要な上絵であるが無鉛上絵では、有鉛上絵と同じように発色材として酸化銅のみを用いても青色にしか発色せず、酸化クロムやプラセオジウムジルコン黄等の顔料を添加し色合わせをしないと、「もよぎ」色の再現は難しい。このためにもよぎ色の無鉛上絵は有鉛上絵よりも上絵層が厚くなるにしたがって透明性が劣ってしまう場合がある。本研究では従来の有鉛絵具と同等の高い透明性のもよぎ色を無鉛上絵で得るための発色材の開発を目的とした。

昨年度報告したシンクロトロン光分析による上絵発色機構の解明において、XAFS 測定の結果から上絵試料中の銅は有鉛、無鉛にかかわらず構造的な大きな変化は起きていないという事がわかった。また、銅によるガラスの緑色発色は織部釉等の例からも鉛が必須でないことがわかっている。しかしながら、有鉛上絵と無鉛上絵では明らかな発色の違いが生じているため、この発色変化の原因はガラス中の銅の構造変化ではなく、ガラス中の銅の分散性等の原因が考えられる。

そこで、本年度はガラス中の銅の分散性に着目し、添加する銅化合物の検討や添加する銅化合物の粒径の検討等を行い銅を用いた緑発色上絵の開発を試みた。

さらに、上絵ガラス中の銅粒子の分散状態が上絵発色に及ぼす影響を調べるために、発色が異なる銅上絵試料のSAXSによる測定を試みた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

有田地区で市販されている無鉛上絵フリットに、種類・粒径が異なる様々な銅化合物を Cu_2O 換算で約3mass%になるように添加し、上絵具試料を作製した。これら上絵具試料を施釉磁器陶板上に塗布し、電気炉を用い800℃焼成して上絵試料を作製した。

また上記の上絵具試料を直径1cm程度の球状に成形してこれを800℃で焼成し、上絵（ガラス）醜を作製した。この試料を粉碎してX線回折測定に用いた。

作製した試料は目視による色評価を行なった。

上絵試料の発色に影響を及ぼしている銅の状態を調べるため、九州シンクロトン光研究センター（Saga-LS）のBL11で蛍光法によってXAFS測定を行った。XAFS測定の標準試料は、高純度試薬をBNで希釈（約2mass%）してペレット状に成形した試料を用い、透過法によって測定を行った。

さらに、上絵ガラス中の銅粒子の分散状態を調べるために、BL11でSAXS測定を試みた。

4. 実験結果と考察

4.1 添加物の種類の影響

無鉛上絵の発色材として様々な種類の銅化合物を用い上絵試料の作製を行った。その結果、金属銅粉末を無鉛フリットに添加し作製した試料が緑色発色を呈した（図1）。



有鉛(Cu_2O 添加)

無鉛(Cu_2O 添加)

無鉛(Cu 添加)

図1 添加物の変化による銅上絵の発色変化。

しかしながら、金属銅を加えて緑色発色させた試料は従来の有鉛銅緑上絵に比べ不透明で暗い発色になってしまった。この原因を調べるために開発した銅緑上絵をビデオマイクロスコープで拡大観察した結果、小さな斑点が多数確認された（図2）。

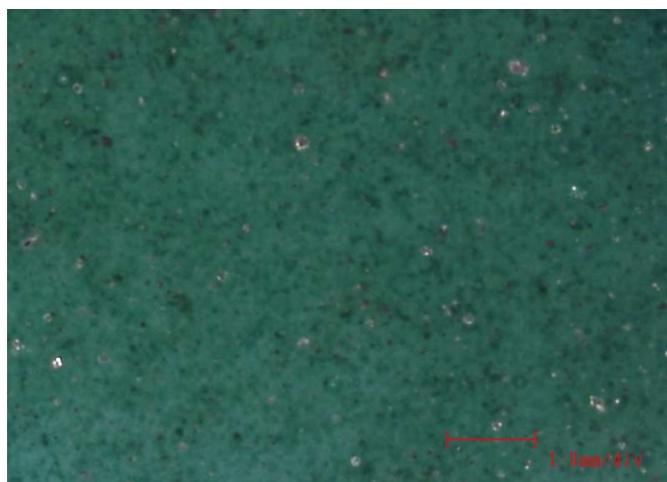


図2 開発した銅緑上絵の拡大写真（25倍）。

この斑点が上絵の透明性を低下させ且つ発色が暗くなる原因になっていることがわかった。そこで添加する

金属銅の添加量および粒径変化によりこの斑点を無くし、より鮮やかで透明性が高い無鉛銅緑上絵の開発を試みた。

4.2 添加量の影響



図3 金属銅添加量の変化による銅上絵の発色変化.
左; 2.5mass%添加品、右; 1.5mass%添加品

図3に無鉛フリットに対する金属銅の添加量のみを変化させて作製した上絵試料の写真を示す。これから解るとおり、添加量を2.5mass%から1.5mass%に減少させることで、斑点状の黒点は減少した。しかしながら、金属銅の添加量減少に伴い、発色が緑色から青色に変色してしまった。

4.3 粒径の影響

次に、無鉛フリットに添加する金属銅の粒径変化による銅上絵の斑点及び発色への影響を調べた。本実験では、平均粒径が75 μ m、10 μ m、3 μ mの金属銅粉末の試薬を用い無鉛フリットにそれぞれ2.5mass%添加し上絵試料を作製した。それぞれの粒径試料を用いて作製した上絵試料の写真を図4に示す。これからわかるように金属銅の粒径を小さくすることで上絵中の斑点は減少した。一方で、添加する金属銅の粒径が75及び10 μ mの金属銅を用いて作製した上絵試料は緑色を発色したが、粒径3 μ mで作製した上絵試料は青色発色であった。これから、上絵を緑色発色させるためには金属銅の粒径がある一定以上のサイズが必要であることがわかった。



図4 粒径変化による銅上絵の発色変化.
左; 75 μ m、中央; 10 μ m、右; 3 μ m

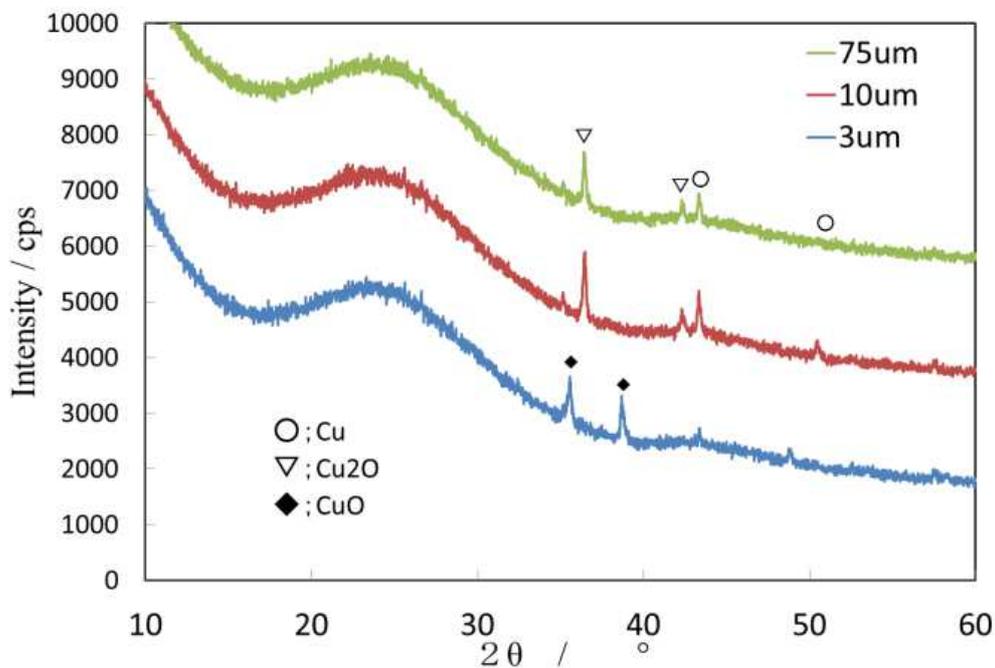


図 5 X 線回折測定結果.

図 5 に上絵試料の X 線回折結果を示す。これから、緑色発色を呈した 75、10 μm の試料は主に金属銅と Cu_2O のピークが見られたが、青色発色した 3 μm の試料は CuO のピークが主であった。

図 6 に粒径を変化させて作製した上絵試料と標準試料の XANES 測定結果を示す。これから、緑色発色した 75、10 μm を用いた試料は 3 μm の青色発色した試料と比較し立ち上がりのエネルギーが小さくなっている。これは、X 線回折結果と同様に、上絵(ガラス)中の金属銅または Cu_2O 結晶の影響であると思われる。また、図 7 に同じく、粒径を変化させて作製した上絵試料と標準試料の XAFS(EXAFS)測定結果を示す。緑色発色した試料と青色発色した試料は共に、波形が非常に似ており、また標準試料である CuO の波形に近くなっていた。

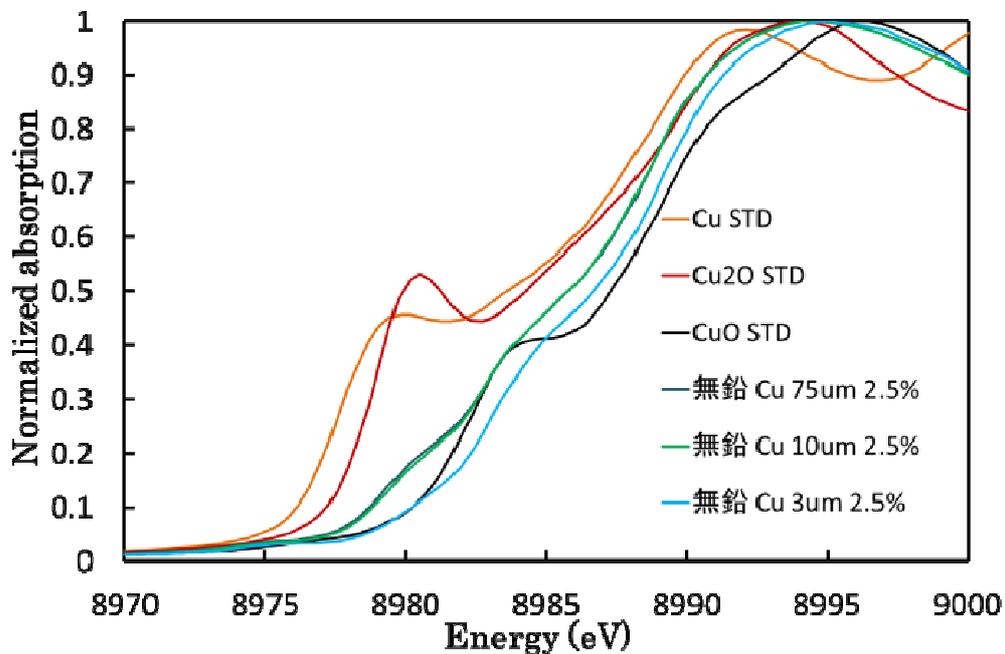


図 6 銅緑無鉛上絵の XAFS(XANES)測定結果.

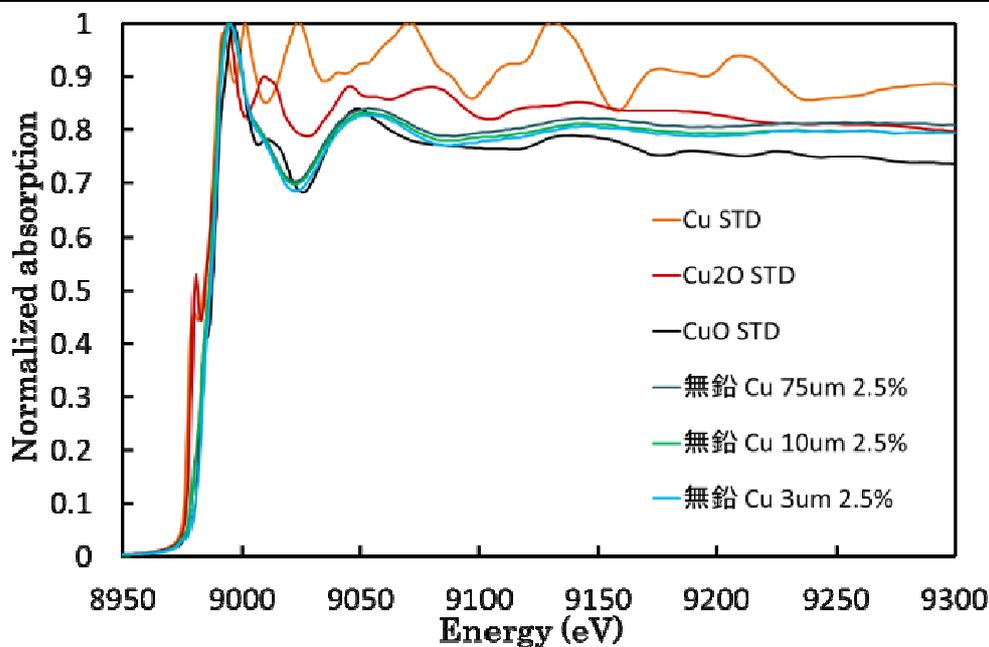


図7 銅緑無鉛上絵 XAFS(EXAFS)測定結果.

以上の結果から、上絵中に金属銅もしくは Cu_2O が存在している状態の時に緑色発色していることがわかった。しかしながら、銅緑発色する織部釉や有鉛緑色上絵は、この金属銅または Cu_2O がないために、これら金属銅、 Cu_2O が直接上絵の緑発色を呈しているとも考えにくい。また、XAFS測定結果でもEXAFSの波形が緑色発色試料と青色発色試料の大きな差はなかったことから、上絵中の大部分の銅の状態に大きな変化はないと予想される。

一方で、上絵中に金属銅または Cu_2O と思われる斑点が残っている場合に緑色発色している事実はあることから、この銅緑色発色の大きな原因の一つに酸化銅の分散性の違いが考えられる。

一般的に金属銅粒子径が小さい方が容易に上絵ガラスに溶けて分散しやすいと考えられ、粒子が大きいと溶け残りやすく、その残留粒子の周りは銅の濃度が高くなり上絵中のCuの分散性に不均質が生じると考えられる。

実際、開発した銅緑上絵をビデオマイクロスコープを用いて拡大観察したところ、金属銅または Cu_2O と思われる粒子状の斑点以外に、銅濃度の違いによって生じたと考えられるガラスのまだら模様が確認できた。またこの色が濃い部分の方がより緑色に発色して見える(図8)。

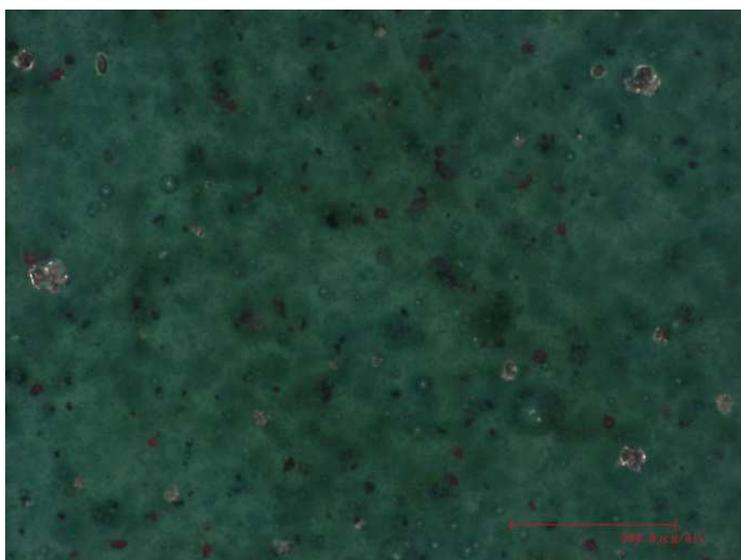


図8 開発した銅緑上絵の拡大写真(150倍)

しかしながら、現在のところこの銅の不均質分散が発色に影響しているという明確な証拠となるデータが無いため、今後はこれら試料の分散性や上絵中の粒度分布をSEMのEDSマッピングやシンクロトロン光を用いたX線小角散乱測定を行い、上絵中の銅の分散性と発色変化の関係を調べ、より鮮やかな銅緑無鉛上絵の開発条件を探る予定である。

また、同時に添加する金属銅の粒度や添加量をさらに細かく変化させ、より美しい緑色発色する上絵具開発も進めていく予定である。

以上の結果から、上絵中に金属銅もしくは Cu_2O が存在している状態の時に緑色発色していることがわかった。しかしながら、銅緑発色する織部釉や有鉛緑色上絵は、この金属銅または Cu_2O がいないために、これら金属銅、 Cu_2O が直接上絵の緑発色を呈しているとも考えにくい。また、XAFS測定結果でもEXAFSの波形が緑色発色試料と青色発色試料の大きな差はなかったことから、上絵中の大部分の銅の状態に大きな変化はないと予想される。

4.4 X線小角散乱(SAXS)測定

上絵中に金属銅または Cu_2O と思われる斑点が残っている場合に緑色発色している事実はあることから、この銅緑色発色の大きな原因の一つに酸化銅の分散性の違いが考えられる。

一般的に金属銅粒子径が小さい方が容易に上絵ガラスに溶けて分散しやすいと考えられ、粒子が大きいと溶け残りやすく、その残留粒子の周りは銅の濃度が高くなり上絵中のCuの分散性に不均質が生じると思われる。

そこで、ガラス中の銅粒子の分散状態を調べる方法として SAXS 測定を試みた。予備的な試験として今回測定に用いた試料は、銅上絵と同様にガラスに銅を分散させた辰砂釉を楔形に切断加工したものを使用した。今回測定に用いた試料の加工精度(試料の平滑性)が悪くデータを得ることはできなかったが、SAXS 測定に要求される試料加工精度を理解できたので今後は、銅上絵試料の SAXS 測定を行い、緑発色と青発色試料の銅微粒子の分散状態や粒径を調べる予定である。

H

6t5r4751

5. 今後の課題

現在のところこの銅の不均質分散が発色に影響しているという証拠となるデータが無いため、今後はこれら試料の分散性や上絵中の粒度分布をSEMのEDSマッピングやシンクロtron光を用いたX線小角散乱測定を行い、上絵中の銅の分散性と発色変化の関係を調べ、より鮮やかな銅緑無鉛上絵の開発条件を探る予定である。

また、同時に添加する金属銅の粒度や添加量をさらに細かく変化させ、より美しい緑色発色する上絵具開発も進めていく予定である。

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、XAFS

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下さい。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下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告	(報告時期：	年	月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期：	年	月)