

(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、釘島裕洋

A. Shiraishi, 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。そこで辰砂釉中の銅の状態を XAFS 分析によって調べ、赤色発色機構を調べた。

#### (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.

Then, the red coloring cause of the glaze was researched by measuring the state of the copper in Shinsya-glaze by the XAFS analysis.

### 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)

再加熱によって発色変化した辰砂釉試料は、釉の深さ方向の違いによる銅の状態変化を調べるために釉(ガラス)部分を楔形の薄片試料 (図3) に加工した。そして図4に示すように、これら試料の釉表面に近い部分A (表面からの深さ約0.3mm) と素地との界面に近い部分B (表面から深さ約0.5mm) 部分のCuK端のXAFS測定を行った。XAFS測定は九州シンクロトン光研究センターのBL11でSDDを用い蛍光法によって測定した。

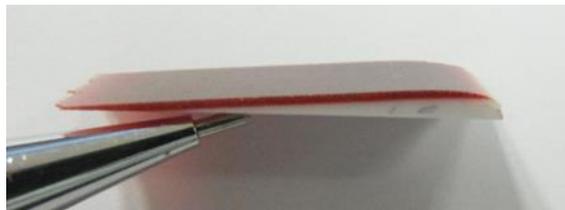


図3. 楔形に切断加工した釉試料

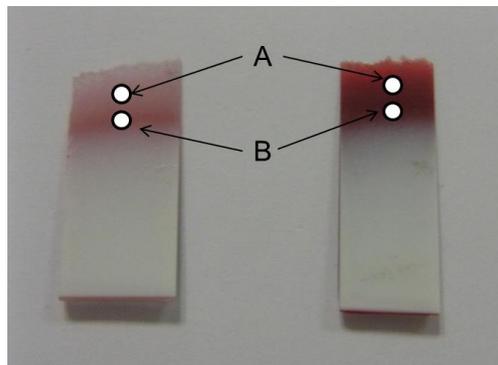


図4. XAFS測定場所

### 4. 実験結果と考察

今回の測定に用いた楔形の銅釉試料は、再加熱前のピンク色の試料、再加熱後の赤色試料共に釉表面に近い部分 A は色が薄く、素地との界面部分 B は色が濃くなっていた。

再加熱による赤色変化前後の辰砂釉試料の XAFS 測定結果を図5に示す。これから釉表面に近い A 部分の XAFS (EXAFS) の波形はでピンク色、赤色発色の釉試料共に非常に似ており、さらに再加熱前のピンク色の試料の素地との界面に近い B 部分も非常に似た波形を示した。一方再加熱後の赤色試料の素地との界面に近い B 部分の波形はこれらとは大きく異なった波形を示した。

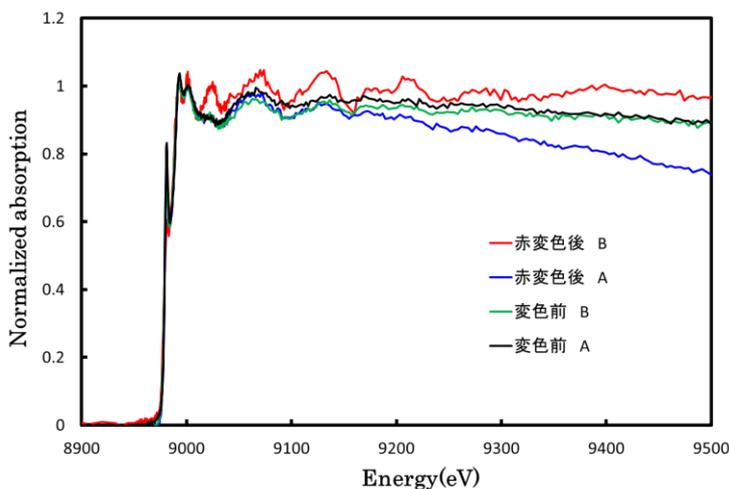


図5. 辰砂釉の XAFS 測定結果

また、図6に再加熱後のピンク色および赤色試料の素地界面に近い B 部分と標準試料である Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO の動系分布関数結果を示す。これから赤色変色した B 部分の銅の状態は金属銅に近くなっていることがわかる。

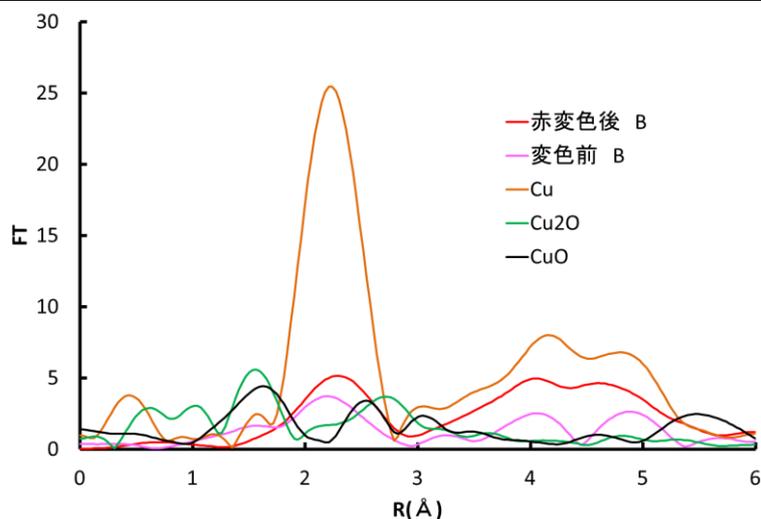


図6 Cu-K-edge 動径分布関数

これらの結果から、再加熱によって赤色変色した辰砂釉試料のより赤く発色している素地との界面部分には、金属銅が存在していることがわかった。  
この金属銅が辰砂釉の赤色発色に影響を及ぼしている可能性がある。

### 5. 今後の課題

再加熱によって赤色変色した辰砂釉試料のより赤く発色している素地との界面部分には、金属銅が存在していることがわかったが、金属銅のより詳しい状態(サイズや分布状態)は不明であるため、今後はこれの確認と、赤色発色と金属銅の関係性について調査が必要である。

### 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(2015年度実施課題は2017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： 2018年 2月)