

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(文科省交付金)

放射光分析を用いた辰砂釉(銅赤釉) の発色機構の研究

(佐賀県窯業技術センター)

○白石敦則・堤靖幸・吉田秀治・寺崎信・勝木宏昭

陶磁器業界.....市場の縮小

(有田焼の出荷額は平成2年度の1/3以下)

・背景

新興国の低価格商品の台頭(100円ショップ)

食文化の変化.....コンビニ弁当(食器を使わない)

飲食店や旅館などのコストダウン?

...等々

対応策

○コストダウン

・焼成温度低下による燃料費の削減

・生産効率の向上

.....等々

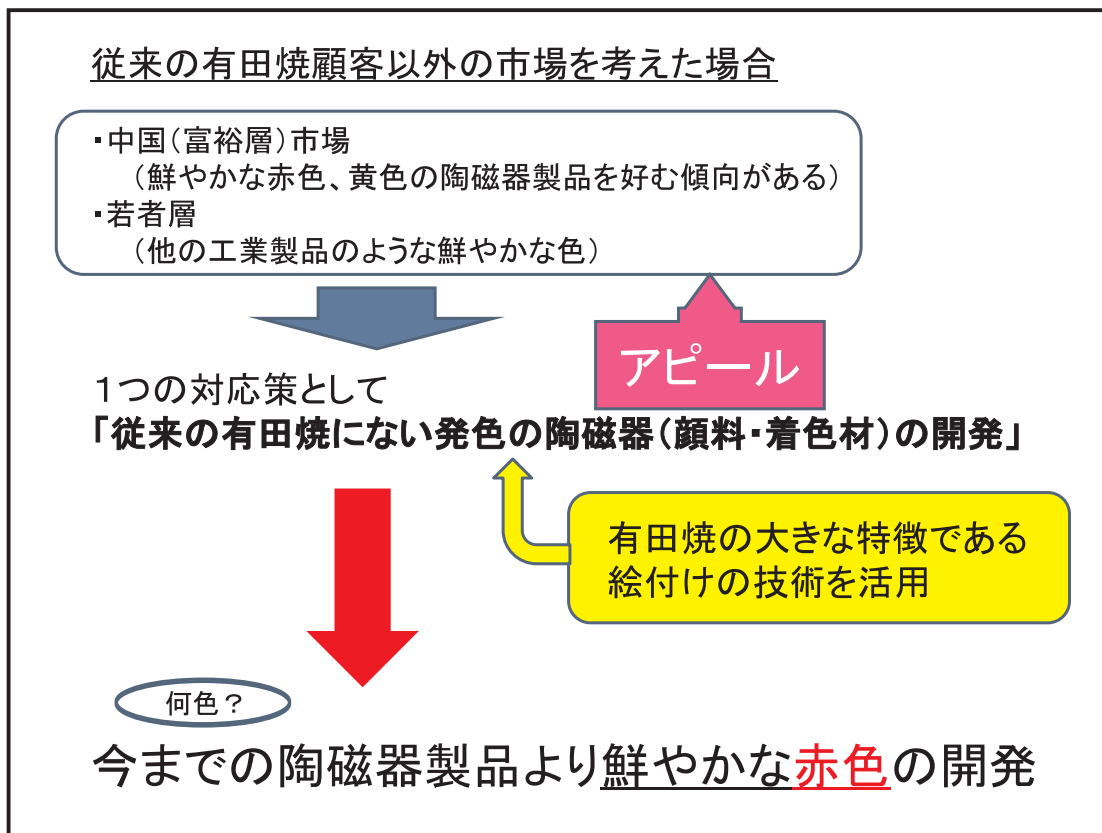
○高付加価値化

・伝統的な陶磁器製品の品質向上

・意匠的な改善

・高機能化(耐熱化、高強度化、軽量化.....等々)

.....等々



陶磁器の赤系の色

	発色源	色	使用可能温度	その他
鉄赤	Fe ₂ O ₃ 微粒子	茶赤	~800°C	酸化焼成のみ
セレン赤	硫化セレン	赤	~800°C	有害性
金赤	金微粒子	赤紫	~800°C	高価 発色が不安定
クロムスズ赤	スフェーン (CaO SnO ₂ SiO ₂ Cr ₂ O ₃)	赤紫	~1300°C	酸化焼成のみ
銅赤	金属銅? Cu ₂ O?	赤紫	~1300°C	還元焼成のみ 発色が不安定

銅赤(辰砂)釉

◎利点

陶磁器製品の中では比較的きれいな赤色発色。
毒性が無く、原材料価格も安い。

●欠点

発色の安定化が難しく、今でも製造技術の改善が行われている。



銅赤釉の発色安定化・更なる高彩度化できれば・・・
さらに・・・銅赤の顔料(着色材)ができれば……

新しい陶磁器製品
新たな市場

このような開発を行うためには発色機構を知ることが不可欠。

銅赤釉の赤色発色原因は？

釉中の

- Cu_2O のコロイド粒子が発色している。
- Cu の金属微粒子が発色している。

などと言われ、長く議論されてきた。

赤色発色原因の最近の研究では

- ◎Rayleighの散乱理論から Cu の微粒子は570nmで吸収がある。
- ◎ Cu 微粒子とその周りのガラス(シリカガラス)との誘電率の差が大きく、微粒子の周りに局所電場が生じ、表面プラズモンと共鳴することになる。この吸収波長が570nmでこれにより赤発色をする。

と言うような、 Cu (金属)の微粒子説が最も有力とされてきました。

一般的に、銅赤釉は釉薬に1～2wt%酸化銅を添加し、強還元で焼成して赤発色させると言われている。



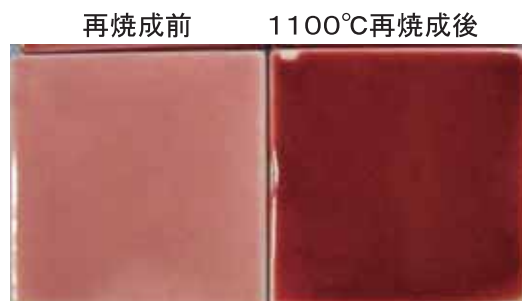
釉中に、より金属Cu微粒子が析出しやすい強還元焼成による銅赤釉の作製は、前述の赤色発色の原因が釉中に析出した金属Cu微粒子である事と矛盾していない。
また、銅赤釉中に金属Cu微粒子がTEM観察によって確認された報告もある。

一方で、辰砂釉を製造する現場においては、還元濃度が高すぎると、鮮やかな赤色発色がしない。という意見もまれに聞く。

→釉中の金属銅微粒子を増やすと色が悪くなる??

また、一度焼成してピンク色にしか発色していない銅釉を電気炉で再加熱(酸化雰囲気)すると赤色に発色するという現象も知られてる。

→酸化の再焼成で釉中に金属銅微粒子が増える??



再焼成による銅釉発色変化(BA釉)

今回はこの再焼成による赤色発色前後の試料の釉中の銅の状態変化を調べることで赤色発色の原因を調べた。

実験方法

試験用基礎釉

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

※各釉薬にはCuCO₃をそれぞれ0.5wt%添加

アルカリ土類金属を変化させている。(他の化学組成は同じ)

CuCO₃を添加しない釉は、いずれも無色透明なガラス。

実験方法

2種類の釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、これらを還元ガス濃度を変化させ1300℃で焼成し、評価用試料を作製した。

また、再加熱による発色の影響を調べるため、上記試料を電気炉(酸化焼成)で1100℃焼成を行った。

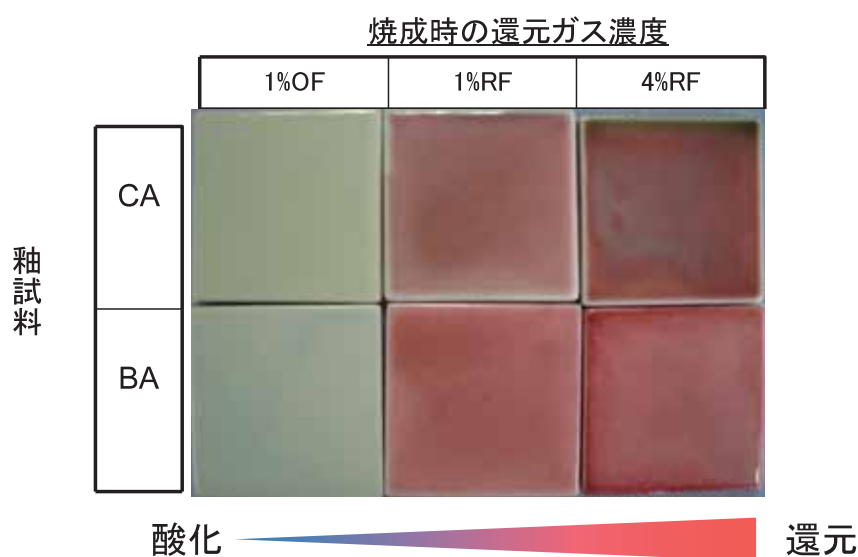
今回は、銅釉の発色メカニズムを解明するために、

◎XRD測定

◎TEM、EDS分析(九州大学超高压電子顕微鏡室;高分解能TEM 等)

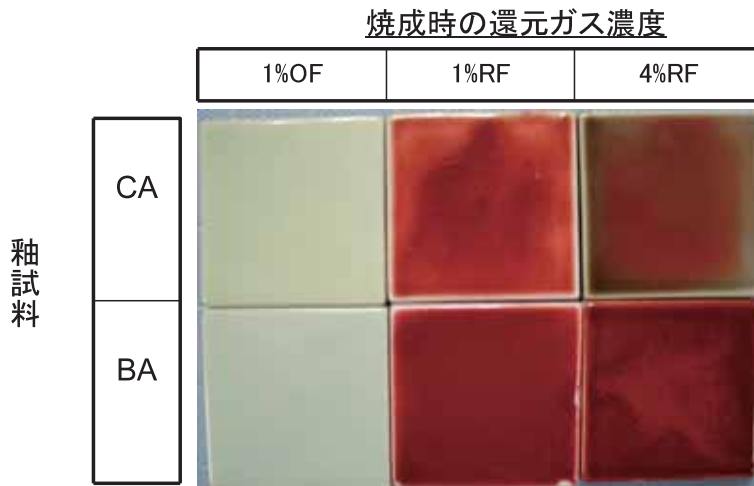
◎XAFS分析(九州シンクロトン光研究センター-BL11)

焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化

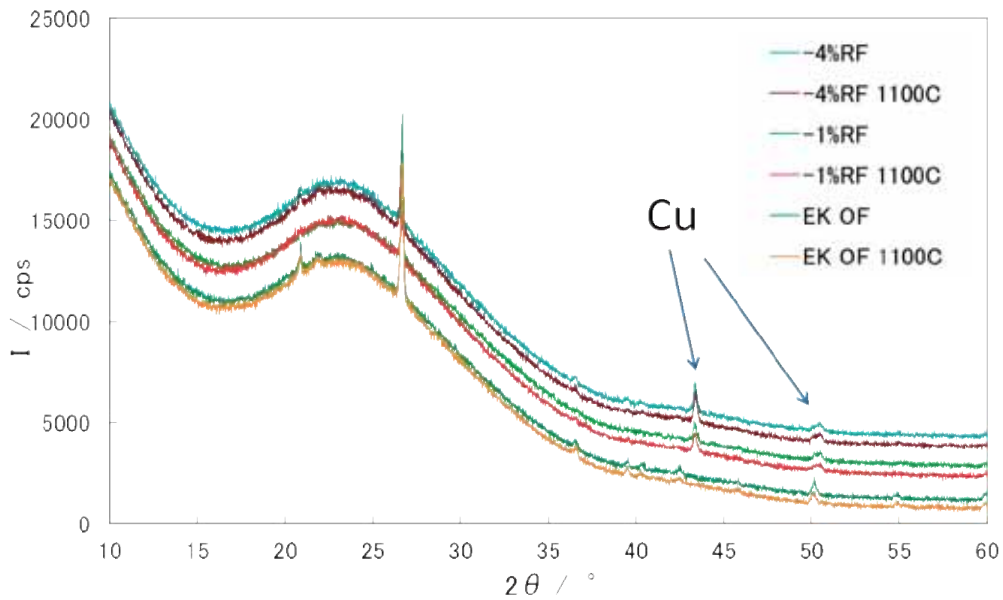


還元ガス濃度が高くなることで青色→ピンク色に変化。
還元ガス濃度が高いほど色の若干彩度が高くなる。
Ca→Baと原子が大きくなると、若干彩度が高くなる。

焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化 (1100°C再焼成品)

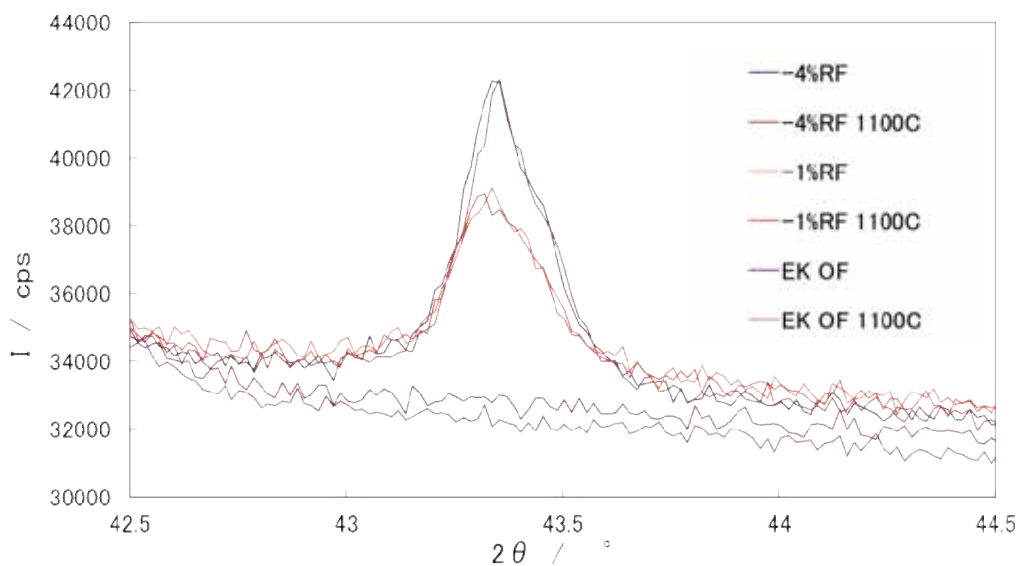


再焼成によって還元焼成試料はピンク→赤に変色。
還元ガス濃度が高いほど色の若干彩度が低くなる。
Ca→Baと原子が大きくなると、彩度が高くなる。



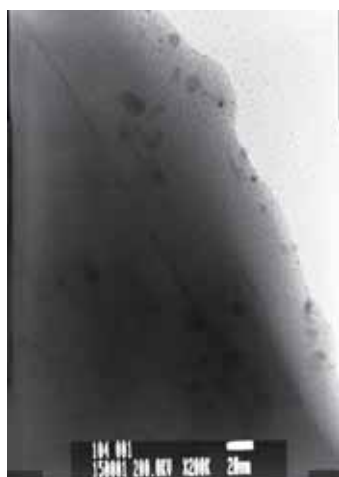
CA釉のX線回折結果

- ・還元焼成によって金属Cuのピークが出現。
- ・但し再焼成による赤変色前後では大きな違いは確認できず。



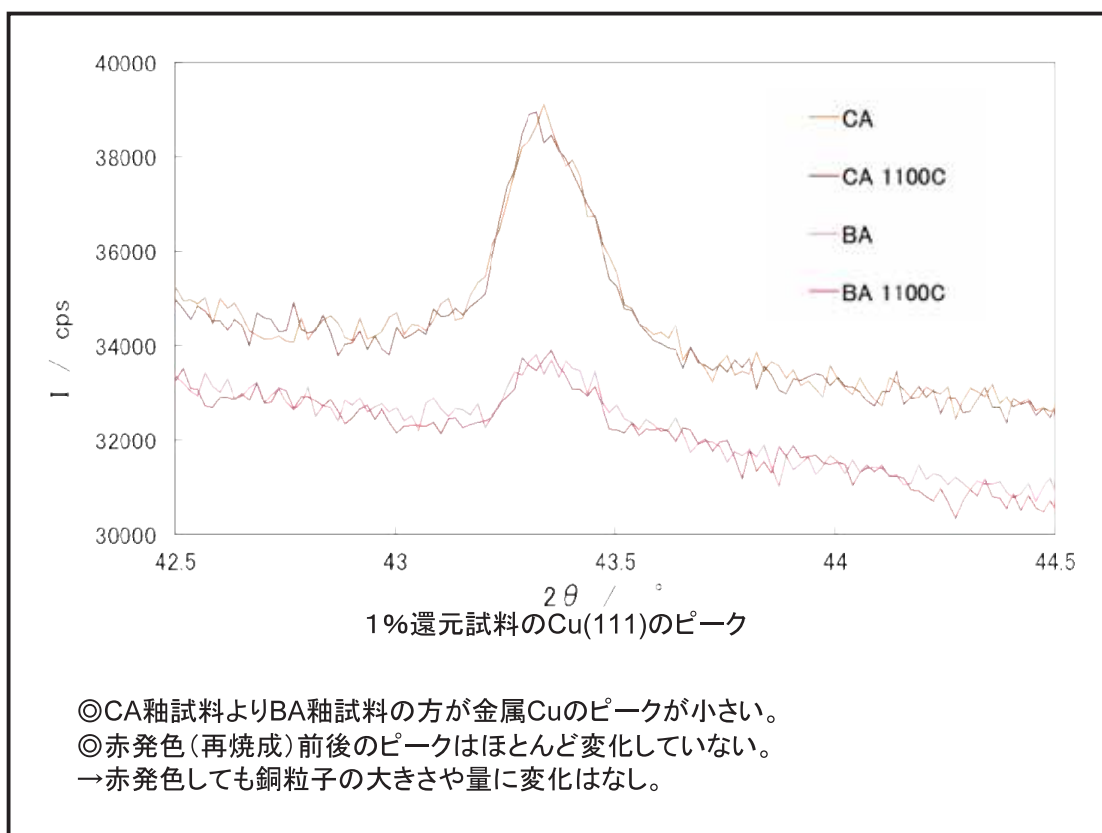
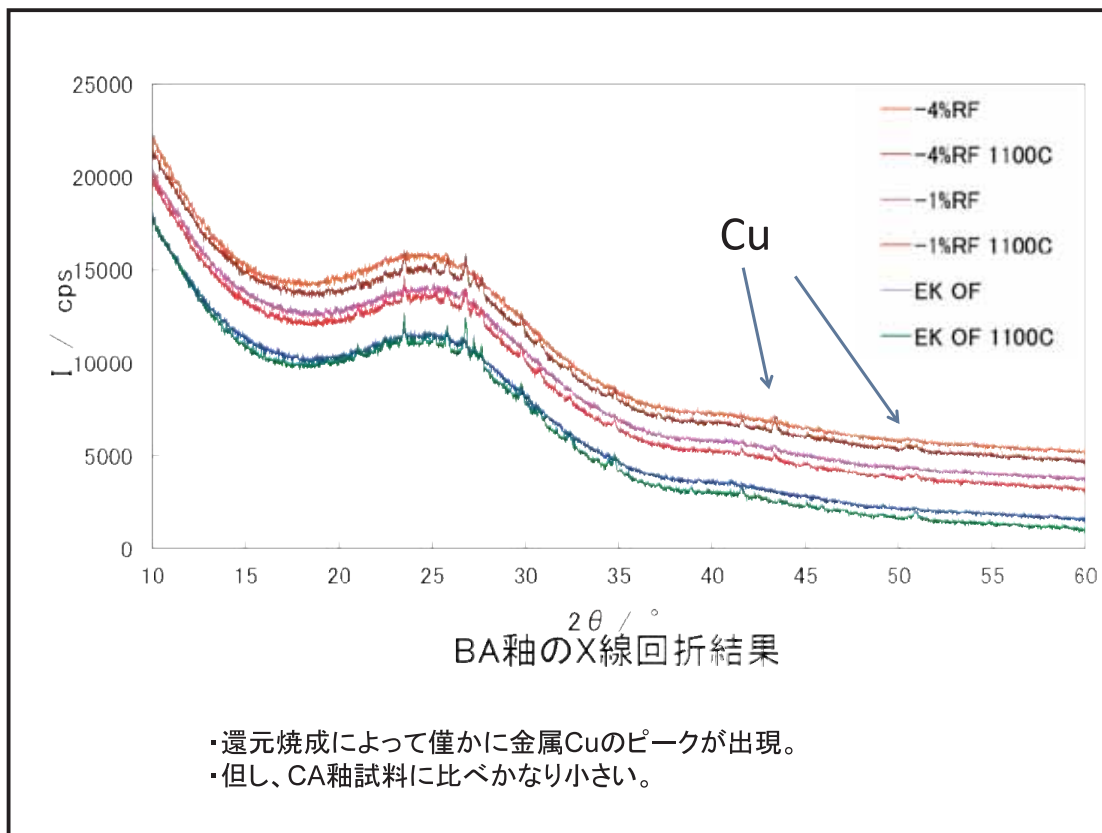
CA釉試料のCu(111)のピーク

焼成時の還元ガス濃度の変化によってピークの高さは変化しているものの、赤発色（再焼成）前後のピークはほとんど変化していない。
→赤変色しても銅粒子の大きさや量に変化はなし。



1%還元焼成CA釉試料のTEM像(左;再加熱前、右;再加熱後)

- ・数nm~20nm程度の金属Cu微粒子が多く観察された(EDSで確認)。
- ・赤発色前後で粒子の量や大きさに大きな変化はなかった。

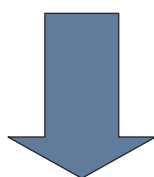


◎BA釉試料のTEM観察では、CA試料のような銅微粒子は観察されず。(1%還元試料、ピンク色、赤色試料共に)

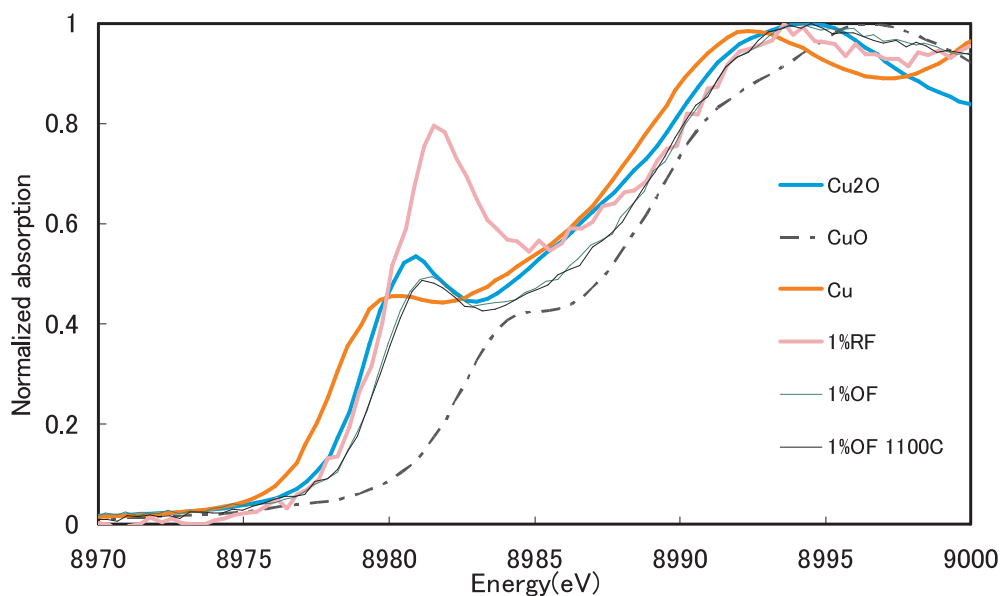


- XRD・TEMで検出できるある程度の大きさの金属Cu粒子は赤色変化前後では変化していない。
→赤色変色には影響していない。

ピンク色にしか発色しなかった試料と再焼成によって赤発色した試料の違いは？

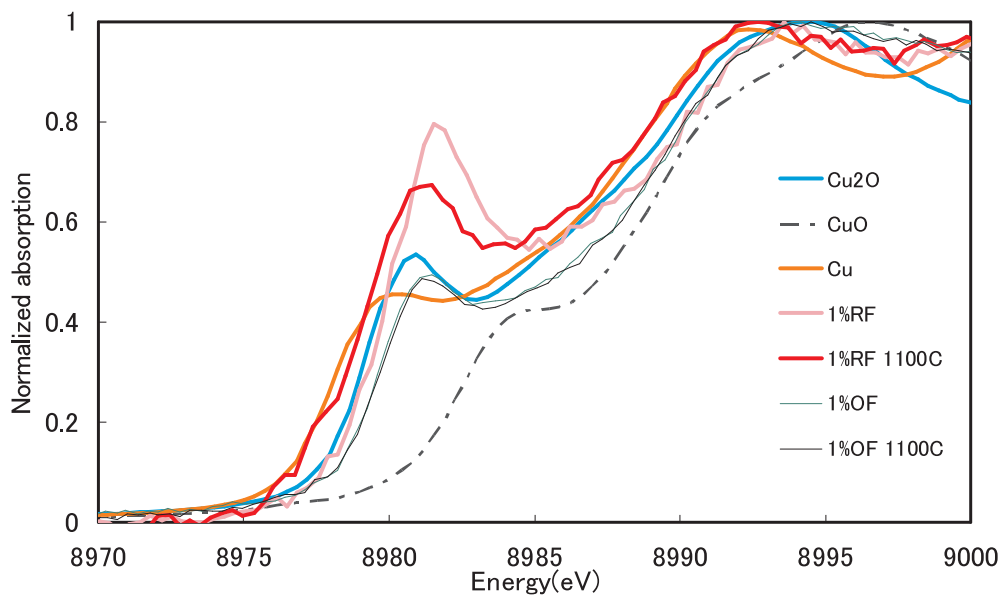


鮮やかに赤発色したBA釉試料のXAFS測定結果を比較



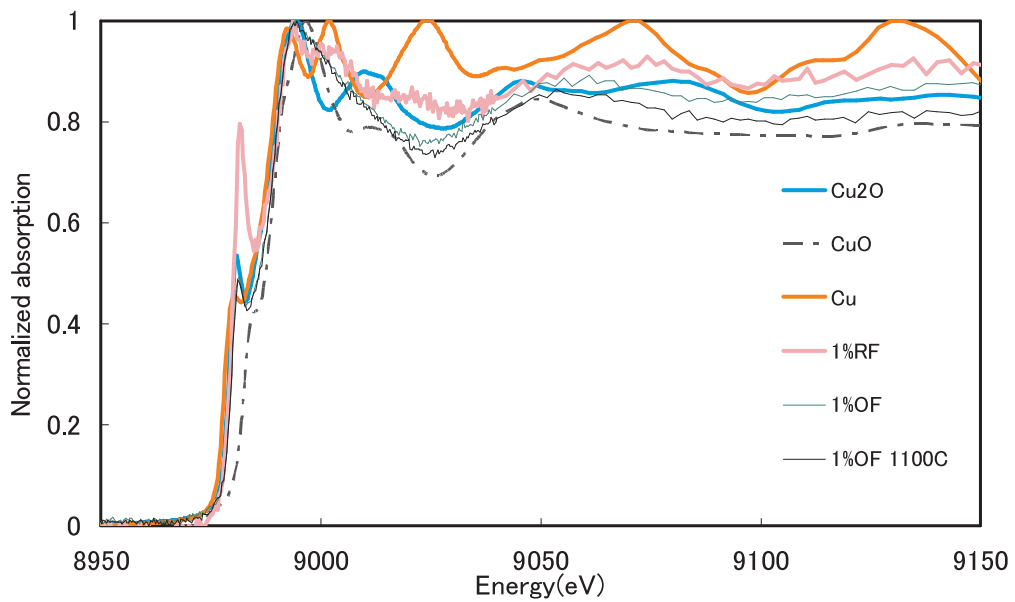
BA釉のCu K-edge XANES結果

◎ガラス中の銅の大部分は、金属CuよりむしろCu₂Oの特徴に近い。



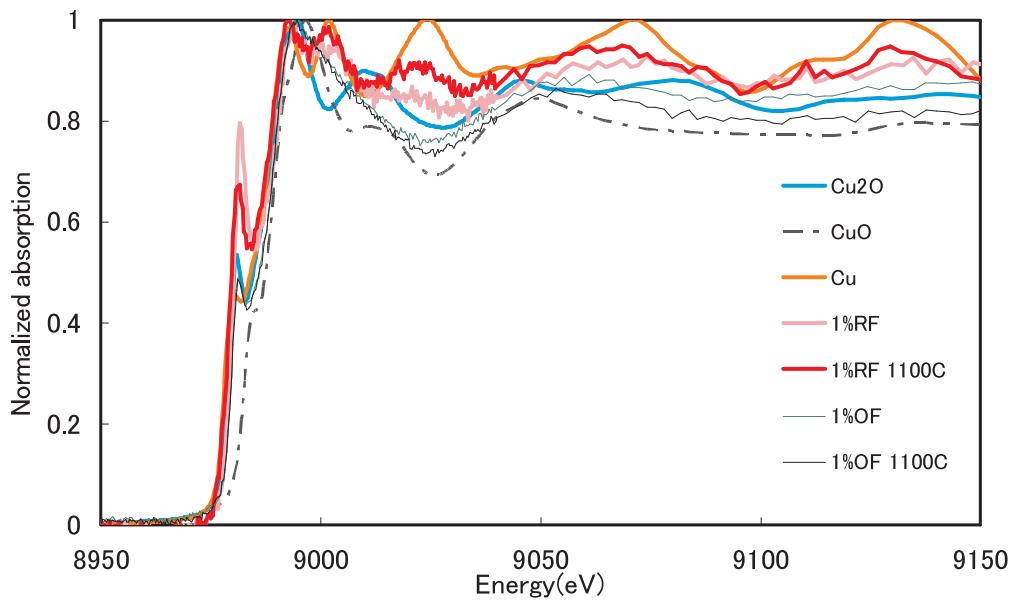
BA釉のCu K-edge XANES結果

◎ガラス中の銅の大部分は、金属CuよりむしろCu₂Oの特徴に近い。
◎しかしながら赤色発色した試料は金属Cuの特徴(立ち上がりエネルギーがシフト)もでている。



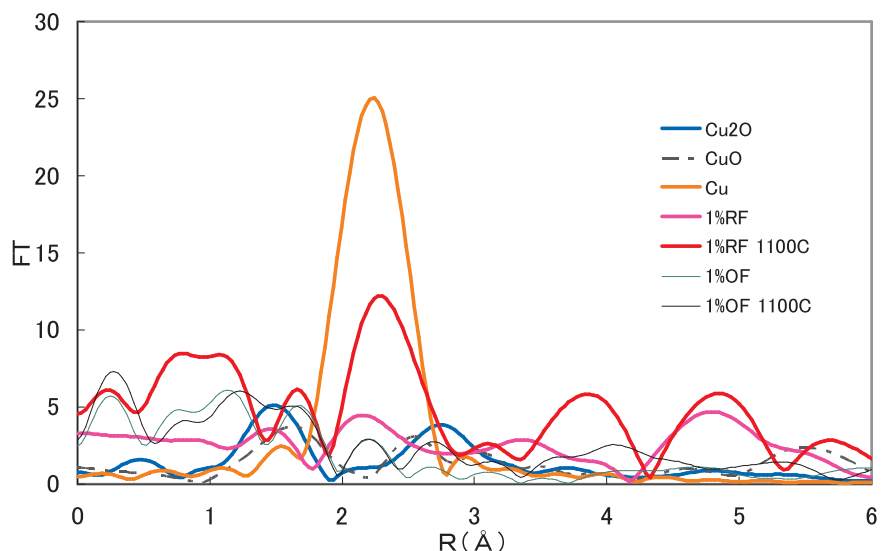
BA釉のCu K-edge XAFS結果

◎乱れた波形から、ガラス中の銅の多くは結晶性が悪いことがわかる。



BA釉のCu K-edge XAFS結果

◎乱れた波形から、ガラス中の銅の多くは結晶性が悪いことがわかる。
 ◎再焼成による赤発色後で金属Cuの特徴がある波形が現れた。



BA釉のCu K-edge 動径分布関数

◎再焼成後の試料は再焼成前より、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る。

◎但し、この金属Cuも波形の乱れから、非常に結晶性が悪いと思われる。

結晶性が悪い(非常にサイズが小さい)金属Cuが発色変化後で増えている事を示している。

以上の結果から

1 釉中に析出・分相した数～数十nmの金属銅が必ずしも赤発色の原因とは言えない。

2 釉中の結晶性が悪い(数nm以下の非常にサイズが小さい)金属Cuが銅赤発色に影響を及ぼしている可能性がある。



Rayleigh散乱やCu微粒子の表面プラズモンによる赤発色ではないのでは??



ではなぜ赤色発色??

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・・・検討を行う予定。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロtron光研究センター副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の隅谷氏、大谷氏、石地氏をはじめ九州シンクロtron光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。

XAFSデータの解析等は、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻の藤森教授に多大なご指導を頂きました。

また、TEM分析は九州大学超高压電子顕微鏡室の九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークの超顕微解析支援制度を利用し測定して頂きました。