

放射光分析を用いた辰砂釉の発色機構の研究

○白石敦則 堤靖幸 吉田秀治 寺崎信 勝木宏昭
佐賀県窯業技術センター

【緒言】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。その中で酸化銅や炭酸銅等の銅化合物を釉薬に添加した銅釉は、銅化合物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、主に経験に基づく製造技術によって行われているが、この中でも辰砂釉といわれる銅赤釉の発色制御は特に難しく、鮮やかな赤発色や、高い発色再現性を得るための様々な製造法等の改良が現在も行われている。本研究ではこの赤色発色する辰砂釉について、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、赤発色メカニズムの解明を試みた。

【実験方法】石灰釉およびバリウム釉の2種類の基礎釉に塩基性炭酸銅を0.5mass%添加させ辰砂釉試験用釉薬を調整した。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、評価用辰砂釉試料(約4cm角)を作製した。また、再加熱による発色変化の影響を調べるため、前記試料を電気炉(酸化焼成)で1100℃焼成を行った。これら試料を用い、発色に影響を及ぼしている釉中の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のBL11でLytle検出器(蛍光法)を用いて、XAFS測定を行った。また、上記陶板状の辰砂釉試料と同様な方法で作製した釉の塊を粉砕し、XRD測定およびTEM測定を行うことで釉中の銅の結晶状態や銅微粒子の形態観察を行った。

【結果と考察】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が知られているが、今回はこの再加熱による赤色発色前後の釉中の銅の状態変化を調べることで辰砂釉の赤色発色の原因を調べた。

XRD・TEMの測定結果からは、再加熱による赤発色前後の試料の釉中の銅粒子の結晶子サイズや量の変化を確認することができなかった。したがって、XRDやTEM観察で検出できるある程度の大きさ(数nm~数十nm)の釉中の金属銅粒子は辰砂釉の赤色変色には影響していないと考えられる。一方でXAFS測定結果では、釉中に析出した数nm~数十nmの大きさの金属銅ではなく、結晶性が悪い(非常にサイズが小さい)金属銅が赤色変色の前後で増えている事を示した(Fig.1)。したがって、結晶性が悪い(おそらく1nm以下の非常にサイズが小さい)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ことがわかった。

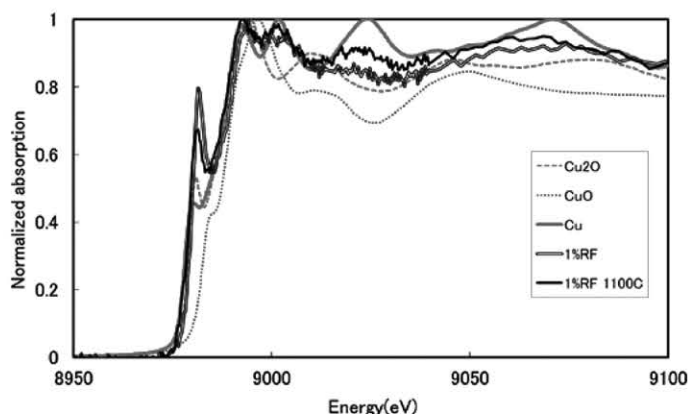


Fig.1. XAFS spectra of the copper glaze and copper standard substances.

※本研究は文科省・放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金により実施された。

放射光分析を用いた辰砂釉の 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

辰砂(銅赤)釉



- ◎長所
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。
- 短所
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。

辰砂釉の発色安定化・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。

辰砂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。
- ・ 金属銅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の散乱理論から銅の微粒子は570nmで吸収がある。
- ◎銅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、金属銅の微粒子説が最も有力とされてきました。

一般的に、辰砂釉は釉薬に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。

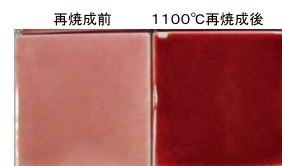


釉中に、より金属銅微粒子が析出しやすい強還元焼成による辰砂釉の作製は、前述の赤色発色の原因が釉中に析出した金属銅微粒子である事と矛盾していない。また、辰砂釉中に金属銅微粒子がTEM観察によって確認された報告もある。

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??

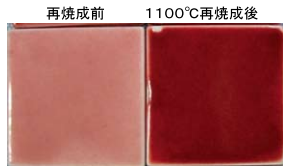
また、一度焼成してピンク色にしか発色していない辰砂釉を電気炉で再加熱(酸化雰囲気)すると赤色に発色するという現象も知られてる。

→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。



再焼成による銅釉発色変化 (BA釉)

実験方法

試験用基礎釉

CA (石灰釉)	0.5(K ₂ O Na ₂ O) 0.5CaO 0.6Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
BA (バリウム釉)	0.5(K ₂ O Na ₂ O) 0.5BaO 0.6Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

※各釉薬には塩基性炭酸銅をそれぞれ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)

塩基性炭酸銅を添加しない釉は、いずれも無色透明なガラス。

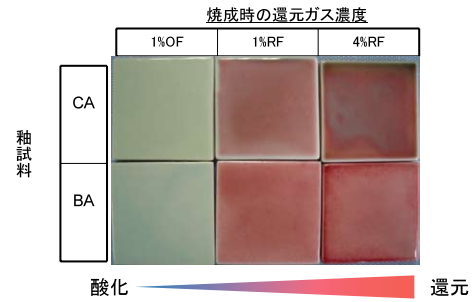
実験方法

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°C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°C焼成を行った。

今回は、辰砂釉の発色メカニズムを解明するために、

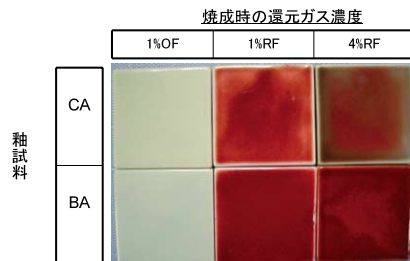
- ◎XRD測定
- ◎TEM、EDS分析 (九州大学超高压電子顕微鏡室; 高分解能TEM 等)
- ◎XAFS分析 (九州シンクロトン光研究センター-BL11)

焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化

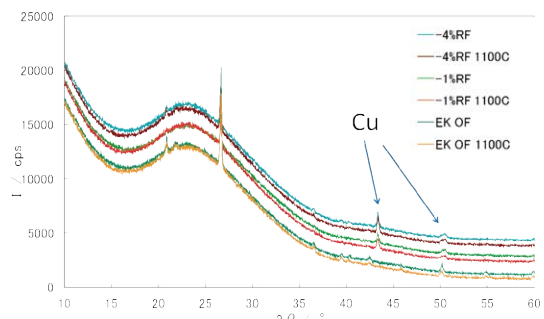


還元ガス濃度が高くなることで青色→ピンク色に変化。
還元ガス濃度が高いほど色の若干彩度が高くなる。
Ca-Baと原子が大きくなると、若干彩度が高くなる。

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)

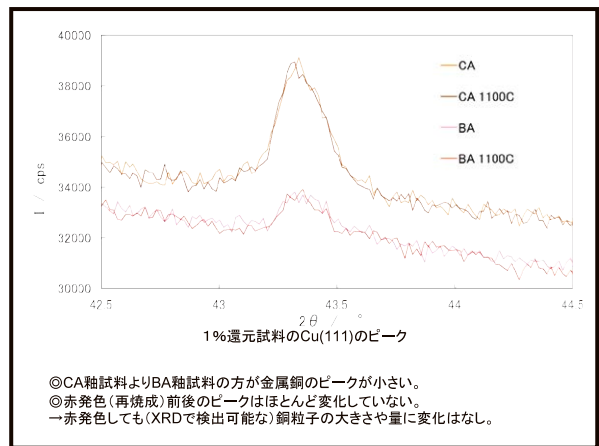
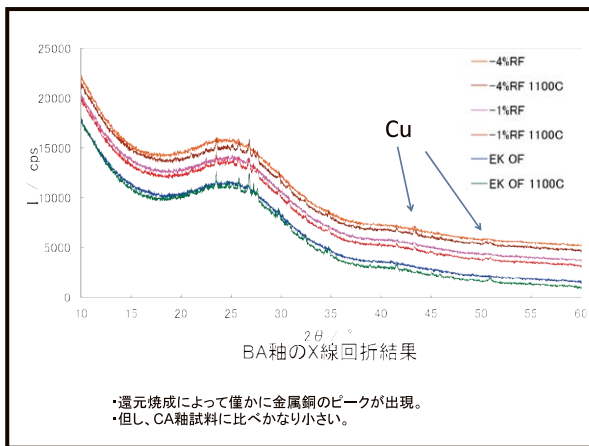
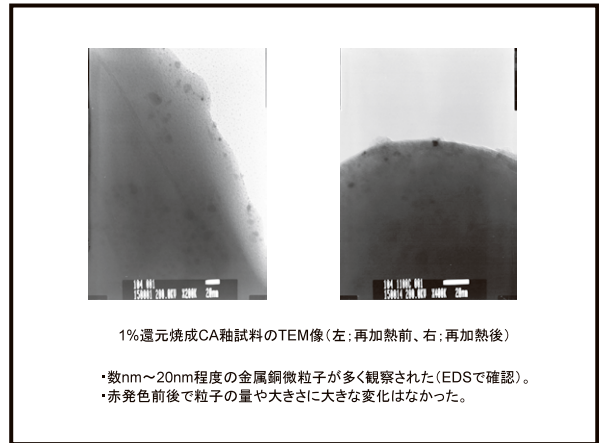
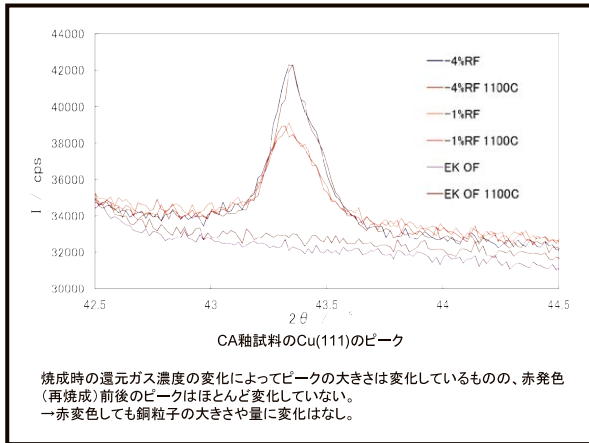


再焼成によって還元焼成試料はピンク→赤に変色。
還元ガス濃度が高いほど色の若干彩度が低くなる。
Ca-Baと原子が大きくなると、彩度が高くなる。



CA釉のX線回折結果

- 還元焼成によって金属銅のピークが出現。
- 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。



◎BA軸試料の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)

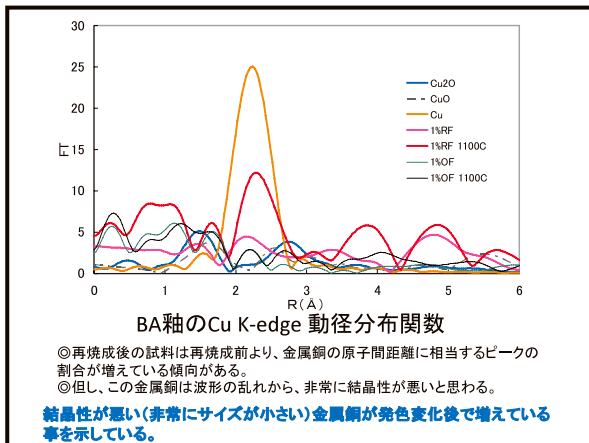
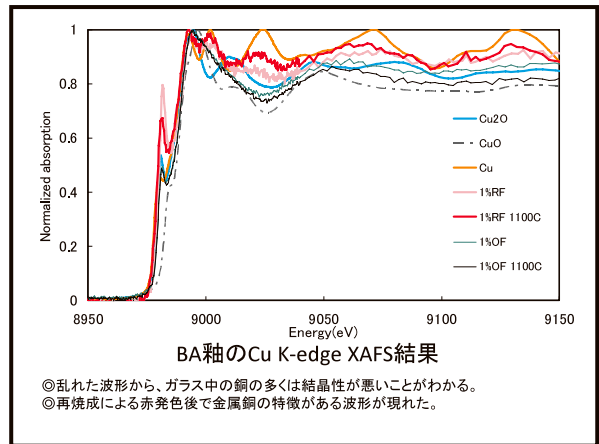
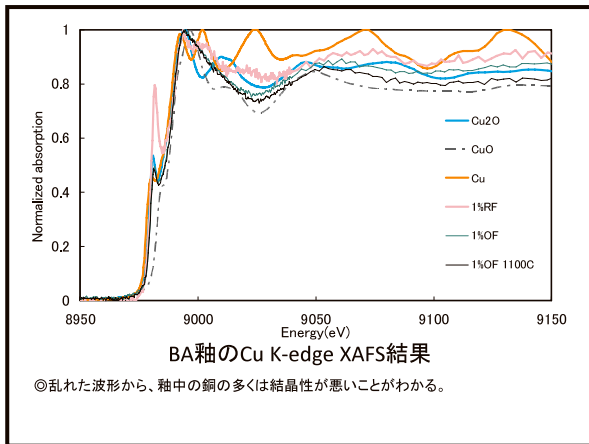
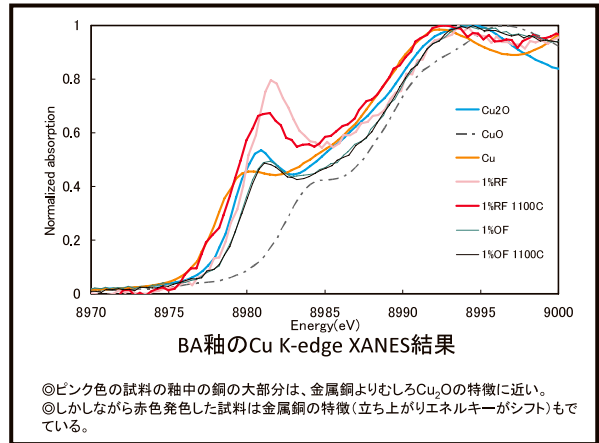
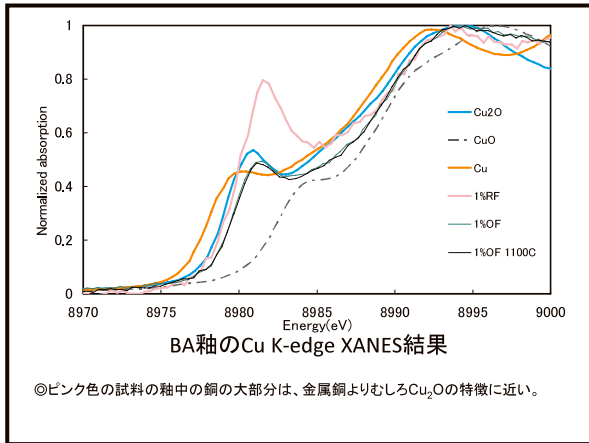
↓

- XRD・TEMで検出できるある程度の大きさの金属銅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軸試料のXAFS測定結果を比較



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(おそらくは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可能性がある。

↓

Rayleigh散乱や銅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??

1nm(銅原子数～数十個程度)以下のサイズの非常に小さい銅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。