

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。

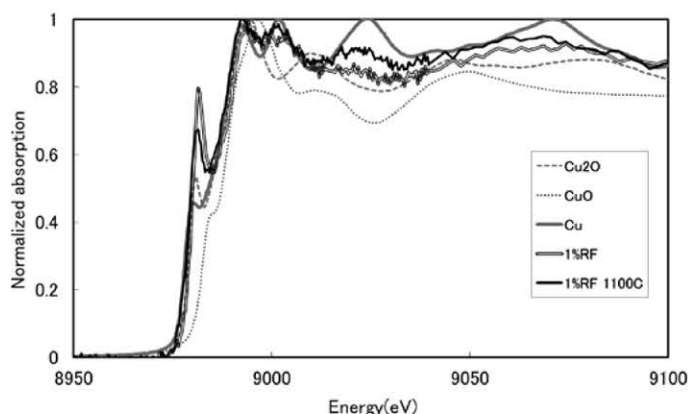


Fig.1. XAFS spectra of the copper glaze and copper standard substances.

※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

(文部科学省 放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金)

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

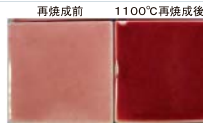
背景・目的

辰砂(銅赤)釉の発色原因について・・・Cu₂Oのコロイド粒子説と金属銅粒子説とで長い間論争されてきた。

最近の研究では ◎Rayleigh散乱の理論から金属銅微粒子は570nmで吸収がある。 ◎金属銅微粒子の表面プラズモンが原因の吸収波長が570nmでる。 ➡ 数～数十nmの大きさの金属銅微粒子説が有力とされてきた。

しかしながら、辰砂釉を製造する現場で、上記の金属銅説では説明しにくい？現象もいくつかある。

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。



再焼成による銅釉発色変化 (BA釉)

この再焼成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赤色発色の原因を調べた。

測定試料

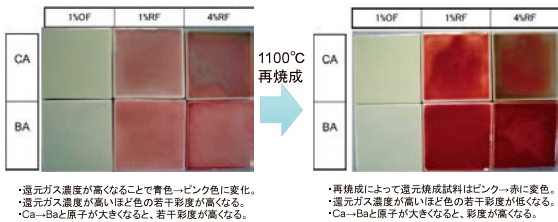
CA(石灰)釉	0.5(K ₂ O Na ₂ O)	0.5CaO	0.6Al ₂ O ₃	5SiO ₂
BA(バリウム)釉	0.5(K ₂ O Na ₂ O)	0.5BaO	0.6Al ₂ O ₃	5SiO ₂

※各釉薬にはCuCO₃をそれぞれ0.5wt%添加

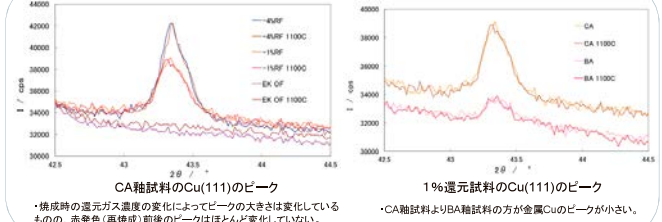
2種類の釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、これらを還元ガス濃度を変化させ1300°Cで焼成し、評価用試料を製作した。また、再加熱による発色の影響を調べるため、上記試料を電気炉(酸化焼成)で1100°C焼成を行った。

結果

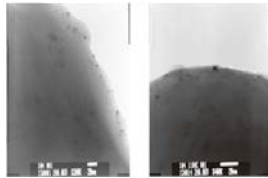
発色変化



X線回折



TEM



1%還元焼成CA釉試料のTEM像

(左:再加熱前、右:再加熱後)

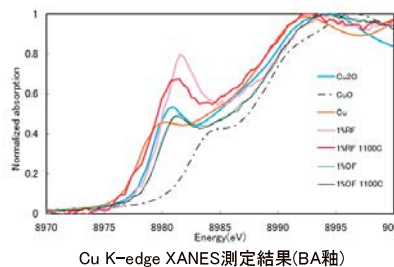
- ・数nm～20nm程度の金属銅微粒子が多く観察された(EDSで確認)。
- ・赤発色前後で粒子の量や大きさに大きな変化はなかった。

BA釉試料ではTEM観察で粒子を確認できなかった。

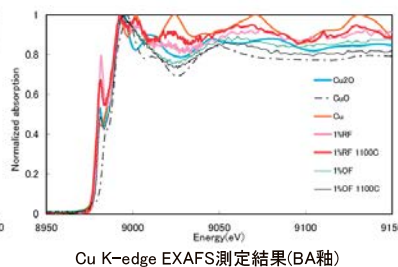
XRD・TEMで検出できる程度の大きさの金属銅粒子は赤色変化前後では変化していない。

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？

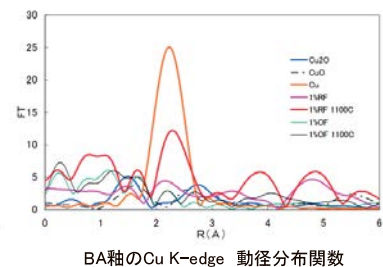
XAFS分析



◎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)がでている。



◎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。



◎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。

まとめ

ピンク色に発色した銅釉試料及びこれを再焼成し赤色発色した銅釉試料のX線回折およびTEM・EDS分析の結果から、釉中に析出・相分した数～数十nmの金属銅が必ずしも銅赤釉の赤発色の主な原因とは言えないことがわかった。また、XAFS測定の結果から銅釉中の結晶性が悪い(X線回折やTEM観察で確認できない、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ことがわかった。今後は数nm(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。