

## 13) 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

放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金

白石敦則、堤靖幸、吉田秀治、寺崎 信、勝木宏昭

陶磁器の発色技術(釉薬や下絵具、上絵具の発色等)は主に経験を基に確立されてきたが、その発色機構を科学的に検証した例は少ない。本年度は、青色から赤色まで幅広い発色を示す銅系釉薬について、シンクロtron光を利用した分析により銅の状態を解析し、銅系釉薬の発色メカニズムの解明を行なった。その結果、XRD 測定やTEM 観察、EDS 分析から銅釉の発色変化(ピンクから赤)の原因は数 nm~数十 nm の Cu 微粒子が析出・凝集したことによるものであると考えられたが、一方でXAFS 測定結果からは、XANES のプリエッジ形状が Cu より  $\text{Cu}_2\text{O}$  に近づいている結果が出ており、一部矛盾した結果になった。また、銅釉の発色がピンク色から赤色の違いがあっても XAFS の結果からは銅の大きな構造変化は起きていない事がわかった。

### 1. はじめに

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされていない。陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明することにより、任意に陶磁器の発色を再現することが可能となると考えられる。また、発色メカニズム解明によって新たな陶磁器の発色技術を創造する可能性があり、陶磁器に新規発色による付加価値を付与することが期待できる。

本研究では、シンクロtron光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。

昨年度までに青磁釉及び鉛釉、黒天目釉等の高濃度鉄釉の発色変化と、これら釉の発色源である鉄の状態の関連を XAFS 測定によって調べた<sup>1)~3)</sup>。その結果、釉の発色と釉中の鉄の価数変化は、密接な関連があるものの、鉄の価数変化のみが釉発色を支配していないこともわかった。

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、経験に基づく製造技術によって行われているが、この中で銅釉の一種である辰砂

釉といわれる赤色発色の釉の発色制御は特に難しく、再現性が高い発色を得るために様々な製造法の改良等が現在も行われている。

今年度の研究では青色、緑色、ピンク色、赤色と幅広い発色を示す銅系陶磁器釉について昨年度までの鉄系陶磁器釉分析の結果を参考に、シンクロtron光を利用した分析および解析により、釉中の銅の状態変化(価数変化等)を調査し、発色メカニズムの解明を行い、銅釉の新しい発色制御法の開発を目指し行なった。

### 2. 実験方法

表1に示す組成の基礎釉(2種類)に塩基性炭酸銅(炭酸銅)を 0.5mass%添加させ銅釉発色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°C焼成を行い、評価用銅釉試料(約 4cm 角)を作製した。

これら試料を用い、銅釉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tron光研究センター(Saga-LS)の BL11 で Lytle 検出器(蛍光法)を用いて、XAFS 測定を行なった。

Cu K-edge の XAFS 測定には、標準試料として Cu(99.9%), CuO(99.9%),  $\text{Cu}_2\text{O}$ (99.5%),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%),  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ (99.5%)の高純度試薬および塩基性炭酸銅(炭酸銅)  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を用いた。これらを BN で希釈(約 2mass%)してペレットを作製し、透過法によって測定を行

った。

また、X線回折測定は、パナリティカル製 X'PertPro (半導体検出器使用) および SAGA-LS のデバシェラーカメラ (BL-15) で測定を行った。

表1 銅釉試験用基礎釉組成

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

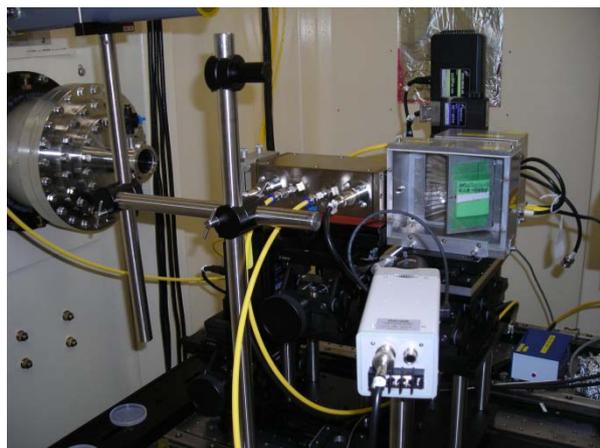


図1 Saga-LS BL11 XAFS 測定装置(Lytle 検出器).

銅釉試料中の銅系微粒子の形態観察および元素分析は透過型電子顕微鏡 (JEOL 製 JEM-2010) を用いて行った。X線回折および透過型電子顕微鏡観察に用いた銅釉試料は、上記陶板状の銅釉試料と同様な方法で作製した釉 (ガラス) の塊を粉砕した粉末状の試料を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 発色変化

今回の測定に用いた試料 (釉薬) は、一般的な石灰釉 (CA)、バリウム釉 (BA) の2種類の組成の基礎釉を用いて作製した。また、銅釉は再加熱によって発色が大きく変化することが知られているが、この再加熱による発色変化を調べるために各条件で作製した試料を電気炉 (酸化雰囲気) で 1100°C 再焼成を行った。

図2に CA 釉の焼成時の還元ガス濃度変化および 1100°C で再焼成させて作製した試料の写真を示す。これから、焼成時のガス雰囲気が酸化の場合は青色で、還元の場合

はピンク色に発色した事がわかる。また、1100°Cの再焼成によって、還元焼成試料はピンク色から赤色に変色した。

酸化焼成 (1%OF) 還元焼成 (1%RF)



図2 銅釉の各焼成条件による発色変化および再加熱の影響 (CA 釉).

上段: 1300°C焼成 (ガス炉)、下段: 上段試料を 1100°C再焼成.

図3に BA 釉の焼成時の還元ガス濃度変化および 1100°C で再加熱させて作製した試料の写真を示す。これから、CA 釉同様に焼成時のガス雰囲気が酸化の場合は青色で、還元の場合はピンク色に発色した事がわかる。また、BA 釉の 1100°Cの再焼成による還元焼成試料の変色は CA 釉以上に大きく彩度が高い鮮やかな赤色になった。

酸化焼成 (1%OF) 還元焼成 (1%RF)



図3 銅釉の各焼成条件による発色変化および再加熱の影響 (BA 釉).

上段: 1300°C焼成 (ガス炉)、下段: 上段試料を 1100°C再焼成.

#### 3.2 X線回折測定

図2に示した CA 釉試料と同様な方法で作製した CA 釉

(ガラス)の X 線回折測定結果を図4に示す。青色に発色した酸化焼成の試料(1%OF)は 1100°Cの再焼成の有無にかかわらず石英以外は殆どピークが現れなかった。また、ピンク色や赤色に発色した還元焼成の試料は(1%RF)、石英のピーク以外に金属銅のピークが出現した。

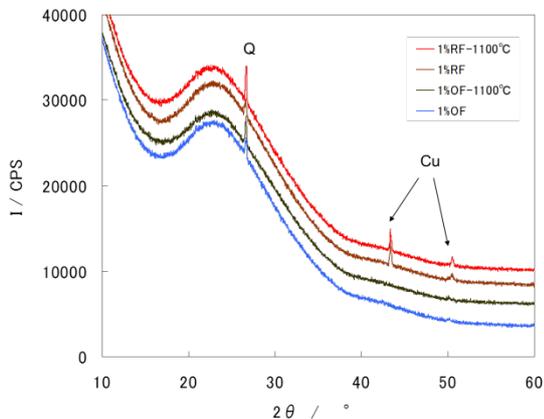


図4 銅軸の X 線回折結果(CA 軸).

同様に図3に示した BA 軸試料と同様な方法で作製した BA 軸(ガラス)の X 線回折測定結果を図5に示す。上記の CA 軸試料と違い、石英と珪酸バリウムと思われる小さなピークが現れたが、ピンク色や赤色に発色した還元焼成試料(1%RF)には CA 軸の還元焼成試料に現れたような金属銅の明確なピークは、1100°Cの再焼成の有無にかかわらず、殆ど現れなかった。また、BA 軸試料は SAGA-LS のデバシェラーカメラ(BL-15)でも測定を行ったが、ほぼ図5の結果と同じであった。

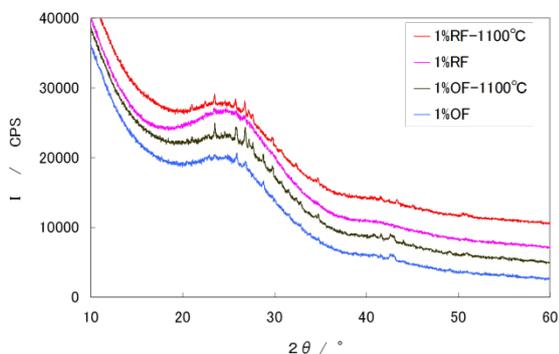


図5 銅軸の X 線回折結果(BA 軸).

### 3.3 透過型電子顕微鏡分析(TEM 像、EDS 分析)

図6にピンク色を発色した CA 軸還元焼成試料(1%RF)

および赤色発色した CA 軸還元焼成 1100°C再焼成試料(1%RF-1100°C)の TEM 像を示す。1%RF には数 nm~20nm 程度の微小な粒子が比較的多く観察された。一方で 1%RF-1100°Cは 1%RF の様な数 nm~20nm 程度の微小な粒子は少なく、その代わりに微粒子が凝集したような 100nm 程度の粒子が観察された。

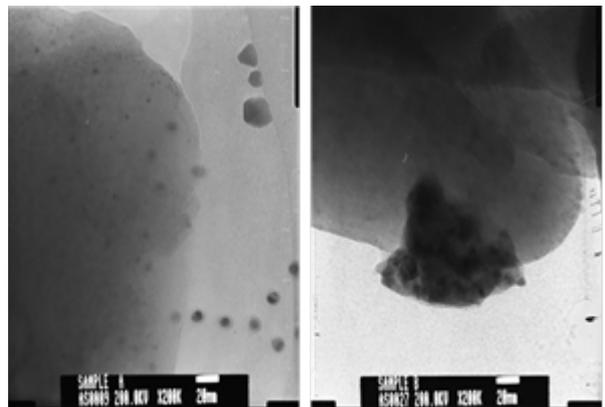


図6 CA 軸の TEM 像(左:1%RF、右:1%RF-1100°C).

これら粒子を TEM の EDS 分析を行った結果、銅のピークが現れた。比較のため粒子以外の部分の EDS 分析も行ったが粒子部を測定した場合の銅の明確なピークは現れなかった。したがって、1%RF の微粒子や 1%RF-1100°Cの 100nm 程度の凝集粒子は、銅(金属)または酸化銅等の銅化合物であることがわかる。一方で CA 軸の酸化焼成試料や BA 軸試料(酸化焼成、還元焼成や再焼成試料全て)では明確な粒子を TEM で見つけることはできなかった。

### 3.4 XAFS 測定

図2に示した 4 種類の CA 軸を用い、測定した Cu K-edge XANES 結果を図7に示す。この結果、酸化焼成の試料(1%OF)と還元焼成の試料(1%RF)のプリエッジの吸収強度は異なるが、還元焼成した試料ではピンク色に発色した試料も再加熱させて赤く発色した試料もプリエッジの吸収強度を含めた XANES の形状の変化はほとんどなかった。さらにプリエッジの形状は金属銅より  $\text{Cu}_2\text{O}$  に近くなっていた。また、標準物質の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuAl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  はいずれも銅軸試料の結果(形状等)とは大きく異なっており、これら試料の Cu もしくは O の配位(化学結

合)状態には近くないということもわかった。

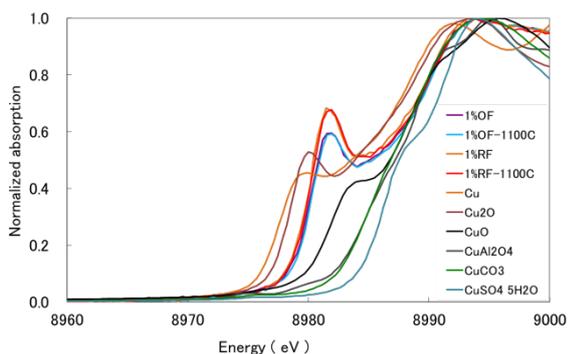


図7 Cu K-edge XANES 測定結果(CA 釉)(再加熱の影響).

図8にCA 釉試料の EXAFS 領域の XAFS 結果を示す。この結果からも還元焼成した銅釉試料がピンク色から赤色の変色が生じてても、EXAFS 領域の吸収の形状がほとんど変化していない事がわかる。また、EXAFS の形状から、これらの銅釉試料中の銅は結晶性が悪くアモルファス(ガラス)みたいな状態であることがわかる。

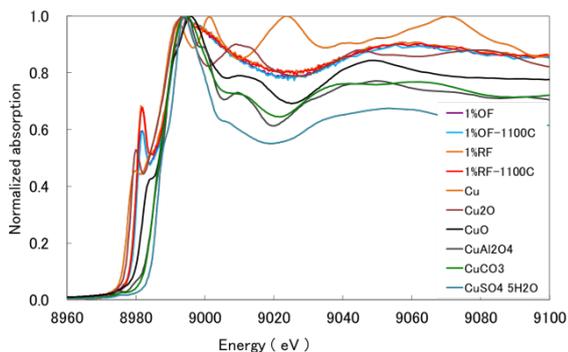


図8 Cu K-edge EXAFS 測定結果(CA 釉)(再加熱の影響).

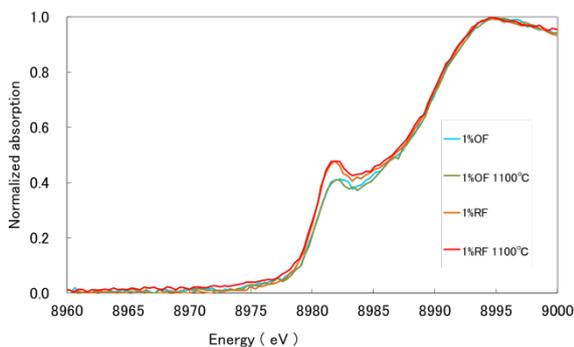


図9 Cu K-edge XANES 測定結果(BA 釉)(再加熱の影響).

図3で示した 4 種類の BA 釉を用い、測定した Cu K-edge XANES 結果を図9に示す。この結果でも先ほどの CA 釉の結果同様に、酸化焼成の試料(1%OF)と還元焼成の試料(1%RF)とのプリエッジの吸収強度は異なっていたが、還元焼成した試料は、ピンク色に発色した試料も再加熱させて赤く発色した試料もプリエッジの吸収強度を含めた XANES の形状の変化はほとんど差がなかった。

但し、図10に示すようにプリエッジの吸収強度は、CA 釉試料に比べ BA 釉試料は小さくなっていることがわかる。同一釉の場合、赤系の色に発色している還元試料と青色に発色している酸化試料では還元試料のほうがプリエッジの吸収強度が大きい。基礎釉が変化した場合、より赤色を発色している BA 釉還元試料のプリエッジ吸収強度より青色発色した CA 釉のプリエッジ吸収の方が大きい。したがってプリエッジの吸収強度は、直接、銅釉の赤色発色強度とは比例していない。しかしながら、プリエッジの吸収強度が変化していることから BA 釉試料と CA 釉試料では何らかの銅の状態変化の違いが生じていると考えられる。

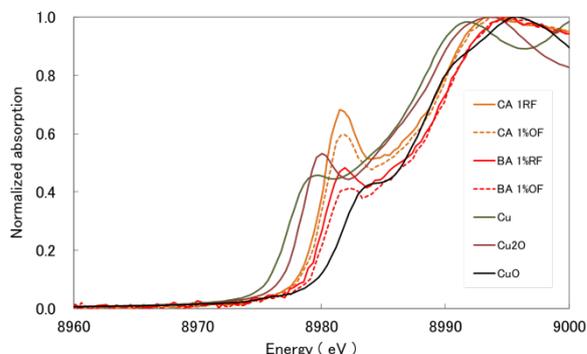


図10 Cu K-edge XANES 測定結果(基礎釉変化の影響).

#### 4. まとめ

- (1) X線回折結果および透過型電子顕微鏡分析(TEM 像、EDS 分析)結果からは、CA 釉のピンク色、赤色等の発色変化の原因は還元焼成によって数 nm~20nm の Cu 微粒子が析出しピンク色を発色し、再焼成によってこの微粒子の凝集が起こり赤色に発色すると考えられる。
- (2) しかしながら、BA 釉試料の色変化は上記の現象は確認できていない。
- (3) XAFS 測定結果から、CA 釉、BA 釉試料共に XANES

のプリエッジの形状は金属銅より  $\text{Cu}_2\text{O}$  に近くなっていた。

(4)銅釉がピンク色から赤色に変色が生じて、銅釉中に含まれている大部分の銅は、大きな構造変化は起きていないことがわかった。

(5)EXAFS の形状から試料中の銅は結晶性が悪いことが予想され、したがって、銅釉発色がピンクから赤に変化しても結晶が成長していないと考えられる。さらに、赤色発色強度とこの XANES のプリエッジの吸収強度は直接には比例していなかった。

(6)銅釉の発色変化(特にピンク色から赤色の変色)は X線回折結果および透過型電子顕微鏡分析結果と XAFS 測定の結果で一部矛盾していた。

以上の結果から今後の課題として銅釉の発色変化(特にピンク色から赤色への変色)の原因を調べるために XAFS 測定条件を再検討し、発色が異なる銅釉試料の XAFS 測定等行うとともに高分解能透過型電子顕微鏡分析等を行い、銅釉の発色変化と銅の状態変化の規則性を解明していく予定である。

#### 参考文献

- 1)白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書, 35-38 (2009).
- 2)白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成21年度研究報告書, 52-55 (2010).
- 3) A.Shiraishi, H.Katsuki, The 23<sup>rd</sup> Ceramic Ware Technology Symposium, 17-23 (2010).