

12) 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

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、この中でも銅釉の一種である辰砂釉といわれる銅赤釉の発色制御は特に難しい。本研究ではこの赤色発色する銅釉について、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、発色メカニズムの解明を試みた。その結果、XAFS 測定結果等から結晶性が悪い(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事がわかった。

1. はじめに

陶磁器における銅釉は、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。中でも辰砂釉として知られる銅赤釉は、還元濃度等による焼成条件の変化によって釉の発色が大きく変化し、安定した発色の再現性を得ることが難しい釉とされている。

銅赤釉(ガラス)の赤発色の原因は、 Cu_2O 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が、最近の研究では、Rayleigh 散乱の理論から、銅微粒子は570nm で吸収があるという報告¹⁾や、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の報告²⁾など、釉(ガラス)中の数 nm から数十 nm の金属銅の微粒子説が最も有力とされてきた。一般的に、辰砂釉の作製法は釉薬に酸化銅を1~2mass%添加し、強還元で焼成して赤発色させると言われており釉中に、より金属銅微粒子が生成しやすい強還元焼成による銅赤釉の作製は上記の赤色発色の原因が金属銅である事と矛盾していない。また、TEM 観察によって銅赤釉中に金属銅が確認された報告³⁾もある。

一方で、製造現場において釉中に金属銅微粒子が析出しやすい条件である強還元焼成では、鮮やかな赤色が発色しにくいという意見も聞く。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)

とすると赤色に発色するという現象が知られているが、この再加熱では釉中の金属銅微粒子が増加するとは考えにくい。このような現象は釉中の金属銅粒子が赤色発色の原因という説に矛盾する可能性がある。そこで、この再加熱前後(赤色発色前後)の試料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。

昨年度の報告⁴⁾で、銅赤釉(辰砂釉)の発色メカニズム解明を試み、XRD 測定や TEM 観察、EDS 分析をおよび XAFS 実験結果から、銅釉の発色変化(ピンクから赤色)と釉中の銅の状態変化の関連性を報告したが、銅釉発色の明確な原因を示すことができなかった。本年度は、測定方法等を見直し、再度銅赤釉(辰砂釉)の発色メカニズム解明を試みた。

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製した。これらの釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、強制対流式のガス炉によって、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。また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)の塊を粉碎した粉末状の試料を X 線回折測定および透過型電子顕微鏡(TEM)観察、EDS 測定試料として用いた。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)を用い測定を行った。銅釉試料中の銅系微粒子の形態観察および元素分析は TEM(JEOL

製 JEM-2010)および九州大学超高压電子顕微鏡室の高分解能 TEM (JEOL 製 JEM-3200FSK) を用いて行った。

また、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陶板状の評価用銅釉試料を用い、九州シンクロトロン光研究センター (Saga-LS) の BL11 で Lytle 検出器 (蛍光法) を使用して XAFS 測定を行った。XAFS 測定の標準試料は、高純度銅箔および、CuO(99.9%)、Cu₂O(99.5%)の高純度試薬を BN で希釈(約 2mass%)してペレット状に成形した試料を用い、透過法によって測定を行った。

表 1 試験用基礎釉組成(ゼーゲル式)。

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

3. 結果と考察

3.1 発色変化

図 1 に焼成条件を変化させ作製した CA 釉と BA 釉試料の写真を示す。これから、焼成時のガス雰囲気は酸化の場合には青色で、還元の場合にはピンク色に発色した事がわかる。また焼成時の還元ガス濃度が 1%の低濃度還元焼成試料と 4%の高濃度還元焼成試料を比較した場合、4%の試料が若干赤みを帯びた発色であった。この試料の CA 釉と BA 釉を比較した場合は、BA 釉の方が若干彩度が高い発色であった。また、銅釉は再加熱によって発色が大きく変化する可能性があ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図 1 に示した試料と同等な試料を電気炉(酸化雰囲気)で 1100°C再加熱を行った。その結果を図 2 に示す。これから 1100°C再加熱によって、還元焼成した試料はピンク色から赤色に変色したことがわかる。また、焼成時の還元ガス濃度が 4%の高濃度還元ガス焼成試料よりも 1%の低濃度還元ガス焼成の試料の方がより赤色に発色していた。また CA 釉と BA 釉を比較した場合、BA 釉の方がより鮮やかな赤色を呈していた。

3.2 X 線回折および透過型電子顕微鏡分析

図 3 に CA 釉試料の X 線回折測定結果を示す。青色に

発色した酸化焼成の試料 (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。一方、ピンク色や赤色に発色した還元焼成の試料は 1100°Cの再焼成の有無にかかわらず、石英のピークの他に金属銅のピークが出現した。これら CA 釉の X 線回折結果は、昨年度の報告⁴⁾と同様であった。また、図 4 にこれら CA 釉試料の 43.5° 付近の Cu(111)ピークの詳細な X 線回折結果を示す。これから、焼成時の還元ガス濃度が増すことによってこのピークの大きさが増加しているものの、ピンク色(再加熱前)試料と赤色に変色した(1100°C再加熱後)試料のピークはほとんど変化していないことがわかる。したがって赤色変色しても、釉中の金属銅粒子の大きさや量に変化はないことがわかる。

図 5 に再加熱前後の CA 釉試料(1%還元焼成)の TEM 写真を示す。これから釉中には数 nm~20nm 程度の微粒子が多く観察された。また EDS 分析によってこの粒子は金属銅であることを確認した。

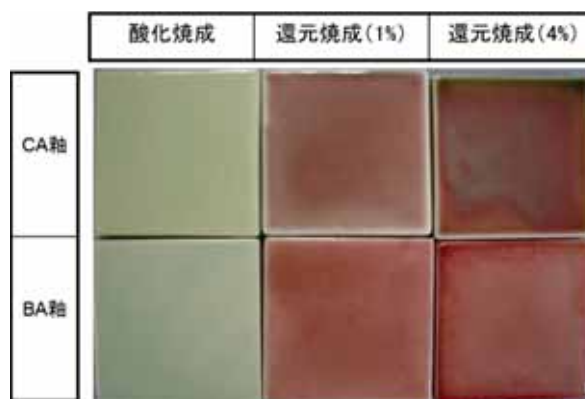


図 1 焼成条件及び釉組成の違いによる発色変化

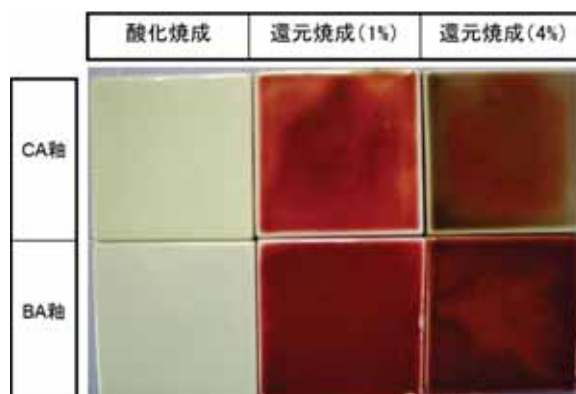


図 2 焼成条件及び釉組成の違いによる発色変化(1100°C再加熱後)。

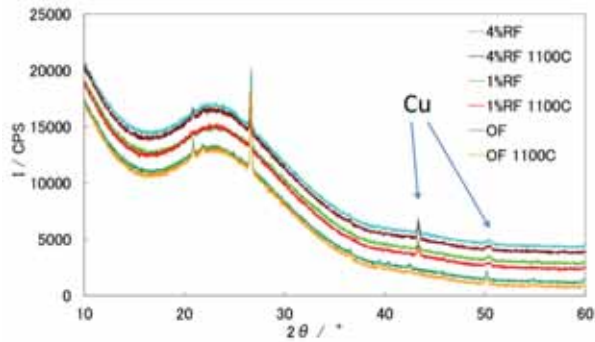


図3 銅釉の X 線回折結果(CA 釉).

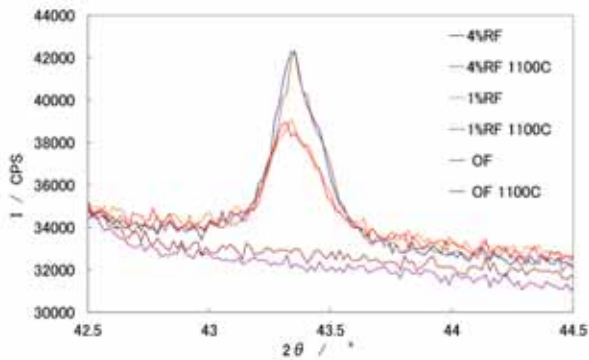


図4 CA 釉の Cu(111)ピーク.

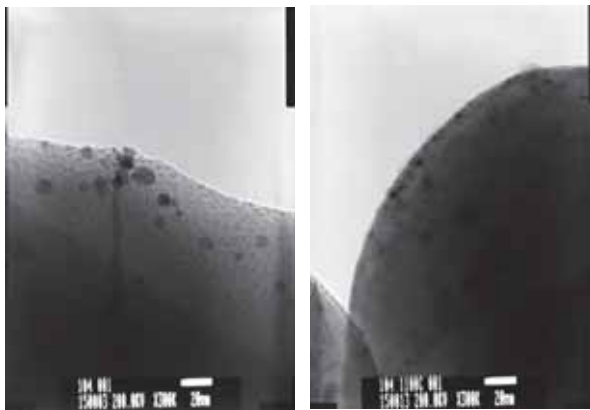


図5 CA 釉試料(1%還元焼成)の TEM 写真
(左:再焼成前、右:再焼成後)

昨年度 TEM 観察の結果⁴⁾では赤色変色後の試料で銅粒子が凝集した粒子を確認したが、今回の試料では同様の凝集粒子を確認することができず、また再加熱による赤変色の前後で粒子の量や大きさに大きな変化は確認できなかった。また、図6に CA 釉より赤く発色した BA 釉試料の X 線回折測定結果を示す。これから、還元焼成した試料は、CA 釉試料と同様に金属銅のピークが確認できた

が、このピークは CA 釉試料より小さかった(昨年度の結果⁴⁾ではピークが小さく確認できなかった)。図7は再加熱によって、より赤色変色した1%還元焼成の CA 釉と BA 釉試料のこの金属銅ピークを詳細に測定したX線回折結果である。これからも CA 釉試料より BA 釉試料の方が金属銅のピークが小さいことがわかる。また、発色変化した再加熱前後の試料は CA 釉、BA 釉共に金属銅のピーク形状に変化はない。したがって赤変色しても釉中の金属銅粒子の大きさや量に変化が無いことがわかる。さらに BA 試料は再焼成前後の赤く発色した試料とピンク色発色した試料(1%RF 焼成試料)共に TEM 観察で CA 試料のような金属銅微粒子を昨年の報告⁴⁾同様に確認することができなかった。

以上の結果から X 線回折や TEM で検出できるある程度の大きさの金属銅粒子(釉中に還元焼成によって析出した微粒子)は赤色変化前後では変化しておらず、これら金属銅微粒子が赤変色には影響していないことがわかる。

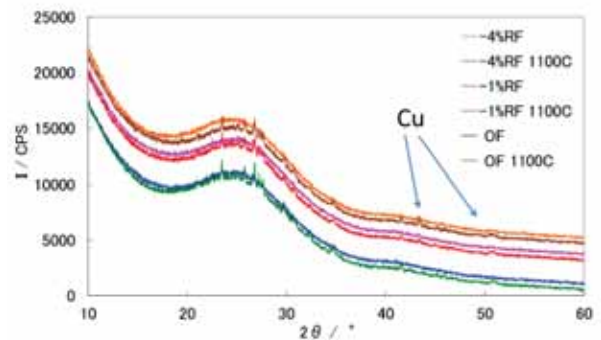


図6 銅釉の X 線回折結果(BA 釉).

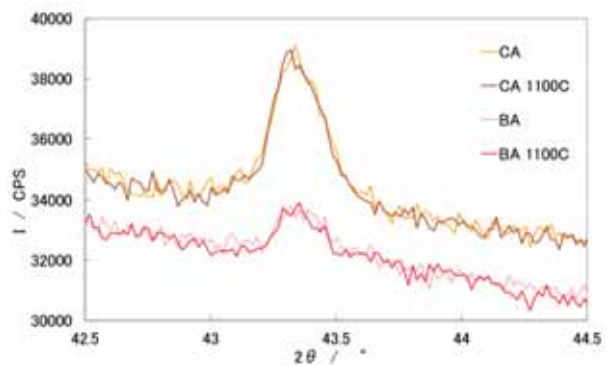


図7 1%還元焼成試料の Cu(111)ピーク.

3.3 XAFS 分析

昨年度の報告⁴⁾では、ピンク色(再加熱前)試料と赤色に変色した(1100°C再加熱後)試料の XAFS 測定結果の明確な変化を得ることができなかった。これは XAFS 測定での X 線の侵入深さが数~数十 μm と浅いことが原因と考え、釉表面部の後酸化の影響が出て、釉試料の表面部では XAFS 結果の差が出なかったと考えた。そこで本年度の実験では釉層の厚さが約 500 μm の釉試料の表面を深さ約 100 μm 研削し、釉内部の XAFS 測定を行った。

図8にBA釉試料の XANES 結果を示す。これから、再加熱前のピンク色発色した試料(1%RF)はガラス中の銅の大部分が金属銅よりむしろ Cu₂O の特徴に近い結果であった。但し、図9の EXAFS 結果に示すとおりこの乱れた波形から、ガラス中の Cu₂O は結晶性が非常に悪い状態(粒子が非常に小さいか、ガラス構造中に Cu₂O の形で存在している)ことがわかる。一方で再焼成後の赤発色した試料(1%RF 1100C)は、吸収の立ち上がり位置が金属銅のエネルギーに近いという特徴が現れた。

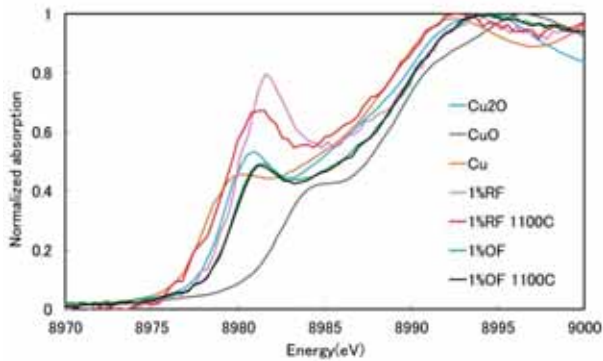


図8 BA釉の Cu K-edge XANES 結果

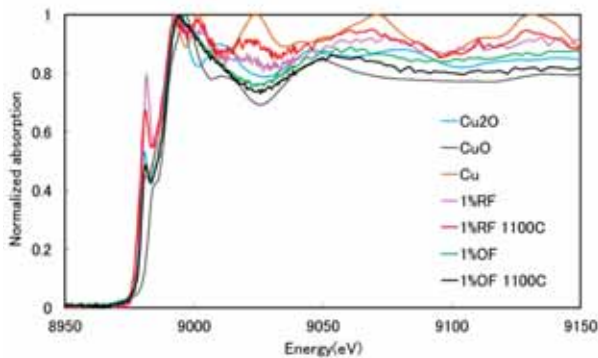


図9 BA釉の Cu K-edge EXAFS 結果

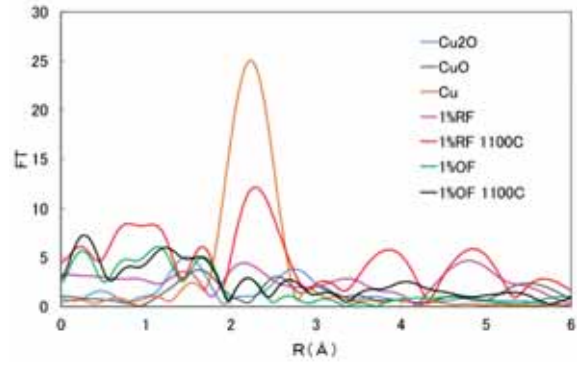


図10 BA釉試料の Cu K-edge 動径分布関数

また、図9に示すとおり再焼成後の赤発色した試料(1%RF 1100C)は金属銅の波形の特徴がでた。但し、この金属銅も波形の乱れから、非常に結晶性が悪い状態と思われる。図10にBA釉試料の動径分布関数を示す。再焼成後の試料は再焼成前より明確に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った。

以上の結果から、結晶性が悪い(非常にサイズが小さい)金属銅が赤発色後で増えており、この結晶性が悪い金属銅が銅赤釉の赤発色に影響していると考えられる。

4. 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・分相した数~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 1 nm 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。

謝辞

本研究は、「放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金」の助成により実施された。

今回の研究を進めるにあたり、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻の藤森教授、九州シンクロtron光研究センターの平井副所長、岡島グループ長をはじめ九州シンクロtron光センターの職員の方々に多大なご指導、ご協力を頂きました。

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。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) I.Nakai et al., J. Am.Ceram. Soc., 82, 689-695 (1999).
- 2) 寺井良平, マテリアルインテグレーション, 19, 53-57 (2006).
- 3) 武内浩一, 上原誠一郎, 日高昌則, セラミックス, 46, 856-859 (2011).
- 4) 白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成22年度研究報告書, 52-56 (2011).