

11) シンクロトン光分析による上絵発色機構の解明

地域課題解決支援事業

白石敦則、釘島裕洋、堤靖幸、川原昭彦

陶磁器上絵は主に有鉛上絵具が用いられてきたが、徐々に無鉛上絵具の普及が進んできた。しかし、無鉛上絵では従来の伝統的な有鉛上絵の発色の再現が難しいものもあり、これが無鉛上絵の普及を遅らせている原因の一つと考えられる。本研究では、着色材(酸化金属等)を添加した際の有鉛上絵と無鉛上絵の発色機構の違いを明らかにすることを目的とした。XAFS 測定結果から、鉄、マンガン上絵試料において鉛の有無でXAFS波形の違いがみられ、マンガン紫、鉄黄の発色において鉛が非常に重要な役割をしていると考えられるが、銅上絵試料においては有鉛と無鉛のXAFS波形の形状、周期の大きな違いが見られないため、銅緑発色において鉛は大きな役割を担っていないと予想される。

1. はじめに

赤(茶)、青、緑、黄色、紫等の色鮮やかな上絵加飾は伊万里・有田焼の重要な特徴の一つである。従来、陶磁器上絵には、有鉛上絵具を使用されてきたが、食品衛生法の改正や消費者の環境問題や安全意識の向上に伴い、徐々にではあるが陶磁器上絵の無鉛化が進みつつある。(従来の有鉛上絵は、鉛ガラスが主成分であるのに対し、無鉛上絵は硼珪酸ガラスが主成分となっている。)

一方で、有鉛上絵と無鉛上絵では同じ着色材を使用しても、従来の有鉛上絵の発色が得られない事があるために、無鉛上絵では伝統的な発色の絵具を得るために顔料等を用いて色合わせを行う必要があるものが多い。また、無鉛上絵では、もよぎ(銅を用いた緑色)等の一部の発色において、顔料等で色合わせを行っても、色合いや透明性などが従来の有鉛上絵と若干異なってしまうものがある。このような発色の違いが、無鉛上絵の普及を遅らせている原因の一つであるために、さらなる無鉛上絵の普及のためには従来の顔料による色合わせだけではなく、新たな上絵(ガラス)の発色制御技術を開発し、伝統的な上絵発色や全く新たな発色の上絵の開発を試みる必要があると考えられる。このためには、まず、有鉛上絵と無鉛上絵の発色機構の解明が必要であると考えられる。

そこで本研究では、前述の様に同じ着色材(酸化金属等)を添加しても発色が異なってしまう有鉛上絵と無鉛上絵の試料を九州シンクロトン光研究センターのXAFS分析等によって、発色源である酸化金属(Cu,Fe,Mn)の状態

を分析・評価し、有鉛上絵と無鉛上絵の発色機構の違いを調べることを目的とした。

2. 実験方法

今回の実験に使用した有鉛フリットと無鉛フリットは有田地区で市販されている一般的な製品を用いた。これらフリットにそれぞれ酸化鉄(Fe_2O_3)を3mass%添加混合し、評価用の鉄上絵具試料を作製した。同様にフリットに対し、それぞれ炭酸マンガン1mass%を添加混合し、マンガン上絵具試料を作製した。さらにフリットに対しそれぞれ炭酸銅を3mass%添加混合して銅上絵具試料を作製した。これら上絵具試料は天草撰上陶板(石灰釉)上に塗布し、乾燥後800°Cで焼成して、評価用上絵試料を作製した。

上絵試料の発色に影響を及ぼしている鉄、マンガン、銅の状態を調べるため、九州シンクロトン光研究センター(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

3. 結果と考察

3.1 鉄上絵

前記の方法で作製した鉄上絵試料の写真を図1に示す。有鉛上絵の場合は、鉛フリット(有鉛ガラス)に酸化鉄を3mass%混合・添加し、800°Cで焼成することで黄色発色



図1 有鉛鉄上絵(左)と無鉛鉄上絵(右)の発色変化
酸化鉄 3mass%添加

の上絵を得ることができるのに対し、無鉛上絵の場合は、同じく酸化鉄を無鉛フリットに 3mass%添加しても茶色にししか発色しない。この鉄上絵試料を用い、XAFS 測定を行った結果を図2に示す。

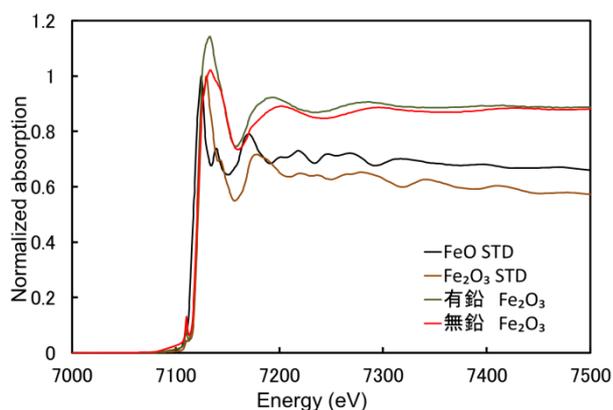


図2 鉄上絵の Fe K-edge XAFS 結果

この結果からわかるとおり、上絵試料中の鉄は有鉛上絵、無鉛上絵試料ともに波形が標準試料である Fe_2O_3 や FeO に比べ、なだらかなため明確な結晶構造を有していないことがわかる。また、黄色発色した有鉛鉄上絵試料と茶色発色した無鉛鉄上絵試料の波形を比較した場合、形状、周期が異なっており、有鉛上絵(ガラス)中と無鉛上絵(ガラス)中での鉄の状態(配位数や原子間距離等の結合状態)が異なっていることがわかる。この鉄の状態の変化が上絵発色に影響を及ぼす大きな原因の一つと考えられる。この XAFS データの解析を進める事で、有鉛と無鉛の

上絵(ガラス)中の鉄の状態の具体的な違いを今後明らかにする予定である。

3.2 マンガン上絵

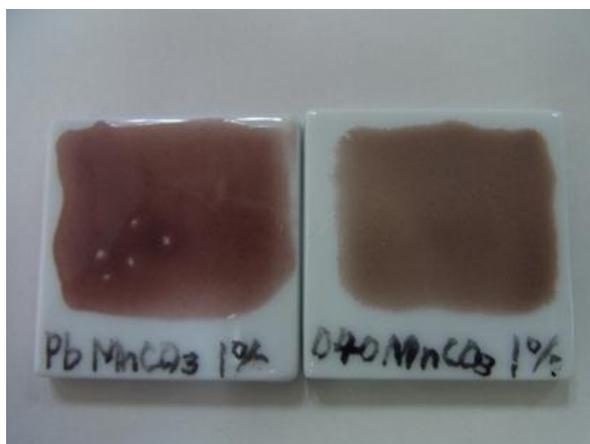


図3 有鉛マンガン上絵(左)と無鉛マンガン上絵(右)の発色変化
炭酸マンガン 1mass%添加

炭酸マンガンを有鉛フリットに 1mass%添加し作製した有鉛上絵は紫色に発色するのに対し、無鉛上絵では、同様に作製してもこげ茶色にししか発色しない(図3)。

このマンガン上絵試料を用い、XAFS 測定を行った結果を図4に示す。

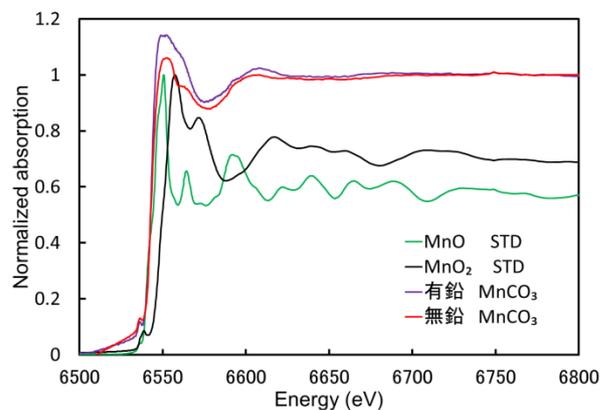


図4 マンガン上絵の Mn K-edge XAFS 結果

鉄上絵の結果同様、紫色発色した有鉛マンガン上絵とこげ茶色発色した無鉛マンガン上絵の XAFS の波形は異なっており、有鉛上絵中と無鉛上絵中でのマンガンの状態(配位数や原子間距離等の結合状態)が異なっていることがわかる。このマンガンの状態変化が上絵発色に影響を及ぼす大きな原因の一つと考えられる。

3.3 銅上絵

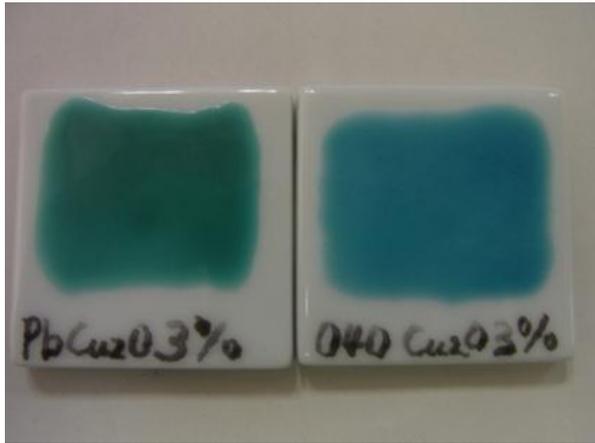


図5 有鉛銅上絵(左)と無鉛銅上絵(右)の発色変化
酸化銅 3mass%添加

酸化銅を 3mass%添加し作製した有鉛上絵は緑色を発色するが、無鉛上絵は青色(水色)に発色する(図5)。

この銅上絵試料を用い、XAFS 測定を行った結果を図6に示す。

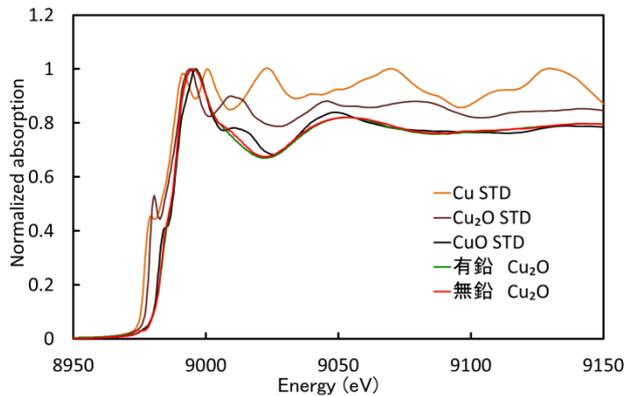


図6 銅上絵の Cu K-edge XAFS 結果

この結果から、銅上絵試料においては、前述の鉄上絵試料やマンガン上絵試料と異なり、有鉛と無鉛の XAFS 波形の形状、周期の大きな違いは見られなかった。これから、上絵試料中の銅は有鉛、無鉛にかかわらず構造的な大きな変化は起きていないという事がわかる。銅によるガラスの緑色発色は織部釉等の例からも鉛が必須でないことがわかっている。しかしながら、有鉛上絵と無鉛上絵では明らかな発色の違いが生じているため、この発色変化の原因はガラス中の銅の構造変化ではなく、ガラス中の銅の分散性等の原因が考えられる。

4. まとめ

有鉛、無鉛の違いによって発色が大きく異なる鉄、マンガン、銅の上絵を用い、各元素のガラス中での状態をシンクロトン光分析で調べた。その結果、鉄、マンガンを用いた上絵は鉛の有無によって発色金属の原子間距離や配位数等の微構造変化が確認されたが、銅上絵は鉛の有無による発色元素(Cu)の大きな微構造変化は確認されず、この発色変化はガラス中での銅の分散状態等の影響が予想された。したがって、無鉛上絵においても従来のもよぎ色に近い銅緑上絵の開発が可能であると考えられるため、今後これら銅上絵のさらなる分析(X線小角散乱測定等)を行い発色機構の解明を進める予定である。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトン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トン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。深く感謝申し上げます。