

## 7) 新規上絵着色材の開発

白石敦則

ナノサイズ銀微粒子を用いた黄色無鉛上絵は、伝統的なきび色発色に近く、透明性が高いという特徴を持っているが、これに酸化銅等の着色材を添加すると消色してしまうという発色安定性での課題を残している。この銀黄無鉛上絵の発色安定性が向上すれば、青色発色の銅無鉛上絵と混合し、伝統的な有鉛上絵発色の一つである“もよぎ”色の無鉛上絵の開発が可能になると考えられ、このためには銀黄上絵の退色機構を調べ、発色の安定化を図る必要がある。本年度の研究ではシンクロトン光分析等を利用しこの銀上絵の退色機構の解明を目的とした。その結果、XAFS 測定等の結果から銅の添加によって上絵ガラス中の金属銀微粒子が消失している事がわかった。

### 1. はじめに

消費者の環境問題や安全意識の向上に伴い、陶磁器上絵の無鉛化は徐々に普及しつつあるが、従来の伝統的な有鉛上絵の発色の再現が難しいものがあり、これが無鉛上絵の普及を遅らせている原因のひとつとなっている。例えば有田焼の代表的な上絵発色である“もよぎ”色もその中の一つである。葉などを表現するとき用いる“もよぎ”と呼ばれる緑色の上絵具は、有鉛フリットに酸化銅を3mass%程度添加して作製する。しかし、無鉛フリットに酸化銅を3mass%程度添加して上絵具を作製しても青色の上絵になってしまうために、もよぎ色の無鉛上絵では酸化クロムやプラセオジウムジルコン黄等の顔料を添加して色合わせを行っている。このためにもよぎ色の無鉛上絵は有鉛上絵よりも上絵層が厚くなるにたがって透明性が劣ってしまう場合がある(図1)。

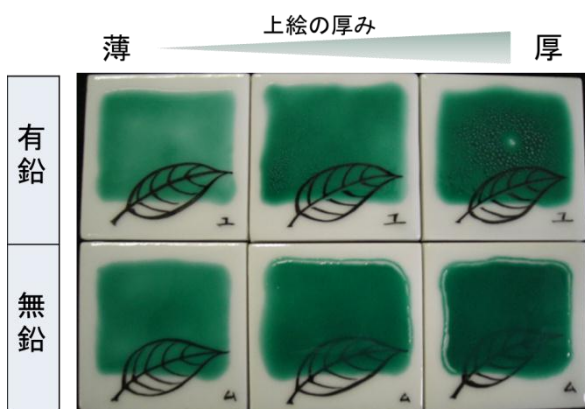


図1 上絵層の厚みの変化による透明性の変化。

(上段;有鉛上絵試料、下段;無鉛上絵試料)

本研究では従来の有鉛絵具と同等の透明性が高いもよぎ色を無鉛上絵で得るための発色材の開発を目的とした。前述のとおり無鉛フリットに酸化銅を添加させ作製した上絵は透明性が高い青色の上絵になる。したがって透明性が高い黄色の上絵と混合することで透明性がある緑色の上絵が得られると考えられる。当センターではこれまでに、銀ナノ粒子を用いた黄色顔料を作製し、銀黄色無鉛上絵を開発した。<sup>1)</sup> この銀黄色無鉛上絵はレモン黄発色のプラセオジウムジルコン顔料を用いた上絵と異なり、やや赤みを帯びた黄色発色で有田焼の伝統的な上絵発色である“きび”色に非常に近い発色を呈す。また、5~20nmの銀微粒子によるプラズモン発色のため、上絵フリットに対しわずか0.5mass%程度の銀添加量でも十分な発色強度があり、上絵の透明性が高いという特徴がある。しかしながらこの銀黄色無鉛上絵は酸化銅などを添加することで、発色安定性が無くなり消色してしまう。この銀黄色無鉛上絵の発色安定化ができれば、銅青無鉛上絵と混合することで透明性が高いもよぎ無鉛上絵の開発が進むと考えられる。

そこで本年度はシンクロトン光分析等を利用しこの銀黄無鉛上絵の退色機構の解明を試みた。

### 2. 実験方法

有田地区で市販されている無鉛上絵フリットに、銀黄着色材(銀含有量21mass%)を3mass%添加し、黄色上絵具を

作製した。この黄色上絵具に酸化銅(CuO)をそれぞれ0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0mass%それぞれ添加し、無添加のもの合わせ6種類の上絵具試料を作製した。これら試料を施釉陶板上に塗布し、800°Cで焼成して評価用陶板を作製した。これら試料を用い、発色に影響を及ぼしている上絵中の銀の状態を調べるため九州シンクロトン光研究センターのBL7でLytle 検出器(蛍光法)を用いて、XAFS 測定を行った。XAFS 測定の標準試料は、金属銀(Ag)、酸化銅(AgO, Ag<sub>2</sub>O)の高純度試薬を用い、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。また上記陶板状の上絵試料と同様な方法で作製したガラスの塊を粉砕し、X線回折測定を行うことで上絵中の銀の結晶状態の確認を行った。

### 3. 結果と考察

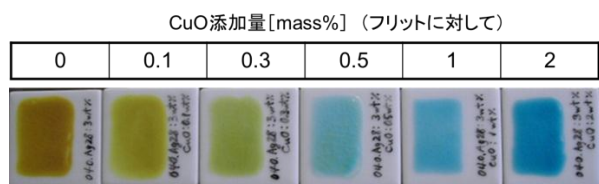


図3 銀黄上絵の酸化銅添加による発色低下。

図3に銀黄上絵の酸化銅添加による発色低下の結果を示す。酸化銅を添加していない銀黄上絵は、陶磁器用上絵として十分な発色強度であるが、酸化銅を僅か0.1mass%添加するだけで、黄色発色強度が弱くなり、酸化銅0.5mass%添加でほぼ黄色の発色が消失してしまった。この消色原因を調べるためにXRD測定およびXAFS測定を行った。図4に銀黄上絵及びこの上絵に酸化銅をそれぞれ0.3mass%と2.0mass%添加し作製した上絵試料のX線回折結果を示す。これから、酸化銅無添加の上絵試料では明確だった38.2°の金属銀(111)のピークが酸化銅の添加量に従って、小さくなっていることがわかる。また、この銀黄上絵試料のAg K端XANESの結果を図5に示す。これからも酸化銅の添加によって立ち上がりやや高エネルギー側(標準試料であるAgOとほぼ同じ)にシフトしていた。さらに図6のEXAFS結果から酸化銅無添加の試料には標準試料の金属銀(Ag)の波形の特徴が現れたが、酸化銅を添加した試料においてはこの波形の特徴が小さくなっている。

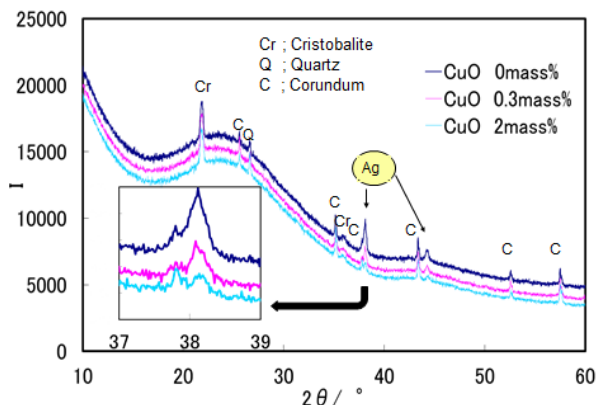


図4 銀黄上絵の酸化銅添加による結晶変化の影響。

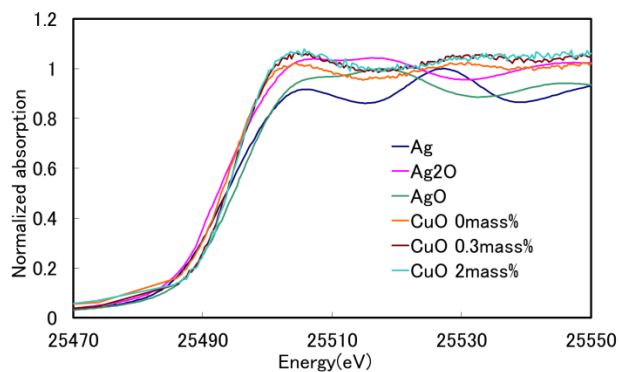


図5 銀上絵のAg K-edge XANES結果

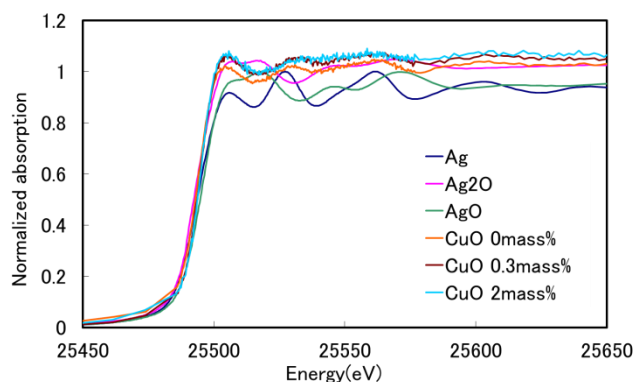


図6 銀上絵のAg K-edge EXAFS結果

以上の結果から酸化銅(CuO)の添加によって上絵ガラス中の金属銀微粒子が大きく減少している事がわかった。銀の黄色発色は5~20nm程度の大きさの金属銀のプラズモン発色であるので、この金属銀のガラス相への溶解や酸化によって黄色発色が消失したものと考えられる。し

たがって、今後は銅を加えることで銀粒子が減少する理由を調べていく予定である。また、銀粒子の減少を抑える方法(たとえばジルコン等による銀微粒子のコーティング等)を検討する予定である。

#### 4. まとめ

銀黄色無鉛上絵は発色安定性が悪く、銅等を添加することで消色してしまい、現段階では混色などの色調整が不可能である。本研究ではシンクロトン光分析等を利用しこの銀黄無鉛上絵の退色機構の解明を目指し行った。その結果、XAFS 測定等の結果から銅の添加によって上絵ガラス中の金属銀微粒子が消失している事がわかった。

#### 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。ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成17年度研究報告書, 45-47 (2005).