

## 新規上絵着色材の開発(Ⅱ) シンクロトン光分析による上絵発色機構の解明

白石 敦則  
佐賀県窯業技術センター

本研究では今までにない鮮やかな銅赤色上絵開発を目的とした。上絵に加える還元剤の種類や添加量の検討を行った結果、ピンク色の銅上絵を開発した。XAFS 測定の結果からこの銅上絵中の銅の状態は、辰砂釉中の銅の状態に非常によく似ており、辰砂釉同様に赤色発色させることができる可能性を見いだした。

### Development of new color overglaze Research on coloring mechanisms of over-glaze by synchrotron light analysis.

Atsunori Shiraishi  
Saga Ceramics Research Laboratory

The purpose of this study is development of red color overglaze using copper component. Several kinds of reductant agents were added to prepare overglaze using copper. Finally, Pink color overglaze were derived by adding Si and Al powder as reductant agents. According to the result of XAFS analysis, the state of copper in the pink overglaze was very similar to that in red glaze “Shinsha”. Therefore, it is considered that red color overglaze could be obtained as same as “Shinsha” using copper.

#### 1. はじめに

有田焼の大きな特徴の一つに色鮮やかな上絵加飾がある。有田焼の伝統的な上絵の色には緑、紺、黄、紫、赤(赤茶)の基本5色と黒、金、銀などがある。これに加え昭和時代には、青、ピンク、黄緑等の様々な色の顔料を用いた上絵が使用され、有田焼上絵の表現方法は向上してきた。しかしながら、陶磁器加飾に使用可能な新規発色の無機顔料は近年はあまり開発が行われておらず、上絵の種類や彩度の向上は進んでいない。

一方で他分野の工業製品には、ここ最近様々な色が用いられており、新たなデザインと合わさってより魅力的な製品が多く市場に出てきている。また、色の種類を揃えることで製品の魅力を向上させる戦略をとっている製品もある。

有田焼製品の新規顧客の獲得手段の一つとして、この様な色を用いた戦略が考えられる。特に鮮やかな赤や黄色、金、銀等の派手な配色の製品を好むと言われている中国や米国の顧客獲得のためには、今までにない鮮やかな色を用いた新しいデザインの陶磁器製品開発が有効であると思われる。特に赤色は、「柿右衛門の赤」の例

でわかるとおり、数多い色の中で消費者の関心が高い方であり、もし今までにない鮮やかで且つ安全な赤色上絵が開発されれば、他産地との差別化で有利になると考えられる。

現在、陶磁器で利用されている代表的な赤系の色を図1に示し、この中で陶磁器上絵に用いられている物の特徴等を表1に示す。



図1 陶磁器で利用されている代表的な赤系の色  
左から 鉄赤上絵、セレン赤上絵、金赤上絵、クロムスズ赤上絵、辰砂釉

表1 代表的な赤系陶磁器上絵

種類	発色源	色	使用可能温度	その他
鉄赤	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 微粒子	茶赤	~800℃	有田伝統色
セレン赤	硫化セレン (硫セレン化カドミウム)	赤	~800℃	有害性
金赤	金微粒子	赤紫	~800℃	高価 発色が不安定
クロムスズ赤	スフェーン (CaO SnO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	赤紫	~1300℃	不透明、彩度低

鉄赤は有田の伝統色であり、発色は赤茶色である。セレン赤はこの中で最も鮮やかな赤色発色を呈するが、発色材に硫セレン化カドミウムを用いるために有害性の問題がある。金赤、クロムスズ赤はともに赤紫色の発色を呈するが、金赤は発色の安定性と価格の問題があり、クロムスズ赤は彩度が低く、また上絵の透明性が低いという課題がある。

一方で辰砂釉といわれる銅を用いた比較的きれいな赤色釉がある。この銅赤釉は毒性がなく、原材料価格が安価という利点があるものの、発色の安定化が難しく、還元雰囲気での焼成が必要である。もし銅を発色材とした銅赤釉のような発色の全く新しい赤色上絵が開発できれば、前記のとおり新しい有田焼製品開発の重要な手段の一つになると考えられる。

そこで、本研究では今までにない鮮やかな銅赤上絵開発を試みるとともに、この銅赤上絵開発に必要な不可欠な情報と考えられる銅赤釉および銅赤上絵の赤色発色の機構をシンクロトン光分析によって調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 銅上絵の作製

有田地区で市販されている上絵用無鉛フリットに、0.5wt%の割合で、 $\text{Cu}_2\text{O}$  を添加し、自動乳鉢で乾式混合して基本となる銅上絵具を作製した。これに銅の還元作用があると思われる  $\text{SnO}$ 、 $\text{C}$ (黒鉛)、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  等を用い、これら還元剤の種類と添加量(0.05~1wt%)を変化させ、銅上絵具試料を作製した。

これら銅上絵具に水と市販の凝集剤(ダミ液)を適量加え、天草撰上陶土及び石灰釉を用いて作製した約 4.5cm 角の施釉磁器陶板上にこの上絵具を筆で塗布した。これを十分に乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)し、上絵評価用試料陶板を作製した。作製した試料は目視による色評価を行なった。

### 2.2 シンクロトン光分析

上絵評価用試料陶板の上絵(ガラス)部分を楔形の薄片試料に加工し、この上絵部分の  $\text{CuK}$  端の XAFS 測定を行った。XAFS 測定は九州シンクロトン光研究センターの BL11 で Lytle 検出器を用い蛍光法によって測定した。

銅赤上絵開発において参考となる赤色発色前後の銅赤試料は、上記上絵試料同様に楔形の薄片試料(図 2)に加工し、これのガラス部分の X 線小角散乱測定(SAXS)を行なった。SAXS 測定条件はカメラ長 636mm で検出器は PILATUS (84mm)を使用した。測定は透過法で、X 線エネルギーは 8 又は 12keV で行った。



図2 銅赤試料(シンクロトン分析用試験片)

## 3. 結果と考察

### 3.1 銅上絵作製

酸化雰囲気焼成で通常、青色もしくは緑色発色する銅上絵を赤色発色させるためには、還元雰囲気による焼成が必要である。しかし、有田焼の上絵焼成工程では通常電気炉を用い、酸化雰囲気での焼成を行う。このため酸化雰囲気の電気炉焼成で上絵を赤色発色させるためには、上絵具中の酸化銅を還元する還元剤をあらかじめ絵具に添加する必要がある。また、絵付け作業の安全性や簡易性を考えた還元剤の選定を行わなければならないので、水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )のような反応性が高いものは使えない。

そこでまず、銅上絵に添加する還元剤の種類を検討した。その結果  $\text{Si}$  や  $\text{Al}$  の粉末を加えることで上絵中の銅が酸化(青色発色)されずに、ピンク色発色することがわかった。また、 $\text{Si}$  より  $\text{Al}$  の方がより明るいピンク色の発色を呈した。さらにこの還元剤としての  $\text{Al}$  の添加量の検討を行った結果、銅上絵具試料に対し添加量 0.1wt%程度が最も明るいピンク色になる事がわかった(図 3)。また、酸化銅の添加量や還元剤の種類や量が同じでも使用した無鉛フリットの種類が異なることで上絵の発色が変化した。

但し、図 3 の結果からわかるように、この銅上絵は目標

の辰砂釉のような赤色には遠く及ばない淡いピンク色の発色であった。



図3 開発した無鉛銅上絵  
(ABの試料は無鉛フリットの種類が異なる)

### 3.2 XAFS 測定結果

このピンク色銅上絵及び銅標準試料のCuK端のXAFS測定結果を図4に示す。このピンク色発色した上絵中の銅は、標準試料の金属銅に近い波形を示した。

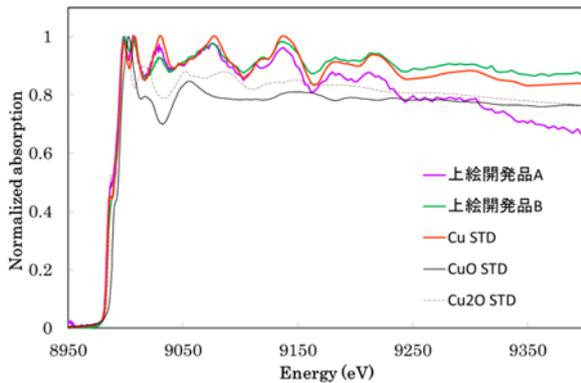


図4 開発した銅上絵及び銅標準試料のCu K-edge XAFS結果

また、このピンク色銅上絵のXAFS波形は既報<sup>1)</sup>で報告した銅赤釉のXAFS結果に非常に似ている(図5)。これから、この銅上絵試料中の銅の状態と銅赤釉中の銅の状態は、非常に近い状態にあると考えられる。

一方、図6(左側)を見てわかるとおり、銅釉も作製条件によっては今回の銅上絵試料に似たピンク色に発色する。このピンク色発色の銅釉を再加熱すると鮮やかな赤色発色を呈する(図6右側)場合があることは広く知られている。

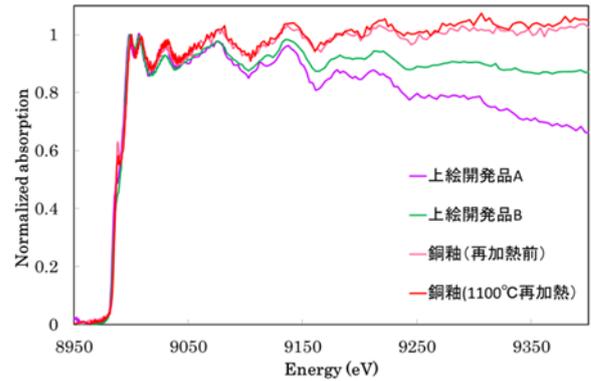


図5 開発した銅上絵及び銅釉のCu K-edge XAFS結果



図6 辰砂釉(銅赤釉)の再焼成による色変化例  
左:再焼成前、右:1100°C再焼成後

上絵と釉の違いはあるが、ガラス中の銅の状態が非常に似ていて、またピンク色の発色も似ているため、今回開発したピンク色銅上絵も辰砂釉同様に赤色に変色する可能性があると考えた。このためにも、銅釉(辰砂)の赤色変色の条件や赤変色の機構を知ることは不可欠であり、銅釉の赤色変色前後の銅の状態変化を知る必要がある。

図7は再焼成によって赤色発色した銅釉の薄片をピデオマイクロスコープで拡大した写真である。これから釉中の気泡の周りに沿って釉(ガラス)が赤く発色しており、気泡に閉じ込められている還元性ガス(COやH<sub>2</sub>)が赤発色に影響していると考えられる。またこの写真からは赤色部の粒子の存在が確認できなかった。

この銅釉の試料中には赤色変色前後ともに金属銅が存在していることをXAFS結果から確認しているが、赤色発色前後でのこの銅の状態がどのように変化しているかはXAFS測定では確認できていない。またXAFS測定により確認された銅釉中の金属銅もTEM観察では確認できていない<sup>1)</sup>。

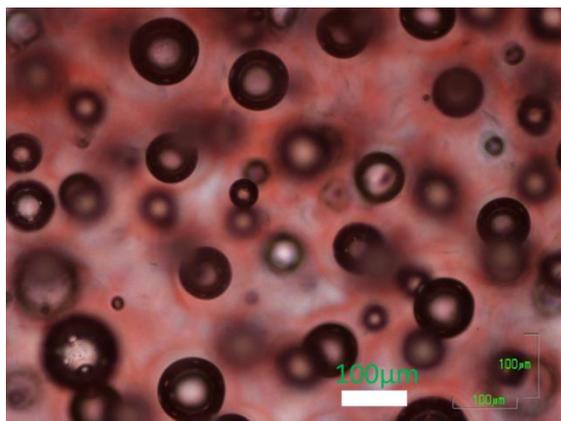


図7 銅赤釉の拡大写真(100倍)

これらの事から、XAFS 測定で確認された金属銅は、当センターのTEMでは確認が難しい数nm以下のサイズの粒子であると推測される。

### 3.3 SAXS 測定結果

赤発色前後の釉試料を用いX線小角散乱(SAXS)測定を行うことで、銅釉中の銅の粒子径を調査した。

図8に示したSAXS結果からわかるとおり、今回測定した赤色、ピンク色試料は、共に散乱が認められなかった。今回の測定では、0.88nm～16nmの間のサイズの粒子が測定できる条件なので、0.88～16nmの粒子はこの部分にはなく、これは以前行ったTEMの結果<sup>1)</sup>と合致している。また、検出器位置を変更し0.66nm以上の測定ができる条件に変更して測定したが、装置に使用しているポリイミドフィルムが原因の散乱が0.7nm付近出現し、銅粒子由来の散乱と区別がつかなかった。



図8 銅赤釉のSAXS測定結果

## 4. まとめ

今までにない鮮やかな銅赤色上絵開発を目的とし、上絵に加える還元剤の種類や添加量の検討を行った結果、

ピンク色の銅上絵を開発した。この銅上絵中の銅の状態はXAFS分析の結果から銅赤釉中の銅の状態に非常によく似ており、銅赤釉同様に赤色発色させることができる可能性があると考えられる。このためにも、銅釉の赤色変色の条件や赤変色の機構を知ることは不可欠であり、銅釉の赤色変色前後の銅の状態変化を知る必要がある。

銅釉について、XAFSの結果から金属銅の痕跡がある事とTEM、SAXS測定の結果から0.88nm～16nmの粒子は存在していない事がわかった。もし、金属銅が銅釉の発色変化に影響していれば0.88nm以下のサイズのもので、ピンク色と赤色の試料ではサイズ等の変化があるかもしれない。したがって、今後は広角回折等の実験方法を用いこの銅釉試料の0.88nm以下の粒径測定を行う予定である。

## 謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロtron光研究センターの平井所長、瀬戸山研究員、村上研究員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。深く感謝申し上げます。尚、本研究は県の地域課題解決支援事業よって行われた。

## 参考文献

- 1) 白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 59-63(2012).