

(様式第5号)

課題番号：1211115L

BL番号：BL11

## シンクロトロン光分析による上絵発色機構の解明※ Research on coloring mechanisms of over-glaze by synchrotron light analysis.

白石敦則、釘島裕洋、堤靖幸、川原昭彦  
A.Shiraishi,M,kugishima,Y.Tsutsumi,A.kawahara

佐賀県窯業技術センター  
Saga Ceramics Research Laboratory

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

陶磁器上絵に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。

### (English)

The lead overglaze enamel has been used for the overglaze decoration of porcelain. However, the non-lead overglaze enamel has spread gradually in recent years. A non-lead overglaze does not necessarily become the same as coloring of a lead overglaze. In this research, it was the purpose to study the difference in the coloring mechanism of a lead overglaze enamel and a non-lead overglaze enamel. From the XAFS measurement result, the difference of the XAFS waveform was found by lead existence in iron and a manganese overglaze sample. The copper-overglaze sample did not have the big difference in the XAFS measurement result in leaden existence. It is expected that the influence of lead is small in copper green coloring.

### 2. 背景と目的

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ロ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。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

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( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )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

### 4. 実験結果と考察

#### 4.1 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。

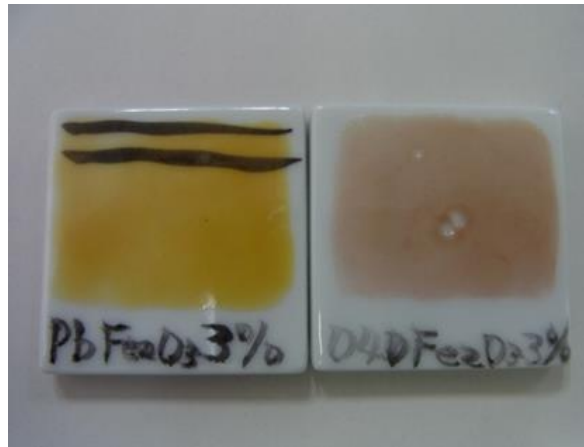


図1 有鉛鉄上絵(左)と無鉛鉄上絵(右)の発色変化  
酸化鉄 3mass%添加.

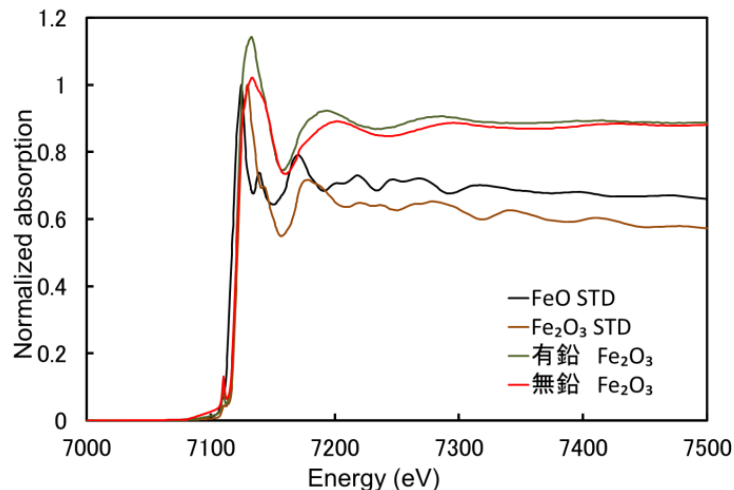


図2 鉄上絵の Fe K-edge XAFS 結果.

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 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{FeO}$ 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。

## 4.2 マンガン上絵

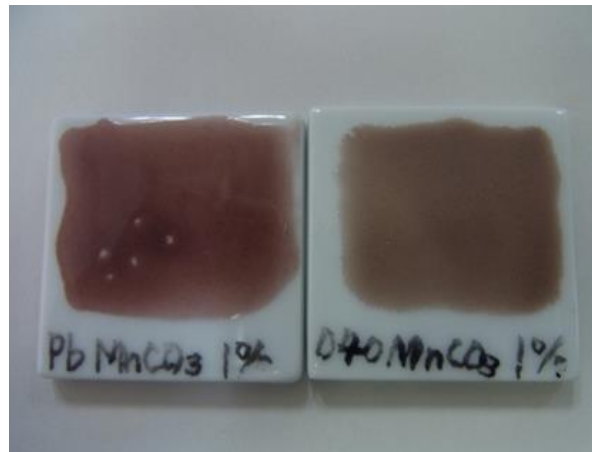


図3 有鉛マンガン上絵(左)と無鉛マンガン上絵(右)の発色変化  
炭酸マンガン 1mass%添加。

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。

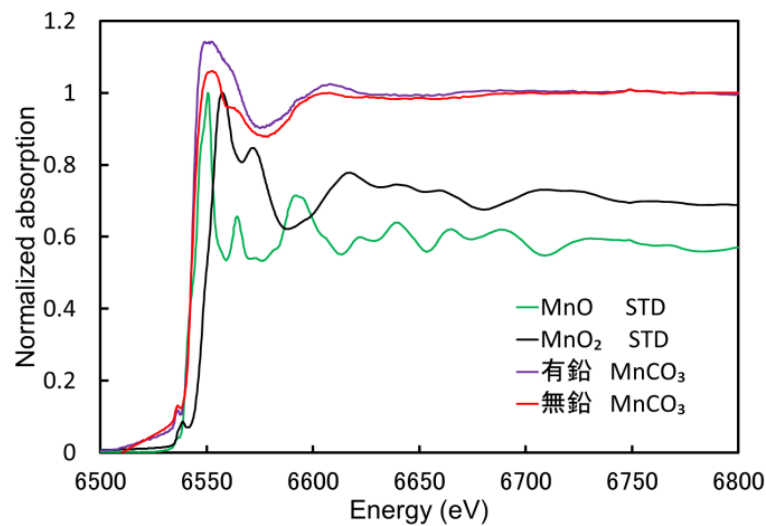


図4 マンガン上絵の Mn K-edge XAFS 結果。

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。

## 4.3 銅上絵

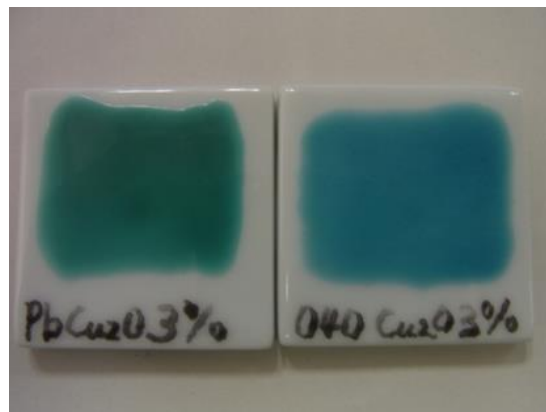


図5 有鉛銅上絵(左)と無鉛銅上絵(右)の発色変化  
酸化銅 3mass%添加。

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。

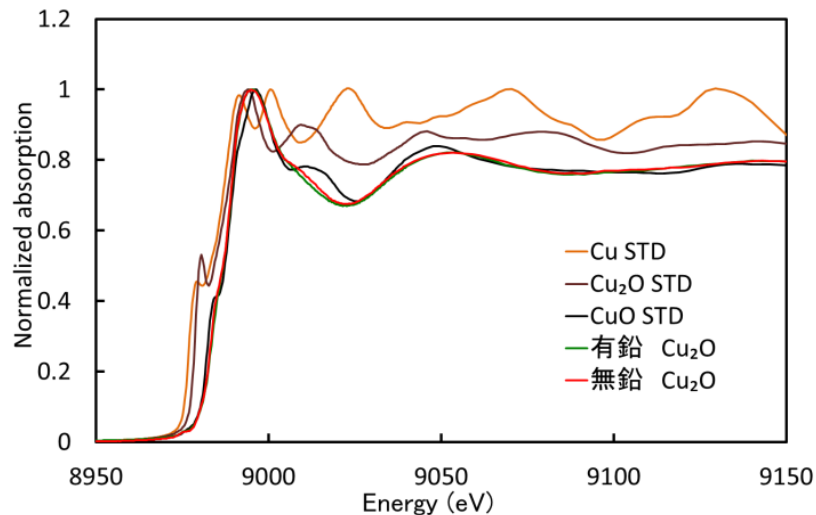


図6 銅上絵の Cu K-edge XAFS 結果.

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。

## 5. 今後の課題

今回の測定結果から、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。

## 6. 参考文献

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

陶磁器、上絵、XAFS

## 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

- |                |        |   |    |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: | 年 | 月) |