

(様式第4号)

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 (I)

Research on coloring mechanisms of Arita ware, and development of new coloring Arita ware (I)

白石敦則、堤靖幸、吉田秀治、寺崎信、勝木宏昭
A. Shiraishi, Y. Tsutsumi, S. Yoshida, M. Terasaki, H. Katsuki

佐賀県窯業技術センター

Saga Ceramics Research Laboratory

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

青色から赤色まで変化する銅釉の発色変化と銅釉の発色材である銅の状態変化の関連性を調べ、銅釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。

(English)

The copper glaze changes from blue to red. It is thought that this change is a change of state of copper which is a source of coloring. Then, synchrotron light (XAFS) analyzed the change of state of this copper.

2. 背景と研究目的：

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされていない。陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明することにより、任意に陶磁器の発色を安定して再現することが可能となると考えられる。また、発色メカニズム解明によって新たな陶磁器の発色技術を創造する可能性があり、陶磁器に新規発色による付加価値を付与することが期待できる。

本研究では、シンクロトロン光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。

昨年度までに青磁釉及び飴釉、黒天目釉等の高濃度鉄釉の発色変化と、これら釉の発色源である鉄の状態の関連を XAFS 測定によって調べた。その結果、釉の発色と釉中の鉄の価数変化は、密接な関連があるものの、鉄の価数変化のみが釉発色を支配していないこともわかった (詳細はH21年度利用報告書に報告済)。

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。その中で酸化銅等の銅化合物を釉薬に添加した銅釉は、酸化銅等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、経験に基づく製造技術によって行われているが、この中で銅釉の一種である辰砂釉といわれる赤色発色の釉の発色制御は特に難しく、安定な発色を得るために様々な製造法の改良等が現在も行われている。

今年度の研究では青色、緑色、ピンク色、赤色と幅広い発色を示す銅系陶磁器釉について昨年度ま

での陶磁器釉分析の結果・成果を参考に、シンクロトロン光を利用した分析および解析により、釉中の銅の状態変化（価数変化等）を調査し、発色メカニズムの解明を行い、銅釉の新しい発色制御法の開発を目指した。

今回の実験（I期）では、発色が大きく異なる典型的な銅釉試料を用いて XAFS 測定条件の選定を行うとともに、銅系釉中の銅の状態変化を測定するのに XAFS 測定が有効であるかを調査することを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

表 1 に示す組成の 2 種類の基礎釉に CuCO_3 を 0.5wt% 添加させ銅釉発色試験用釉薬を作製した。これらの釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、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。

これら試料を用い、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）を用いて XAFS 測定を行った。

XAFS 測定の標準試料には、 Cu (99.9%)、 CuO (99.9%)、 Cu_2O (99.5%) の高純度試薬を用いた。これらを BN で希釈してペレットを作製し、透過法によって XAFS 測定を行った。

表 1 銅釉試験用基礎釉組成

CA	0.3(K ₂ O Na ₂ O)	0.7CaO	0.5Al ₂ O ₃	5SiO ₂
BA	0.3(K ₂ O Na ₂ O)	0.7BaO	0.5Al ₂ O ₃	5SiO ₂

※各釉薬には CuCO_3 をそれぞれ 0.5wt% 添加

4. 実験結果と考察

(1) 発色変化

今回の測定に用いた試料（釉薬）は、石灰釉(CA)、バリウム釉(BA)の 2 種類の組成の基礎釉（表 1）に CuCO_3 をそれぞれ 0.5wt% 添加して作製した。図 1 に基礎釉及び焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の写真を示す。これから、焼成時の雰囲気酸化的な場合は、青色で還元の場合はピンク色に変化した事がわかる。また、還元ガス濃度が高いほど色の彩度が若干高くなった。また、基礎釉のアルカリ土類金属を変化させた場合、 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ と原子が大きくなると、若干彩度が高くなった。

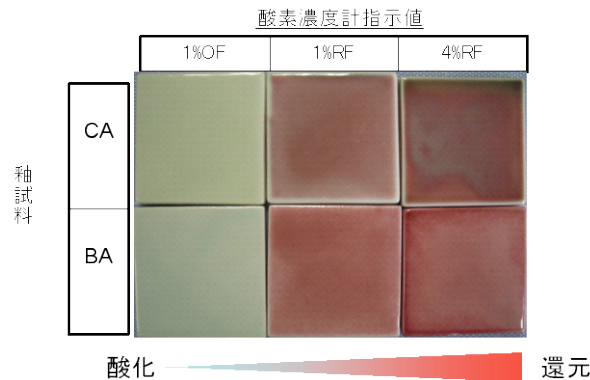


図1 銅釉発色の焼成条件および釉組成の影響

(2) XAFS 測定

1. 標準試料

図 2 に銅の標準試料の Cu K-edge XANES 測定結果を示す。

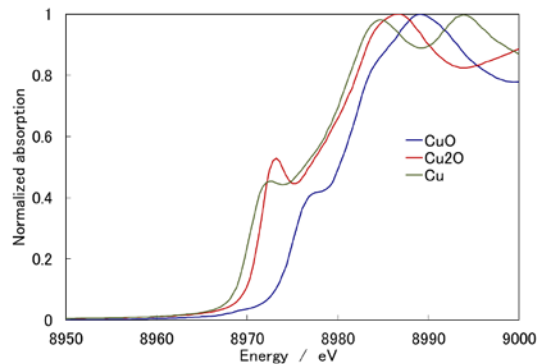


図 2 銅標準試料の Cu K-edge XANES 測定結果

銅釉の発色原因と予想される CuO 、 Cu_2O 、 Cu の XANES の形状は大きく異なっており、特に Cu_2O は特徴的なプリエッジの大きな吸収があり、定性的な比較をするための目安ができると考えられる。さらに、EXAFS の結果も各標準試料の形状が大きく異なっているために、この形状から大まかな定性分析もできると予想できた。

2. 銅釉試料

図 3 に CA 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の Cu K-edge XANES 測定結果を示す。この結果、酸化焼成の試料(1%OF)と還元焼成の試料(1%RF,4%RF)とのプリエッジの吸収は異なるが、還元ガス濃度を変化させ作製した試料のプリエッジの吸収は、ほぼ変化が無かった。また、プリエッジの形状が Cu_2O の結果に近くなっていた。

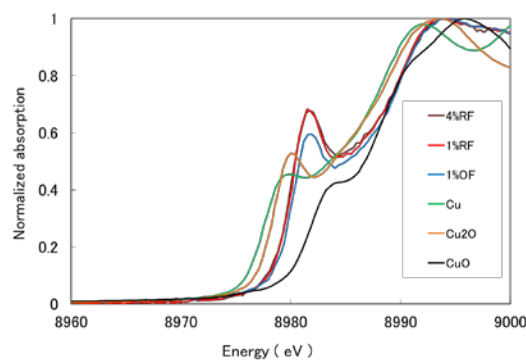


図 3 Cu K-edge XANES 測定結果(CA 釉)
(還元ガス濃度の影響)

図 4 に上記試料の EXAFS 領域の結果を示す。この EXAFS の形状から、釉中の銅は結晶性が悪いことが考えられる。

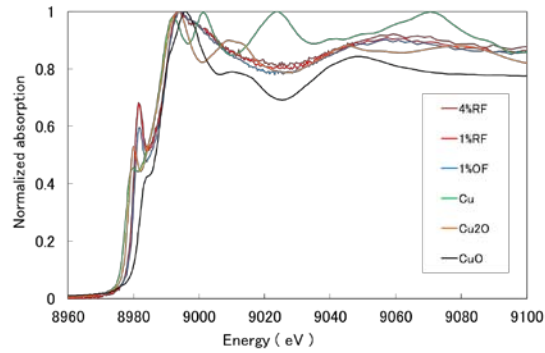


図4 Cu K-edge EXAFS 測定結果(CA 釉)
(還元ガス濃度の影響)

以上の測定結果から、銅釉の XAFS 測定等によって銅釉の発色変化と釉中の銅の状態変化の関係が見いだせる可能性あることがわかった。

5. 今後の課題：

今後、発色が異なる銅釉試料の XAFS 測定等を行い、発色変化と銅の状態変化の規則性を解明していく予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

なし

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・銅釉 (辰砂釉)

釉薬に 0.5～2wt% 程度の CuO、CuCO₃ 等の銅化合物を添加し、還元焼成によって、赤色発色させた釉の陶磁器。