

# 酸化銅を添加した石灰釉に対するCO<sub>2</sub>レーザー照射時の変化について

陶磁器チーム 鈴木 芳直、田口 肇、荒川 裕也、岡崎 友紀  
製織・DXチーム 木戸 雅史

## 要 旨

CO<sub>2</sub>レーザーなどの3D技術と手仕事を組み合わせた新しい加飾技法の開発は、多彩な原料や加飾技法などを駆使する京都の焼き物の特徴を活かした、新たな製品に繋がるものとして期待されている。これまでに、酸化銅を含む石灰釉に対して、焼成後にCO<sub>2</sub>レーザーを照射することにより、釉薬中の銅イオンが還元され、金属銅による赤色発色が見られることを報告した。

本報では、銅イオンが還元された原因について考察するため、照射前後の釉薬の表面や断面を観察した。その結果、レーザー照射によって、表面から約25 μmまでの深さについて、成分割合が変化していることが分かった。成分割合の変化の傾向から、釉薬中の無機成分が高温で蒸発し、その後再び、還元された状態で釉薬中に取り込まれた可能性が示唆された。

## 1. 緒言

近年、装置の低価格などに伴い、陶磁器業界において3Dプリンターやレーザー加工機などの技術を製作過程の一部に組み入れた加飾技法が構築されつつある<sup>1,2)</sup>。

京都の焼き物は、多彩な原料、坯土や加飾技法を駆使しているという特徴をもつ。素早く、かつ精緻な加工が可能な3D技術等と手仕事を組み合わせた新しい加飾・成形技法の開発は、業界から、京都の焼き物ならではの新たな製品に繋がるものと期待されている。

我々はこれまで、酸化銅を用いた酸化焼成による緑色の酸化銅釉薬に対し、CO<sub>2</sub>レーザーを照射することにより、本来還元焼成により得られる赤色発色が見られることを報告した<sup>3)</sup>。その原因について、照射部に関するXRD測定を行った結果、金属銅のピークが見られたことから、釉薬中の銅イオンが還元されたことを確認した。

本報では、その原因を考察するため、レーザー照射後の釉薬表面のSEM-EDS観察を行い、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

約6 cm角、厚み約1.5 cmの板状とした日本陶料(株)製の上石素地を800℃で素焼きした後、施釉を行った。釉薬は、日本陶料(株)製の三号石灰釉に、酸化銅を3%、北鮮マグネサイト20%を外割りでそれぞれ添加したものを使用した。施釉後、1230℃で酸化焼成した試料(以下、酸化銅釉)に対し、冷却用エアを吹き付けながら、

直径約5 cmの円状にレーザー照射を行った。レーザー加工の概略図を図1に示す。レーザー加工機は、トロテック・レーザー・ジャパン(株)のSPEEDY300(CO<sub>2</sub>レーザー/60 W)を用い、パワー100%、スピード10%の設定にて加工した。レーザー照射後、30分間、蒸留水中で超音波洗浄((株)エスエヌディ製、USM-1)を行い、乾燥後に表面観察した。また、レーザー照射後の試料をダイヤモンドカッターにより厚さ2 mm程度の板状に切断した後、剥離しやすいレーザー照射部の保護のため、釉薬の上面に接着剤(ハンツマン・ジャパン(株)製、アラルダイト ラピッド)を塗布し、研磨加工を行った。レーザー照射前後の試料の表面や、研磨後の試料の切断面を、SEM-EDS装置((株)日立ハイテクノロジーズMiniscope TM3030Plus)によって観察を行い、X線回折装置((株)リガク SmartLab、以下XRD)により、結晶の定性分析を行った。

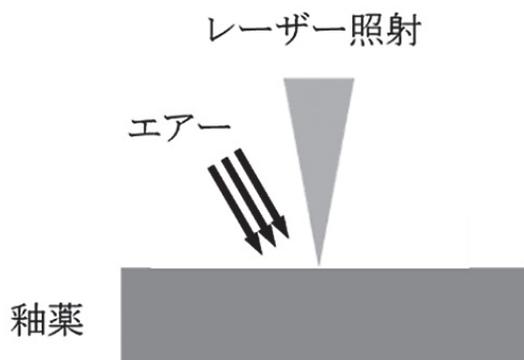


図1. レーザー加工の概略図

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 レーザー照射による組成変化

レーザー照射前後の表面のSEM観察結果を図2に、釉薬表面において、約30 μm四方の面を5箇所EDS測定した結果を図3に示す。図3において、平均値をポイントし、測定結果の最大値及び最小値を誤差範囲として記載した。また、照射前後のXRD測定結果を図4に示す。図2、4より、酸化銅釉の表面に見られたジオプサイトや石英などの結晶がレーザー照射によってガラス化し、亀裂や金属銅の析出が見られた。CO<sub>2</sub>レーザーによる加工は熱加工である<sup>4)</sup>ことから、レーザー照射によって、電気炉を用いた焼成においてガラス化が観察され始める1200℃を超える高温となったため、試料表面にガ

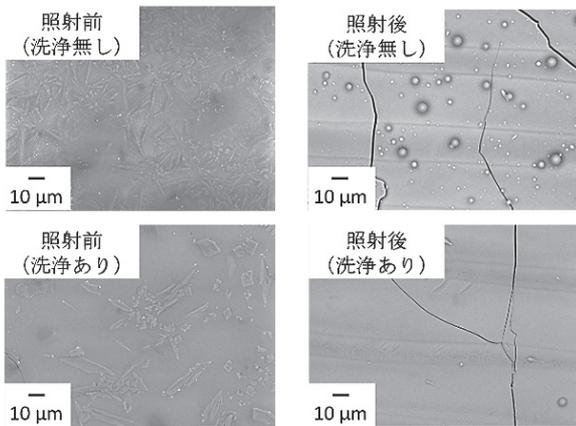


図2. レーザー照射前後の釉表面のSEM観察結果

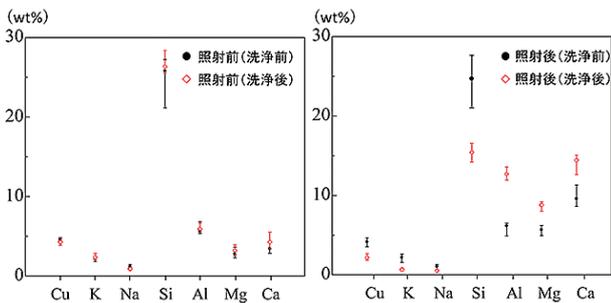


図3. レーザー照射前後の釉表面におけるEDS分析結果

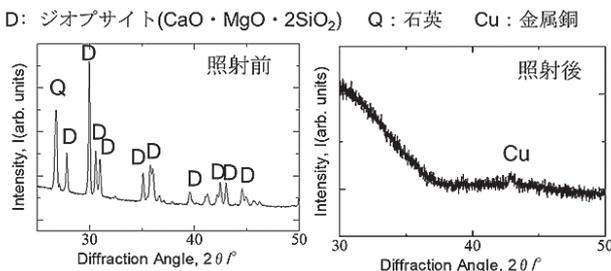


図4. 照射前後の釉表面のXRD結果

ラス化や熱衝撃に伴う亀裂が発生したと推察される。

また、超音波洗浄をしなかった場合、球状粒子が見られた。図3の結果から、レーザー照射をしなかった試料については、超音波洗浄の前後で成分割合に大きな変化が見られなかった一方で、レーザー照射した試料については、洗浄前後で成分割合が変化したことが分かった。

また、レーザー照射前後の結果を比較すると、洗浄を行わなかった場合、Ca、Mgの割合が上昇した一方で、図中に示したその他の成分に変化は見られなかった。しかしながら、洗浄を行った場合、Cu、Si、K、Naの成分割合が低下した一方、Al、Mg、Caの成分割合は上昇したことが分かった。そのため、球状粒子は、レーザー照射をすることによって、釉薬が反応したために見られたものだと考えられる。

これらのことから、洗浄前に見られた球状粒子は、レーザー照射により発生した熔融物が、冷却用エアにて除去しきれなかったものだと考えられる。

レーザー照射後の切断面に関するSEMの反射電子像の観察結果を図5に示す。

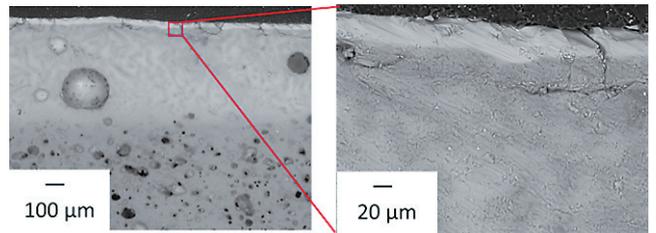


図5. レーザー照射後の切断面の反射電子像

図5より、釉薬表面から約25 μmまでの深さについて、レーザー照射によって結晶が溶解・ガラス化し、釉薬の成分割合が変化したことが分かった。

切断面において、照射前、及び、照射後に組成の変化が見られた領域についてのEDS分析結果を図6に示す。

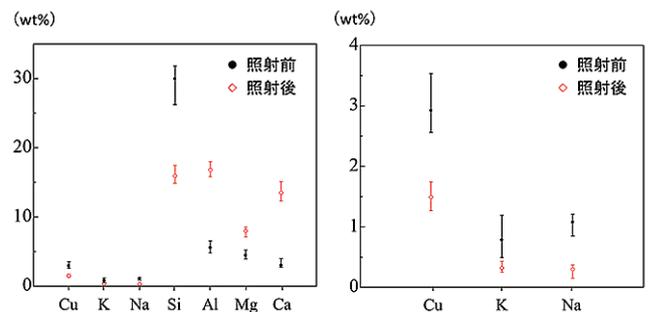


図6. 試料表面から深さ約25μmまでの領域の主な成分のEDS分析結果  
(右図は左図中のCu、K、Naについて拡大した図)

図6も図3と同様に、平均値をポイントし、測定結果の最大値及び最小値を誤差範囲として記載した。図6より、レーザー照射前において、試料表面と比較して、断面ではCuやKの割合が小さくなった。CuやKは、焼成中に釉薬表面から蒸発しやすい成分として知られていることから、結晶などに起因する測定箇所による不均一性に加え、焼成中の厚み方向の割合変化などが影響したと考えられる。また、レーザー照射によって、釉薬中の成分割合が、Cu、Si、K、Naについて低下した一方、Al、Mg、Caについては上昇したことが分かった。

釉薬において、塩基性成分であるK、Na、Ca、Cu、Mgが多く分布する場合は局所的に熔融温度が低く、酸性成分や中性成分であるSi、Alが多く分布する場合は局所的に熔融温度が高くなると考えられる。しかしながら、図6の結果は単に塩基性成分と酸性成分・中性成分によって変化の傾向が分かれなかった。このことから、単に、熔融温度の低い領域が優先的に溶解したことによって発生した熔融物が排除されたために、成分割合の変化が見られたのではないと考えられる。

本実験において、レーザー照射時には1200℃を超える高温となったと考えられることから、釉薬表面からの酸化物の蒸発が起きていることも考えられる。釉薬の焼成時には、成分によっては非常に蒸発しやすいことが知られており、酸化銅を使用した釉薬においては、1200℃以上の酸化焼成において銅成分が蒸発し、周囲の釉薬に飛散したことが報告されている<sup>5)</sup>。本研究でも、レーザー照射前の試料について、表面と比較して断面のCuの割合が小さくなっており、焼成時に揮発した可能性が示唆される。

表面からの蒸発速度は成分によって大きく異なると思われるが、単一酸化物において、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>Oは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOよりも1400℃における蒸気圧が高く<sup>6)</sup>、レーザー照射を行った際の成分割合の変化の傾向と矛盾しないことから、表面からの成分の蒸発も釉薬表面の成分割合の変化の原因となった可能性がある。

高温時の酸化物の蒸発においては、蒸気種として金属ガスが発生する可能性がある。特に釉薬中で蒸発しやすい成分として知られる銅分が、レーザー照射に伴う蒸発によって金属銅のガスとなり、再び釉薬中に取り込まれ、赤色発色に繋がった可能性がある。

このような原因により赤色発色している場合、釉薬組成の違いや照射時の冷却用エアの有無により、照射後の発色の変化が予想される。また、急冷された釉薬中に

金属銅が取り込まれている場合、辰砂釉で考えられているのと同様に、粒子サイズが小さく、肉眼では確認できない状態の金属銅が存在している可能性がある。そのため、照射後の再焼成により、金属銅の粒子サイズが大きくなり赤色発色が濃くなる可能性も考えられる。

レーザー照射後の赤色発色を濃くすることにより、着色材であるCuOの添加量が少ない釉薬でも発色が期待できるようになることから、多彩な見た目の釉薬についてレーザーによる加飾技術を応用できるようになる。そのため、今後は釉薬組成や再焼成による発色の変化について実験を行いながら、組成割合の変化の原因について引き続き検討を行っていく。

#### 4. 結論

酸化銅を添加した石灰釉に対してCO<sub>2</sub>レーザーを照射した試料の表面状態の様子や組成割合の変化を観察した。

レーザーが照射された領域は高温となり、表面から深さ約25 μmまでの領域において、ガラス化及び組成の割合変化が見られた。

組成の割合の変化が見られた領域では、Cu、Si、K、Naの割合が低下した一方、Al、Mg、Caの割合は上昇した。

組成割合の変化の原因としては、組成の違いによる局所的な熔融温度の違いや、高温時の表面からの成分の蒸発などが考えられる。これらの要因が釉薬中の銅成分の還元に繋がったのではないかと考え、引き続き検討を行っていく。

#### 参考文献

- 1) 比嘉 明子, 木戸 雅史, 竹浪 祐介: 京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.53 (2021)
- 2) 竹浪 祐介: 京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.57 (2021)
- 3) 木戸 雅史, 鈴木 芳直: 京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.25 (2018)
- 4) ニューガラスハンドブック編集委員会 編『ニューガラスハンドブック』, p.211
- 5) 林 大貴, 伊藤 隆: 三重県工業研究所研究報告 No.37, p.105 (2013)
- 6) 佐多 敏之, 無機物質の高温蒸発, 鉱物学雑誌, 第16巻 特別号第1号, p.137 (1983)