

# 有田焼磁器の顔料(酸化鉄)の XAFS 分析

勝木宏昭・白石敦則・吉田秀治

有田焼に古くから利用されている赤絵具の科学的検証が各研究機関で進められている。当センターでも酸化鉄の粒子サイズ、分散状態と発色状態の相互関係を解明してきた。本研究では、酸化鉄の熱的挙動を放射光による XAFS 分析で検討した。

## 1. はじめに

有田焼の高度な色彩技術は江戸時代初期から中期に完成され、その技術は現在まで継承されているが発色技術を科学的に解明する研究が岡山大学や九州産業大学、九州大学等の各グループで開始されている(1-3)。当センターでも九州陶磁文化館の協力により、江戸時代に肥前地区で製造された赤絵磁器の赤絵具の化学的分析を TEM、微小焦点蛍光 X 線分析装置で評価を行っている。これまでに、赤絵具層断面の TEM-EDS 観察から図1の様に(1)赤絵具の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はサイズが 50 - 100 nm の微粒子が利用されていたこと、(2)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子は丸みを呈していること、(3)赤絵具層に含まれていた PbO が焼付け処理中に釉薬層まで拡散し、光の屈折率層の巾が広がっていること等の知見を得てきた。各種色の上絵具層を各種化学分析に評価することにより、新規な顔料開発の基礎的知見が得られると期待される。

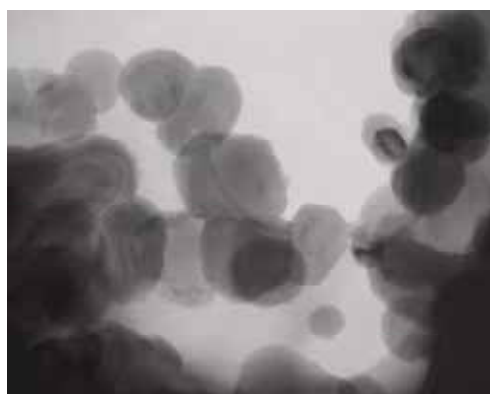


図1 江戸時代に製造された赤絵具層のベンガラ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )粒子の TEM 像

現在は、陶磁器の色に対する消費者の好みの多様化のために新規な色合いの釉薬や顔料の開発が必要になっており、発色メカニズムの解明が必要となっている。陶磁器の釉薬や上絵の具の発色は主に Fe、Co、Cu、Mn、Cr などの遷移金属の酸化物が利用されている。発色は酸化物粒子のサイズ、添加量、焼成条件(温度、時間、酸化還元雰囲気)、発色層の厚さ、他の酸化物との共存状態、下地の色合いなど影響を強く受けるが、着色材である遷移金属酸化物の化学的状态(電子軌道状態、原子価数、イオン化、原子配列、近接異原子の状態など)を製造プロセスと関連付けた研究はない。本センターでは今後、原料や製造プロセスが明らかな磁器(青磁釉、辰砂釉、上絵の具)を利用して放射光分析により発色メカニズムの解明、新規ガラス材料の開発のための試験研究を実施することを予定している。

酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は赤絵具顔料として利用されてきたが、900 °C 以上の熱処理で赤味が低下し、赤黒化しやすいことが知られている。今回は熱処理による  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の色調の変化と化学的構造の関連性を九州シンクロトロン光センターの XAFS 分析により検討した。

## 2. 実験方法

赤絵具の原料には  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を 100 °C で水熱処理して合成した粒子サイズが 30 - 40nm の単結晶  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いた(図2)。まず、この  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子のみを Pt ルツボに入れ空气中 800 ~ 1100 °C で 1 時間熱

処理した。次に  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を無鉛フリットに 20% 添加し、湿式混合した後 Pt ルツボ中で 800 ~ 1100 で 1 時間熱処理した。熱処理による結晶構造評価と形態観察を XRD と FE-SEM により行った。XAFS 分析用の試料作成は希釈剤として h-BN (高純度化学製) を用い、プレス成形により直径 10mm のペレットを作成した。XAFS スペクトルの測定は SAGA-LS15 の X 線ビームラインを使用し、FeK 吸収端において透過法で行った。

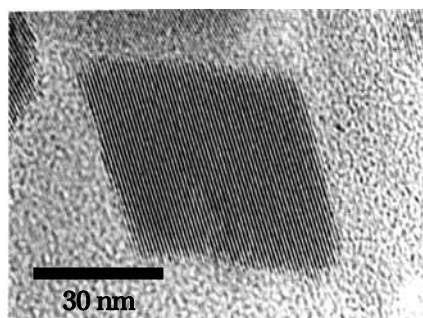


図 2 0.02M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  より 100 で水熱合成した単結晶  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子

### 3. 結果と考察

合成した図 2 の微粒子を 800 ~ 1100 で熱処理すると 900 以上では粒子表面の赤色調が黒化したが XRD 測定では  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であり、結晶構造に変化は認められなかった。FE-SEM 観察果から赤色調の黒色化進行とともに粒成長や凝集が加速した。

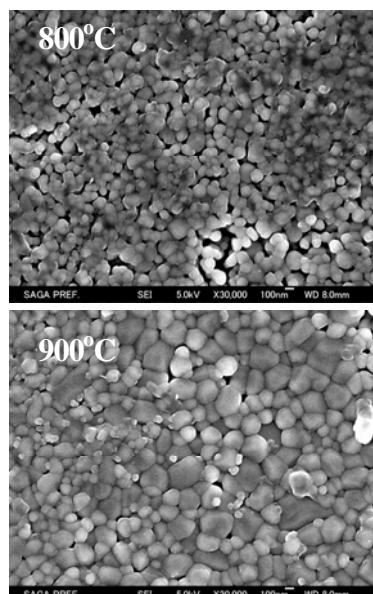


図 3 熱処理した  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の形態

図 4、5 に熱処理した  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とフリットに共存した  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の FeK 吸収端の XAFS 分析結果を示す。XANES 領域スペクトルの立ち上がりからフリットの有無に関係なく Fe の原子価は 3+ であり、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成は無いと推察される。しかしながら、EXAFS 領域スペクトルからフリットが共存した場合には EXAFS 領域スペクトルにわずかな局所構造のゆらぎ (乱れ) が認められた。今後、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の化学的構造 (配位数、原子間距離、異種元素の固溶など) がマトリックスのガラスにより影響を受けている可能性について更に検討する必要がある。

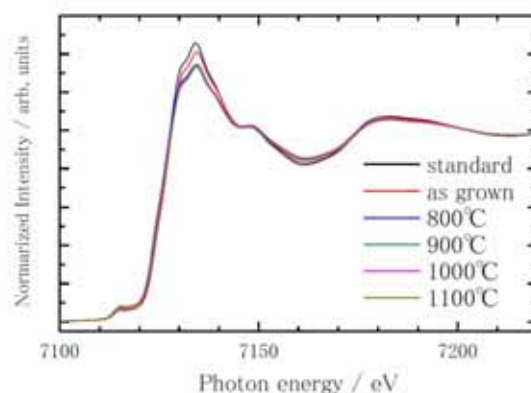


図 4 再加熱した  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の XAFS スペクトル

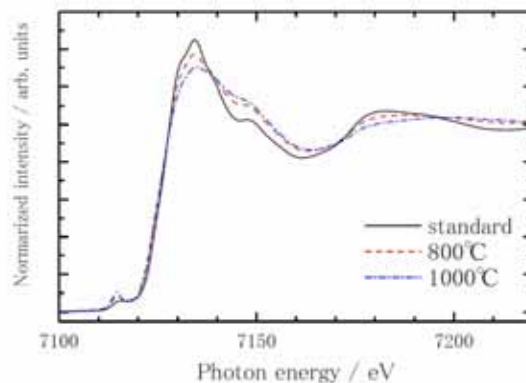


図 5 フリットとともに再加熱した  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の XAFS スペクトル

### 4. まとめ

放射光分析により熱処理温度によるフリット中での  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の化学的挙動に差が認められた。今後、酸化鉄の格子定数変化、配位状態を検討し、色と微構造の関係を検討する予定である。