

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

放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金

白石 敦則、吉田 秀治、寺崎 信、勝木 宏昭

陶磁器の発色技術（釉薬や下絵具、上絵具の発色等）は主に経験を基に確立されてきたが、その発色機構を科学的に検証された例は少ない。本研究ではシンクロトロン光分析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。本年度は、青色から緑色まで変化する青磁釉の発色材である鉄の状態を、シンクロトロン光(XAFS)分析で発色変化と鉄の状態（鉄イオンの状態等）の関連性を調べ、青磁の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。その結果、青磁釉の発色変化と釉中の鉄の価数変化には関連性があることを確認したが、鉄の価数変化のみが青磁釉の発色変化を支配していないこともわかった。

1. はじめに

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。陶磁器の発色材には古くから遷移金属が利用されているが、代表的な発色材である鉄は釉薬や下絵付け、上絵付けの発色材として広く用いられ、焼成条件やガス雰囲気などにより赤、黄、緑、青、黒等の様々な色を示す。この中でも、酸化鉄を釉薬に添加して発色させた青磁釉は代表的な色釉の一つで、釉の組成や焼成条件（還元濃度、温度、時間）によって青色、暗緑色、黄緑色・・・等に発色が大きく変化する（図1）。

青磁釉の発色は、釉（ガラス）中に含まれる鉄が発色を呈している。従って今回の実験では、焼成時の還元ガス濃度の変化や基礎釉の変化による青磁釉の発色変化と青磁の発色源である鉄の状態変化（価数変化、隣接原子間距離等）の関連を調べることにした。



図1 青磁釉の発色変化の例

2. 実験方法

2.1 青磁釉試料作製

今回の実験に用いた3種類の基礎釉薬の組成（ゼーゲル式）を表1に示す。基礎釉は1300℃焼成でいずれも無色透明な釉（ガラス）になる。この3種類の基礎釉薬組成はアルカリ土類金属のみを変化させてその他の組成は一定にした。

基礎釉薬MGではアルカリ土類金属をMgO単体ではなくMgOとCaOの2種にしているが、これはこの釉組成でアルカリ土類金属をMgOの一種類にすると釉が透明

表1 基礎釉薬の組成（ゼーゲル式）

[MG]	0.3(K ₂ O Na ₂ O)	0.4CaO	0.3MgO	0.5Al ₂ O ₃	5SiO ₂
[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Fe₂O₃をそれぞれ2wt%添加。

釉ではなく乳濁釉になり、青磁釉の色変化に影響を及ぼしてしまうために本実験では表1の組成にした。これら基礎釉薬にそれぞれFe₂O₃を2wt%添加して青磁釉薬にした。この青磁釉薬を天草陶土の素焼陶板に施釉した後、小型の強制対流式ガス窯で焼成時の還元ガス濃度を変化させて1300℃焼成を行い、青磁釉試験試料を作製した。

2.2 色差測定及びXAFS測定

作製した青磁釉試料は日本電色工業製SZ-80を用いて色差測定(L*a*b*)を行った。また、青磁釉中の鉄の状態変化(価数変化、隣接原子間距離等)は九州シンクロトン光研究センター(SAGA-LS)のBL15のXAFS測定(蛍光法)によって調べた。XAFS測定データ解析はリガク製のXAFS解析ソフトウェアREX2000を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 青磁釉の色変化

焼成時の還元ガス濃度及び基礎釉を変化させて作製した青磁釉の試料を図2に示す。

本実験で試料焼成に用いた小型強制対流式ガス窯は、

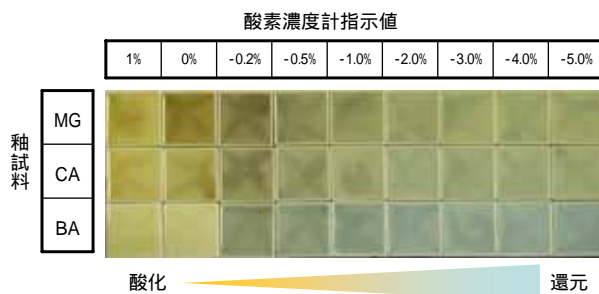


図2 焼成条件及び釉組成の違いによる青磁釉発色の变化

一般的なベンチュリーバーナーの倒炎式ガス窯より焼成時の還元ガス濃度の制御精度が高く、設定した還元ガス濃度の値±0.2%の精度で焼成を行うことができた。また本実験では、焼成時の還元ガス濃度をエナジーサポート社製の酸素濃度計で測定した。この酸素濃度計指示値が正の値ならば酸素(O₂)濃度を表し、負の値ならば還元ガス(CO, H₂)を燃焼するのに必要な酸素(O₂)濃度を表す。従って酸素濃度計指示値が-2%であれ

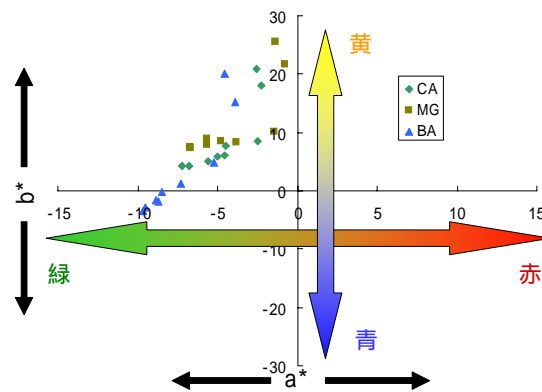


図3 青磁釉の色差測定結果 (a*, b*の値のみ)

ば還元ガス([CO+H₂]/2)の濃度が2%であることを表している。そこで本研究では焼成時の酸素濃度(酸素濃度計指示値が正の値)をa%OFと表し、還元ガス濃度(酸素濃度計指示値が負の値)をb%と表す。

図2の結果から同一基礎釉で比較した場合、焼成時の還元ガス濃度が高くなることによって青磁釉の発色が黄色から青色に徐々に変化していることがわかる。また、焼成時の還元ガス濃度が高いほど青磁釉の色の彩度が高くなった。

基礎釉の変化では、釉試料がMG、CA、BAの順で発色が黄緑色から青色に変化していることがわかる。これを言い換えればそれぞれの基礎釉に含まれるアルカリ土類金属の原子がMg Ca Baと大きくなるほど、作製した青磁釉の発色が黄緑色から青色に変化した。

またこの青磁釉試験片を色差測定(L*a*b*)し、a*とb*の値をグラフにプロットした結果を図3に示す。

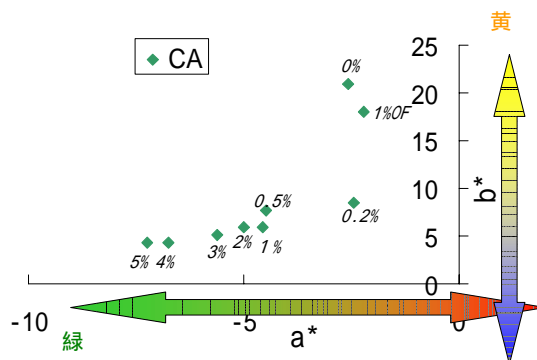


図4 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉の色差測定結果(CA釉の値のみ)

a*値が大きくなればより赤色を、小さくなればより緑色になることを示す。また、b*値が大きくなればより黄色を、小さくなればより青色になることを示す。この結果から、目視同様に釉試料が MG、CA、BA の順に、黄緑色から青色に変化していることがわかった。

また、図4に図3のCA釉のみの値をプロットし拡大した図を示す。これからも目視同様、焼成時の還元ガス濃度が高い試料ほど釉の発色が黄色 青緑色に変化していることが確認できた。

3.2 還元ガス濃度の影響

一般的に青磁釉の場合、釉中の発色成分である鉄の一部が還元焼成によって3価から2価に変化することで、黄色から青(緑)色に変化するとされている¹⁾。そこで、この様な鉄の価数変化が起きているのかを確認するために、シンクロトロン光のXAFS(X線吸収微細構造)測定をおこなった。シンクロトロン光を用いたXAFS測定はXANES(X線吸収端近傍構造)とEXAFS(広域X線微細構造)に大別され、XANES測定結果の解析から物質中の特定元素の電子構造(価数等)の情報が得られ、またEXAFS測定結果の解析からは測定原子の周囲の構造(配位数、隣接原子間距離等)の情報が得られる。

図5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青磁釉試料および標準物質の高純度Fe₂O₃、FeO試料の鉄のK端のXAFS(XANES)測定結果を示す。この結果から、焼成時の還元ガス濃度が高い試料

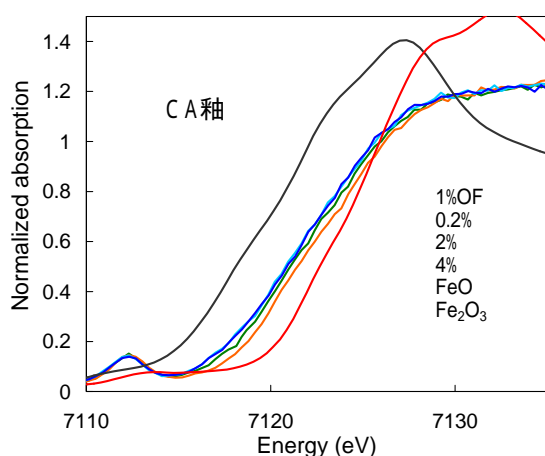


図5 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉のXANES結果 (CA釉)

の方が鉄のXANES(X線吸収端構造)の立ち上がりが低エネルギー側にわずかにシフトしていることがわかった。これは、焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)が、鉄の2価の状態(FeO)に近づいていることを示す。また、他の2種類の基礎釉試料(MG釉、BA釉)でも同じ傾向であった。さらに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青磁釉試料中の鉄のK端のEXAFS測定の解析結果から、焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)の方が隣接原子数(酸素と仮定した場合)が減少する傾向を示した(Fe₂O₃ FeO)。従って、同一組成の青磁釉の場合は、一般的に言われている「青磁釉中の鉄の一部は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が3価から2価に変化する。これによって青磁釉の発色が黄色から青(緑)色に変化する。」ことをXAFS測定でも確認することができた。

3.3 基礎釉組成の影響

前述のように基礎釉の変化によっても青磁釉の発色は大きく異なる。これは基礎釉の違いによる鉄の価数変化が起きていることや、鉄原子の周りの構造の変化によって鉄の3d軌道のエネルギー準位差に変化が起き、光の吸収波長が異なるため¹⁾等が言われている。そこで、基礎釉組成の違いによる青磁釉中の鉄の状態変化をXAFS測定によって調べた。図6に基礎釉を変化させて作製した青磁釉中の鉄のK端のXAFS(XANES)測定結果を示す。この結果から、より青色が強い試料(BA釉)が鉄のXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、鉄の価数が3価(Fe₂O₃)により近づいている。これは前述の同一組成の青磁釉の場合(より青色を呈する試料の方が鉄のXANESの立ち上がりが低エネルギー側にシフトする)と逆の結果になった。

従って、基礎釉の違いによる青磁釉の発色の変化(黄緑色 青緑色)は、鉄の価数変化だけの影響ではないと思われる。今後、これら試料の鉄のK端のEXAFS測定を行い、データ解析によって鉄原子と隣接原子の原子間距離の変化等を調査し、色変化との関係を調べる予定である。

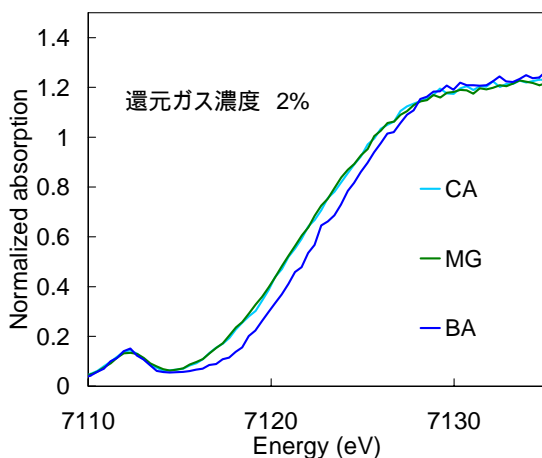
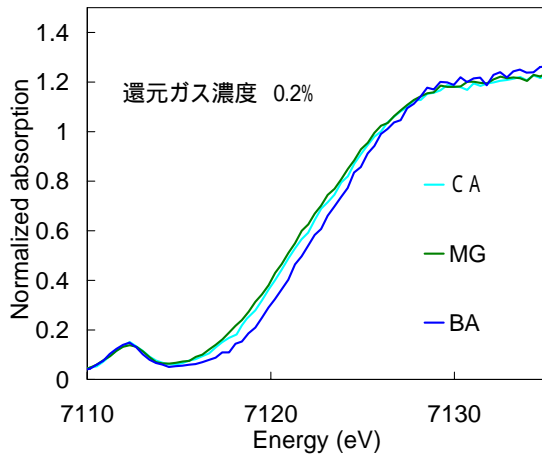


図6 基礎釉の変化による青磁釉の XANES 結果
(還元ガス濃度 上; 0.2%, 下; 2%)

4.まとめ

同一の釉組成の場合、青磁釉は焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって発色が黄色 青(緑)色に変化する。XAFS 測定の結果から青磁釉中の鉄は焼成時の還元ガス濃度が大きくなることによって価数が3価から2価に変化していると考えられる。これが青磁釉発色の変化要因と推察される。

一方、青磁釉(基礎釉)のアルカリ土類金属を変化させた場合は青磁釉中のアルカリ土類金属の原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色 青緑色に変化する。XAFS 測定の結果から、青磁釉の発色は発色源である鉄のただ単なる価数変化のみが発色を支配しているのではないという結果になった。

青磁釉の色変化の要因として、鉄原子の周りの構造変化が起因している可能性があるため、今後、これらを XAFS 測定によって解析し、青磁釉の発色変化と鉄の状態変化の関連性を調べる予定である。

4. 謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトロン光研究センター副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の石地氏、隅谷氏をはじめ九州シンクロトロン光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高嶋廣夫、陶磁器釉の科学