

13) 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、様々な呈色をする鉄釉の発色材である鉄の状態をシンクロトン光(XAFS)によって分析し、鉄釉の発色変化と鉄の状態の関連性を調べ、鉄釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。その結果、黒天目釉や飴釉は、鉄の価数変化が青磁釉に比べ小さく、これが、焼成時の還元ガス濃度が変化しても釉の発色が大きく変化しない要因の一つと考えられる。また、XAFS測定等によって、黒天目釉の黒色の原因が Fe_2O_3 粒子ではない可能性があることを示した。

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ている。

鉄系の釉薬(鉄釉)には非常に多くの種類があり、酸化鉄の添加量や基礎釉の組成、焼成条件(還元ガス濃度、焼成温度、焼成時間)等の変化によって様々な色を発色する。

今回の研究では、基礎釉に対する酸化鉄添加量が5~20mass%の高濃度鉄釉をシンクロトン光(XAFS)によって分析し、高濃度鉄釉の発色変化と発色源である鉄の状態の関連性を調べ、鉄釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。

2.実験方法

今回の測定には、タルク釉(MG)、石灰釉(CA)、ストロンチウム釉(SR)、バリウム釉(BA)の4種類の組成の基礎釉を用いた(表1)。この4種類の基礎釉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釉ではなく乳濁釉になり、鉄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。

表1の基礎釉は Fe_2O_3 を添加しない場合、1300 焼成でいずれも無色透明な釉(ガラス)になる。

表1. 鉄釉試験用基礎釉組成

MG	0.3(K_2ONa_2O) 0.4CaO	0.3MgO	0.5 Al_2O_3	5SiO ₂
CA	0.3(K_2ONa_2O)	0.7CaO	0.5 Al_2O_3	5SiO ₂
SR	0.3(K_2ONa_2O)	0.7SrO	0.5 Al_2O_3	5SiO ₂
BA	0.3(K_2ONa_2O)	0.7BaO	0.5 Al_2O_3	5SiO ₂

表1の釉薬に Fe_2O_3 をそれぞれ5,10,15,20mass%添加させ鉄釉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、小型強制対流式ガス窯によって、還元ガス濃度を変化させ1300 焼成を行い、約4cm角の陶板形状の評価用鉄釉試料を作製した。

これらの試料を用い、鉄釉の発色に影響を及ぼしてい

る鉄の状態を調べるため XAFS 測定を行った。

Fe K-edge の XAFS 測定は、陶板形状の鉄釉試料を用い、九州シンクロトン光研究センター (Saga-LS) の BL11 で、Lytle 検出器を使用して行った。

また X 線回折測定は、上記陶板状の鉄釉試料と同様な条件で作製した釉片 (ガラス玉状) を粉砕して試料を作製し、PANalytical 社製 X'Pert Pro を用い粉末法で行った。

3. 結果と考察

3.1 発色変化

本実験で試料焼成に用いた小型強制対流式ガス窯は、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 $\pm 0.2\%$ の精度で焼成を行うことができた。また、本研究では焼成時の酸素濃度を a%OF と表し、還元ガス濃度を b% と表す。

図1に CA 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度及び酸化鉄添加量を変化させ作製した試料の写真を示す。

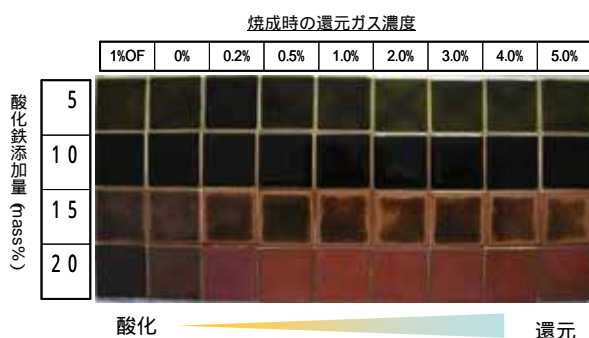


図1. 焼成還元ガス濃度及び酸化鉄添加量の違いによる発色の変化 (CA 釉).

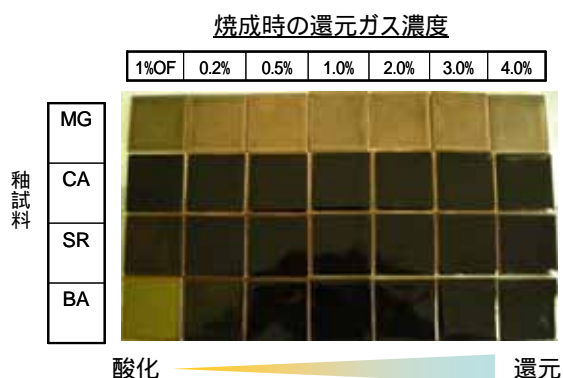


図2. 焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化 (酸化鉄添加量 10mass%).

これから、釉の酸化鉄の添加量が増加することによって発色が濃緑から黒、赤茶と大きく変化していることがわかる。しかし、焼成時の還元ガス濃度変化による釉発色の変化は青磁釉 (酸化鉄添加量 2mass%) の場合と比べ小さくなっていった。¹⁾

特に図2に示す酸化鉄添加量が 10mass% の鉄釉は、焼成時の還元ガス濃度の変化による釉発色の影響は小さく、茶色の結晶が生じた MG 釉試料や BA 釉の酸化焼成試料以外は、どれも黒色 (黒天目釉) で色変化がほとんどなかった。

3.2 X 線回折

図3に CA 釉を用い作製した鉄釉試料の X 線回折測定結果を示す。

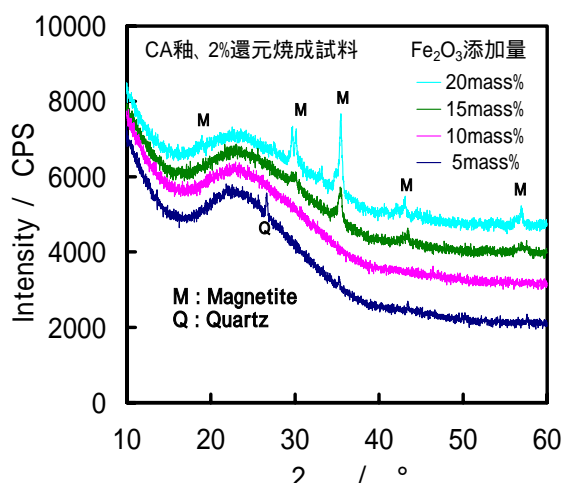


図3. 鉄釉試料の X 線回折測定結果 (CA 釉、還元ガス濃度 2% 試料)

これから、酸化鉄添加量が 15mass% 以上の鉄釉試料には、結晶相として Magnetite (Fe_3O_4) が存在していることが確認された。したがって酸化鉄添加量が 15mass% 以上の鉄釉試料の発色にはこの Magnetite が影響していることが考えられる。

しかしながら、酸化鉄添加量が 5, 10mass% の鉄釉は、ほぼ非晶質であった。(酸化鉄添加量 5mass% の試料には釉原料の溶解残りと思われる石英の小さなピークが、確認された。) 酸化鉄添加量 10mass% の鉄釉が黒色を呈する原因として、比較的大きなサイズの Fe_2O_3 粒子がガラス中に

分散しているためと予想していたがX線回折測定結果ではこれは確認できなかった。

3.2 Fe K-edge XANES

同一組成の青磁釉(酸化鉄添加量 2mass%)の場合、焼成時の還元ガス濃度が増加することで黄色から青(緑)色に変色する¹⁾。しかし、図2に示したように酸化鉄添加量が 10mass%の鉄釉は焼成時の還元ガス濃度変化による釉発色変化が小さい。

そこで、この原因を調べるため、酸化鉄添加量が 10mass%の鉄釉の Fe K-edge XANES を測定することで鉄の価数変化を調べた。

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)の情報が得られる。

図4に CA 釉に酸化鉄を 10mass%添加し、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料(黒天目釉)の Fe K-edge XANES パターンを示す。

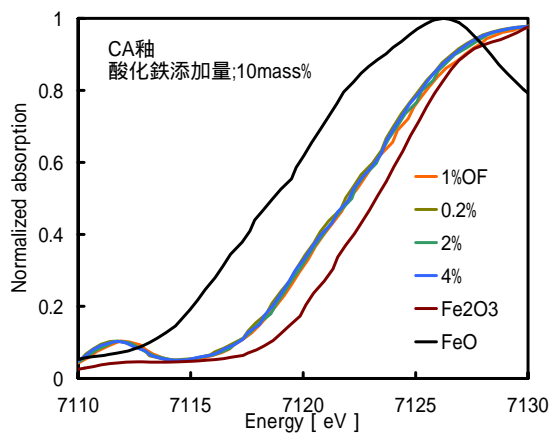


図4. Fe K-edge XANES 測定結果(CA 釉、酸化鉄添加量 10mass%)
還元ガス濃度の影響。

青磁釉(酸化鉄添加量 2mass%)の場合、焼成時の還元ガス濃度が高くなるに従い、Fe K-edge XANESの立ち上がりが低エネルギー側(標準試料のFeO側)にシフトしていた。このFe K-edge XANESの立ち上がりのシフト(Fe₂O₃[3価]からFeO[2価]への価数変化)が青磁発色に影響を及ぼしていると考えられた。¹⁾

しかし、図4に示すように今回測定した鉄釉(酸化鉄添加

量 10mass%)の Fe K-edge XANES の立ち上がりは、焼成時の還元ガス濃度の変化してもほとんどシフトしていない。

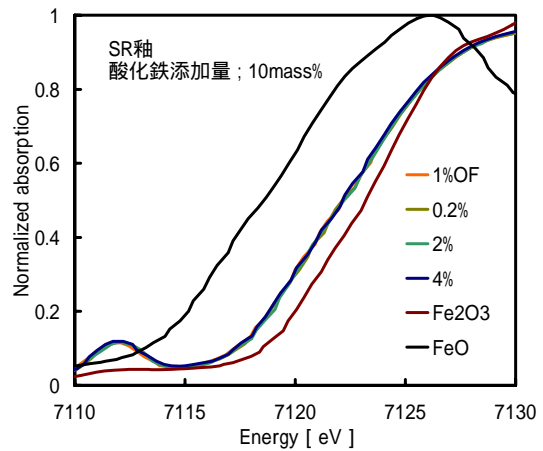


図5. Fe K-edge XANES 測定結果(SR 釉、酸化鉄添加量 10mass%)
(還元ガス濃度の影響)。

さらに図5には図4と同様な条件で基礎釉を SR 釉に変更した試料の Fe K-edge XANES 結果であるが、CA 釉の結果と同様に Fe K-edge XANES の立ち上がりは、焼成時の還元ガス濃度の変化してもほとんどシフトしていない。また、MG 釉、BA 釉試料でも同様な結果になった。

以上の結果から、酸化鉄添加量 10mass%の鉄釉は、焼成時の還元ガス濃度の変化しても、鉄の価数変化が青磁釉(酸化鉄添加量 2mass%)に比べ小さいことがわかった。

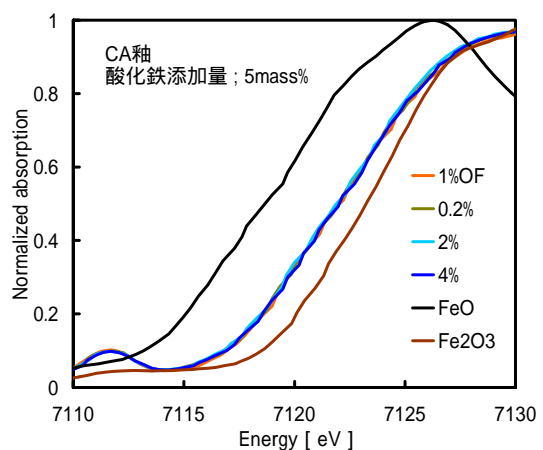


図6. Fe K-edge XANES 測定結果(CA 釉、酸化鉄添加量 5mass%) 還元ガス濃度の影響。

また、図6は図4と同様な条件で酸化鉄添加量を5mass%に変更した鉄釉試料のFe K-edge XANES 結果である。

図1に示したように酸化鉄添加量が5mass%の鉄釉は酸化鉄添加量10mass%の鉄釉ほどではないが焼成時の還元ガス濃度変化による釉発色の变化は青磁に比べ小さい。

図6のXAFS結果では、わずかながらFe K-edge XANESの立ち上がり、焼成時の還元ガス濃度変化によってシフトする傾向があったが青磁釉試料と比較した場合、その変化量は小さくなっていった。

以上の結果から、この様に鉄釉中の鉄の価数変化が小さくなる現象によって、酸化鉄添加量5~10mass%の鉄釉では焼成時の還元ガス濃度が変化しても釉の発色が大きく変化しない原因の一つと考えられる。

また当初、黒天目釉(酸化鉄添加量10mass%の鉄釉)の黒色は比較的大きなサイズの Fe_2O_3 粒子(0.1~1 μm 程度)がガラス中に分散しているためと予想していたが、XAFS結果で標準物質の Fe_2O_3 とはFe K-edge XANESの立ち上がりエネルギーが異なっているために、この黒発色原因が Fe_2O_3 粒子ではない可能性があることを示している。

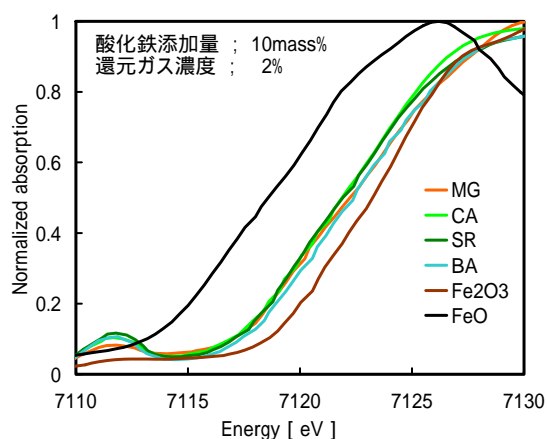


図7. Fe K-edge XANES 測定結果(酸化鉄10mass%添加、2%還元焼成)
(基礎釉変化の影響)。

次に、図7に基礎釉を変化させ作製した酸化鉄添加量10mass%の鉄釉試料のFe K-edge XANES測定結果を示す。この結果から、青磁釉のFe K-edge XANES結果と同じくCA釉、SR釉よりBA釉の方がFe K-edge XANESの立ち上がりが高エネルギー側(標準試料の Fe_2O_3 側)にわずかに

シフトしていることがわかる。しかし、図2の結果からわかるように、茶色の結晶が生じたMG釉試料以外は黒色で色変化はほとんど無い。この結果は前記の「鉄釉中の鉄の価数変化が小さくなる現象によって、釉の発色が大きく変化しない」という結論とは矛盾してしまう。

従って今後、基礎釉変化による青磁釉の発色への影響と同様に、この発色変化と鉄の状態変化の関連をEXAFSデータ解析等を行うことで解明していく予定である。

4.まとめ

様々な呈色をする鉄釉の発色材である鉄の状態をシンクロトロン光(XAFS)によって分析し、鉄釉の発色変化と鉄の状態の関連性を調べ、鉄釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。その結果、酸化鉄添加量が10mass%の鉄釉(黒天目釉)や5mass%の鉄釉は、鉄の価数変化が青磁釉に比べ小さく、これが、焼成時の還元ガス濃度が変化しても釉の発色が大きく変化しない要因の一つと考えられる。また、XAFS測定等によって、黒天目釉の黒色の原因が Fe_2O_3 粒子ではない可能性があることを示した。

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)白石敦則他、佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書、35-38 (2009)。