

13) メスバウアー分光による青磁釉中の鉄のイオン分析

勝木宏昭、白石敦則

(共同研究者 韓国窯業技術院 Jae-Hwan Pee、Woo-Seok Cho)

還元濃度が異なる雰囲気で焼成された有田青磁の釉中の鉄イオン状態をメスバウアー分光分析により調べ、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比と釉の色彩との関係を検討した。青磁釉薬はBa系基礎釉薬に Fe_2O_3 粉末を添加して作製した。1300°Cで30分間種々の還元雰囲気で焼成した。COガス濃度が0、1、4%の場合の Fe^{2+}/Fe^{3+} 比はそれぞれ0.15、3.21、4.75であり、釉の色は暗黄色から薄い青緑へと変化することがわかった。

1. はじめに

青磁は基礎釉薬に少量の酸化鉄(Fe_2O_3)や珪酸鉄($Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$)を少量添加し、還元雰囲気下で焼成して製造される。釉薬中の Fe_2O_3 の濃度や還元条件により、青磁釉の色は黄色、黄褐色、灰色、灰緑色、薄緑色、緑色、薄青色などの多様化した色を示す。還元条件により釉中のFeは殆どがイオン化し、 Fe^{2+} や Fe^{3+} になることが知られている¹⁾。メスバウアー分光は、ガラスやセラミックス中に存在する微量Feの化学状態の分析に有効な分析方法の一つであり、青磁釉中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の分析にも利用されている²⁻⁹⁾。

本調査研究では、Ba系基礎釉薬を用いた青磁釉中のFeのイオン状態をメスバウアー分光分析により調べ、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比と釉の色彩との関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 Ba系青磁の作成方法

Ba系青磁の基礎釉薬は長石、珪石、カオリン、炭酸バリウムを用いて前報¹⁰⁾と同様にして作成した。基礎釉薬のゼーゲル式は $0.3KNaO \cdot 0.7BaO \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ である。基礎釉薬に Fe_2O_3 粉末を2 mass%添加して青磁釉薬を調製した。青磁釉薬スラリーを50x50x6 mm角の素焼陶板にコートした後、小型の強制対流式ガス窯で焼成時の還元濃度を変化させて1300°Cで30分間焼成した。ガス窯の酸素濃度計指示値を利用して還元濃度 $((CO+H_2)/2=CO)$ と近似し、COガス濃度を0~4%と変化させた。陶板上に作

成した青磁釉試料を色彩測定に利用した。一方、メスバウアー分光分析用の青磁釉試料は、青磁釉薬粉末を磁器製の坩堝に入れて各還元雰囲気下で1300°Cで30分間焼成した後、坩堝を釉塊から完全に切断除去後微粉砕して作成した。

2.2 メスバウアー分光分析および色彩測定

メスバウアー分光分析は透過法により行った。試料はCO濃度が0、1、4%の条件で焼成した青磁釉を用いた。Rh金属に埋め込まれた⁵⁷Coを標準線源とし、試料を通過した γ 線係数率を相対速度であるドップラー速度の関数として測定した。試料は2枚のBe板(厚さ0.1mm、直径25mm)に挟み、ドップラー速度は-4~+6 mm/Sとした。⁵⁷Feをドップラー速度校正に利用した。各還元雰囲気下で焼成した青磁試料の色彩は色彩計により $L^* \cdot a^* \cdot b^*$ 法で評価した。

3. 結果と考察

図1にCO濃度が0、0.5、1、2、4%で焼成した試料板の色変化を示す。また表1に $L^* \cdot a^* \cdot b^*$ 値を示す。還元濃度が0%の場合は、炉内の雰囲気が酸化状態になるので、釉の色は幾分灰色味がある黄色であり中国宋時代の米色青磁の色合いに近い。還元濃度が0.5%になると黄色味が強いものの幾分緑味が増加し始めた。1%になると青磁色が顕著になり暗緑へと変化し、2、4%と還元濃度が増加するにしたがい薄緑へと変わった。

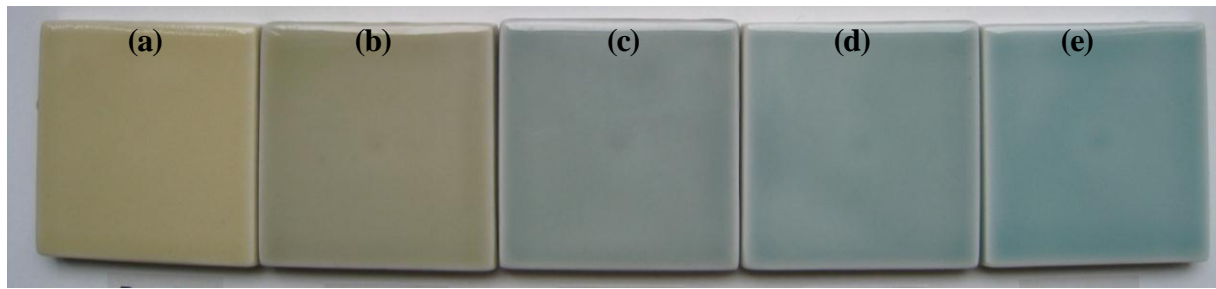


図1 青磁釉の色彩に及ぼすCOガスの還元濃度の影響. (a) 0、(b) 0.5、(c) 1、(d) 2、(e) 4%

表1 各還元濃度下で生成した青磁釉のL*a*b*.

| Concentration of CO (%) | L* | a* | b* |
|-------------------------|------|------|------|
| 0 | 67.2 | -2.2 | 17.9 |
| 0.5 | 61.6 | -4.5 | 5.9 |
| 1 | 65.8 | -4.9 | 5.9 |
| 2 | 69.7 | -5.6 | 5 |
| 4 | 69.6 | -6.7 | 4.2 |

図2にCO濃度が0、1、4%で作成した青磁釉のメスbauer分光スペクトルを示す。Red lineがFe³⁺、Blue lineがFe²⁺の吸収によるスペクトルで、Fe³⁺がsingle線を、またFe²⁺が二重線を示す。CO濃度が0%の場合はFeイオン種はFe³⁺であり、Fe²⁺の存在量は比較的少ない。Fe³⁺に起因するアイソマーシフト(δ)はCO = 0、1、4%の時にはそれぞれ-0.0367、-0.1632、-0.1503 mm/sであり、一方、Fe²⁺に起因する δ はCO = 0、1、4%の時にはそれぞれ0.7165、0.9572、0.9399 mm/sであった。また、Fe²⁺の電気4極子相互作用パラメーター(ΔE_q)はCO = 0、1、4%でそれぞれ1.6646、1.7398、1.7884 mm/sであった。

表2 還元濃度が異なる青磁釉中のFe²⁺とFe³⁺イオンの存在比

| Concentration of CO (%) | Fe ²⁺ (%) | Fe ³⁺ (%) | Fe ²⁺ / Fe ³⁺ |
|-------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 0 | 13.24 | 86.76 | 0.152 |
| 1 | 76.23 | 23.77 | 3.21 |
| 4 | 82.61 | 17.39 | 4.75 |

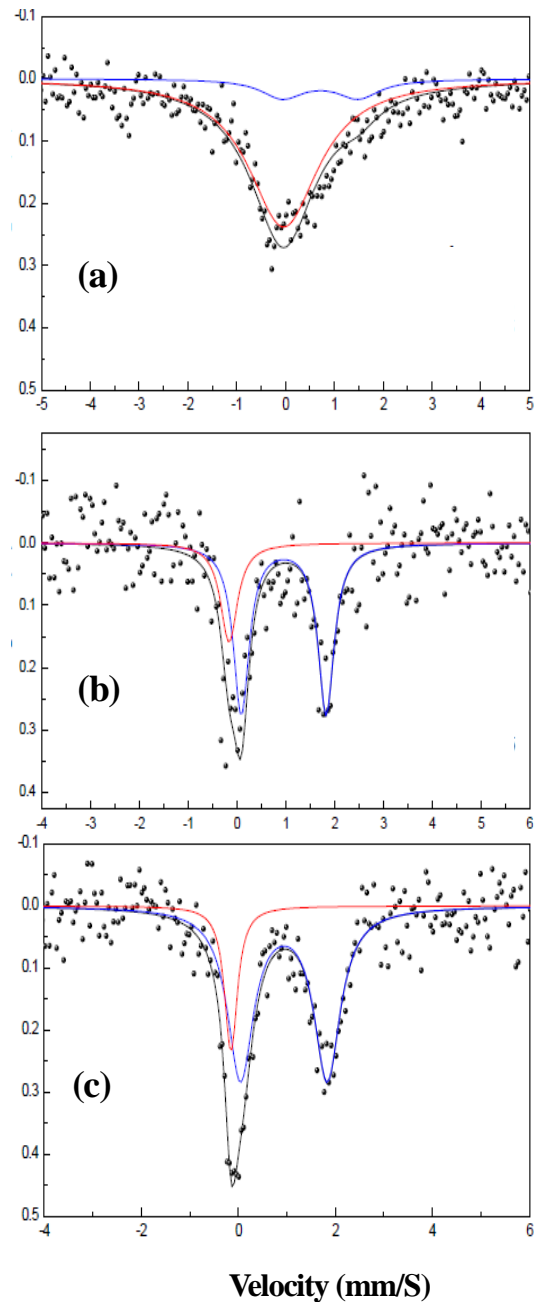


図2 青磁釉のメスbauer分光スペクトル.

(a) CO = 0、(b) 1、(c) 4%

図2のメスバウアー分光スペクトルの Fe^{2+} と Fe^{3+} 吸収領域から算出される Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在比を表2に示す。CO濃度が%の場合でも青磁釉中には Fe^{2+} が13.2%、 Fe^{3+} が86.7%存在しており、1300°Cの磁器製坩堝中で熔融した釉は完全には酸化されていなかった。CO濃度が1%になると Fe^{2+} は76.2%に急激に増加し、 Fe^{3+} は23.7%まで低下した。CO濃度が4%になると還元が促進されるために Fe^{2+} は82.6%となった。図2のメスバウアー分光スペクトルのベースラインにバラツキがあり定量性に幾分欠けるが、還元条件の違いにより青磁釉の発色剤として添加された2mass%の Fe_2O_3 のイオン化の挙動は評価できることが分かった。

本研究ではメスバウアー分光分析により青磁釉中のFeイオンの挙動を簡易定量したが、更に湿式化学分析、放射光分析、ESCAなどの分析技術を併用することにより青磁釉中でのFeの化学的挙動の詳細が解明できるものと期待される。

4. まとめ

Fe_2O_3 を2mass%含有する青磁釉薬を陶板に塗布し種々の還元濃度下の1300°Cで30分間焼成した。また、釉薬のみを同条件下で焼成し釉中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の変化をメスバウアー分光分析した。COガス濃度が0、1、4%の場合の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比はそれぞれ0.15、3.21、4.75であり、 Fe^{2+} イオンの増加と共に釉の色は暗黄色から薄い青緑へと変化することがわかった。

謝辞

本研究は2012年度韓国窯業技術院 利川分院との研究交流(MOU)の一環として実施した。メスバウアー測定は韓国 Kookmin 大学物理学科の機器を用いて行った。Dr.Chin Mo Kim、Dr.Chul Sung Kim氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. Rhodes, "Clay and glass for the potter", Revised ed., ClintonBook Company, 266-269 (1973).
- 2) Z. Bin and G. Zhengyao, Hyperfine Interactions, 141, 593-599 (2002).

- 3) G. Zhengyao, C. Songhua and C. Xiande, Hyperfine Interactions, 91, 663-668 (1994).
- 4) B. Zhang, Y. L. Liu, Z. Y. Gao, W. J. Zhao, G. X. Li, and H. S. Cheng, Hyperfine Interactions, 163, 1-12 (2005).
- 5) C. M. Kim, C. S. Kim, J. H. Pee, J. Y. Kim, W. S. Cho and K. J. Kim, J. Korean Physical Soc., 58, 223-226 (2011).
- 6) J. Y. Kim, H. No, A. Y. Jeon, U. Kim, J. H. Pee, W. S. Cho, K. J. Kim, C. M. Kim and C. S. Kim, Ceram. Inter., 37, 3389-3395 (2011).
- 7) 林, 渡邊, 永田, 島田, CAMP-ISIJ, 20, 904 (2007).
- 8) 那須, Zairyo-to-Kankyo, 54, 45-52 (2005).
- 9) 森永, 九州大学中央分析センターニュース, 2, 2-11 (1984).
- 10) 白石, 吉田, 寺崎, 勝木, 佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書, 35-38 (2008).