

(様式第4号)

## 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 The elucidation of the coloring mechanism of Arita ware, and development of new coloring Arita ware

白石敦則、吉田秀治、勝木宏昭  
A. Shiraishi, S. Yoshida, H. Katsuki

佐賀県窯業技術センター  
Saga Ceramics Research Laboratory

### 1. 概要

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)によって分析し、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、青磁釉の発色は発色源であるFe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く、Feの電子配置の、どの軌道の電子が移動(遷移)したか等の状態を含めた複合的な要素によって変化していると思われる。

(English)

The celadon glaze changes from blue to green. It is thought that this change is a change of state of iron which is a source of coloring. Then, synchrotron light (XAFS) analyzed the change of state of this iron. As a result, In coloring of celadon glaze, only the number change of ionic valency of iron has not influenced. It seems that coloring of celadon glaze is changing with complex causation including the state of iron electron configuration.

### 2. 背景と研究目的:

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。

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、加熱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。

今回は、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)によって分析し、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。

### 3. 実験内容:

表1に示す組成の基礎釉(3種類)に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を2wt%添加させ青磁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、ガス炉によって、還元ガス濃度を変化させ1300°C焼成を行い、評価用青磁試料を作製した。

これら試料を用い、青磁の発色に影響を及ぼしているFeの状態を調べるためXAFS測定を行った。

表1 青磁試験用基礎釉組成

MG	0.3(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O)	0.4CaO	0.3MgO	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5SiO <sub>2</sub>
CA	0.3(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O)	0.7CaO		0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5SiO <sub>2</sub>
BA	0.3(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O)	0.7BaO		0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5SiO <sub>2</sub>

※各釉薬には Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ 2wt%添加

#### 4. 結果、および、考察：

##### (1)同一の釉組成の場合

青磁試料は焼成時の還元ガス濃度が高くなることで黄色→青色に変化した。

図1に Fe K-edge XANES パターンを示す。これから焼成時の還元ガス濃度が高い試料が、Fe K-edge XANES 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事がわかる。

また、他の2試料 (Mg系, Ba系) でも同じ傾向であった。

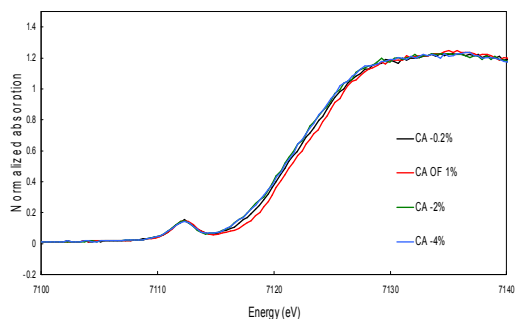


図1 Fe K-edge XANES 測定結果  
(還元ガス濃度の影響)

また、EXAFS の解析結果 (表.2) でも、焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が、隣接原子数 N (酸素と仮定した場合) が減少する傾向がでた。

これから、青磁釉中の Fe は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなるに従って、価数が 2 価→ 3 価に変化していると思われる。

これが、青磁釉発色の変化要因と思われる。

表2 EXAFS 解析結果

	N	R
CA OF 1%	2.9±0.5	1.88±0.02
CA -0.2%	2.6±0.3	1.90±0.01
CA -2%	2.5±0.4	1.90±0.01
CA -4%	2.3±0.3	1.89±0.01

##### (2)基礎釉のアルカリ土類金属を変化させた場合

基礎釉のアルカリ土類成分の Mg, Ca, Ba は原子量が大きくなるほど、黄緑→青に変化した。XAFS 測定の結果から、青磁釉の発色は発色源である Fe 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く、Fe の電子配置の、どの軌道の電子が移動 (遷移) したか等の状態を含めた複合的な要素によって変化していると思われる。

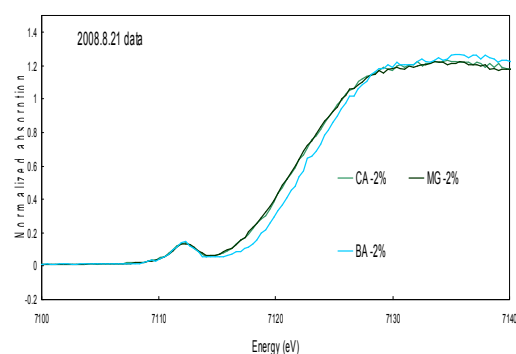


図2 Fe K-edge XANES 測定結果  
(基礎釉の影響)

##### 5. 今後の課題：

今後、軟X線の XAFS によって Fe の L3-edge を測定することで 3d 軌道の状態を調べる予定。

##### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

##### 7. 参考文献

なし

##### 8. キーワード

・青磁

釉薬に 1~3wt%程度の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し、還元焼成によって、青 (緑) 色発色させた釉の陶磁器。