

(様式第5号)

実施課題名 X線吸収端近傍構造解析を用いた笠間焼鉄釉の発色機構の解明
Study on coloring mechanism of iron based glass of Kasama Yaki using X-ray
absorption near edge structure analysis

著者・共著者 氏名 石垣徹¹・小島均²・吉田博和²・曾我部雄二²・松川健¹
Toru Ishigaki¹, Hitoshi Ojima², Kazuhiro Yoshida², Yuji Sogabe², and Takeshi Matsukawa¹

著者・共著者 所属 ¹茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター, ²茨城県産業技術イノベーションセンター笠間陶芸大学校

¹Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University, ²Kasama College of Ceramic art

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

我々は、釉薬中の鉄酸化数が発色に及ぼす影響を調査するため、種々の笠間焼の酸化数状態について XANES スペクトルを用いて評価した。還元処理した青磁釉試料は、殆ど2価鉄に帰属できたのに対し、鉄赤釉試料は、酸化・還元処理により大きく差が生じた。青磁釉試料は、主に2価鉄が支配的でその発色が決定しているのに対し、鉄赤釉の酸化処理・還元処理試料は2価鉄と3価鉄の微妙なバランスで色調が変化した。青磁釉バルク試料を評価すると、焼き物表面付近の鉄酸化数情報が主に得られ、焼き物の深度方向に向かって価数は変化していることが判明した。

(English)

To investigate the influence of the chromophore depended on the oxidation number of iron in the glaze, we evaluated the oxidation state of some Kasama Yaki by XANES spectra. All the oxidation states of the celadon-glaze powder samples were attributed to Fe²⁺ which were independent to the redox treatment, whereas that of the iron-red-glaze powder samples were strongly affected by the redox treatment. The chromophore of the celadon glaze is mainly determined by Fe²⁺, whereas that of the iron-red glaze is caused by the delicate balance between the bivalent and the trivalent in the redox reaction. As for the bulk the celadon-glaze samples, because the oxidation states were mainly observed at near the surface, it was revealed that the state of iron ion was changed by depending the depth of the glaze nature.

2. 背景と目的

窯業技術に代表される陶芸分野の研究領域では、釉薬種や焼成条件に強く依存して種々の色調を制御させる試みが多くなされてきた[1, 2]。これまで、笠間陶芸大学校の小島首席研究員らは、笠間焼をモデルに職人の勘・経験に依存せず化学的知見からその発色制御技術の開発やその発色機構解明を積極的に試みている。特に、釉薬の化学組成比やその焼き物の焼成条件の違いが発色に及ぼす影響を主に検討してきた[3-5]。

近年、笠間焼のさらなる品質向上及び色調制御のため、母体となる素地土・釉薬種・焼成試験条件(酸化・還元雰囲気)を制御することでその問題をクリアしようと試みている。しかしながら、上記一連の研究の中で鉄分比の異なる鉄釉を用いて様々な酸化・還元条件で陶器を作製すると、鉄分比・還

元ガス濃度及び冷却雰囲気強く依存して、全く異なる色調を示すことが判明した。

試料に異なる鉄分比 (1.2 or 12.6%) の釉薬を選択して、強還元 (CO=7-8%), 中還元 (CO=4-5%), 弱還元 (CO=2-3%), 酸化 (CO=0%) 及び冷却中の雰囲気を変えた条件で色調変化を確認した (*COは一酸化炭素)。この結果、焼成及び冷却条件の違いにより異なる色調が得られることが分かった。

我々はこの色調変化を釉薬に存在する鉄の酸化還元による価数変動 ($Fe^{III} \leftrightarrow Fe^{II}$) 及び異なる鉄化合物生成に依存していると考察したが、その科学的証拠が得られず、鉄釉比に依存したその色調変化機構の解明は未だ挑戦的な研究課題である。笠間焼の安定的な色調制御及び高品質性担保のため、鉄釉内部の化学変化(鉄化合物)を明らかにすることは必要不可欠である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験は、青磁釉(鉄分:1.2%)と鉄赤釉(鉄分:10.6%)を選択し、焼成及び冷却条件を変えた釉試料を準備した(図1参照)。また、釉層部分を削り出して粉末にした試料と釉薬部そのもの(バルク)を比較することにより発色が釉薬全体に依存するものかどうかの評価も実施した。

準備試料: XAFS測定用に準備した試料を表1に示す。粉末青磁釉(SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃)は、3種類の焼成・冷却条件の釉試料。鉄赤釉(SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂)は、2種類の焼成・冷却条件の釉試料。

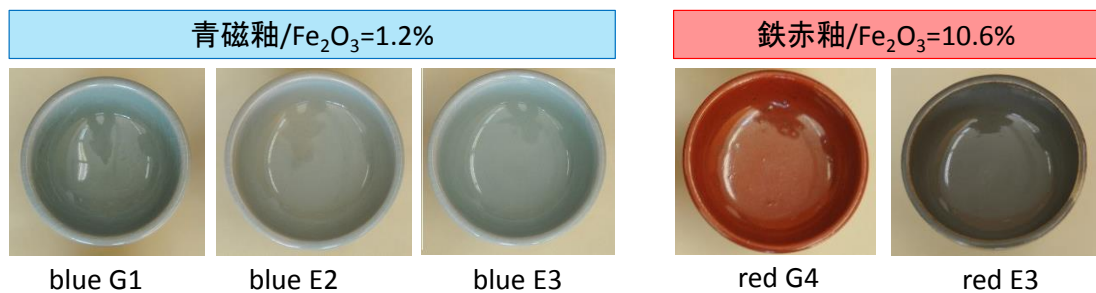


図1 青磁釉と鉄赤釉で作製された笠間焼

表1 XAFS 測定試料と焼成条件

XAFS測定	試料名	焼成条件	試料形態
青磁釉	balk-B-G1.dat	G1	バルク(板状)
	Blue G1.dat	G1	ペレット(BN)
	Blue E2.dat	E2	ペレット(BN)
	Blue E3.dat	E3	ペレット(BN)
鉄赤釉	red_G4_1.dat	G4	ペレット(BN)
	red_E3_1.dat	E3	ペレット(BN)

鉄は、価数を一般的に3価と2価に分類可能である。九州シンクロトロン光研究センターでは有田焼の色調変化をX線吸収分光(以下XAFS)でその吸収端(以下XANES)もしくはメスバウアー分光からその価数を見積もる成果を輩出している[6-8]。我々もXANESによる分析手法を踏襲することで、笠間焼の色調変化におけるFe³⁺/Fe²⁺比及び焼成・冷却条件依存性を評価する。この時、粉末試料については透過法と蛍光法、バルク試料については蛍光法を用いた。測定領域はFe-K端(7.0 - 7.17 keV)、温度は室温である。解析はフリーソフトであるAthenaを用いて実施した。

4. 実験結果と考察

粉末試料に関して、透過法と蛍光法で同様の結果が得られたため、代表として透過法の結果を図2に示す。青磁釉試料については、3試料共に少し差があるものの立ち上がりエネルギーが2価鉄(Fe⁰)に近い。またこの3試料間に大きな差は無くほとんど2価鉄由来のXANESスペクトルに帰属される。しかしながら、完全に2価鉄のXANESスペクトルに一致はせず、若干ではあるがずれが生じている。おそらく試料中(ゆえに青磁釉薬全体)に3価鉄(Fe²⁺)も微量に存在していることが示唆される。そのため、この3試料に伴う発色の差は、Fe価数(2価鉄)のみでははっきりしない。

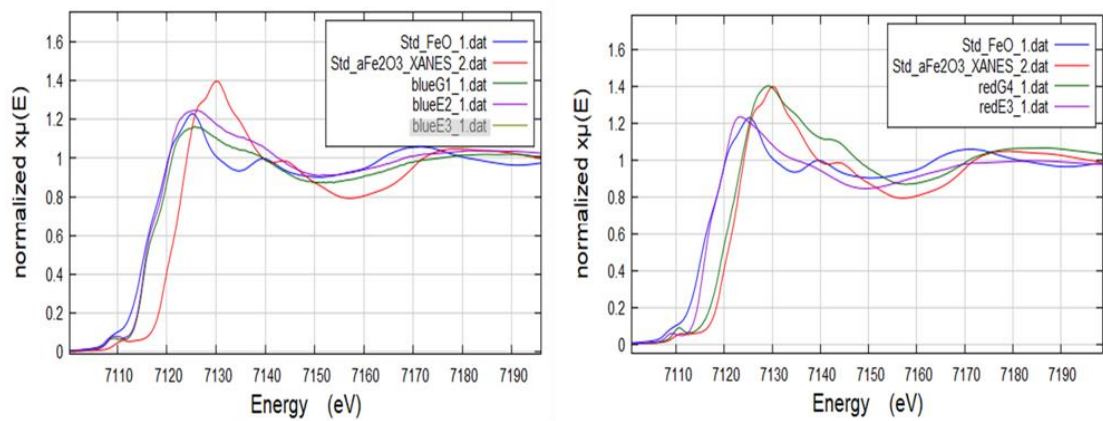


図 2 青磁釉及び鉄赤釉ペレット試料の XAFS 測定結果

一方鉄赤釉に関して、2種類の異なる焼成条件間ではっきりと異なる XANES スペクトルを示した。

酸化焼成を行った G4 試料ではそのスペクトルが 3 価鉄由来のスペクトルに近いのに対し、還元冷却試料 E3 では 2 価鉄由来に近いスペクトルを示した。G4 試料は酸化処理を行ったため、2 価鉄が酸化されて 3 価に変化したものと考察できる。一方で E3 は還元処理のみのため、2 価鉄がそのまま残留していると考えられる。また、両者ともに試料中の Fe 価数はどちらかに完全にはならず、G4 は少量の 2 価鉄、E3 は少量の 3 価鉄を含んでいることが分かる。青磁釉とは異なり、鉄分を多く含む赤鉄試料は処理により大きく差が生じ、3 価が多く存在すると赤色に、2 価が多く存在すると灰色に発色する傾向があることが分かる(図 1 参照)。

発色が試料全体か表面構造に起因するのかを評価するため、青磁釉のバルク試料を用いて XAFS 測定を実施した。図 3 に青磁釉の XAFS スペクトルを示す。

青磁釉 E3 では、その XANES 領域に着目すると、立ち上がりが 2 価鉄のものに近いものの完全に一致はしていないことが分かる。これはペレット試料と異なる結果であり、3 価鉄成分が存在していることが分かる。標準試料の立ち上がりを基に大まかに割合を見積もると、その比は $Fe^{2+}:Fe^{3+}=8:2$ 程度である。バルク試料の XAFS 蛍光法測定では粉末試料のそれと比較して、試料表面近傍の鉄価数情報のみを見ていると考えら

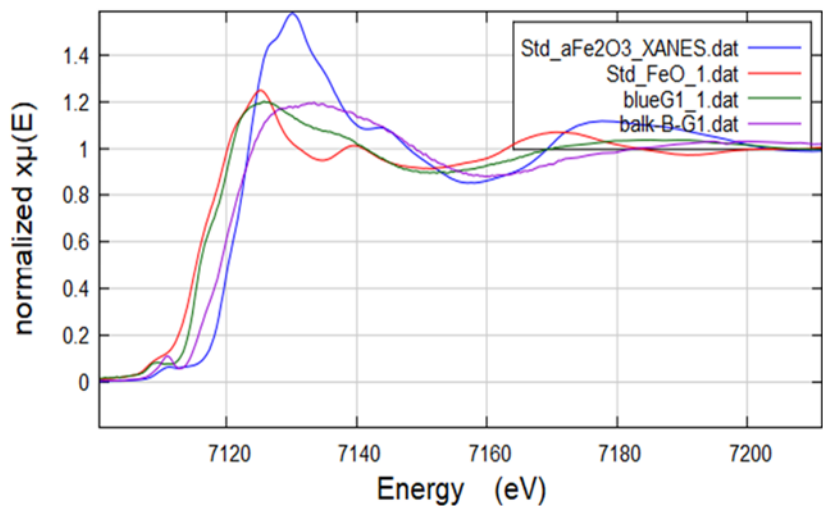


図 3 青磁釉 G1 バルク及びペレット試料の XAFS 測定結果

れる。ゆえに、実際青磁陶器は表面付近に 3 価鉄が存在していることになる。ペレット測定の実験結果でも完全に 2 価鉄に一致はしておらず、その不一致部分が 3 価鉄由来と考えられる。1つの可能性として、還元冷却処理を行った青磁釉試料の異種鉄価数の割合は表面から内部へ向けて、2 価鉄は増加傾向にあり、一方 3 価鉄は減少傾向にある。

XAFS 解析の結果をまとめると、青磁釉は酸化処理・還元処理に無関係で 2 価鉄が支配的でその発色が決定している。鉄赤釉は酸化処理・還元処理に強く依存して色調が変化している。この時、明ら

かに鉄の価数とその色調を決定していることが分かった。しかしながら、その価数の割合と色調との相関ははっきりせず、表面から内部に向けた価数変動を調査する必要がある。

5. 今後の課題

明らかに鉄の価数とその色調を決定していることが分かったが、色調は表面から内部にかけて、どれくらいの深度の価数で決定されるか不明である。その深度方向の価数の割合と色調との相関ははっきりせず、表面から内部に向けた価数変動を評価する必要がある。

6. 参考文献

- 1) 釉調合の基本, 加藤悦三, 陶工房鳴海
- 2) H. Katsuki, et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 2011, 119, 672-676.
- 3) 小島均、他, 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告, 2017, 46, 47-48.
- 4) 吉田博和、他, 茨城県工業技術センター研究報告, 2016, 45, 31-32.
- 5) 吉田博和、他, 茨城県工業技術センター研究報告, 2015, 44, 59-60.
- 6) 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, 2009, 35-38.
- 7) 白石敦則、他, 佐賀県窯業技術センター平成21年度研究報告書, 2010, 52-55.
- 8) H. Katsuki, et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 2014, 122, 520-522.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
該当なし。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)
釉薬・鉄酸化数・XANES

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2019年6月)