〔研－2〕

放射光による陶磁器顔料(酸化鉄)の分析

○勝木宏昭・白石敦則・吉田秀治
佐賀県窯業技術センター

1. はじめに

有田焼の高度な色彩技術は江戸時代初期から中期に完成され、その技術は現在まで継承されているが発色技術を科学的に解明した研究事例は少ない。現在は、陶磁器の色に対する消費者の好みの多様化のために新規な色合いの釉薬や顔料の開発が必要になっており、発色メカニズムの解明が必要となっている。酸化鉄(α-Fe_2O_3)は柿右衛門様式の赤絵具顔料として利用されているが、900℃以上の熱処理で酸化鉄粒子が凝集し、赤味が低下して赤黒化しやすいことが知られている。今回の放射光利用では、熱処理によるα-Fe_2O_3の色調の変化と化学的構造の関連性をXAFS分析により検討した。

2. 実験方法

赤絵具の原料には$Fe(NO_3)_3$水溶液を100℃で水熱処理して合成した粒子サイズが30－40nmの単結晶α-Fe_2O_3を用いた。まず、このα-Fe_2O_3粒子のみをPtルツボに入れ空気中800～1100℃で1時間熱処理した。次にα-Fe_2O_3粒子を無鉛フリットに20%添加し、800～1100℃で1時間熱処理した。熱処理による結晶構造評価と形態観察をXRDとFE-SEMにより行った。XAFSスペクトルの測定はSAGA-LS15のX線ビームラインを使用し、FeK吸収端において透過法で行った。

3. 結果と考察

合成した微粒子を800～1100℃で熱処理すると900℃以上では粒子表面の赤色調が黒化したがXRD測定ではα-Fe_2O_3であり、結晶構造に変化は認められなかった。FE-SEM観察果から赤色調の黒色化進行とともに粒成長や凝集が加速した。図1、2に熱処理したα-Fe_2O_3とフリットに共存したα-Fe_2O_3のFeK吸収端のXAFS分析結果を示す。XANES領域スペクトルの立ち上がりからフリットの有無に関係なくFeの原子価は3+であり、FeO、Fe_3O_4の生成は無いと推察される。しかしながら、EXAFS領域スペクトルからフリットが共存した場合にはEXAFS領域スペクトルにわずかな局所構造のゆらぎ(乱れ)が認められた。今後、α-Fe_2O_3の化学的構造(配位数、原子間距離、異種元素の固溶など)がマトリックスのガラスによりどのような影響を受けているかについて更に検討する必要がある。

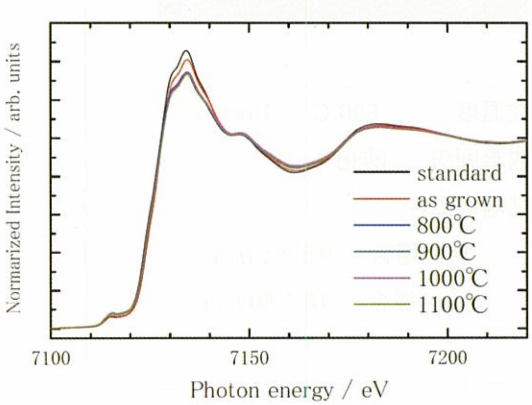


図1 再加熱したα-Fe_2O_3のXAFS

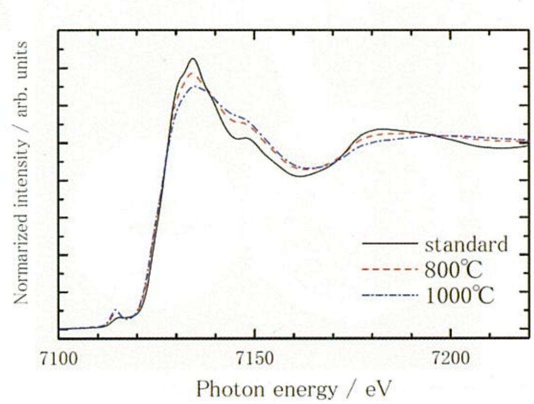


図2 フリットとともに再加熱したα-Fe_2O_3のXAFS

放射光による陶磁器顔料(酸化鉄)の分析

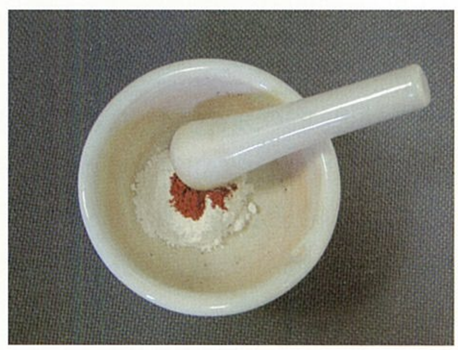
佐賀県窯業技術センター　○勝木宏昭・白石敦則・吉田秀治

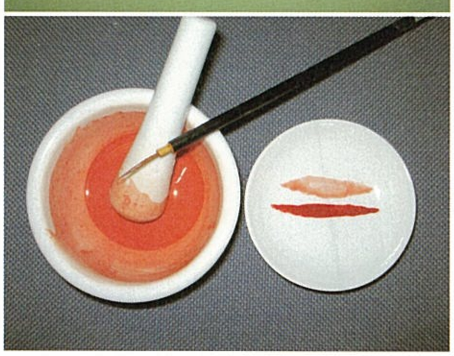
赤絵具顔料　（ベン柄　α-Fe_2O_3）

江戸時代(1645年)から有田焼のシンボルカラー

放射光によるFe_2O_3の化学的構造評価の可能性

有田焼用の上絵の具(盛り絵具)の製造方法





焼成温度:	800℃ － 1 hr
焼成雰囲気:	酸化
絵具層の厚さ:	
薄い場合	0.5 ? 5 μm
厚い場合	10 ? 50 μm

柿右衛門様式赤絵皿の絵具発色

赤	α-Fe_2O_3 (15- 25%)	粒子発色
青	CoO (1 - 5%)	イオン発色
緑	CuO(1 – 10%)	イオン発色
紫	MnO_2 (1 - 5%)	イオン発色
黄	α-Fe_2O_3 + Sb_2O_3 (1 – 2%)	イオン発色

赤絵具の発色のポイント

① Fe_2O_3合成のための

(1) 原料の種類 ($FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$)

(2) 原料の焼成温度 (600 ? 900℃)

② 粒子のサイズ、形態、分散性

③ フリット成分、組成 (フリットとの混合方法、混合時間)

④ 陶磁器素地の白さ(釉薬の種類)、絵具層の厚さ

⑤ 絵具の焼成条件(雰囲気、温度、時間)

⑥ Fe_2O_3への微量不純物成分の固溶(Al^{3+})

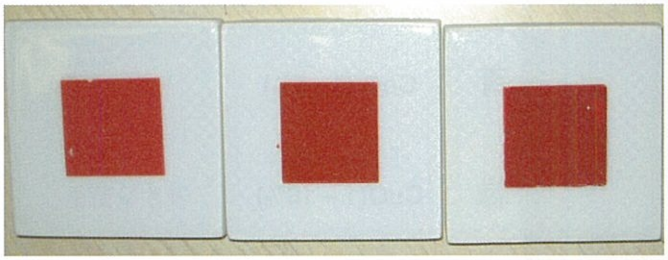
⑦ Fe－Oの結合状態、格子定数

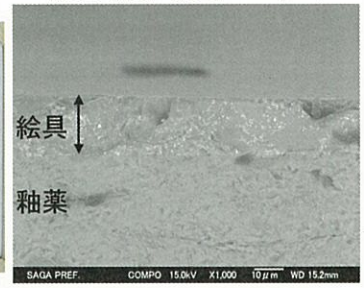
⑧ 焼成後のガラスフリット中でのFe_2O_3の状態

赤色調に及ぼす赤絵具層の厚さの効果(800℃)

絵具層の厚さ

5μm	11μm	17μm	断面写真（厚さ: 17μm）



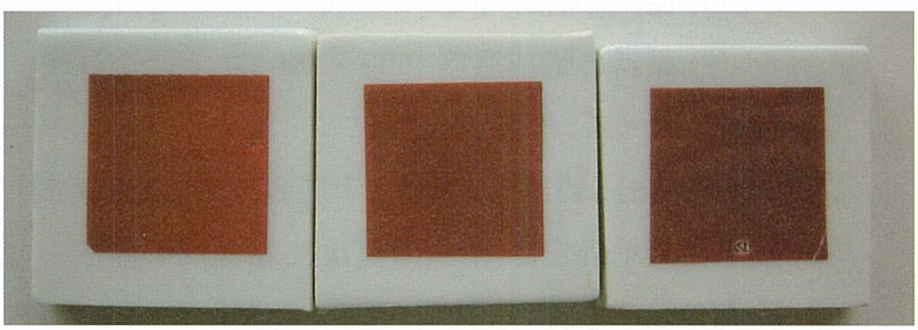


	5μm	11μm	17μm
明度	L* = 46.5	L* = 41.8	L* = 40.5
赤色	a* = 31.2	a* = 28.0	a* = 25.7
黄色	b* = 24.5	b* = 22.0	b* = 20.1

絵具層が厚くなると
赤味が低下(約20%)
し黒味を帯びる

厚さが5μmの赤絵具を800 ? 1000℃で焼成ときの色調の変化

800℃	900℃	1000℃



	800℃	900℃	1000℃
明度	L* = 46.5	L* = 42.3	L* = 40.9
赤色	a* = 31.2	a* = 29.8	a* = 23.6
黄色	b* = 24.5	b* = 22.5	b* = 21.8

今回の放射光分析の目的

(1)有田焼の高度な色彩技術は江戸時代初期から中期に完成

(2)製造技術は現在まで継承されているが発色技術を科学的に解明 した研究事例は少ない。

(3)陶磁器の色に対する消費者の好みの多様化のために新規な色合いの釉薬や顔料の開発が必要になっており、発色カニズムの解明が必要

↓

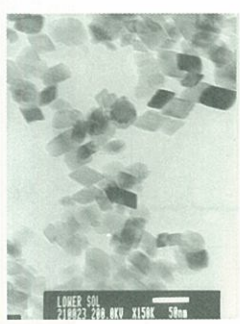
酸化鉄(α −Fe_2O_3)は柿右衛門様式の赤絵具顔料として利用されているが、900℃以上の熱処理で酸化鉄粒子が凝集し、赤味が低下して赤黒化しやすい

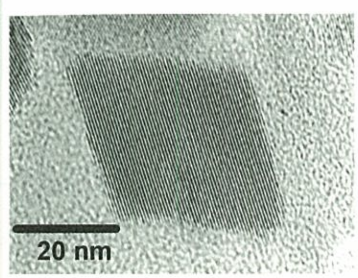
↓

今回の放射光利用では、熱処理(800 ? 1100℃)による α −Fe_2O_3の色調の変化と化学的構造の関連性をXAFS分析により検討した

実験方法

(1) 赤絵具の原料には0.02M−Fe(NO_3)$_3$水溶液を100℃で水熱処理して合成した粒子サイズが30 − 40nmの単結晶 α −Fe_2O_3を用いた。





(2) α −Fe_2O_3粒子のみをPtルツボに入れ空気中800〜1100℃で1時間熱処理

(3) α −Fe_2O_3粒子をフリットに20%添加し、800〜1100℃で1時間熱処理

フリット: SiO_2(52.5), B_2O_3(21.5), Al_2O_3(5.9), CaO(0.7), Na_2O(10.0), K_2O(2.1wt%)

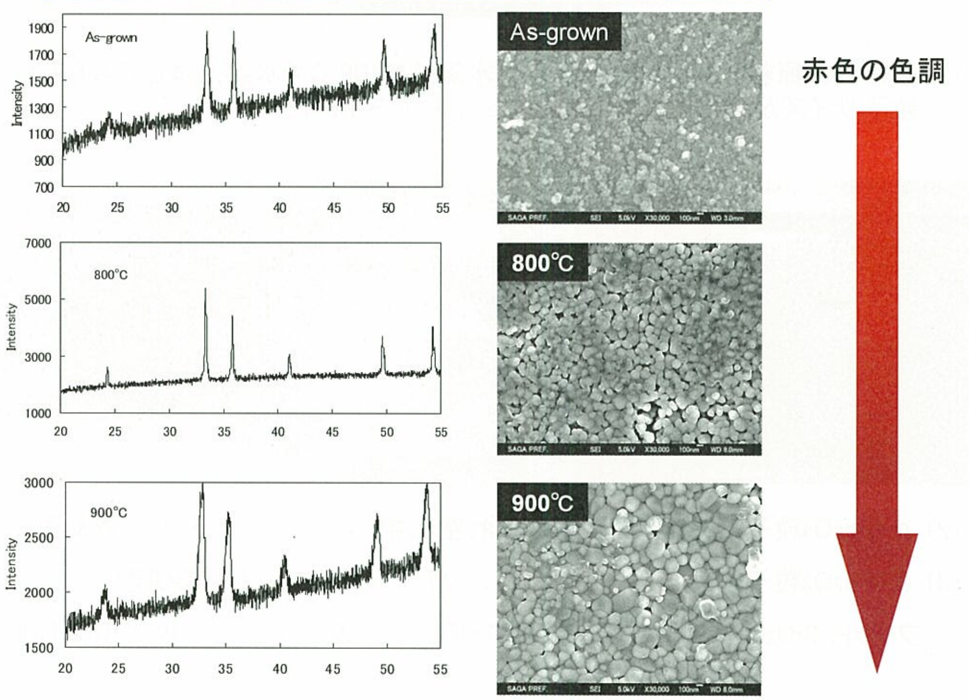
評価試験

(1) 熱処理による結晶構造評価と形態観察をXRDとFE- SEMにより行った。

(2) XAFSスペクトルの測定はSAGA-LS15のX線ビームラインを使用し、FeK吸収端において透過法で行った (H.18.12.8, H.19.1.19)。

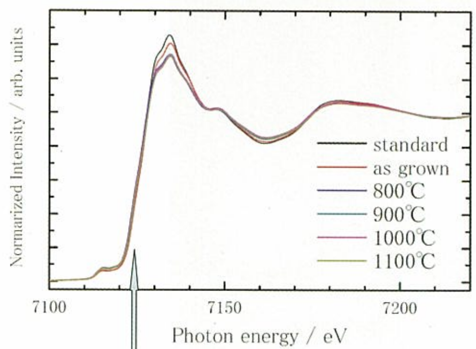
α-Fe_2O_3 (3 mg) + h-BN (180mg)

空気中で熱処理されたα-Fe_2O_3のXRD、FE-SEM結果

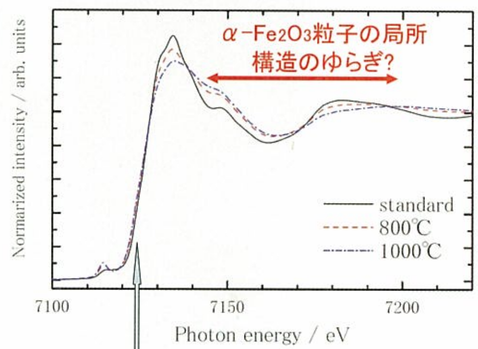


FeK吸収端のXAFSスペクトル（透過法）

α-Fe_2O_3粒子のみを800 ? 1100℃で熱処理



α-Fe_2O_3粒子とフリットを800、1000℃で熱処理



Fe^{3+}の存在

熱処理によりα-Fe_2O_3粒子の化学構造に変化はない

Fe^{3+}の存在

α-Fe_2O_3粒子の化学構造(配位数、原子間距離、格子定数、異種元素の固溶など)がガラスにより影響を受けている可能性がある?

α-Fe_2O_3の基礎特性

(1) 結晶系　Rhombohedral（菱面体）

(2) 密度　5.26 g/cm^3

(3) 融点　1350 ? 1360℃

(4) 格子定数　a = 0.5034, c = 1.3752 nm

(5) 空間群　R3C

(6) Fe^{3+}の周りには6個のO^{2-}が
O^{2-}の周りには4個のFe^{3+}が配位

(7) エネルギーバンドギャップ　2.3 eV

(8) 光吸収（赤色 620 – 800 nm）

フリットガラス中でのα-Fe2O3の存在状態の評価が課題

800℃の加熱中

放射光分析の活用 ⇒ 辰砂釉(銅赤釉)と青磁釉薬の発色機構

Cu or Cu_2O コロイド(微粒子)	FeO / Fe_2O_3
1200 –1300℃	1200 –1300℃
還元 / 酸化	還元 / 酸化

放射光利用よる今後の展開

(1) In situ XAFSによる顔料、釉薬成分の化学構造変化と色調の関係 (加熱・冷却中でのXAFS測定)

- **温 度 800 – 1300℃**
- **雰囲気制御 (酸化 / 還元)**

(2) 新規着色ガラスの開発 (無害な元素による赤、黄色)

謝 辞

XAFS測定とデータ解析にご指導をいただきました九州シンクロトロン光センターの皆様に深く感謝申し上げます。