

(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**  
**Research on coloring mechanisms of Arita ware, and development of new coloring Arita ware**

白石敦則、吉田秀治、寺崎信、勝木宏昭  
A. Shiraishi, S. Yoshida, M. Terasaki, 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鉄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、鉄の電子配置の、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。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、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。この中でも、酸化鉄を釉薬に添加して発色させた青磁釉は代表的な色釉の一つで、釉の組成や焼成条件(還元濃度、温度、時間)によって青色、暗緑色、黄緑色・・・等に発色が大きく変化する。青磁釉の発色は、釉(ガラス)中に含まれる鉄が発色を呈している。従って本研究では、焼成時の還元ガス濃度の変化や基礎釉の変化による青磁釉の発色変化と青磁の発色源である鉄の状態変化(価数変化、隣接原子間距離等)の関連性を調べることにした。そこで、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。

今回の実験では、前回測定していなかった釉試料の XAFS (硬 X 線) 測定を行い前回測定した結果との比較を行った。また、軟 X 線の XAFS によって鉄の L3-edge を測定した。

### 3. 実験内容：

表 1 に示す組成の基礎釉 (4 種類) に  $Fe_2O_3$  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 焼成を行い、評価用青磁試料を作製した。また、この青磁試験用釉薬をろ紙に入れ、前記の評価用青磁試料同様に 1300 焼成しこれを粉碎して軟 X 線測定用の釉試料 (ガラス粉末) 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、陶板形状の青磁釉試料を用い、九州シンクロトロン光研究センター (Saga-LS) の BL11 で、Lytle 検出器を使用して行った。また、Fe の L3-edge の測定は Saga-LS の BL12 で、ガラス粉末状の青磁釉試料を用いて行った。

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>
SR	0.3(K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O) 0.7SrO		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  $Fe_2O_3$  をそれぞれ 2wt% 添加

### 4. 結果、および、考察：

#### (1) 発色変化

今回の測定に用いた試料 (釉薬) 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 (表 1) に  $Fe_2O_3$  をそれぞれ 2wt% 添加して作製した。

図 1 に基礎釉及び焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の写真を示す。

これから、焼成時の還元ガス濃度が高くなるに従って釉の発色が黄色 青色に変化した事がわかる。また、基礎釉のアルカリ土類金属を変化させた場合、Mg, Ca, Sr, Ba と原子量が大きくなるほど、青磁釉の発色が黄緑 青に変化した。

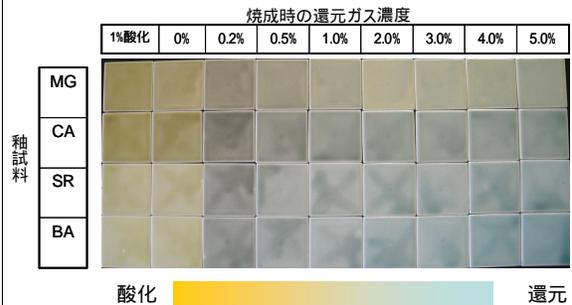


図 1 焼成還元ガス濃度及び基礎釉の変化による釉発色の变化

#### (2) XAFS 測定 (同一基礎釉の場合)

図 2 に CA 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の Fe K-edge XANES 測定結果を示す。

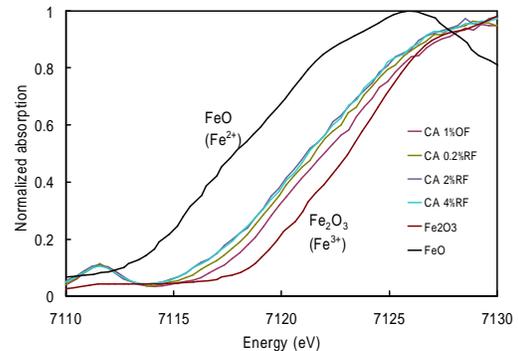


図 2 Fe K-edge XANES 測定結果 (CA 釉) (還元ガス濃度の影響)

この結果、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。また、図 3 に SR 釉を用い、焼成時の

還元ガス濃度を変化させて作製した試料の Fe K-edge XANES 測定結果を示す。

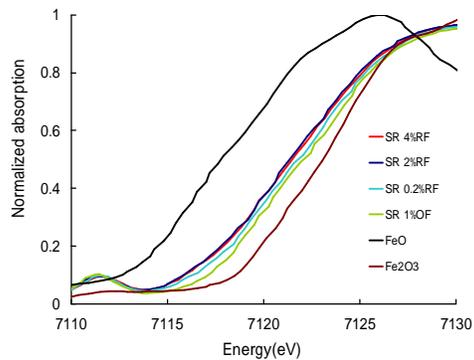


図3 Fe K-edge XANES 測定結果(S R釉)  
(還元ガス濃度の影響)

基礎釉に SR 釉を用いた試料 ( 図 3 ) の結果でも CA 釉と同様に、焼成時の還元ガス濃度が高くなるに従い、Fe K-edge XANES の立ち上がり低エネルギー側にシフトしていた。

しかしながら、その差は 1 ~ 2 eV 程度で非常に小さい。そこでこの変化 ( 現象 ) を確認するために BL12 で Fe L3-edge XAFS 測定を行った。

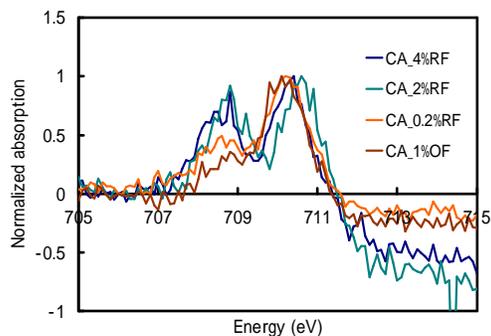


図4 Fe L3-edge XANES 測定結果(CA 釉)  
(還元ガス濃度の影響)

図 4 に CA 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の Fe L3-edge XANES 測定結果を示す。

これから還元ガス濃度が高くなるに従い、約 709eV の吸収ピークが大きくなっている事が

わかる。

また、図 5 に SR 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料の Fe L3-edge XANES 測定結果を示す。

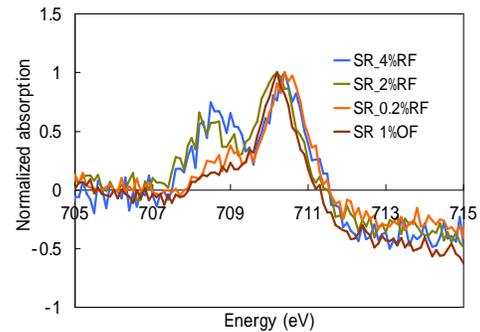


図5 Fe L3-edge XANES 測定結果(SR 釉)  
(還元ガス濃度の影響)

図 5 ( SR 釉 ) の結果からも CA 釉の結果同様に還元ガス濃度が高くなるに従い、約 709eV の吸収ピークが大きくなっている事がわかる。

以上の結果から、青磁釉中の鉄は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなるに従って、価数が 3 価 2 価に変化していると思われる。

よって同一組成釉の場合、焼成時の還元ガス濃度が高くなるに従って黄色から青色に変色する大きな原因は、青磁釉の発色源である鉄の価数が 3 価から 2 価に変化するためであると考えられる。

### (3) XAFS 測定 ( 基礎釉の影響 )

図 6 に基礎釉を変化させて作製した青磁釉中の鉄の K 端の XAFS ( XANES ) 測定結果を示す。この結果では、より青色が強い試料 ( BA 釉 ) が鉄の XANES の立ち上がり高エネルギー側にシフトしており、釉中の鉄の価数が 3 価 ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) の状態により近くなっている。これは前述の同一組成の青磁釉の場合 ( より青色を呈する試料の方が鉄の XANES の立ち上がりが低エネルギー側にシフトする ) と逆の結果になった。

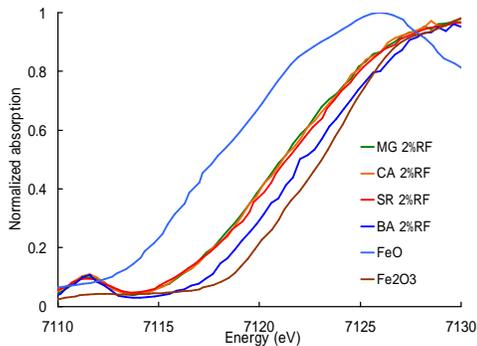


図6 Fe K-edge XANES 測定結果(2%還元焼成)  
(基礎釉変化の影響)

また、図7に基礎釉を変化させて作製した青磁試料(2%還元焼成)の Fe L3-edge XANES 測定結果を示す。

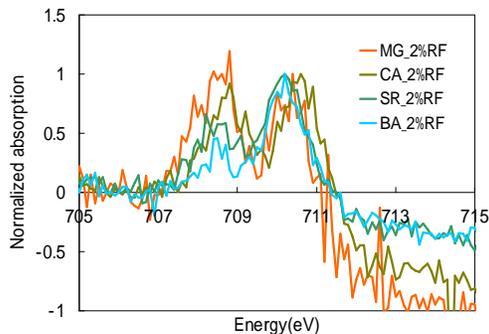


図7 Fe L3-edge XANES 測定結果(2%還元焼成)  
(基礎釉変化の影響)

図7の結果では、釉中に含まれるアルカリ土類金属の原子量が小さくなるにしたがい、約709eVの吸収ピークが大きくなっていった。これはより青く発色する順番のBA、SR、CA、MG釉とは逆になっており、図4、図5の同一基礎釉での結果(より青色を呈する試料の方が709eVの吸収ピークが大きくなっていった)とは異なる傾向になった。しかし図7の結果は、図6のFe K-edge XANES結果と整合している。

以上の結果から、青磁釉の発色は発色源である鉄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、鉄の電子状態を含めた複合

的な要素によって変化していると思われる。

## 5. 今後の課題：

今後、発色が異なる様々な種類の鉄系釉試料のEXAFSデータ解析を行い、発色変化と鉄の状態変化の規則性を解明していく予定である。

## 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。

