課題番号：090866L、0910105L

（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、寺﨑　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

様々な呈色をする鉄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、鉄釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。その結果、黒天目釉や飴釉は、鉄の価数変化が青磁釉に比べ小さく、これが、焼成時の還元ガス濃度が変化しても釉の発色が大きく変化しない要因の一つと考えられる。また、XAFS 測定によって、黒天目釉の黒色の原因が Fe_2O_3 粒子ではない可能性があることを示した。

（English）

The Iron glaze changes in various colors. Change of the color of the Iron glaze influenced by the 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, “kurotenmoku”glaze and “ame”glaze have a small change of ionic valency of iron compared with celadon glaze. And this is considered to be one of the causation by which the coloring of glaze does not changes a lot even when reducing gas change concentration change.

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ている。

鉄系の釉薬（鉄釉）には非常に多くの種類があり、酸化鉄の添加量や基礎釉の組成、焼成条件（還元ガス濃度、温度、焼成時間）等によって様々な色を発色する。

今回の研究では、基礎釉に対する酸化鉄添加量が 5～20wt%の高濃度鉄釉をシンクロトロン光(XAFS)によって分析し、高濃度鉄釉の発色変化と発色源である鉄の状態の関連性を調べ、鉄釉の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。

３．実験内容：

今回の測定に用いた基礎釉は、青磁釉評価の時と同様にタルク釉（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）で、これらに Fe_2O_3 をそれぞれ 5,10,15,20wt%添加させ鉄釉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℃焼成を行い評価用鉄釉試料を作製した。

これら試料を用い、鉄釉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、陶板形状の鉄釉試料を用い、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。

表1　鉄釉試験用基礎釉組成

MG	0.3(K_2O Na_2O) 0.4CaO 0.3MgO 0.5Al_2O_3 5SiO_2
CA	0.3(K_2O Na_2O) 0.7CaO 0.5Al_2O_3 5SiO_2
SR	0.3(K_2O Na_2O) 0.7SrO 0.5Al_2O_3 5SiO_2
BA	0.3(K_2O Na_2O) 0.7BaO 0.5Al_2O_3 5SiO_2

※各釉薬には Fe_2O_3 をそれぞれ 5,10,15,20wt%添加

４．結果、および、考察：

(1)発色変化

図１に CA 釉を用い、焼成時の還元ガス濃度及び酸化鉄添加量を変化させ作製した試料の写真を示す。

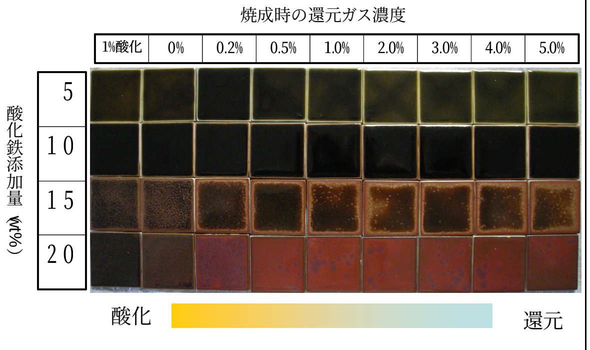

図1　焼成還元ガス濃度及び酸化鉄添加量の違いによる発色の変化（CA 釉）

これから、釉の酸化鉄の添加量が増加することによって発色が濃緑から黒、赤茶と大きく変化していることがわかる。しかし、焼成時の還元ガス濃度変化による釉発色の変化は青磁釉（酸化鉄添加量 2wt%）の場合と比べ小さくなっていた。

特に図２に示す酸化鉄添加量が 10wt%の鉄釉は、焼成時の還元ガス濃度の変化による釉発色の影響は小さく、茶色の結晶が生じた MG 釉試料や BA 釉の酸化焼成試料以外は、どれも黒色（黒天目釉）で色変化がほとんどなかった。

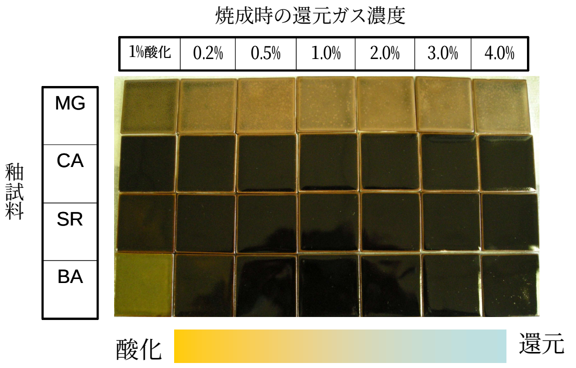

図2　焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化（酸化鉄添加量 10wt%）

(2) Fe K-edge XANES

図３に CA 釉に酸化鉄を 10wt%添加し、焼成時の還元ガス濃度を変化させて作製した試料（黒天目釉）の Fe K-edge XANES パターンを示す。

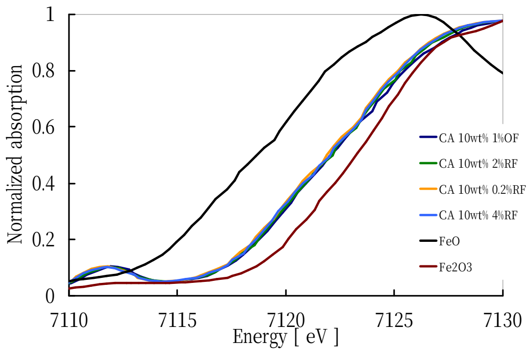

図3　Fe K-edge XANES 測定結果(CA 釉、酸化鉄添加量 10wt%)　還元ガス濃度の影響

青磁釉（酸化鉄添加量 2wt%）の場合は、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。この Fe K-edge XANES の立ち上がりのシフト（Fe_2O_3［3価］

から FeO［２価］への価数変化）が青磁発色に影響を及ぼしていると考えられた。

しかし、図３に示すように今回測定した鉄釉（酸化鉄添加量 10wt%）の Fe K-edge XANES の立ち上がりは、焼成時の還元ガス濃度が変化してもほとんどシフトしていない。

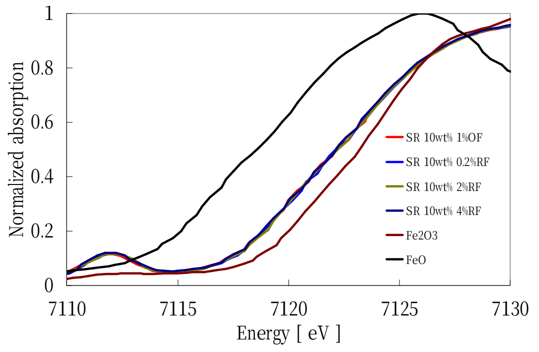

図4　Fe K-edge XANES 測定結果(SR 釉、酸化鉄添加量 10wt%)　　(還元ガス濃度の影響)

さらに図４には図３と同様な条件で基礎釉を SR 釉に変更した試料の Fe K-edge XANES 結果であるが、CA 釉の結果と同様に Fe K-edge XANES の立ち上がりは、焼成時の還元ガス濃度が変化してもほとんどシフトしていない。

以上の結果から、酸化鉄添加量 10wt%の鉄釉は、焼成時の還元ガス濃度が変化しても、鉄の価数変化が青磁釉（酸化鉄添加量 2wt%）に比べ小さいことがわかった。

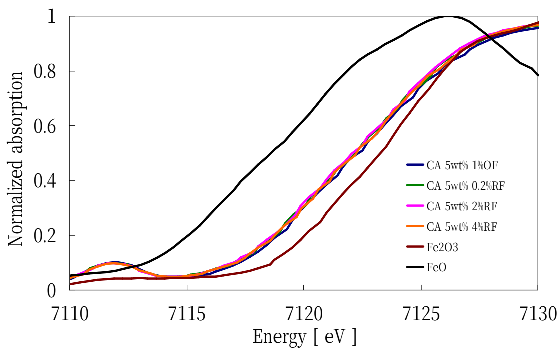

図5　Fe K-edge XANES 測定結果(CA 釉、酸化鉄添加量 5wt%)　　還元ガス濃度の影響

また、図５は図３と同様な条件で酸化鉄添加量を 5wt%に変更した鉄釉試料の Fe K-edge XANES 結果である。

図１に示したように酸化鉄添加量が 5wt%の鉄釉は酸化鉄添加量 10wt%の鉄釉ほどではないが焼成時の還元ガス濃度変化による釉発色の変化は青磁に比べ小さい。

図５の XAFS 結果では、わずかながら Fe K-edge XANES の立ち上がりが、焼成時の還元ガス濃度変化によってシフトする傾向があったが青磁釉試料と比較した場合、その変化量は小さくなっていた。

以上の結果から、この様に鉄釉中の鉄の価数変化が小さくなる現象によって、酸化鉄添加量 5～10wt%の鉄釉では焼成時の還元ガス濃度が変化しても釉の発色が大きく変化しない原因の一つと考えられる。

また当初、黒天目釉（酸化鉄添加量 10wt%の鉄釉）の黒色は比較的大きなサイズの Fe_2O_3 粒子（0.1～1μm程度）がガラス中に分散しているためと予想していたが、XAFS 結果で標準物質の Fe_2O_3 とは Fe K-edge XANES の立ち上がりエネルギーが異なっているために、この黒発色原因が Fe_2O_3 粒子ではない可能性があることを示している。

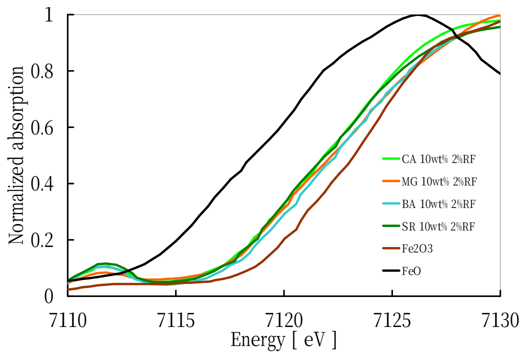

図６　Fe K-edge XANES 測定結果(酸化鉄 10wt%添加、2%還元焼成)　　(基礎釉変化の影響)

次に、図６に基礎釉を変化させ作製した酸化鉄添加量 10wt%の鉄釉試料の Fe K-edge XANES

測定結果を示す。この結果から、青磁釉の Fe K-edge XANES 結果と同じく CA 釉、SR 釉より BA 釉の方が Fe K-edge XANES の立ち上がりが高エネルギー側（標準試料の Fe_2O_3 側）にわずかにシフトしていることがわかる。しかし、図２の結果からわかるように、茶色の結晶が生じた MG 釉試料以外は黒色で色変化はほとんど無い。この結果は前記の「鉄釉中の鉄の価数変化が小さくなる現象によって、釉の発色が大きく変化しない原因の一つ」という結論とは矛盾してしまう。

従って今後、基礎釉変化による青磁釉の発色への影響と同様に、この発色変化と鉄の状態変化の関連を EXAFS データ解析等を行うことで解明していく予定である。

５．今後の課題：

今後､鉄系釉試料の EXAFS データの解析を行い、発色変化と鉄の状態変化の規則性を解明していく予定。

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_2O_3 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。

・鉄釉

釉薬に Fe_2O_3 を添加した陶磁器の釉の総称。

様々な発色の釉があり、代表例としては Fe_2O_3 の添加量が 10wt%程度であれば黒色の黒天目釉になり､Fe_2O_3 の添加量が 20wt%程度であれば赤茶色の鉄砂釉になる。