

シンクロトロン光分析を用いた 有田焼の発色メカニズムの解明

白石敦則・吉田秀治・勝木宏昭
佐賀県窯業技術センター

背景・目的

陶磁器の発色技術は、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あまりなされていない。

陶磁器の発色メカニズムを科学的
に解明する事を目指す

陶磁器の発色を安定して再現することが可能となる。
さらに、新規発色性陶磁器の開発につなげる。

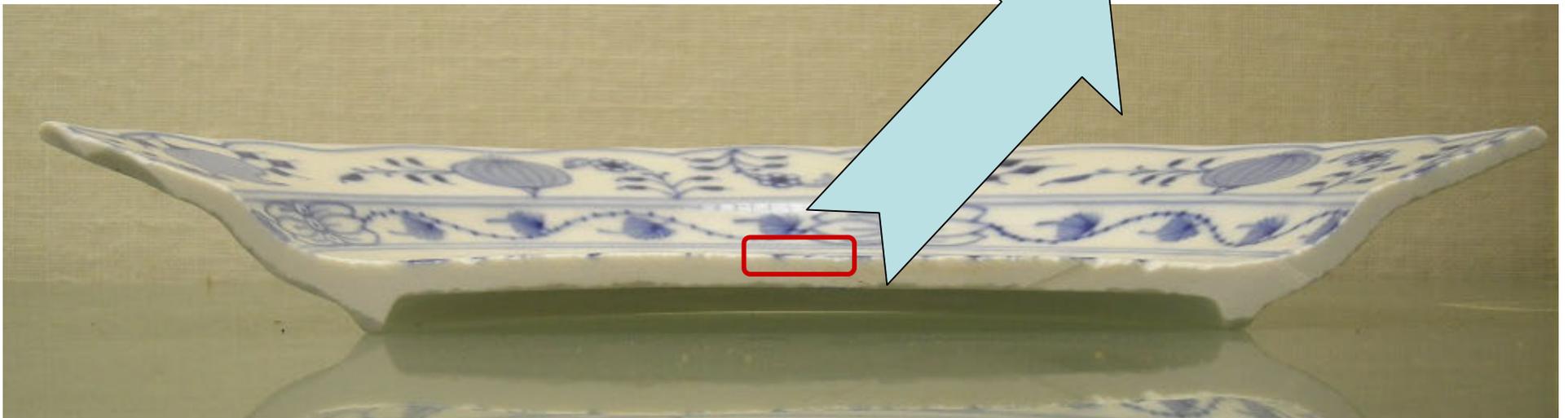
陶磁器の『色による』加飾

下絵、上絵、釉がある。

(この他 素地加飾)

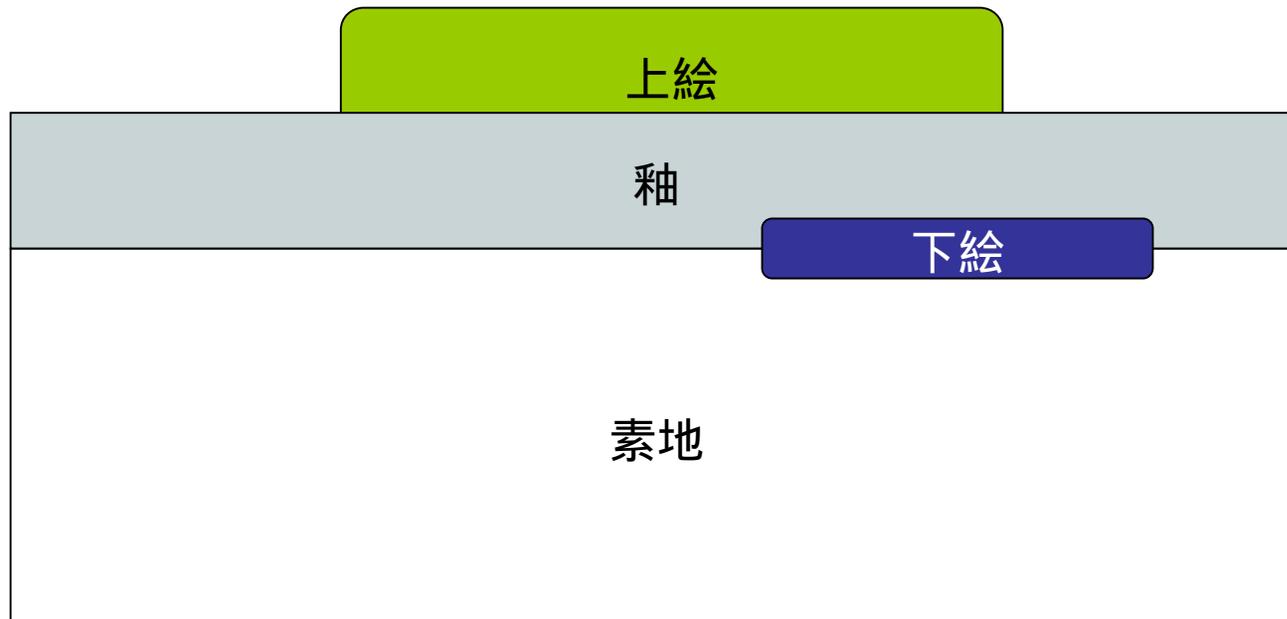
陶磁器の構造

拡大 モデル化



素地(焼結体)の表面に釉というガラス層がコートされている。

陶磁器の構造モデル(断面)



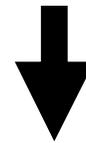
(下絵)

素地に下絵具(顔料等)を絵付けしている。
絵具は1300 の加熱でも発色する事が条件。
絵具の一部は釉(ガラス)相に拡散している。

下絵加飾の例



呉須という発色成分が
酸化コバルト主体の
顔料が最も一般的。



紺色の色彩

紺、茶、黒等、色の種類が限られている。
最近ではピンク、黄色等もあるが、比較的彩度は低い。

上絵加飾の例



赤	酸化鉄
紺	酸化コバルト
緑	酸化銅
紫	酸化マンガン
	…等々

上絵具(低融点ガラスと酸化金属や顔料からなる色ガラス)で加飾。

色釉加飾の例



瑠璃釉 (酸化コバルト等を釉に添加)



辰砂釉 (酸化銅等を釉に添加)



黒天目釉 (酸化鉄を釉に添加)

……等々

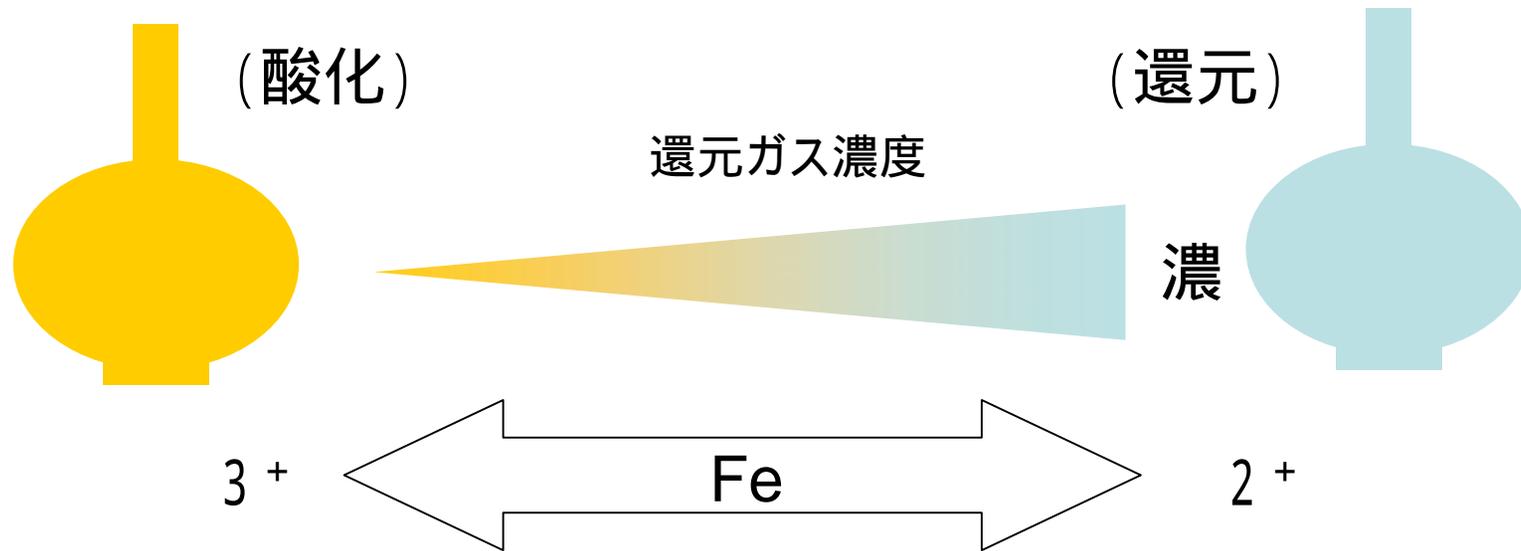
今回の研究は

青磁の発色源であるFeの状態変化をシンクロトロン光で分析する事によって、青磁の発色機構を解明する。



研究内容

青磁は、焼成時の還元ガス濃度の違いによって、発色が変化する。



釉中の発色成分であるFeの一部が、還元焼成によって3価から2価に変化することで、黄色から青(緑)色に変化するといわれている。

焼成時の還元濃度の変化によるFeの状態変化(価数)をXAFS測定によって調べる

研究内容

青磁は、基礎釉の組成の違いによって、発色が変化する。



Feの価数変化？

d軌道の遷移のエネルギー変化？

釉組成のアルカリ土類金属の~~変化~~によって、Feの価数変化や、3d軌道の電子の遷移エネルギーの変化で、~~発色~~が黄緑色から青色に変化する??

基礎釉の組成の違いによるFeの状態変化(価数)をXAFS測定によって調べる

実験方法

試験用基礎釉

【MG】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.4CaO 0.3MgO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
【CA】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7CaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
【BA】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7BaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

各釉薬にはFe₂O₃をそれぞれ2 wt%添加。

アルカリ土類金属を変化させている。(他の化学組成は同じ)

Fe₂O₃を添加しない釉は、いずれも無色透明なガラス。

実験方法

3種類の釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、
これらを還元ガス濃度を变化させ1300 で焼成し、
評価用試料を作製した。

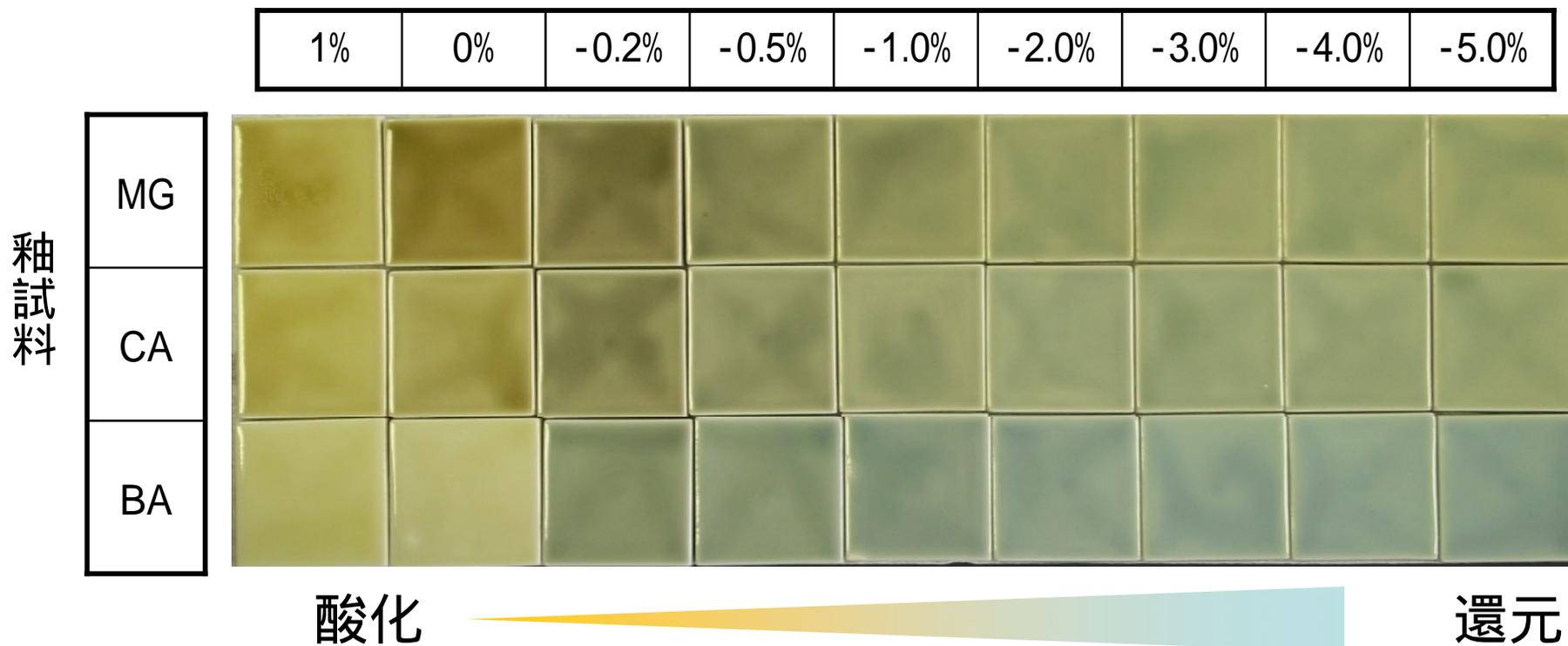
今回は、青磁の発色メカニズムを解明するために、

焼成条件や釉組成の異なる各種青磁釉試料の色差測定

発色源である青磁釉中の鉄の状態変化(価数等)をXAFS
分析によって解析

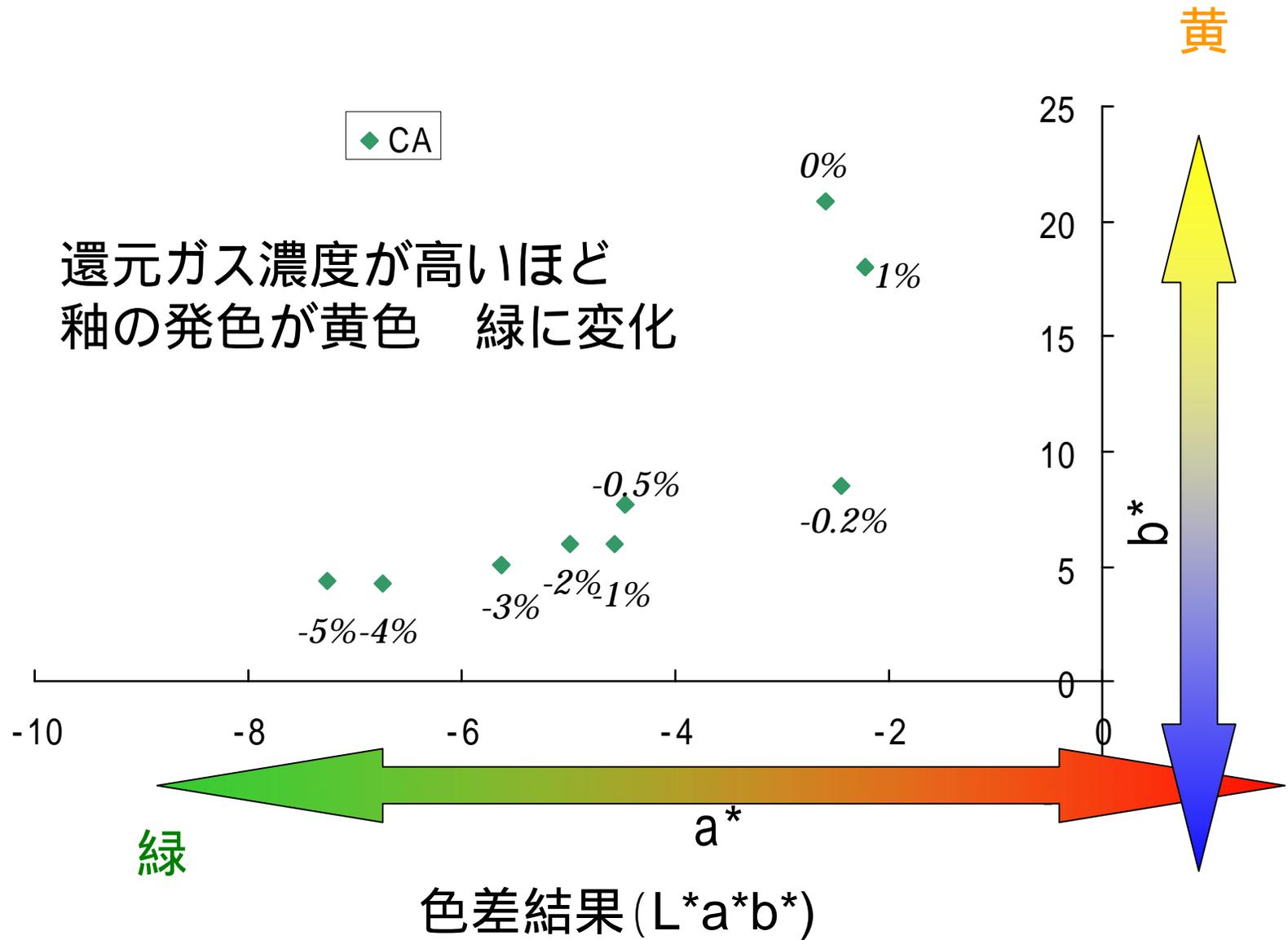
焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化

酸素濃度計指示値



還元ガス濃度が高くなることで黄色 青色に変化。
還元ガス濃度が高いほど色の彩度が高くなる。
Mg、Ca、Baと原子が大きくなるほど、黄緑 青に変化。

色差測定結果



焼成時の還元ガス濃度の影響(研究内容)

同一の釉薬(CA)を用い焼成時の還元ガス濃度を变化させ作製した試料

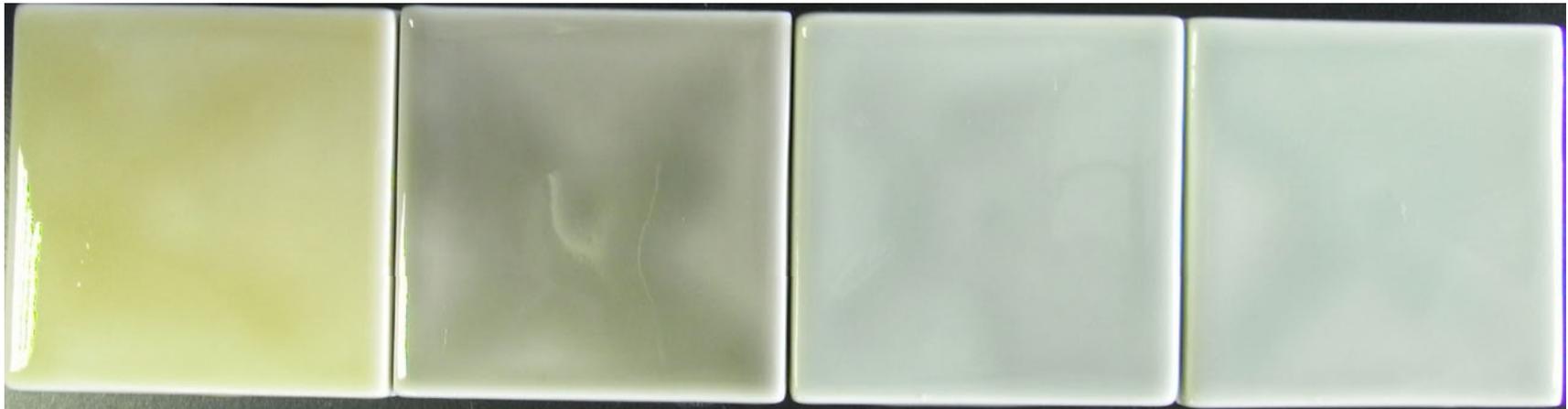
酸素濃度計指示値

1%

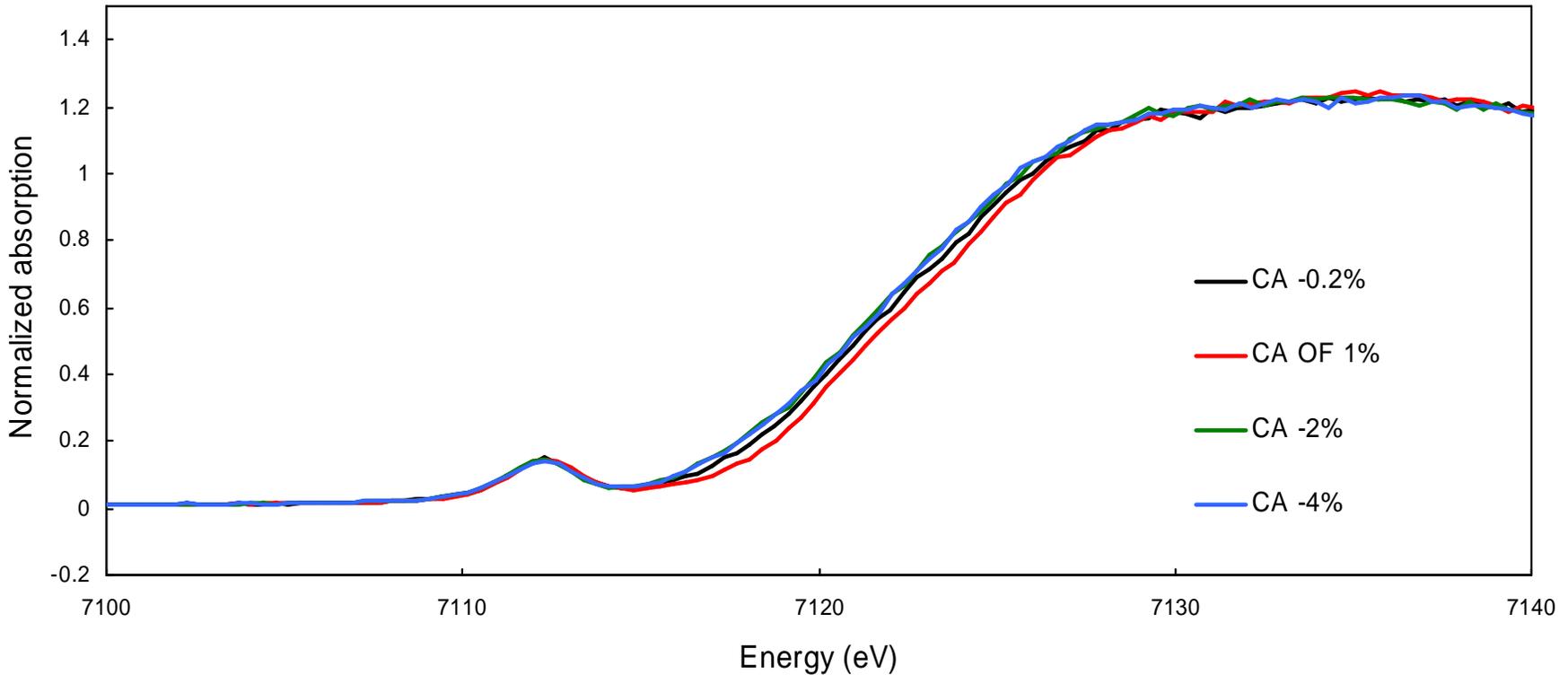
- 0.2%

- 2%

- 4%

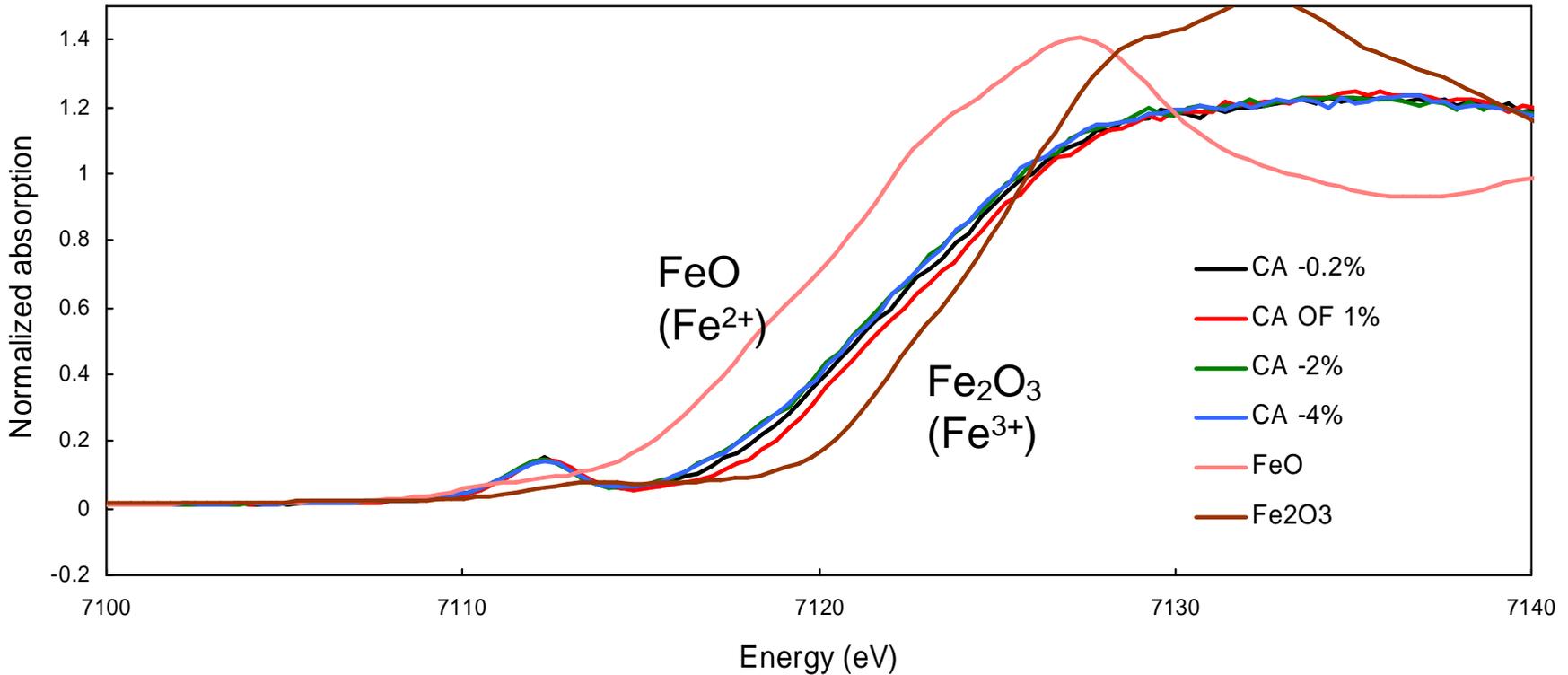


XAFS測定結果(1) 還元ガス濃度の影響



- ・焼成時の還元ガス濃度が高い試料が、FeのXANES(X線吸収端構造)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。
- ・他の2試料(Mg系, Ba系)でも同じ傾向であった。

XAFS測定結果(1) 還元ガス濃度の影響



焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)が、Feの2価の状態に近くなっている。



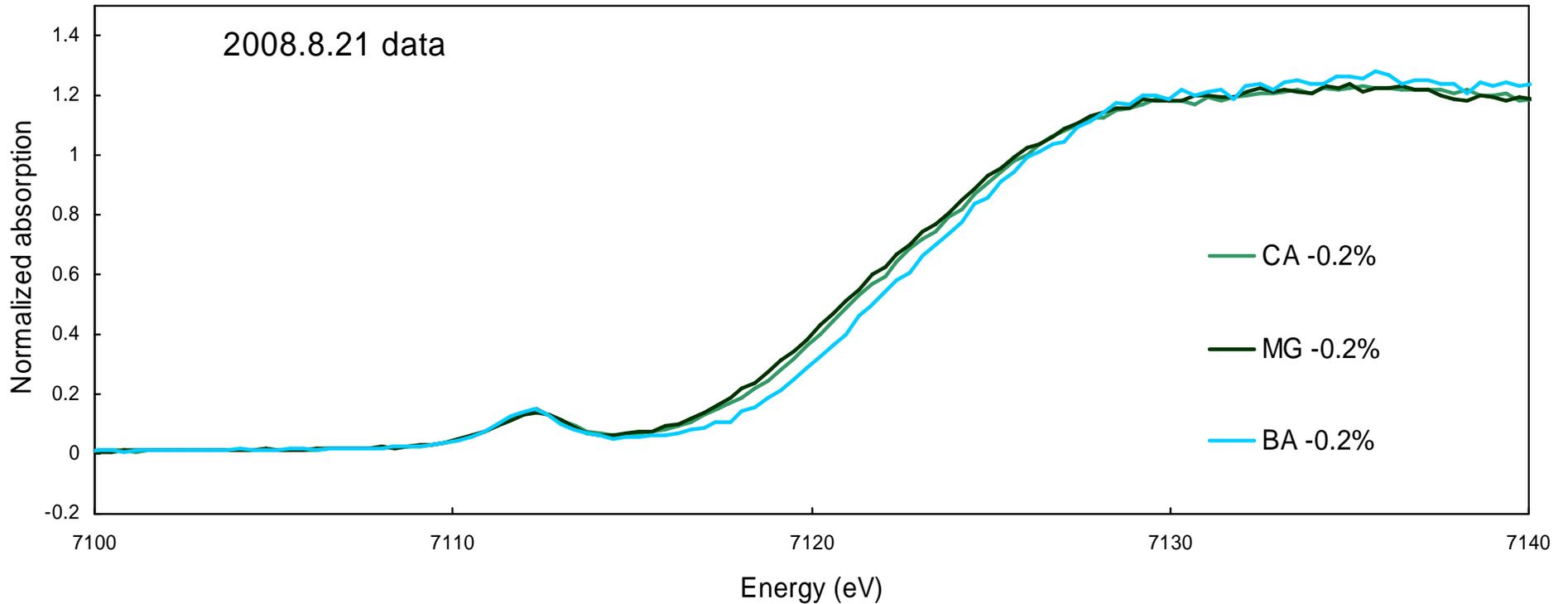
釉中のFeは還元焼成によって、価数が変化していると思われる。

XAFS測定結果(1)

2008.8.21	N	R	dE	DW
CA OF 1%	2.9 ± 0.5	1.88 ± 0.02	7.3 ± 2.7	0.07 ± 0.03
CA -0.2%	2.6 ± 0.3	1.90 ± 0.01	7.8 ± 1.9	0.07 ± 0.02
CA -2%	2.5 ± 0.4	1.90 ± 0.01	8.3 ± 2.3	0.07 ± 0.02
CA -4%	2.3 ± 0.3	1.89 ± 0.01	8.3 ± 2.4	0.05 ± 0.03

EXAFSの解析結果でも、焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が、隣接原子数(酸素と仮定した場合)が減少する傾向がでた。(Fe₂O₃ FeO)

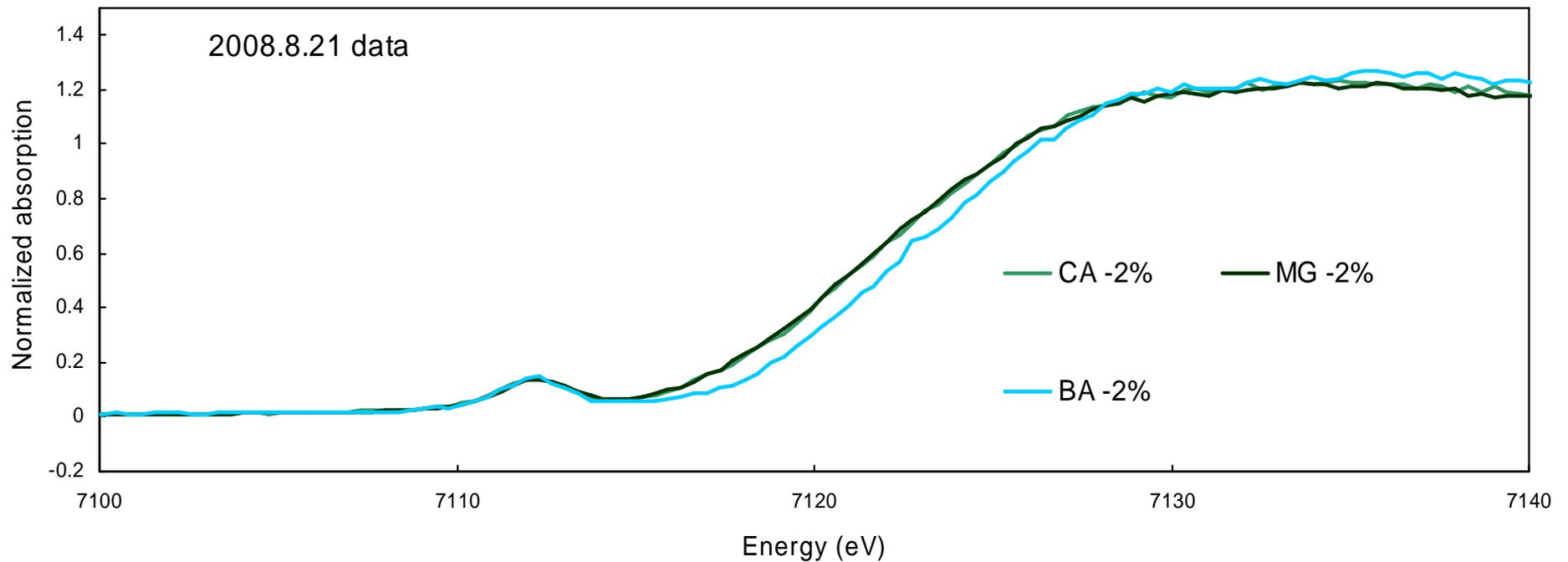
XAFS測定結果(2)



より青色が強い試料(BA釉)が、FeのXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。

より青色が強い試料の方がFeの価数が3価に近づいている。 予想と逆の結果。

XAFS測定結果(3)



他の焼成条件(-2%)の試料でも同じ傾向であった。
(より青色が強い試料(BA釉)が、FeのXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。)

基礎釉(ガラス)の違いによる釉の発色の変化(黄緑色 青緑色)は、Feの価数だけの影響ではない！



青磁釉の発色は発色源であるFeの価数変化のみが発色を支配していない。

この結果によって、青磁釉の発色は単純なFeの価数の変化だけではなく、例えば、Feの電子配置は $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ であるが、同じ2価や3価でも、基礎釉のアルカリ土類金属(Mg, Ca, Ba)の変化により、Feのどの軌道の電子が移動(遷移)するかで発色が異なると思われる。この様な事が発色を支配する要因の一つであると考えられる。

従って、基礎釉のアルカリ土類金属の変化によるFeの電子状態を解明する事で、基礎釉の組成変化による青磁発色のメカニズムを解明できるのでは……。

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

まとめ

同一の釉組成の場合

青磁釉は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって、発色が黄色 青(緑)色に変化する。

XAFS測定の結果から、青磁釉中のFeは、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が2価から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。

青磁釉(基礎釉)のアルカリ土類金属を変化させた場合

原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色 青緑色に変化する。

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。

今後の計画

現段階では、青磁釉の色変化とFeの状態変化の関連性を見いだしてはいない。今後、焼成時の雰囲気条件を変化させて作製した試料のXAFS測定(軟XのXAFS測定等)を繰り返し行い、釉中の鉄の価数、電子状態等変化と釉の色変化の関連性を解明していく。また、鉄釉に限らず銅釉等の他色釉の発色機構を解明していく。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトン光研究センターの副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の石地氏、隅谷氏をはじめ九州シンクロトン光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。