

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解明 Study on Coloring Mechanism of Iron Based Glaze of Kasama Yaki using X-ray Absorption Near Edge Structure Analysis

小島 均^a, 曾我部 雄二^a, 吉田 博和^a, 松川 健^b, 石垣 徹^b
Hitoshi Ojima^a, Yuuji Sogabe^a, Hirokazu Yoshida^a, Takeshi Matsukawa^b, and Toru Ishigaki^b

^a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, ^b茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センター

^a Kasama College of Ceramic Art, Industrial Technology Innovation Center of Ibaraki Prefecture,
^b Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University

笠間焼の色調起源解明のため、異なる鉄分含有2種試料に対しXAFS転換電子収量法を用いて鉄酸化還元状態の焼成条件依存性及び深度依存性を評価した。XANES領域の評価結果より、2種類の釉薬では表面の鉄価数によって色調が決定されていないことが判明した。高鉄分含有試料は、表面から10 μm未満のFe²⁺/Fe³⁺比と構造が色調に強く影響を及ぼしていることが示唆された。

キーワード： 笠間焼陶磁器、鉄釉薬、色調、鉄原子価数、XANES、転換電子収量法

背景と研究目的：

陶芸分野の研究領域では、釉薬(長石、石灰、珪石及び粘土等を原料とした化合物)種や焼成条件(酸化、還元雰囲気及び冷却時の雰囲気)に強く依存して種々の色調を制御する試みが多くなされてきた[1,2]。笠間焼などの陶磁器に用いられる青磁釉に含まれる鉄釉(酸化鉄などの鉄化合物を添加した釉薬)は、釉に配合した鉄分と焼成条件に依存して種々の色調に発色可能であり工芸陶磁器にとって非常に重要な釉薬である。工芸陶磁器製作者は、主に勘と経験から各自の表現手法に適した釉配合と焼成条件の組み合わせを導いて作品を製作しているが、しばしば目標と異なる色調になってしまうことが起きる。自身の表現に適した釉配合と焼成条件の探求は、試行錯誤を繰り返して多大な労力を必要としている。このため、化学的な視点から工芸陶磁器製作者が意図した色調を得る陶芸作品の系統的焼成条件の確立は、陶芸分野で極めて重要かつ挑戦的な課題である。

近年我々は、笠間焼のさらなる品質向上及び色調制御のため、鉄釉の焼成条件を制御することでその問題を解決しようと試みている。しかしながら、Fe₂O₃濃度が異なる鉄釉を用いて様々な焼成条件で陶器を作製すると、1)還元ガス濃度、2)鉄分濃度及び3)冷却時雰囲気に強く依存して、顕著な色調変化を示すことが判明した[3]。陶磁器の釉は、釉調合物が焼成により熔融した後、冷却中に素地表面に融着して出来る0.1 mm~2 mm程度の非晶質(もしくは結晶相を含む)層である。一般的に、Fe₂O₃はその構造で色が異なることが知られている(α-Fe₂O₃:赤色, γ-Fe₂O₃:褐色)。一方で、鉄釉の色調はFe²⁺/Fe³⁺比でも決定されており[4]、蛍光法X線吸収分光(XAFS)を用いて、有田焼の色調を還元ガス濃度とFe²⁺/Fe³⁺比変化により先行的に報告されている[5]。この結果は、陶磁器の色調が釉薬中のFe²⁺/Fe³⁺比及び鉄原子周りの構造で決定されていることを示唆しているが、鉄分濃度及び冷却時雰囲気が及ぼす”色”の違いとFe²⁺/Fe³⁺比及び構造の相関ははっきりしていない。作製者が希望する色調を得るための焼成条件を見出すため、焼成条件による色調変化の関係性を釉薬の原子レベルでの構造の観点から明確にする必要がある。加えて、この色調に立脚したFe²⁺/Fe³⁺比を持つ領域(グレイン)を見積もり、表面からどれくらいの深さが色調に影響を及ぼしているかを調査することで作品作製条件の確立にもつながる。本研究の目的は、①笠間焼における鉄分濃度及び冷却時雰囲気が及ぼす色の違いとFe²⁺/Fe³⁺比と構造の相関、②表面から深度方向とFe²⁺/Fe³⁺比と構造の変化の調査の2つである。これにより、鉄釉種-焼成条件と色調の関連性が明らかになり、陶磁器製作者が求める色調を有する笠間焼作品を製作する釉色調制御技術に関する知見を得られる。さらに、この技術開発は、笠間焼のみならず多くの陶芸作品が色調と釉薬の元素価数比に関連した統計データから継続的に大量に生産することを可能にする。

実験：

先行研究で利用されている蛍光法 XAFS は[3,4]、表面から数十 μm の構造情報を含んだ平均的な情報になる。一方で、XAFS 計測の中でも転換電子収量法は、表面から 100 nm 程度の価数情報を取得するのに適した方法である。そのため、焼成条件の異なる鉄釉試料を表面から特定の深さまで研削したバルク試料を 2~3 パターン用意し、転換電子収量法により各試料の表面近傍における XAFS スペクトルを得ることで、所定の深さに対応する鉄価数比を評価する。

試料種類: 表 1 示す元素組成の鉄赤釉 (鉄分濃度 10.2 wt%) 板状試料と青磁釉 (鉄分濃度 1.2 wt%) 板状試料を準備した。サイズ: 10 mm×10 mm×2.5 mm 程度、合計 16 試料

試料製法: 図 1 に示す 3 条件の昇温及び焼成雰囲気 [(1) 酸化-酸化焼成条件 (OFOF)、(2) 還元-酸化焼成条件 (RFOF) 及び (3) 還元-還元焼成条件 (RFRF)] で作製した試験体から、図 2 に示すように釉層表面からの深さ 0 μm (無研削)、表面から 10 μm 研削及び表面から 100 μm 研削の試料を作製した。試料後処理として、全ての試料表面にカーボンコート処理をした。

表 1 釉薬試料の元素組成件

釉薬名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	wt%
鉄赤釉 : Re	61.9	8.7	10.2	0.1	8.5	1.8	3.1	1.3	4.5	100.0
青磁釉 : BL	70.5	13.6	1.2	0.0	7.3	0.1	4.4	2.8	0.0	100.0

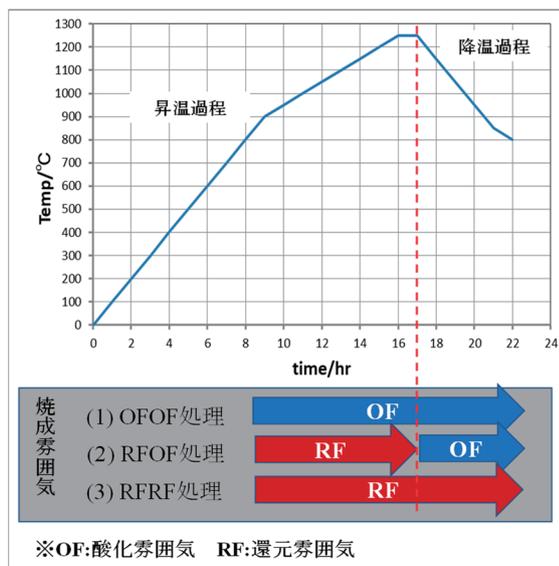


図 1 昇降温条件及び焼成雰囲気条件

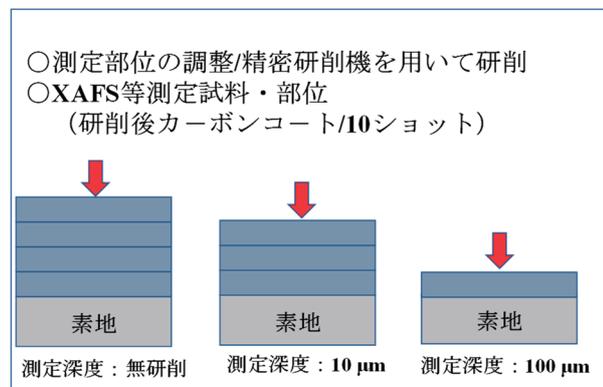


図 2 測定試料の調整方法

色調評価: 分光色差計 (日本電色工業製 NF333) を用いて L*a*b*表色系[4, 6]により評価

実験条件: BL14B2、Fe K 吸収端、Si(111)、XAFS (転換電子収量法)

XAFS 解析: Athena (Demeter 0.9.26)を使用

結果および考察：

各焼成条件で作製した鉄赤釉(Re)、青磁釉 (BL) それぞれの L*a*b*表色系と写真を図 3 (a, b) に示す。鉄赤釉は、無切削状態では写真のように赤色 (OFOF, FOF) や灰色 (RFRF) を示すが (図 3 (a))、100 μm もの深さまで研削すると 3 試料全て完全に黒色化していた (図中の中心部分にプロット)。鉄赤釉の色は主に表面近傍の Fe²⁺/Fe³⁺比及び構造に起因していることが推測できる。青磁釉は、焼成条件に強く依存してはっきり 3 パターンの色 (OFOF:黄色, RFOF:青色, RFRF 黒色) を示した (図 3 (b))。また、3 試料共に 100 μm もの深さまで研削しても同様の色を示していた。青磁釉の色調は、目視や L*a*b*表色系評価結果より深さに依存せず同一であった。

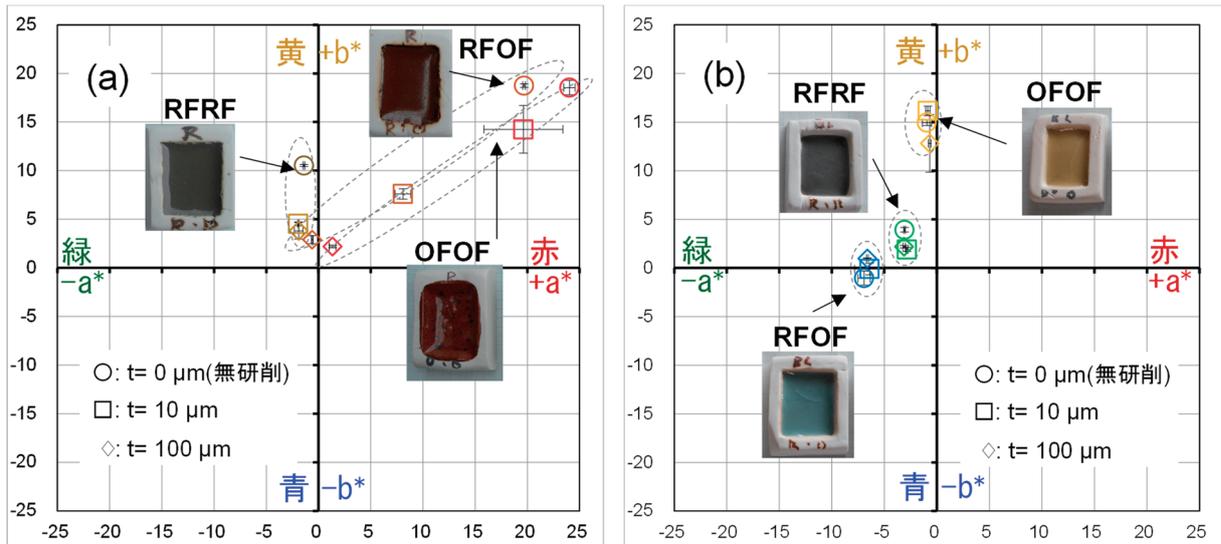


図3 各焼成条件で作製した釉薬試料のL*a*b*表色系深さ依存性：(a)鉄赤釉、(c)青磁釉

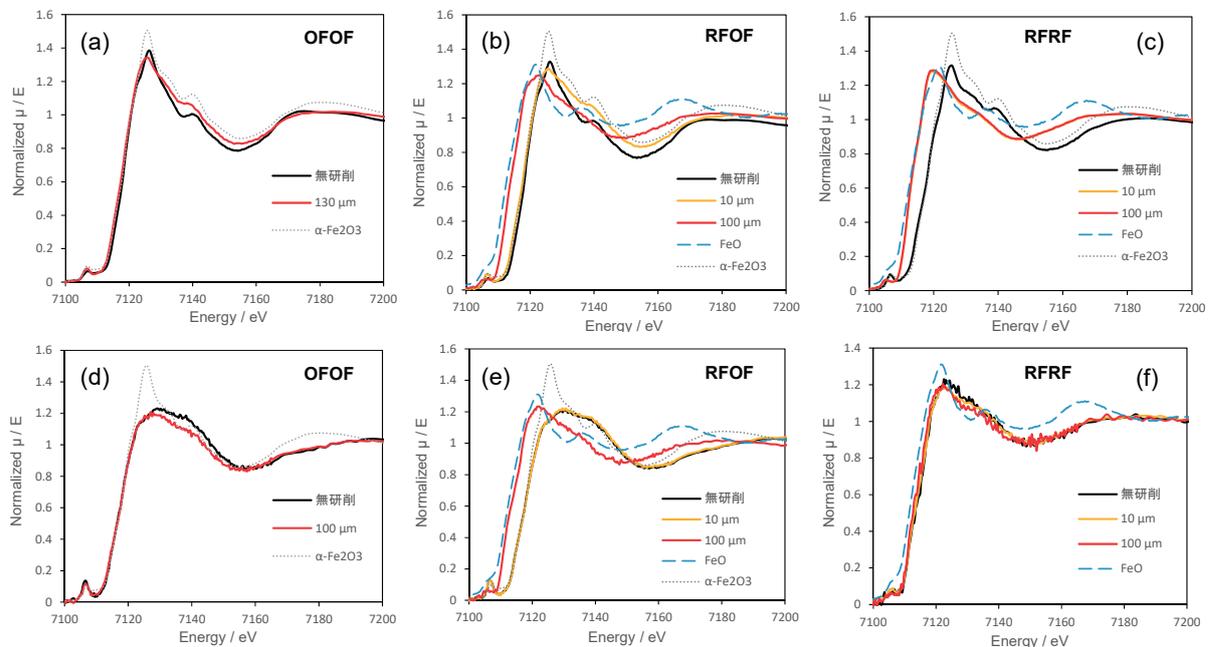


図4 Fe K 収端のXANES スペクトル：(a-c) 鉄赤釉、(d-f) 青磁釉

図4 (a-f) に鉄赤釉、青磁釉における各焼成条件のFe K 収端におけるXANES スペクトル鉄価数深度依存性を示す。鉄赤釉の場合、Re-OFOFは130 μm まで3価の標準試料 Fe_2O_3 との比較から3価鉄である(図4 (a))。Re-RFOFでは10 μm まで3価鉄、100 μm ではほぼ2価鉄であるが完全には標準試料 FeO と一致せず、若干3価鉄側へのシフトが見られるため混合価数(便宜上、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (1))と考えられる(図4 (b))。Re-RFRFでは表面は3価鉄で、10 μm から100 μm まで2価鉄という結果であった(図4 (c))。青磁釉の場合、BL-OFOFでは100 μm まで3価鉄である(図4 (d))。BL-RFOFでは10 μm まで3価鉄であるが(BL-OFOFの0 μm と10 μm スペクトルと一致)、100 μm ではほぼ2価鉄であるが標準試料 FeO と一致せず、若干3価鉄側へのシフトが見られるため混合価数(便宜上、便宜上、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (2))と考えられる(図4 (e))。BL-RFRFでは、BL-RFOFの100 μm スペクトルと一致したため、表面から100 μm まで $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (2) という結果であった(図4 (f))。

鉄赤釉において、3 焼成条件作製試料ともに表面の価数は3 価鉄であるが、その色調は異なっているため表面近傍の価数で色調は決定されていない。しかし、10 μm 以上の深度では色調が既に変化しており、かつXANES スペクトルにも変化が生じている。Re-OFOFは3 価鉄で変化して

いないが、スペクトル形状が変化していることから構造が変化していることが示唆される。同様に Re-RFOF では 10 μm で 3 価鉄で変化していないが構造が変化しており、100 μm で価数が $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (1) へとなっている。よって、鉄赤釉では、表面から 10 μm 未満の層内の鉄価数及び構造情報が色調に強く影響を及ぼしていることが分かる。

青磁釉において、BL-OFOF_無研削 (図 4 (d))、BL-RFOF_0 μm 及び BL-RFOF_10 μm (図 4 (e)) の 3 つの XANES スペクトル比較してみると、価数 (及び構造) が同じであるが、釉葉の色調は異なっている (図 3 (b))。ゆえに青磁釉試料では、焼成条件で異なる色調の差異は表面から 10 μm までの鉄価数比及び構造では色調は決定されていない。一方で、BL-RFOF と BL-RFRF の 100 μm におけるスペクトルを比較してみると、どちらも $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (2) かつ構造が似ている。ゆえに、それら試料の 100 μm 研削試料の色調は同じであるため (図 3 (b))、色調の起源は今回の測定でははっきりしない。補足として、青磁釉試料の XAFS 転換電子収量法測定では、十分な積算強度 (統計データ) が得られてはおらず、それに伴い良好な S/N 比を取得できなかったことを併記する。そのため、XANES スペクトルの信頼性の問題や EXAFS 域での構造解析の未実施など未だはっきりとした結論を得るに至っていない。

以上より、異なる鉄分含有 2 種試料に対し XAFS 転換電子収量法を用いて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の鉄分濃度焼成条件及び深度依存性を評価した結果、その色調は極表面の鉄価数では決定されていない。笠間焼釉葉試料の色調は、鉄分含有率に依存するものの、釉層の深度方向に分布している $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比と構造が影響を与えていることが示唆された。高鉄分含有試料 (鉄赤釉) は表面から 10 μm 未満の領域での $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比と構造が色調に強く影響を及ぼしている。低鉄分含有試料 (青磁釉) は、今回の測定では色調に影響を及ぼしている価数及び構造の深さ情報をとらえることはできなかった。

今後の課題：

本実験課題では、鉄価数比と色調の相関を実験結果から取り扱い考察した。しかしながら、本結果内で価数のみならず試料の構造情報が色調に優位に影響を与える。そのため、今後本実験と同様の手法により構造情報の相関も解析 (EXAFS 領域) に含める予定である。特に、青磁釉試料に関しては、可視光透過率を測定し可視光侵入深さを見積もった上で最大測定深さを決定する。次回の課題申請時、この最大測定深さと表面間を細かく研削した試料を作製することで本実験と同様の XAFS 計測より色調と深さ依存性を継続して調査する予定である。

本実験では 1 スペクトル取得に際し、数十分要した。にもかかわらず EXAFS 域 (high- k) で十分な強度を得ることができていない。そこで、次回は鉄赤釉と青磁釉の 2 試料に対して、長時間の XAFS 転換電子収量法測定を申請予定である。

参考文献：

- [1] 小島 均 他, やきもの焼成技術研究会報告会資料「焼成雰囲気と釉の発色」03, 02, (2018).
- [2] 小島 均 他, 平成 29 年度笠間陶芸大学校研修・研究成果発表会資料「やきもの焼成技術研究会」03, 09, (2018).
- [3] 石垣 徹 他, 九州シンク トロン光研究センター県有ビームライン利用報告書(2018B), 1811113P.
- [4] H. Katsuki *et al.*, *J. Ceramic Soc. Jpn.* **122**, 520 (2014).
- [5] 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
- [6] JIS Z8729, 色の表示方法— $L^* a^* b^*$ 表色系及び $L^* u^* v^*$ 表色系 (2004)