

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23650567

研究課題名(和文) Fe系陶磁器釉薬の発色機構の解明

研究課題名(英文) Analyzing on coloring mechanics of glass containing Fe ion for pottery

研究代表者

桐野 文良(Kirino, Fumiyoshi)

東京藝術大学・美術研究科・教授

研究者番号：10334484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：釉薬は長石、融剤、そして、着色材より構成される。着色材をFeイオンにし、融剤を変化させたところ、色彩および結晶構造に変化が生じた。STEM観察から、イオンはナノメートルオーダーのクラスターを形成している。融剤を変化させるとFeの電子状態をXANESのプリエッジ部分の解析からFe価数の変化やFe周囲の対称性に影響し、それが電子構造に影響していることを見出した。その結果、従来からの着色材イオン紙による色彩変化だけではなく、融剤も色彩に影響していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Color glass for pottery was studied. Feldspar, iron ion and melting materials such as CaCO₃, MgCO₃ etc. are used. The color of glass is changed by melting materials. Crystal structures are changed by melting materials. By ESR measurement and XANES measurement, oxidation number and electric structure of glass are changed. By STEM observation, iron ions are gathering and make a block of metal ion.

研究分野：融合分野

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：釉薬 XANES 分光反射率 ESR・FMR 結晶構造 色彩

1. 研究開始当初の背景

陶磁器の表面を覆う釉薬は加飾性に加えて、陶磁器の強度を増す、素地への水の浸みこみを抑えることによる耐水性向上などの効果が知られている。

釉薬は、長石を主剤とし、長石を低温で融解させる融剤、着色材として遷移金属の3つからなる。これらの成分を混合、焼成することにより釉薬として発色する。釉薬は、①全体がガラス化している透明釉、②微細な結晶が残留や析出、あるいはガラスが分相した乳濁釉、③結晶で覆われているマット釉、④大きな結晶が析出した結晶釉の4つに大別される。このような結晶構造に起因して、みための質感の違いとなって表われる。これに加えて、釉薬には着色効果も有する。この効果も見た目の違いとの相乗効果により多彩な表現を可能している。これらの効果に加えて、素地も色彩に影響することから色彩に関してはパラメーターも多い。

そこで、釉薬における色彩についてみると、遷移金属とガラス質との間の配位結合により発色し、遷移金属の価数や遷移金属の種類に依存すると言われている。例えば、Feを含む素地とFe系釉薬を用いた唐津焼は素朴な味わいを有している。

2. 研究の目的

本研究では、陶磁器の釉薬の発色機構を基礎物性測定と原子レベルの構造評価により解明する手法を確立し、実際の文化財試料の分析へ適用する。発色機構の解明に加えて陶磁器の焼成条件等の推定へと展開し、材料的な知見を得ると同時に新規釉薬の提案を可能にすることが目的である。具体的には、着色剤をFeとし、融剤を変化させた時の色彩とその発色機構についての検討することである。

3. 研究の方法

標準試料作製：安定した組成が得られる釜戸長石を主剤とし、これに融剤(5~15mass% 酸化物あるいは炭酸塩で添加)とFe(2mass%一定)を加えて粉碎混合した。融剤にはタルクと石灰石を使用した例について述べる。これを電気炉により大気中で1300℃-30分(昇温は1300℃まで5時間、降温は800℃まで3時間)焼成した。

試料の評価：試料の色を紫外-可視分光光度計にて測定し、結晶構造をX線回折で調べた。また、Feの電子状態や配位構造を高輝度放射光施設(SPring-8)BL-24XUにてXAFSおよびXANESを測定し、電子スピン共鳴法(ESR)ならびに強磁性共鳴法(FMR)より調べた。

文化財試料の測定：桃山時代に制作されたと伝えられる唐津焼の陶片を試料として用い、紫外可視分光スペクトル測定、電子スペクトル測定、ESCA、ESR、X線回折などの基本的な物性測定を行なうとともに、XAFSならびにXANESによる測定から配位構造の

解析を行う。先の標準試料の測定結果と文化財試料の結果と比較することにより、配位結合の状態から陶磁器が焼成された条件を推定を試みた。

4. 研究成果

4.1 分光反射率および結晶構造

作製した標準試料の色彩を図1で示す。こ



図1 Fe系釉薬の融剤と色彩との関係

の図で1は5 mass%、2は10 mass%、そして、3は15 mass%の融剤を含む場合である。図1より、遷移金属がFeで一定であっても色彩は加える融剤や添加濃度により異なっている。

作製した標準試料の分光反射率を図2に

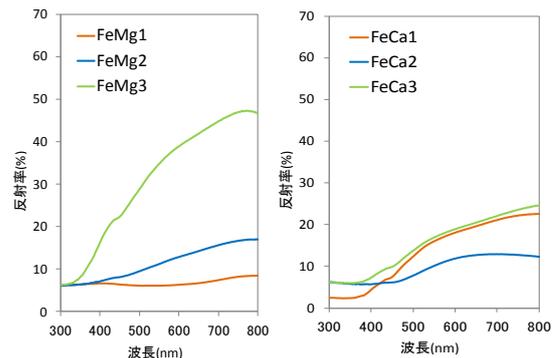


図2 Fe系釉薬の分光反射率

示す。ここでは、融剤にタルク(FeMg-で表記、図2左図)と石灰石(FeCa-で表記、図2右図)を用いた場合を代表として示す。融剤にタルクを用いると反射率は融剤の濃度の上昇とともに反射率の低下が顕著になる。また、石灰石では融剤濃度が変化してもスペクトルの変化は小さい。この結果は色彩の変化と対応している。このように、遷移金属種による色彩の変化は周知であるが、融剤の選択により色彩が変化することは新たな知見である。次に、X線回折の測定結果を図3で示す。タルクを融剤に用いた試料のX線回折像を図2に示す。タルク濃度が5%の場合は非晶質であるが、15%以上でSiO₂や苦土かんらん石の結晶が検出される。これにより、陶磁器用の釉薬としては幅広い質感が得られる。一方、石灰石を融剤に用いると融剤の濃度に依存しないで非晶質である。

4.2 走査透過電子顕微鏡による解析

この試料についてSTEMにより微細構造を観察した結果を図4に示す。融剤の石灰石を

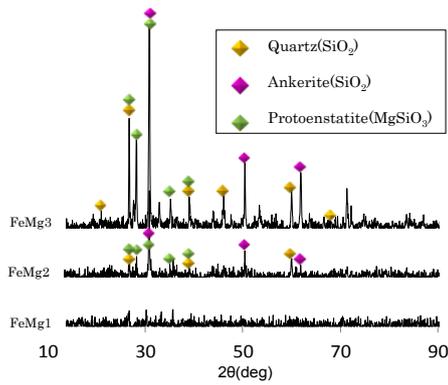


図3 Fe系釉薬のX線回折像

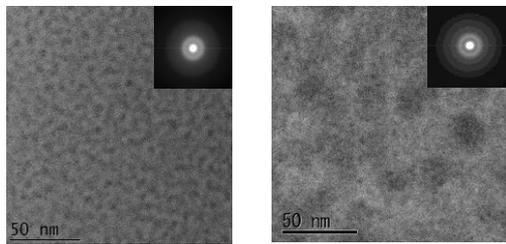


図4 融剤に石灰石を用いたFe系釉薬のSTEM像

5mass%含む試料では図4(A)で示すように3~5nm、同図(B)より15mass%含む試料では20~40nm程度のナノ粒子が分散していることがわかる。これはAlやCa,Feなどの金属イオンが凝集していることがEDSによる元素分布測定とあわせてわかる。Caの分析例を図5に示す。ナノ粒子をEDSにより線分

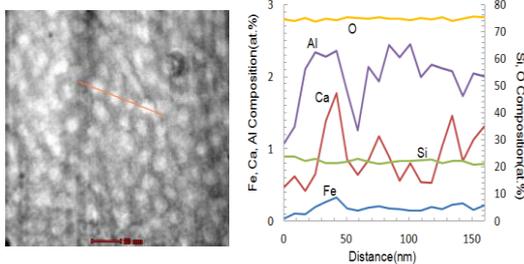


図5 融剤に石灰石を用いたFe系釉薬のEDS像

析すると、ナノ粒子は金属リッチな状態で存在していることが分かる。ガラスでは着色剤として用いた金属ナノ粒子の粒子サイズが色相に影響するといわれている。このように用いる融剤により微細構造の差として現れ、その結果、色彩の違いとなる。これは配位構造に影響するなど電子状態の違いが考えられ、次に、この点について強磁性共鳴(FMR)

あるいは電子スピン共鳴(ESR)により調べた。

4.3 ESR および FMR による解析

まず、タルクのFMRスペクトルを図6に

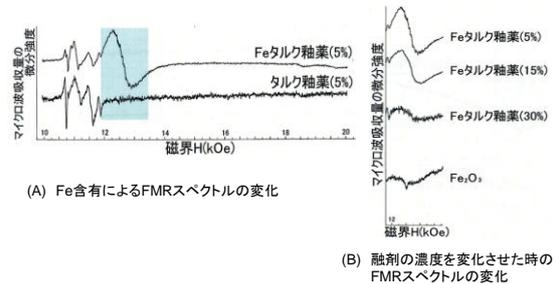


図6 融剤にタルクを用いたFe系釉薬のFMRスペクトル

示す。図6(A)から、融剤が5%の場合、Feを含むことにより12.5kOe付近に共鳴吸収ピークが観察される。これは標準試料の測定と合わせると3価のFeイオンのFe₂O₃の吸収と一致する。また、同(B)より、融剤の濃度が増加するとマイクロ波の微分吸収強度は弱くなる。これはX線回折により析出している結晶成分が異なるためにFeへの配位構造の変化が原因と考えられる。

4.4 XANES による解析

Feの状態をさらに詳しく調べるためにXANESスペクトルを測定した。結果を図7

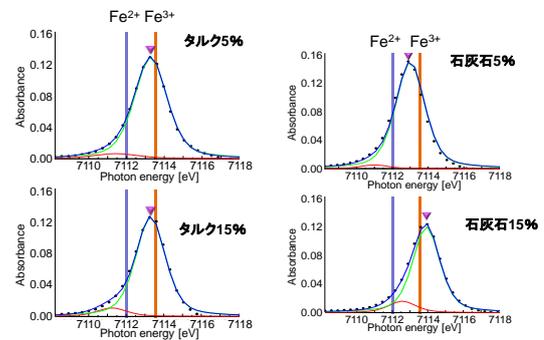


図7 Fe系釉薬のXANESスペクトル

に示す。この図はXANESのプリエッジ部でFeイオンの価数と配位構造の対称性の情報を含んでいる。タルクおよび石灰石を融剤に用いると、図7で示すように融剤の濃度が高くなるとピーク位置が高エネルギー側にシフトし、標準試料の測定と合わせるとFeの3価の割合が増えていることを示している。また、ピーク高さの変化から融剤濃度が15mass%まで増大すると配位構造の対称性が良くなる方向に変化している。図7中に波形分離した結果を緑および赤の線で示したが、分離方法およびその結果の解析には配位構造の電子状態をシミュレーションによりさらに詳細に調べていく必要がある。

4.5 唐津焼試料との比較

色彩が異なる3種類の唐津焼陶片を用いて予備検討を行った。外観像を図8に示す。

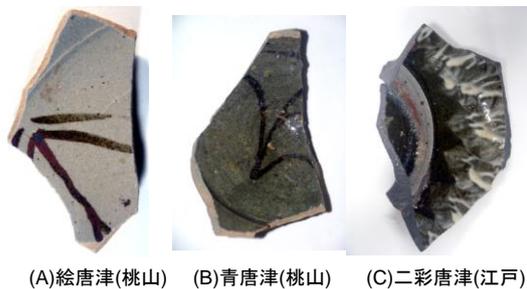


図8 検討に用いた唐津焼陶片(桐野所蔵)

時代は桃山期および江戸中期である。色は(A)灰色系、(B)緑系、(C)褐色系と異なっている。アルカリ金属やアルカリ土類金属以外にSi, Al, Feが検出された。胎土にもこれらの成分は含まれている。X線回折によるとSi-Al-(Fe)-O系の化合物が形成されており、これは胎土に起因する。釉薬などの彩色材料に起因する成分は検出されていない。

陶磁器における釉薬の発色は遷移金属イオンにアルミナやシリカが配位することにより生じることが言われている。高輝度放射光で図8(A)、(B)、(C)の唐津焼陶片のXANES測定を行った結果を図9に示す。試料による

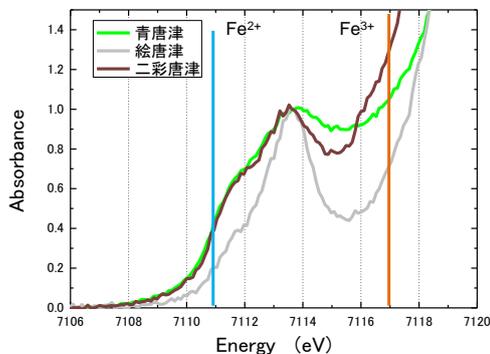


図9 唐津陶片のXANESスペクトル

XANES スペクトルの違いが確認される。例えば、左側矢印の7111eV付近のピークに着目すると、絵唐津では弱く、青唐津ならびに二彩唐津で明確に表れている。また、右側矢印の7117eV付近ピークも同様である。これらは釉薬中でのFeの配位構造、化学状態の違いを反映したものと考えられる。試料は微量であり、測定系の光学系をさらに高感度化して行く必要がある。また、ESR&FMR測定を試みたが、試料量が微量のため解析に十分な精度が得られなかった。

さらに今後は、測定結果の解析手法も確立する必要がある。電子構造は遷移金属イオンの周囲への原子あるいはイオンの配位に依存して変化する。この点を第一原理計算や構

造解析手法を駆使して電子論的視点に立った説明が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- 桐野文良、横山和司、稲葉信幸：桃山時代に製作された唐津焼に用いられた釉薬(陶磁器に関する国際会議、杭州、中国)(2012)
- 桐野文良、猪狩美貴、横山和司、稲葉信幸：Fe系陶磁器釉の発色機構解明への挑戦 Colloid & Interface Communication Vol.38 No.3 (2013)

[学会発表] (計 6件)

- 桐野文良、横山和司：新規釉薬の創生を目指した初期唐津焼の釉薬中の高輝度放射光によるFeの状態分析による発色機構の解明、第8回SPring-8産業利用報告会(2011)
- 桐野文良、横山和司：Fe系釉薬の発色に及ぼす融剤の影響 第9回SPring-8産業利用報告会(2012)
- 桐野文良、横山和司、稲葉信幸：唐津焼に用いられた釉薬の電子論的研究 第9回SPring-8産業利用報告会(2012)
- 桐野文良、横山和司、稲葉信幸：桃山時代に製作された唐津焼の釉薬の研究 第2回SPring-8文化財研究会(2012)
- 桐野文良、横山和司、稲葉信幸：桃山時代に製作された唐津焼に用いられた釉薬(陶磁器に関する国際会議、杭州、中国)(2012)
- 桐野文良、横山和司、稲葉信幸：陶磁器用Fe系釉薬の発色機構の解析 第10回SPring-8産業利用報告会(2013)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桐野文良 (東京藝術大学)

研究者番号：10334484

(2) 研究分担者

横山和司 (神戸大学)

研究者番号：10523053