酸化鉄 8 wt % を添加した鉄釉の色調に炉内雰囲気を与える影響

若松 盈・竹内信行・清水 聡・石田信伍*・俞 康泰**

京都工芸繊維大学工学部無機材料工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
 * 中部大学工学部工業化学科, 487 春日井市松本町 1200
 ** 中国武漢工業大学硅酸塩材料科学系, 中国武漢市武昌区珞珈路八号

Color of 8 wt % Fe_2O_3 -Containing Glaze Fired in Various Atmospheres

Mitsuru WAKAMATSU, Nobuyuki TAKEUCHI, Satoshi SHIMIZU, Shingo ISHIDA* and Kang-Tai YU**

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology,
 Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 487
 * Department of Industrial Chemistry, Chubu University, 1200 Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487
 ** Department of Silicate Material Science and Engineering, Wuhan University, 8, Luoshi Road, Wuhan, China

A glaze containing 8 wt % Fe_2O_3 was fired in various atmospheres with the same firing schedule. The effect of firing atmosphere on the color of the iron glaze was studied with a color analyzer, and by ESR, X-ray diffraction, and EPMA.

(1) The glaze fired in oxidizing atmospheres was black irrespective of the firing conditions, but the color of glaze fired in reducing atmospheres varied with the onset temperature of reduction.

(2) The color of the glazes which were reduced at 900° or 1000°C was black with red spots. The glazes which were reduced at 1100° and 1200°C were red and black, respectively.

(3) The results of ESR, X-ray diffraction and EPMA suggested that the black color of the glaze fired in oxidizing atmospheres was caused by the coexisting Fe^{3+} and Fe^{2+} ions. The black and the red colors in the glaze fired in reducing atmospheres were due to aggregated metallic iron and aggregated Hematite, respectively.

[Received January 7, 1988; Accepted February 23, 1988]

Key-words : Glazes, Color of iron glazes, ESR of iron glazes, Firing of iron glazed porcelain, Redox reaction of iron in glazes

1. 緒 言

遷移金属酸化物を含む釉は、その金属元素の化学状態の変化により、様々な色調を呈することがよく知られている¹⁾。また、釉中の金属元素の化学状態は、金属元素の濃度、焼成温度及び雰囲気によって変化する。

酸化鉄を含む釉は、もっとも古くから使用されてきた色釉の一つであり、青磁、天目、鉄砂、柿、飴等多くの種類をもっている。近代になって、これらの鉄釉の組成及び焼成条件に関して、石井²⁾が青磁について報告し、沢村³⁾が、黒天目、油滴天目、鉄砂及び柿釉について釉組成と呈色の関係を報告した。Parmelee⁴⁾は、陶磁器釉に関する著書の中で、赤、黄、緑、青と様々に変化する色釉として鉄釉を述べている。最近では、天目及び柿釉に関する高嶋ら⁴⁾の報告や青磁に関する浅見⁵⁾の報告がある。しかし、これらの報告の多くは、鉄釉の組成と呈色の関係に関するものであり、焼成条件、特に雰囲気に関して詳細に述べたものは、津坂ら⁶⁾の最近の報告を除き、ほとんど見あたらないのが実状である。ただし、津坂らの報告は酸化鉄 1 % を含む釉の呈色と雰囲気に関して述べたものである。

著者らは、これまでに銅釉及び含鉄粘土の色調と雰囲気

気に関して報告してきた^{7)~11)}が、本報告では、鉄釉のうちで、ごく普通に使われ容易に作ることができる黒天目釉を試料として選び、釉組成及び焼成温度曲線一定の下、雰囲気を変化させて焼成し、釉の色調に及ぼす焼成雰囲気の影響を釉中の化学状態の変化から追求した。

2. 実 験

釉は、 $0.30(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 0.20 \text{MgO} \cdot 0.50 \text{CaO} \cdot 0.60 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.00 \text{SiO}_2$ のゼーゲル式を持つ基礎釉を長石、タルク、石灰石、カオリン、ケイ石を用いて調合し、それにベン

Table 1. Chemical compositions of iron glaze and green body.

Constituent	Amount (wt%)	
	Iron glaze	Green body
SiO_2	68.4	74.5
Al_2O_3	11.8	20.4
CaO	5.6	0.6
MgO	1.6	—
Na_2O	1.4	0.1
K_2O	3.6	3.1
Fe_2O_3	7.4	0.6
TiO_2	—	0.6
Total	99.8	99.9

Table 2. The firing conditions of iron glazes.

Sample No.	Heating condition		Cooling atm.	Sample symbol
	Atm.	Temperature range (°C)		
1	O	R.T. - 1300	O	O-O
2	R	900 - 1300	O	9R-O
3	R	1000 - 1300	O	10R-O
4	R	1100 - 1300	O	11R-O
5	R	1100 - 1300	N	11R-N
6	R	1200 - 1300	O	12R-O

R.T.(room temperature), O(air), N(N₂)
R(83%N₂, 8%CO, 9%H₂)

ガラスを外割で 8.0 wt % 加えることによって得た。この組成は通常の黒天目釉の組成である。この釉 1 g を直径 3 cm の磁器質素焼上に施釉した。釉及び素焼素地の化学組成を表 1 に示す。

焼成は前報⁷⁾と同様な管状電気炉を用い、毎分 4°C で昇温し、1300°C で 30 分保持、毎分 5°C で 600°C まで冷却した後放冷する温度スケジュールで行った。

表 2 に焼成雰囲気条件を示す。この表において、雰囲気の種類を表す記号 O, N 及び R は、それぞれ、空気、窒素及び還元雰囲気ガスを意味する。還元雰囲気ガスは、水素、一酸化炭素及び窒素ボンバガスを精密流量計を用いて、N₂:83, CO:8, H₂:9 % となるように調節、混合した。炉内ガス流量は、毎分 200 ml である。還元開始温度の制御は、還元雰囲気ガスを流し始める時期を変えることによって行った。ただし、室温から還元開始温度までは空気を流して加熱した。また、表 2 において、11 R-O とは 1100°C から還元雰囲気で加熱し、空気雰囲気で冷却した試料を意味する。

焼成した釉の色調の測定は、カラーアナライザー（日立製作所製）を用いて、分光反射スペクトル及び CIE 色度座標 Y, x, y を求めた。次に Y, x, y の値から、JIS Z 8721 に基づいて、色の三属性、すなわち、色相 H, 明度 V, 彩度 C を求めた。

釉層のみを粉碎して粉末試料とし、X 線回折装置（理学電機製）を用いて、釉中に存在する結晶相の同定を行った。

X 線回折に用いた粉末試料について ESR 測定を前報と同じ条件で行い⁷⁾、釉中の鉄の化学状態を調べた。

釉の表面及び断面における鉄元素の濃度分布を島津製作所製 X 線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて調べた。

3. 結果と考察

3.1 色 調

図 1 は、試料の分光反射スペクトルである。このスペクトルから得られる CIE 色度座標 Y, x, y 及び色の三属性 H, V, C を表 3 に示した。図 1 から、釉の色調は 2 種類に大別できる。第 1 は、O-O, 9 R-O, 11 R-N, 12 R-O のように、全波長域にわたって反射率が 10 % 以下の黒色試料である。第 2 は、11 R-O のように、

Fig. 1. Reflectance spectra of typical samples.

Table 3. Colors of iron glazes.

Sample	CIE system			Munsell system		
	Y	x	y	Hue	Value	Chroma
O-O	1.989	0.3040	0.3100	2.53PB	1.48	0.16
9R-O	3.896	0.3170	0.3210	0.45Y	2.28	0.18
10R-O	6.951	0.3130	0.3170	2.05YR	3.09	0.09
11R-O	17.248	0.3170	0.3190	3.19YR	4.71	0.26
11R-N	3.121	0.3060	0.3110	5.62PB	2.00	0.12
12R-O	3.302	0.3130	0.3220	2.49GY	2.07	0.19

600 nm 以上で高い反射率を示す赤色試料である。

第 1 のグループのうち、加熱、冷却ともに酸化雰囲気で焼成した O-O 及び 1200°C から還元雰囲気で焼成した 12 R-O は、全波長域でほぼ一定の反射率を示し、両者とも黒天目釉特有の黒色を呈した。12 R-O において O-O と同様な色調となったのは、1200°C では既に釉は溶融が十分進んでいるため、還元雰囲気ガスが釉中の酸化鉄とほとんど接触できなかったものと考えられる。

これらに対し、9 R-O は褐色の斑点を含む黒色で、その褐色斑点の存在により、550 nm 以上で反射率の増加が認められ、表 3 における色相も 0.45 Y と黄色の領域にあることを示している。また、この図には示していないが、10 R-O も 9 R-O とほぼ同様な色調を呈した。更に、11 R-N は緑がかった黒色で、400~600 nm 間で反射率が高い領域が存在した。

黒色グループに対して、1100°C から還元雰囲気で加熱し、酸化雰囲気で冷却した 11 R-O は赤色を呈し、600 nm 以上で高い反射率を示した。表 3 において、11 R-O は明度、彩度ともに最大で、鮮やかな赤色であった。

3.2 釉中の鉄の化学状態

表 4 は、試料の釉層のみを粉碎し、粉末 X 線回折を行った結果である。

すべての試料に α-石英及び α-クリストバライトが認められた。これは釉薬原料中に含まれていた石英が溶け

Table 4. X-ray diffraction analysis of iron glazes.

Sample	α-Quartz	α-Cristobalite	α-Fe	Hematite
O-O	+	+		
9R-O	+	+	+	
10R-O	+	+	+	
11R-O	+	+	+	+
12R-O	+	+		

きれずに残留し、また、それがクリストバライトに転移したものである。

赤色試料 11 R-O には、金属鉄及びヘマタイトが認められた。この釉の赤色は、ヘマタイトによることが明らかとなった。金属鉄も同時に存在することから、加熱中に釉中の酸化鉄が還元されて生じた金属鉄が、冷却中に酸化されてヘマタイトに変化したものと考えられる。また、900°C から還元焼成した 9 R-O 及び 1000°C から還元焼成した 10 R-O には金属鉄は認められたが、ヘマタイトは認められなかった。

図 2 は試料の ESR スペクトルである。

O-O 試料には $g=2.0$ の強いシグナルが観測された。これは、凝集状態の Fe^{3+} によるシグナルである¹²⁾。 Fe_2O_3 が 1~2 wt % の鉄釉の場合¹⁴⁾には、遊離状態の Fe^{3+} による $g=4.3$ のシグナルが見られるが、本試料にはそのシグナルは全く観察されなかった。Kurkijian ら¹³⁾は、ケイ酸塩ガラス並びにリン酸塩ガラスについて Fe_2O_3 の濃度を 0.1 wt % から 5.0 wt % まで変化させたときの ESR スペクトルを測定した。その結果、どちらのガラスでも Fe_2O_3 濃度が増加するに伴い、 g 値が 4.25 から 2.0 へと移動することを見いだした。彼らの結果と鉄釉の結果とは、よく一致しており、酸化焼成の場合は、釉中の鉄の挙動はガラス中の場合と同様であると考えられる。ところが、 Fe_2O_3 が 1~2 wt % のときは、酸化焼成の場合、 Fe^{3+} イオンによる黄色の発色となる¹⁴⁾が、本研究における試料のように Fe_2O_3 の濃度が高いときは、黒色となった。高嶋らは、 Fe_2O_3 が 7~10 wt % の黒天目釉を酸化雰囲気で焼成し、釉中の $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ を求めた結果、黒色の発色は、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ が 15 % 程度のときに良好であると述べている。本研究の O-O 試料について化学分析により $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}$

+ Fe^{3+}) を求めると 12 % となり、高嶋ら⁴⁾の結果とはほぼ同様の結果となった。ESR では、緩和時間の関係から室温では Fe^{2+} のシグナルは観測されない¹⁵⁾が、釉中の Fe^{3+} イオンの凝集体の中には十数パーセントの Fe^{2+} を含んでいると言える。以上のことから、O-O 試料の黒色は、フェライト Fe_3O_4 の黒色と同様に、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の間の電荷移動による光の吸収が原因ではないかと考えられる¹⁶⁾。

11 R-O 試料には $g=2.0$ の弱いシグナルがあるが、これはヘマタイトによる吸収である¹⁷⁾。10 R-O 試料にもかなり弱い $g=2.0$ のシグナルが認められる。10 R-O 試料において、X 線回折ではヘマタイトは認められなかったが、ESR の結果から、試料表面の褐色の斑点がヘマタイトであると考えられる。また、11 R-O 及び 10 R-O には、金属鉄による低磁場側のなだらかな吸収があり⁸⁾、X 線回折の結果とよく一致している。

3.3 釉の表面及び内部における鉄の濃度分布

図 3 は、釉の表面及び断面の EPMA 線分析による鉄元素の濃度分布を示す。

酸化雰囲気で焼成した試料 O-O では、鉄の濃度はほぼ均一に分布していることがわかる。これに対して還元雰囲気で焼成した試料 9 R-O、11 R-O では、鉄の強い凝集が見られる。X 線回折及び ESR の結果から、この凝集体は金属鉄であると考えられる。したがって、還元焼成した 9 R-O 試料において表面の褐色斑点を除いて黒く呈色したのは、O-O 試料の黒の呈色とは異なり、金属鉄の凝集体によるものであることが判明した。

9 R-O 試料では、表面及び内部の両方で鉄の凝集が認められるが、11 R-O 試料では表面のみであった。こ

Fig. 2. ESR spectra of iron glazes fired under various atmospheres.

Fig. 3. EPMA analysis of iron concentration distribution.

れは、1100°C からの還元焼成では、釉層内部における酸化鉄の還元が起こらなかったことを意味する。この原因として、釉の熔融がこの温度付近から始まり、還元雰囲気ガスが釉層内部の酸化鉄に十分接触することができなかったためではないかと考えられる。また、酸化雰囲気中で冷却した 11 R-O 試料に対して、窒素雰囲気中で冷却した 11 R-O 試料が赤く発色しなかったことから、11 R-N 試料表面におけるヘマタイトの生成は冷却時の酸化によるものである。したがって、11 R-O 試料表面における赤色の呈色は、釉の熔融が進行しつつある温度域において、釉層表面のみで酸化鉄が還元されて生じた金属鉄が凝集し、冷却時に酸化されて形成したヘマタイトによるものであるといえる。

4. 総 括

酸化鉄 Fe_2O_3 を 8 wt % 添加した石灰マグネシア釉を、釉組成及び焼成温度曲線一定の下、雰囲気を変えて焼成し、その焼成試料の性質を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 釉の色調は、酸化雰囲気焼成では、黒天目特有の黒色を呈したが、還元雰囲気焼成では、還元開始温度の違いによって様々に変化した。

(2) 900°C 及び 1000°C から還元を開始した釉は、表面に褐色斑点を持つ黒色を呈し、1100°C から還元した釉は赤色を呈した。1200°C から還元した釉は、還元がほとんど進行せず、酸化雰囲気中で焼成した釉と同様な黒色を呈した。

(3) 酸化焼成した釉の黒色は、 Fe^{2+} イオンをわずかに含む Fe^{3+} イオンの凝集体によるものであり、

1000°C 以下の温度から還元焼成した釉の黒色は、凝集した金属鉄によるものであることが判明した。また、1100°C から還元した釉の赤色は、加熱時に表面のみに凝集した金属鉄が冷却時に酸化されてヘマタイトを形成したと考えた。

文 献

- 1) C.W. Parmelee, "Ceramic Glazes", Cahners Publ. Co. Inc., Boston (1973) pp.71-72.
- 2) T. Ishi, *Trans. Ceram. Soc.*, **29**, 352-59 (1930).
- 3) 沢村滋郎, 窯協, **48**, 105-10 (1930).
- 4) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 名古屋工業技術試験所報告, **17**, 33-38 (1968).
- 5) 浅見 薫, 京都市工業試験場研究報告, **10**, 110-20 (1982).
- 6) 津坂和秀, 長坂克巳, 窯協, **95**, 676-81 (1987).
- 7) M. Wakamatsu, N. Takeuchi and S. Ishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 412-21 (1986).
- 8) M. Wakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai, Y. Ono and S. Ishida, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 387-92 (1986).
- 9) 石田信伍, 藤村義和, 今井寛治, 竹内信行, Ohn Maung, 若松 盈, 窯協, **92**, 366-71 (1984).
- 10) M. Wakamatsu, N. Takeuchi, Ohn Maung, S. Ishida and K. Imai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 349-56 (1985).
- 11) M. Wakamatsu, N. Takeuchi, Ohn Maung, Gao-Chao Lai and S. Ishida, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 931-35 (1986).
- 12) T. Castner, G.S. Newell, W.C. Holton and C.P. Silichter, *J. Chem. Phys.*, **32**, 668-73 (1960).
- 13) C.R. Kurkjian and E.A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 73-83 (1968).
- 14) M. Wakamatsu, N. Takeuchi and S. Ishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **96**, 733-40 (1987).
- 15) J. S. Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Pitman, London (1968) p.200.
- 16) K. Nassau, "The Physics and Chemistry of Color", John Wiley & Sons, New York (1983) p.145.
- 17) 荒川裕則, 上田 寿, 日化, **1977**, 420-22 (1979).