Journal of the Ceramic Society of Japan 113 [2] 161–165 (2005)

Paper

高火度酸化焔鉄赤釉の発色メカニズム（第1報）
――組成による釉の発色と生成された結晶との関係――

朴　媛淑・李　秉夏

明知大学校セラミック工学科，大韓民国京畿道龍仁市南洞山 31

Coloration Mechanism of Hard Oxidizing Fire Iron Red Glaze (Part 1)
――The Relation among Coloration, Glaze Composition and Formed Crystals――

Wonsook PARK and Byungha LEE

Dept. of Ceramic Engineering, Myongji Univ., San 31, Nam-dong, Yongin, 449-728, Korea

The purpose of the present experiments is to consider the relations between coloration and crystalline phases of lime-glaze, dolomite-glaze and lime–barium–glaze containing 15 mass% ferric oxide and 15 mass% phosphate. The result of the experiments showed that red color under hard oxidizing fire only appeared in the glaze with MgO, Fe_2O_3 and P_2O_5. As a result of X-ray diffractometry, the colour of red was exposed by magnesioferrite-crystal. However, magnesioferrite-crystal can exist as whitlockite-type crystals. The hard oxidizing fire iron red glaze is one of the crystalline glazes which is colorized by magnesioferrite during cooling process from firing. In addition, magnesioferrite crystal formation is closely related to the presence of whitlockite-type crystals.

［Received July 8, 2004; Accepted December 15, 2004］

Key-words : *Hard oxidizing fire iron red glaze, L*a*b*, Colour difference, XRD, Magnesioferrite, Whitlockite-type crystals*

1. 緒　言

鉄は地球上に広く分布している元素で，陶磁器原料の中に混入していることが多く不純物として扱われる傾向がある．しかしこの鉄分が鉄釉の着色剤になる．色の変化が主に鉄分による釉薬を鉄釉とすると，この釉の色は基礎釉の組成，鉄分の添加量や焼成条件などによって変化する．鉄釉の主な色は黄，褐，赤褐から天目釉の黒や青磁釉の青など実に多様である．このような既存の鉄釉に加え，朱黄色が鮮明な釉薬が20世紀に開発された．この釉薬は，朱赤色，弁柄色，代赭色，印度赤，紅樺色又はマロン色等で表現される黄味を帯びた赤色系の光沢失透性釉である．

韓国の陶芸家たちの間で「丹楓釉」として知られているこの鉄赤釉は，1962年に日本の名古屋工業技術試験所で開発・発表され，1965年にその調合が改良された釉薬[1]で，韓国では1974年に Park によって実用化された[2]．この鉄赤釉の発色は鉄釉の中では大変特異である．一般的な鉄赤釉の基礎釉は長石-マグネシア釉系若しくは石灰-マグネシア釉系で，普通これにおのおの10 mass%以上の酸化鉄とリン酸塩を外割りで添加する．しかしこのような基礎釉系では酸化鉄の含量が 8 mass%以上になる場合，特に酸化焼成においては黒褐色～黒色に発色する．高温では Fe_2O_3 が熱分解により $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ になるためである[3]．したがって Fe_2O_3 を使用しての赤の発色は上絵の1000°C未満の焼成においてのみ可能であった．このような点からこの研究では開発者である Kato らの命名のままこの釉薬を「高火度酸化焔鉄赤釉（Hard Oxidizing Fire Iron Red Glaze)[1]」と呼ぶ．

この釉薬の調合上の特徴はリン酸塩の添加量が非常に多いという点である．これは朱黄色が均一に発色するものを鉄赤釉，斑点で現れる場合には朱斑釉（朱紅斑文釉）と区別することもある．

この実験においては石灰釉，石灰マグネシア釉及び石灰バリウム釉に酸化鉄とリン酸塩を添加したときの釉色の差を検討し，赤が発色する釉薬の発色メカニズムに関して研究した．

2. 実験方法

この実験で使用した釉薬の原料は，韓国産の長石（夫餘），石灰石（清州），白雲石（錦山），ケイ石（夫餘）と試薬の炭酸バリウムで，その化学成分の組成は**表1a**に表した．

実験は各釉系から透明光沢の領域に属す釉調合を選択し，それを基に目的とする釉薬を調合しようとするものである．ここで使用した釉薬は長石を基本原料として媒溶剤として石灰石，白雲石及び炭酸バリウムを使用した石灰釉（a），石灰マグネシア釉（b），石灰バリウム釉（d）である．

一般的に透明光沢釉は Al_2O_3 と SiO_2 の比率が 1 : 8～11ぐらいの領域に分布する．ここでは透明光沢領域の中で石灰バリウム釉を除けば SiO_2 の比率が大きい．しかし石灰マグネシア釉系においては明瞭に光沢透明な組成を選択することができず，

Table 1(a). Mole Composition of Starting Materials (mol/100 g)

Starting material	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al_2O_3	SiO_2
Albite	0.1400	0.0073	0.0005	–	0.1471	1.2348
Limestone	0.0014	0.9504	0.0196	–	0.0071	0.0371
Dolomite	0.0008	0.6134	0.3721	–	0.0022	0.1997
Barium carbonate	–	–	–	0.5066	–	–
Quartz	0.0006	0.0004	0.0002	–	0.0006	1.6535

Table 1(b). Additives used as Colorant and Mineralizer

Additive material	Note
Calcium phosphate(β-$Ca_2P_2O_7$)	Samjo Co., Korea,
Ferric oxide(α-Fe_2O_3)	Duksan Chemical Co., Korea, First grade

Table 2.　Segel Formula of Based-Glazes used throughout This Study

Sample	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al_2O_3(x)	SiO_2(y)	y/x
a	0.30	0.69	0.01	−	0.32	3.80	11.88
b	0.49	0.33	0.18	−	0.50	5.98	11.96
d	0.22	0.51	0.01	0.26	0.23	1.94	8.43

ここで使用した石灰マグネシア釉も若干の乳白現像が観察された．

実験した各釉薬の釉式は**表2**に表した．

長石と煤熔原料の調合物100 mass%に対して表1bのα-Fe_2O_3とβ-$Ca_2P_2O_7$を15 mass%ずつ添加した．

分析のための試片は，白磁素地を850°Cで素焼きした色相分析用40 mm×40 mm×5 mmタイル型試片と結晶相分析用ϕ 25 mm×20 mm×5 mmるつぼ型試片の2種類を用意した．

各原料を重量比で調合した後，約1.2〜1.3倍の水を添加してかくはんした．この釉薬の泥しょうをタイル型試片に厚さ約1 mm程度に浸し掛けで施釉した．るつぼ型試片には泥しょうを約1/2ぐらい流し入れ自然乾燥した．これを2.4 kWの電気炉で空気中酸化焼成した．最高温度はSK8（1250°C）であり，この温度で1 h維持した後室温で自然冷却した．総焼成時間は約10.5 hであった．

試片の色相変数はUV-vis spectrometer（UV-2401PC, Shimadzu, Japan）で，標準光源Cを使用し測定した．これらの変数は国際色彩学会が推薦したCIE-$L^*a^*b^*$表色系を使って分析した．この体系ではL^*は明度を表し白色（$L^*=100$）から黒色（$L^*=0$）を測定する．a^*は緑色（$-a^*$）から赤色（$+a^*$）を表す軸であり，b^*は青色（$-b^*$）から黄色（$+b^*$）を表す軸である．

試片相互の色の比較には$L^*a^*b^*$表色系の色差（ΔE）を使用した．二つの試片の$L^*a^*b^*$の値の差をおのおのΔL^*, Δa^*, Δb^*とすると色差は次の式で計算される．

$$\Delta E=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

色差は$L^*a^*b^*$の三つの値の影響を受け，$L^*a^*b^*$表色系においてその色相を表わす二点の間の距離に等しい[4]．またMunsell表色値（H）(V)/(C）も併用した．

試片の釉薬の部分だけを分離して粉末化した試料の結晶相はX線回折装置（MAXima-X, XRD-7000, Shimadzu, Japan, Cu $K_{\alpha1}$, $\lambda=0.1540598$ nm）を用いて室温で測定した．

3.　結　　果

3.1　釉薬の色相

表3は焼成された各試片の色彩変数を表わしたものである．そのa*とb*の関数を**図1**に表した．

各試片の色の分析の結果，Munsell表色値は石灰釉a-fpが6.7YR4.1/0.7で黒色であるが釉表面に析出した褐色の結晶による干渉をうけ表色値がやや高くなっている．石灰バリウム釉d-fpは3.6R2.9/0.3で結晶の析出も少なくa-fpより黒い．石灰マグネシア釉b-fpは1.1YR4.1/4.2で彩度が低いため，多少暗く見えるが黄味を帯びた赤で鉄赤釉として分類される釉色を表した．一般に色差が12以上の場合に比較した二つの色を完全に別のものと知覚する．b-fpと比較した色差は，a-fpが19.08, d-fpが24.80で完全に別の色に知覚されることが分かる．またa-fpとd-fpの色差は12.64で，やはり互いに別の色として知覚される．その結果，透明光沢領域の組成に基づいた鉄赤釉の調合において赤を発色するのは石灰マグネシア釉のみである．

Table 3.　Colour Analysis of Glazes with α-Fe_2O_3 and β-$Ca_2P_2O_7$

Code	Sample	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
							Reference	ΔE
a	a-fp	6.7YR	4.1/0.7	41.88	1.96	4.10	b-fp	19.08
b	b-fp	1.1YR	4.1/4.2	42.38	16.51	16.44	b-fp	0.00
c	d-fp	3.6YR	2.9/0.3	29.51	1.39	1.58	b-fp	24.80

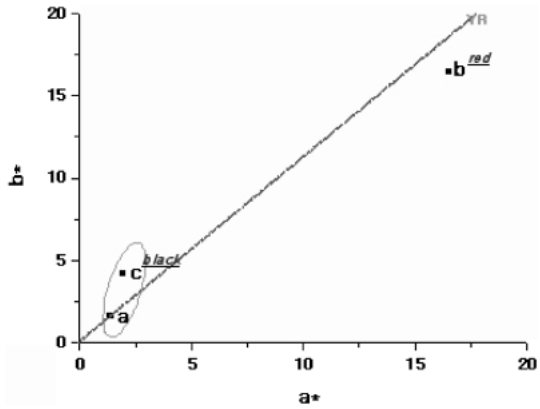

Fig. 1.　a^*b^* values of glazes with 15 mass% α-Fe_2O_3 and 15 mass% β-$Ca_2P_2O_7$, a: a-fp, b: b-fp, c: d-fp.

Table 4.　Colour Analysis of Glazes without β-$Ca_2P_2O_7$

Code	Sample	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
							Reference	ΔE
d	a-f	3.0PB	3.2/0.4	32.81	−0.13	−1.69	b-f	4.71
e	b-f	6.0PB	2.8/0.8	28.92	0.81	−4.17	b-f	0.00
f	d-f	6.2PB	3.2/0.4	32.38	0.37	−1.94	b-f	4.13

以上から鉄赤釉に分類された試片はb-fpで，実験の結果ではMunsellの色表示において彩度（C）が重要な目安になっている．有色の試料では彩度が1以下の場合には色に関係なく黒色系列として知覚される．この実験ですべての試片がYR系列の色相に属していても彩度が少なくとも4以上，a^*値とb^*値が少なくとも15以上の場合に鉄赤釉として知覚されるようになる．

表4は以上の各釉調合物にα-Fe_2O_3だけを添加した試片の色彩変数である．

どの場合にも明度（V）が低く彩度が1よりも小さいのですべて黒く知覚される．これらの色差によると石灰釉と石灰バリウム釉が同じ色として知覚され，石灰マグネシア釉b-fが異なる色として知覚される．

また色彩変数a^*とb^*の関係を表した**図2**においてdが青緑系列の黒色であり，他の試片は紫を帯びた黒色であることが分かるが，dとfの彩度の差がeとの差に比べ小さいことによってこの二つの色がより似た黒色として知覚される．

表5はβ-$Ca_2P_2O_7$だけを添加した試片の色彩変数である．またこれらの試片は明度（V）が9以上で乳白色を帯びている．色彩変数a^*とb^*は**図3**に表した．その色差は最も白く表れたd-pと比較すると，すべて$\Delta E<3$で色の差をあまり感じない範囲に属している．

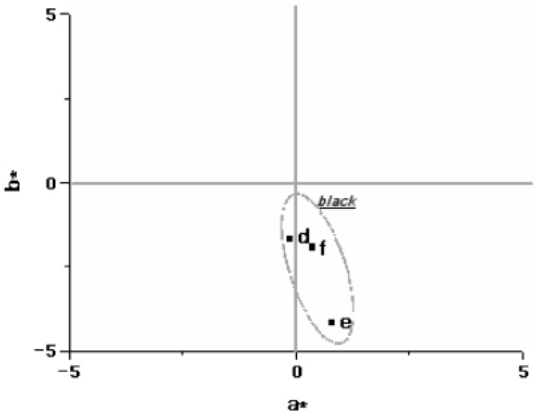

Fig. 2.　a^*b^* values of glazes with 15 mass% α-Fe_2O_3, d: a-f, e: b-f, f: d-f.

Table 5.　Colour Analysis of Glazes without α-Fe_2O_3

Code	Sample	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
							Reference	ΔE
g	a-p	6.3Y	9.3/0.4	94.33	−0.76	3.32	d-p	2.16
h	b-p	5.9Y	9.3/0.2	94.40	−0.51	2.27	d-p	1.23
i	d-p	9.3Y	9.3/0.1	93.64	−0.44	1.30	d-p	0.00

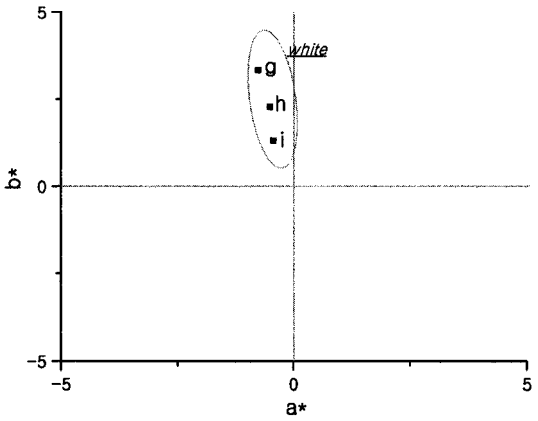

Fig. 3.　a^*b^* values of glazes with 15 mass% β-$Ca_2P_2O_7$, g: a-p, h: b-p, i: d-p.

3.2　釉薬に生成された結晶相

釉色と釉の中に生成された結晶相の関係を明らかにするために焼成された試片の釉の部分だけを分離して粉末化した後 XRD で分析した．その結果を**図 4** に表した．

図 4 で石灰釉 a-fp，石灰マグネシア釉 b-fp と石灰バリウム釉 d-fp のすべての試片から quartz, whitlockite (β-$Ca_3(PO_4)_2$) 系結晶[5),6)]及び hematite が同定された．しかし赤が発色した石灰マグネシア釉 b-fp だけに ferrospinel である magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) が同定されたことによってこの結晶が赤の発色となんらかの関わりがあると思われる．

石灰バリウム釉 d-fp は釉式から分かるように他の 2 種類の基礎釉と比較すると Al_2O_3 と SiO_2 の含量が顕著に少ない．釉薬の調合において，一般的にこのような組成は塩基性の結晶釉になりやすい．この実験では apatite 系の結晶が同定された．

図 5 は石灰マグネシア釉の中で α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ を添加した試料（b-fp），α-Fe_2O_3 だけを添加した試料（b-f）及び β-$Ca_2P_2O_7$ だけを添加した試料（b-p）に対する XRD 分析の結果である．

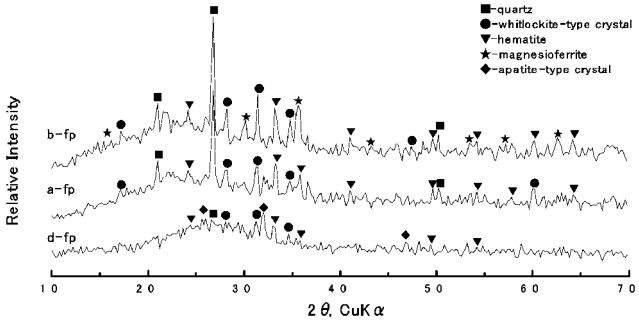

Fig. 4.　Powder X-ray diffraction patterns of glazes.

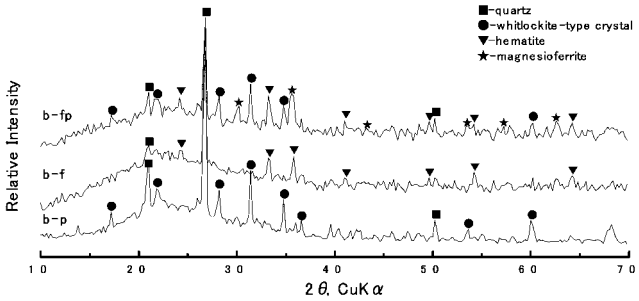

Fig. 5.　Powder X-ray diffraction of dolomite-glazes with different additives.

Table 6.　Colour and Formed Crystals in each Glaze

Sample	Colour	q	w	h	mf	a
a-fp	brown	○	○	○	−	○
b-fp	red	○	○	○	○	−
d-fp	black	○	○	○	−	○
b-f	black	○	−	○	−	−
b-p	white	○	○	−	−	−

q;quartz, w;whitlockite-type crystals, h;hematite, mf;magnesioferrite, a;apatite-type crystals

その結果，赤が発色した b-fp のみで magnesioferrite の結晶が確認できた．b-f は組成上 MgO と Fe_2O_3 の成分をすべて含み，またその含量も b-fp と同量である．しかしこの試料からは magnesioferrite を確認することができなかった．その代わり hematite が同定されたが，色は 6.0PB2.8/0.8 で黒色である．b-p からは whitlockite 系の結晶が現れたが着色酸化物の不在で乳白現像だけが観察された．この場合の whitlockite 系の結晶は調合上 $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ である．

表 6 は以上の実験での各試料の色と生成された主な結晶相を整理したものである．

以上を Mg 成分を中心に考えると，この成分を含む石灰マグネシア釉 (b) のみで赤の発色が観察される．このとき，他の釉の中では確認することができなかった magnesioferrite の結晶相が同定された．しかし同じ石灰マグネシア釉であっても Fe_2O_3 だけを添加した試料 b-f からは magnesioferrite の結晶を確認することができなかった．この試料が b-fp と異なる点は β-$Ca_2P_2O_7$ が添加されていないことで，whitlockite 系の結晶は同定

Table 7.　Colour Analysis of Glazes with Amount of Additives

Amount of Additives	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
						Reference	ΔE
5mass%+5mass%	8.9YR	2.1/0.5	21.29	1.05	2.46	–	–
7mass%+7mass%	7.9YR	2.5/0.8	25.69	2.07	4.29	–	–
15mass%+15mass%	1.1YR	4.1/4.2	42.38	16.51	16.44	b-fp	0.00
21mass%+21mass%	2.6YR	3.9/4.1	40.24	15.32	18.16	b-fp	2.99

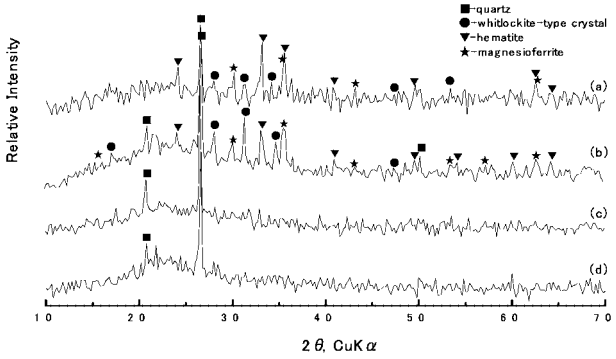

Fig. 6.　Powder X-ray diffraction patterns of iron red glazes with different amount of additives. (a) 21 mass% α-Fe_2O_3 & 21 mass% β-$Ca_2P_2O_7$, (b) 15 mass% α-Fe_2O_3 & 15 mass% β-$Ca_2P_2O_7$, (c) 7 mass% α-Fe_2O_3 & 7 mass% β-$Ca_2P_2O_7$, (d) 5 mass% α-Fe_2O_3 & 5 mass% β-$Ca_2P_2O_7$.

Table 8.　Colour Analysis of Glazes at Different Quenching Temperature

Quenching Temperature	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
						Reference	ΔE
1250℃	5.1PB	3.0/0.7	30.63	0.34	−3.45	–	–
1050℃*	4.1P	2.9/0.3	29.81	1.15	−1.33	–	–
850℃*	0.7YR	4.3/4.1	43.85	16.23	15.47	b-fp	1.78

* Quenching temperature during cooling process.

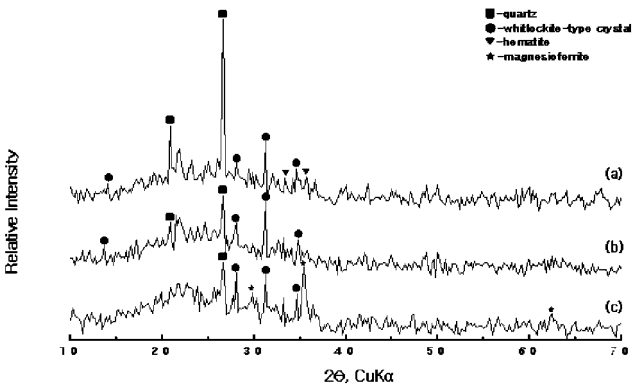

Fig. 7.　Powder X-ray diffraction patterns of b-fp glaze with different quenching temperature at (a) 1250°C, (b) 1050°C, (c) 850°C. (b and c were the temperatures during cooling process).

されない．また石灰釉（a）では α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ を添加した試料から hematite と whitlockite 系の結晶が同定されたが，釉色は黒色であった．したがって赤の発色は magnesioferrite の結晶成長によるものであるがこの研究の組成範囲では必ず Mg，Fe 及び P の成分が釉薬に含まれていなければならない．

石灰マグネシア釉 b-fp に同量の α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ をおのおの 5 mass%，7 mass%及び21 mass%づつ添加したときの釉色を**表 7** に，その XRD 分析の結果を**図 6** に表した．

この実験で使用した石灰マグネシア釉の組成では 5 mass%ずつ添加したときの釉色は 8.9YR2.1/0.5 で黒色である．その添加量が 7 mass%になると 7.9YR2.5/0.8 と添加量の増加にしたがい色相はやや明るくなったように考えられるが，これは釉面平均の色相ではなく実際には黒の地に観察された微細な赤い斑点の影響による．これらに対する XRD の分析結果で確実に同定された結晶相は quartz であり，その理由は magnesioferrite の生成又は成長に必要な α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ の添加量が不足しているためである．おのおの21 mass%を添加した試片は，b-fp との色差は2.99で UV 測定の結果のみでは鉄赤釉と色相は類似しているが光沢を失い柿釉に分類されるものであった．またここで同定された結晶相は quartz，whitlockite 系の結晶，hematite と magnesioferrite であったが hematite の強度が magnesioferrite より優勢になっている．

石灰マグネシア釉 b-fp を最高温度1250℃から急冷した試片，1250℃で 1 h 維持した後降温速度 5℃/min の冷却過程での1050℃及び850℃から急冷した各試片の釉色を**表 8** に，各試料の XRD 分析の結果を**図 7** に表した．

石灰マグネシア釉 b-fp の温度変化による釉色の変化とそのとき現れた結晶相との関連性をみると，最高温度1250℃及び1050℃から急冷した試片の釉色はおのおの 5.1PB3.0/0.7 と 4.1P2.9/0.3 で紫がかった黒色で，quartz, whitlockite 系結晶及び hematite の結晶が現れている．850℃から急冷した試片の釉色は0.7YR4.3/4.1で黄味の赤で，自然冷却した試片 b-fp との色差は1.78で同じ色として知覚される．またこの赤の発色とともに magnesioferrite の結晶相が確実に同定された．これによって鉄赤釉は冷却過程で magnesioferrite の結晶が成長するに従い呈色していることが確認された．また whitlockite 系の結晶は magnesioferrite の結晶に先立ち成長している．

4. 考　察

この実験で，石灰マグネシア釉に α-Fe_2O_3 と β-$Ca^2P_2O_7$ を添加した試片 b-fp は鉄赤釉に分類することができた．1250℃の高火度の酸化焼成の結果，その釉調は朱黄色の光沢失透性であり流動性は比較的小さかった．

高火度酸化焔鉄赤釉は，普通 Ca と Mg 成分を含む基礎釉に多量の α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ を添加することによって調合する色釉である．酸化焼成の場合，Fe 成分だけを添加したときの鉄分の量の変化による釉薬の色，光沢や釉面の性質等の釉調変化は，添加量の増加に従い黄色から徐々に色が濃くなり，いわゆる（黒）天目釉と呼ばれる黒色を呈色し[7)~9)]，特に還元焼成では赤紫色になりやすく，ついには鉄砂釉になって金属鉄の結晶が釉薬の表面に現れるようになる．この時 Mg 成分は他のアルカリ土類の成分より釉色を濃くさせる傾向があり[10)]，他のアルカリ土類の成分を含む鉄釉では見ることができない紫褐色を表す場合もある．しかし高火度の酸化焼成では Fe 成分だけの添加で赤を発色することはない．

Kato らは高火度酸化焔鉄赤釉に関する研究において，この釉薬の組成上の特徴を MgO の含有量が普通の鉄釉より少し多い点と骨灰つまりリン酸カルシウム成分と Fe_2O_3 の添加量が非常に多い点を挙げている．そして鉄赤釉の釉調成範囲を次のように報告している[1)]．

0.40～0.60 KNaO
0.25～0.35 MgO
0.15～0.35 CaO　　0.45～0.75 Al_2O_3　　4.0～7.0 SiO_2
0.00～0.35 SrO
0.00～0.35 BaO

Al_2O_3：SiO_2＝1：8～11
弁柄（Fe_2O_3）の添加量11～13%，骨灰（天然）の添加量11%以上.

しかしこの実験で赤を発色した石灰マグネシア釉の試料 b-fp は釉式の塩基性成分のモル比が 0.49KNaO·0.33CaO·0.18MgO と，MgO の含量が Kato らの調合範囲を下回った．しかしこの場合でも彩度こそ少し低かったものの鉄赤釉の特異な色が発色していた．このことは赤を発色させる magnesioferrite の結晶生成やその成長に必要な MgO の量が意外に少ないという点を示唆する．また α-Fe_2O_3 と β-$Ca_2P_2O_7$ の添加量を変化させたとき，たとえばこの研究での石灰マグネシア釉 b-fp ではおのおの15 mass%を添加しても鉄赤釉が得られ，Kato らが報告した添加量より多いことが分かる．実験の結果，MgO 成分が含まれた石灰マグネシア釉でのみ赤が発色し，他の釉では観察することができなかった magnesioferrite の結晶が同定された．すでに Kato らは鉄赤釉では鉄が Fe_2O_3 の形態で安定していると考え，赤を発色するのは赤鉄鉱（hematite）又は magnesioferrite であると推測している[1]．この実験の結果によると赤の発色はその中でも magnesioferrite が直接関わっていることが分かった．これは spinel 顔料の中では magnesioferrite が酸化焼成において印度赤を発色する[11)～13)]ということと一致する結果である．

この実験では夫餘長石を基本原料として使用した．この長石は KNaO 成分のなかで K_2O と Na_2O の比率が約 1：3 の曹長石であり，Kato らが使用した福島長石はこの比率が約 3：1 の正長石であった．したがって基本原料である長石におけるアルカリの組成が異なっている．Kato らは曹長石である平津長石を使用したときに赤の発色がより安定されるようであると報告し，その理由として釉薬が融けやすくなるためであるとした[1]．この実験が Kato らの焼成温度より30°C以上低い SK8（1250°C）であったという点より考えると，曹長石の使用がこれを可能にしたと思われる．

一般的に Mg 成分は各種の鉄釉の釉調に可視的な影向を及ぼす．しかし鉄赤釉の場合，この成分は赤を発色する結晶相の形成に影響を及ぼしていることが確認された．実験の結果を比較すると発色と生成された結晶相の関係は次のとおりである．ここで，発色に関与する結晶は quartz を除いた whitlockite 系結晶，hematite 及び magnesioferrite である．しかし hematite が同定された石灰釉や石灰バリウム釉とリン酸塩が添加されなかった石灰マグネシア釉では赤は発色されなかった．石灰バリウム釉の試料には apatite 系結晶が現れたがこれも赤の発色とは関係がない．したがって赤の発色は石灰マグネシア釉においてのみ同定された magnesioferrite によるものである．しかし magnesioferrite の組成成分の Mg と Fe 成分が含まれているとしてもリン酸成分が同時に添加されなければ赤は発色しない．また magnesioferrite の結晶も同定されない．

この研究の結果は，今まで使用されてきた大部分の鉄赤釉の調合がマグネシアを含む釉調合に基づき，リン酸塩を添加する[1),3),14)-17)]ことが妥当であることを裏付けるものである．

5. 結　論

石灰釉-酸化鉄とリン酸塩，石灰マグネシア釉-酸化鉄とリン酸塩及び石灰バリウム釉-酸化鉄とリン酸塩の各釉薬における発色と結晶相を分析した．その結果，Mg 成分が含まれている釉薬でのみ赤が発色している．XRD 分析の結果，赤色を表した石灰マグネシア釉において magnesioferrite が同定された．しかし Mg と Fe 成分の両者を含んでいても whitlockite 系結晶が生成されなければ magnesioferrite の結晶は現れず，また赤に発色することもなかった．

研究の結果，鉄赤釉は冷却過程における magnesioferrite 結晶の析出によって発色する結晶釉の一種であることが明らかになった．そしてこの magnesioferrite の生成と whitlockite 系の結晶は密接に関係している．これに関する研究が現在進行中である．

References

1) Kato, E. and Choshi, I., *Reports of National Industrial Research Institute of Nagoya*, Vol. 14, pp. 309–314 (1965) [in Japanese].
2) Park, Y., "Dojagi Gisul Gangron," Conference of Korean Ceramic Technology (2003) pp. 1090–1090 [in Korean].
3) Wiedenroth, A. and Russel, C., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 320, pp. 238–245 (2003).
4) Tlaczala, T. and Bartecki, A., *Dyes and Pigments*, Vol. 28, No. 4, pp. 47–56 (1995).
5) Lazoryak, B. I., Morozov, V. A., Safonov, M. S. and Khasanov, S. S., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 30, pp. 1269–1275 (1995).
6) Lazoryak, B. I., Strunenkova, V. N., Golubev, E. A. and Ivanov, L. N., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 31, pp. 207–216 (1996).
7) Takashima, H. and Kato, E., *Reports of National Industrial Research Institute of Nagoya*, Vol. 17, pp. 33–39 (1968).
8) Sawamura, S., "Tojikishikenjozensyu," Vol. 3 (2000) pp. 363–400 [in Japanese].
9) Sugiyama, T., Nagae, H., Yamada, T. and Suzuki, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 47–52 (2003) [in Japanese].
10) Kato, E., Morita, S. and Choshi, I., *Reports of National Industrial Research Institute of Nagoya*, Vol. 11, pp. 499–505 (1962).
11) Yoshiki, B., "Mineral Technology," Gihodo (1967) pp. 519–519 [in Japanese].
12) Shiraki, Y., "Yu to sono Ganryo," Gihodo (1968) pp. 624–624 [in Japanese].
13) Shiraki, Y., "Wakariyasui Kogyoyo Tojiki," Gihodo (1993) pp. 218–218 [in Japanese].
14) Onishi, S., "Tougeino Yuyaku-Riron to Tsousei no Jissai," Rikogakusha (2000) pp. 211–211 [in Japanese].
15) Kojima, H. and Tsutsumi, A., "Tougei no Saishokugihou," Rikogakusha (1998) pp. 95–95 [in Japanese].
16) Shiraki, Y., "Tougei no tameno Kagaku," Kensetsusogoshiryo-sha (1994) pp. 173–173 [in Japanese].
17) Takashima, H., "Shikou no Toujiki, Sono Giho," Ningen to Rekishisha (2000) pp. 50–50 [in Japanese].