



## 鉄が生み出すさまざまな色彩

鉄の色といわれて想像するのは、どのような色だろうか？ 金属光沢や赤錆、黒錆、あるいは加熱されたときの鉄の色を思い浮かべることもあるだろう。先史時代から顔料として用いられていた鉄が生み出すさまざまな色彩について紹介する。

### 重要文化財「馬蝗絆」

かつて足利義政が所持していたとされる。その際、ひび割れが生じ、中国に送ってこれに代わるものを求めたところ、明時代の中国では同等の茶碗を製造することができず、鎔かすがいで修理して送り返された。鎔かすがいを見立て、「馬蝗絆」と名づけられた。美しい青色は鉄の発色によるものである。

【作者】中国・龍泉窯  
 【作品名】青磁輪花茶碗 銘 馬蝗絆  
 【所蔵館名】東京国立博物館

Image: TNM Image Archives

## 色材としての鉄

先史時代の洞窟壁画に用いられた赤色はベンガラ（酸化鉄）によるものといわれており、鉄の色としてはいわゆる赤錆色、黒錆色が知られているが、酸化鉄や水酸化鉄はそのほかにもさまざまな色を示す（表1）。

現在でも、酸化鉄は安定性、耐候性、耐薬品性などに優れ、塗料・樹脂用顔料、建材・道路用顔料、化粧品用顔料など、幅広い分野で利用されている（図1）。

現在、工業的に利用されている鉄系顔料は主に、赤色の「ベンガラ」と呼ばれるヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、黄色の針鉄鉱（ $\alpha\text{-FeOOH}$ ）、黒色のマグネタイト

（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）の3種類である。

これらの鉄系顔料は1960年代までは鋼板酸洗して得られた硫酸鉄（ $\text{FeSO}_4$ ）を焙焼して生産されていた。しかし、製造工程において生成され、廃棄された二酸化硫黄や硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）が公害として社会問題となった。そこで企業と大学が共同で無公害製法



画像提供：戸田工業（株）

図1 アスファルトに使用される酸化鉄顔料

化学式	鉱物名	色	結晶構造
$\text{FeO}$	Wüstite ウスタイト	黒	岩塩(立方晶)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetite 磁鉄鉱	黒	スピネル(立方晶)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite 磁赤鉄鉱	褐色	スピネル(立方晶)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematite 赤鉄鉱	深赤色	コランダム(六方晶)
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethite 針鉄鉱	黄褐色	ダイアスポア(斜方晶)
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeite 赤金鉱	黄橙色	ホランダイト(単斜晶)
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocite 鱗鉄鉱	褐橙色	ペーマイト(斜方晶)

「鉄の事典-増本健、金森順次郎、馬越佑吉、福山秀敏、友野宏、中島英雅、北田正弘、朝倉書店、2014、pp.154」を基に作成した。

表1 酸化鉄・水酸化鉄の化学式と結晶型

を開発し、工業化した製法が現在でも使用されている(図2)。

戸田工業(株)では、製法のひとつとしてイルメナイト(チタン鉄鉱)から酸化チタンを製造する際の副産物として生成された硫酸鉄(FeSO<sub>4</sub>)を出発物質として用いている。硫酸鉄をアルカリで中和し、溶液中で酸化させたり焼成することで、目的の顔料が得られる。湿式法で生産された3色の顔料を適切な割合で混合することにより、さまざまな色彩が生み出される(表2)。また、通常はこれらの顔料は粉末状で提供されているが、秤量性に優れた顆粒状にして提供される場合もある。

鉄系顔料の発色には、粒子の組成、粒径、形状、粒度分布、表面構造などが大きく影響し、顔料を製造する際には温度、pH、濃度などを調整することで、これらを緻密にコントロールしている。

たとえば赤色顔料では、粒子径が色味に影響を与え、粒子径が小さくなるほど鮮やかに発色する(図3)。

また、黒色顔料では、粒子の形状が色味に影響を与えることが分かっている。粒子形状が球状の場合は赤みがかった黒色、八面体の場合には青みがかった黒色になる(図4)。

コンクリートから化粧品まで幅広い分野で利用されている鉄系顔料であるが、黄色系および赤色系の鉄系顔料では、高い透過性を持つ透明酸化鉄が販売されている(図5)。開発された透明酸化鉄は高い紫外線抑制効果を持つことが分かっており、調色用顔料や紫外線防止のための添加剤としての用途が期待されている。

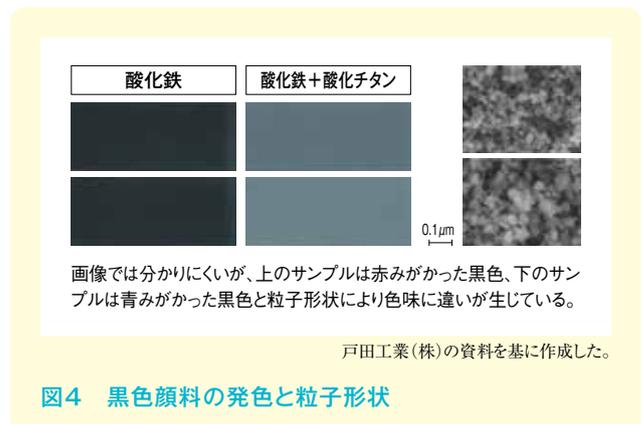
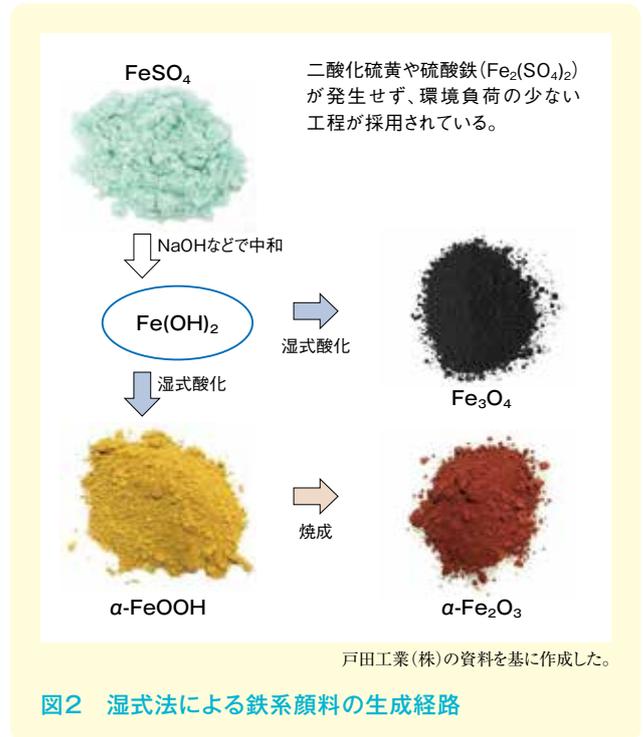
## 秘色と呼ばれた青磁

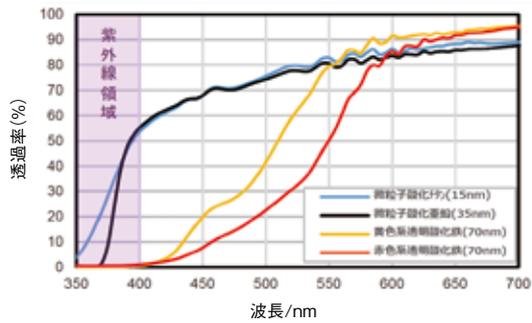
ここまで顔料としての鉄の色について説明してきた

	色見本	主成分
赤		酸化鉄
黄		
茶		
橙		
ベージュ		酸化鉄 / 酸化チタン
灰		酸化鉄
黒		

戸田工業(株)の資料を基に作成した。

**表2 鉄系顔料によるさまざまな色彩**





紫外線を抑制することで知られる酸化チタンと比較して、400 nm 前後の波長も吸収している事が分かる。しかし、それ以上の波長の光も吸収するため、完全な透明ではない。

戸田工業(株)の資料を基に作成した。

図5 酸化物の透過率の比較

が、鉄の生み出す色を紹介する際に陶磁器の発色に関わる鉄を避けて通ることはできない。

代表的な例は中国から日本に伝来した「天青色」<sup>てんせいしよく</sup>「雨過天晴」<sup>うかてんせい</sup>「粉青」<sup>ふんせい</sup>「翠青」<sup>すいせい</sup>「碧緑」<sup>へきりよく</sup>などと呼ばれる青磁であろう。皇帝専用のもので庶民の使用が禁じられたため、「秘色」<sup>ひそく</sup>とも呼ばれる。

古くから日本でも貴重なものとされ、源氏物語にも「秘色」や「あおし」といった青磁にまつわる言葉が使用されている。青磁は世界的にも高く評価され、2017年にサザビーズ香港で行われたオークションでは、宋時代の「汝窯青磁筆洗」が約29億4300万香港ドル(約42億円、当時)で落札されている。

陶磁器の発色材としての鉄は、青磁の青のほかに、天目、鉄砂、柿、飴、黄瀬戸など、さまざまな色彩を示す鉄釉として古くから使用されてきた。

しかし、青磁や天目など、その製法が秘伝とされていたり、時代とともに失われたりしたものもあり、現代の技術でも再現が難しいものが少なくない。

従来までの経験に基づく伝統的な製造方法に加え、近代になって釉組成、焼成温度、焼成雰囲気などと発色の関係の科学的な解明が試みられている。

### 有田焼の発色メカニズム

陶磁器は結晶性成分とガラス成分が主体となった「素地」を基盤として、その上に「下絵」「釉」「上絵」の層が重なっている(図6)。素地に用いられる陶土は、ガラス質の長石、珪石と、成形性、耐火性に優れる粘

土などの混合物からなるが、たとえば有田焼では天草陶石を微粉碎したものを陶土として用いている。陶土に水を加え、成形、乾燥させた後に素地は約900℃で素焼きされる。乾燥させただけの素地は耐久性、保管性に乏しいためである。

下絵を描く場合には、素焼きされた素地の上に直接、描画され、その上に釉薬がかけられる。本焼きは約1300℃の高温で行われ、釉薬がガラス質になる。その際の焼成雰囲気が還元雰囲気なのか、酸化雰囲気なのかで釉の発色が異なり、含まれる金属元素の種類や化学状態により、さまざまな色調を示す。

有田焼のように上絵を描く場合は、釉の上から描画し、さらに約800℃で焼成される。

佐賀県窯業技術センターでは、青色から緑色まで変化する青磁釉の発色材である釉中の鉄の状態を把握することで、より安定した産業陶磁器の製造方法が確立できると考え、その分析を試みている。

分析には化学結合状態の精密な解析が可能なシンクロトロン光を用いたX線吸収微細構造解析(XAFS)が用いられた。試験片は、複数種類の基礎釉に酸化鉄の添加量を変化させ、それぞれ異なる雰囲気で焼成して作製されている。

陶磁器の焼成にはベンチュリーバーナーの倒炎式ガス窯が用いられる場合が多いが、試験片の作製では焼成雰囲気を一定にしやすい小型の強制対流式ガス窯を使用している。一定の焼成雰囲気を保つことは難しく、生産の現場ではノウハウの一つになっているという。

試験片の基礎釉にはマグネシウム、カルシウム、バリウムを含む釉試料が用いられ、酸化鉄の添加量を2 wt%から20 wt%まで変化させた釉薬が塗布され、約1300℃で焼成されている(図7)。

酸化鉄の添加量が2 wt%の場合は各釉試料で還元雰囲気になるほど黄緑色から青色に変化した。ま



素地に直接、絵が描かれる「下絵」は釉薬とともに高温で焼成されるのに対し、「上絵」はより低温で焼成されるため、さまざまな色彩を用いた表現が可能になる。

下絵：素焼きした素地の上に描画された模様などを指し、下書きを意味するものではない

佐賀県窯業技術センターの資料を基に作成した。

図6 陶磁器の構造

基礎釉	酸化鉄添加量 (wt%)	焼成時の還元ガス濃度 (%)								
		-1	0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
MG	2.0	[Color swatches]								
CA		[Color swatches]								
BA		[Color swatches]								
CA	5	[Color swatches]								
	10	[Color swatches]								
	15	[Color swatches]								
	20	[Color swatches]								

基礎釉の記号は、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、ケイ素の酸化物の混合物にそれぞれ以下を加えたものを示す。

MG: 酸化カルシウム+酸化マグネシウム CA: 酸化カルシウム BA: 酸化バリウム

佐賀県窯業技術センターの資料を基に作成した。

図7 焼成条件および釉組成による発色の変化

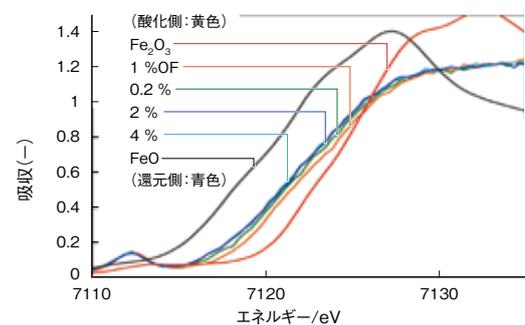
た、酸化鉄の添加量が5 wt%以上では黒色、褐色、赤色を示し、焼成雰囲気の影響が小さくなっている。鉄の添加量と発色の関係は、1~3 wt%で青色・緑色(青磁釉)、10 wt%で黒色(黒天目釉)、20 wt%で赤茶色(鉄砂釉)であり、伝統的な知見と一致している。

これらの試験片をXAFSで測定した結果、還元雰囲気中で焼成したより青色を示す試験片の方が、2価の鉄(FeO)に近く、酸化焼成された試験片は3価の鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に近い測定結果となった(図8)。この結果は、焼成時の還元雰囲気が強くなるほど釉中の鉄の一部が3価から2価に変化することで、黄色から青(緑)色に発色傾向が変化するという従来の説明を裏付けるものである。

また、酸化鉄の添加量の影響では、10 wt%以上では2 wt%と比較して焼成雰囲気の影響が小さいことが明らかになった。これは釉中で鉄原子が凝集していると推測されるが、より詳細な分析が必要である。

これらの測定結果から、佐賀県窯業技術センターの分析では、酸化鉄の添加量が2 wt%では焼成雰囲気による鉄の価数変化が発色に影響を与えるが、基礎釉の影響も考慮する必要があると結論付けられている。

陶磁器の発色メカニズムについては、鉄の状態分析のほかに、表面形状の光学的なアプローチも試みられている。国宝「油滴天目茶碗」の表面形状分析では、釉葉の表面に形成された2次元の「シワ」状の構造が



基礎釉はいずれもCA。凡例の%表示は還元ガス濃度を示す。還元雰囲気が強くなるに従って、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3価・黄色)側からFeO(2価・青(緑)色)側にシフトしている

佐賀県窯業技術センターの資料を基に作成した。

図8 異なる雰囲気中で焼成した試験片のXAFS結果

光を回折・干渉させることが神秘的な光彩を生み出す要因の一つとして提案されている。

ここまででは主に釉中の鉄の役割について紹介してきたが、素地や下絵、上絵でも鉄は重要な役割を果たしている。有田焼の素地は白地であるが、これには鉄の少ない天草陶石を選別して使用している。陶石に含まれる鉄分が多いと素地は黒ずんでしまうが、微量の鉄が存在することによって、上絵がより映える青みがあった白色を実現している。また、下絵に使用されるコバルト系顔料にもマンガンや鉄が含まれている。さらに、有田焼の上絵の黄色、赤色、黒色も鉄系顔料が使用されている。

陶磁器の発色メカニズムには、素地、下絵、釉、上絵の成分や焼成温度・雰囲気に加え、上述した表面状態や釉の厚さなどの影響も受ける。たとえば色差測定の結果が同じでも、ガラス層が厚くて発色が弱い場合と、ガラス層が薄くて発色が強い場合では異なった印象を受ける。

また、発色のメカニズムは同様と考えられるが、備前焼ひだすきの緋襷は芸術として評価される一方で、有田焼の素地の無釉部分に生じる赤み(鉄の赤身)は不良品として忌避される。

複雑な陶磁器の発色メカニズムの研究例は多くはないが、今後のより詳細な分析による美術品の科学的解明や産業陶磁器への応用に期待したい。

●取材協力: 佐賀県窯業技術センター、戸田工業(株)

●取材・文: 石田亮一