

トルコ青とトマト赤 (2)

—トプカプ宮殿のイズニック・タイル—

“Turkish-Blue” and “Tomato-Red” (2) –Iznik-Tile in Topkapi Sarayi–

寺井 良平 寺井ガラス技術事務所*
Ryohei TERAII

キーワード：イズニック・タイル，トルコ青，銅イオン発色，配位子場理論，正方変形，織部緑釉，銅赤，表面プラズモン，トマト赤，柿右衛門赤，吹屋ベンガラ，新ベンガラ合成法

「トルコ青」の起源は古い

さて，この「トルコ青」は，いつ頃どこで作られたものであろうか．この答は難しい．多分ガラスの起源と同じくするのではないかと思われる．ガラスの前駆体としての「ファイアンス」(faïence: 石英粉末の塊の表面に低融性ガラス層の着せられたもの)は，シリアやエジプトで 5000 年の歴史をもつ．最初は魔除けの飾りや装身具として作られたものであろう．このファイアンス表面のガラス質釉薬には，銅を含むソーダ石灰珪酸塩がよく使われている．多分シリア辺りに豊富に存在する原料をそのまま使ったのではなかろうか．これが少し高い温度で焼かれ，そのファイアンス表面の釉薬層の厚さが増すと，その中身の珪砂や粘土をかき出して，やがてこれが中空ガラス容器作成法（コアー法）の誕生へとつながったものかと思われる．

エジプトでは「エジプシアン・ブルー」と呼ばれる銅・石灰・珪酸塩をベースにした釉薬があるが，これもほぼ同類のガラス前駆体（ファイアンス）として用いられたものであろう．やはり銅発色による青色で，貴重な宝石・ラピスラズリ（Lapislazuli）の色に似ていたため，重宝されたようである．

更にこれに鉛が加えられて低融化が進むと，いろいろ用途も広がり，中東を経て中国へと伝わり，中国古代ガラス組成にも影響を与えたものらしい．やがて「唐三彩」（緑（銅），黄（鉄），茶（鉄））が生まれ，再びペルシアに戻って「ペルシア三彩」となる．このように東西の行き来の中で，やがて美しい

トルコのタイルの技術基盤が形成されたものと思える．chine と呼ばれる所以である．

銅赤ガラスと辰砂釉（紅釉）—表面プラズモン吸収

青や緑とは別に，銅含有ガラスには，「銅赤」と呼ばれるやや黒味があった赤ガラスがある．有名な「薩摩切子」には，この銅で発色した赤ガラスを，透明なガラス器に重ね，それをカットして作った「紅色切子」と呼ばれる名品が沢山ある．この赤色は金属銅コロイドによるものか，あるいは酸化銅 Cu_2O のコロイドによるものか，研究者間でも意見が別れていたが，中井らの研究によって，ほぼ金属銅コロイドによる色であることが確かめられた．決め手となったのは，室温と低温での吸収スペクトルの測定で，その結果を図6に示す．「薩摩切子」の復元ガラスと銅イオンを注入したシリカガラスでは，ほぼ似た発色スペクトルを与え，その温度依存性も全く見出されなかったが，赤銅鉱 (Cu_2O) 結晶では，その吸収ピーク位置も，著しい温度依存性も，先の両者と大きく異なることが分かった．このことから「薩摩切子」の赤色は， Cu_2O 起源のものではなく，金属銅コロイドによるものであることが確かめられた．

ではどうして金属銅コロイドは赤く発色するのか．

ガラスのような誘電体中に金属銅の微粒子がコロイドとして分散した場合，その金属銅微粒子の極表面において，金属内の伝導電子が活性化して一種のプラズマ状態を形成し，表面プラズモン (surface plasmon) と呼ばれる振動モードを惹起する．ここに光

* 〒 567-0815 茨木市竹橋町 11-11-303
tel & fax 072-626-9140
E-mail/rterai@earth.zaq.jp

解説

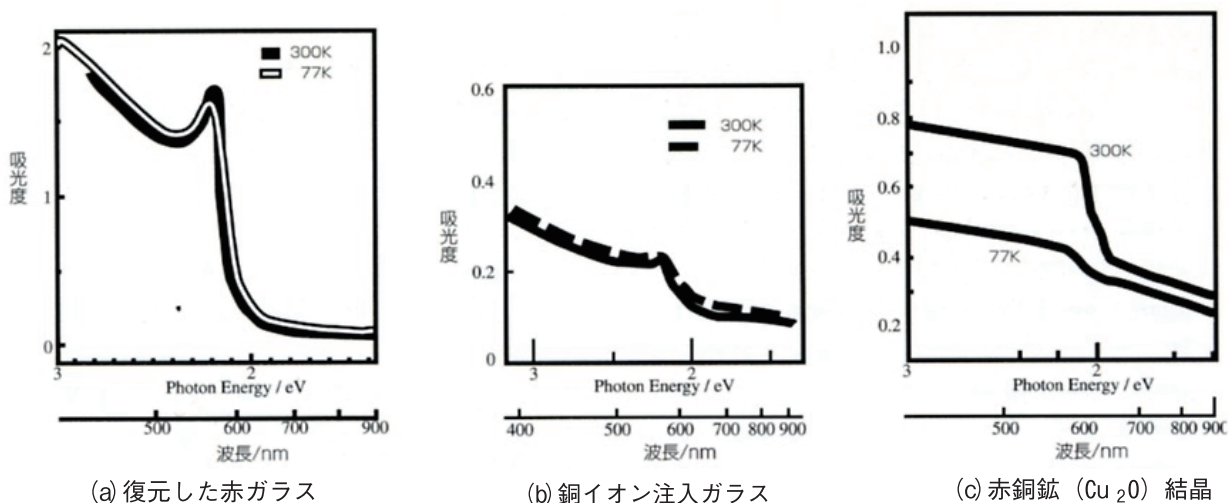


図6 室温(300K)と低温(77K)でのCuを含むガラス(「薩摩紅色切子」とCuを注入したシリカガラス)及び赤銅鉱結晶(Cu₂O)の吸収スペクトル

が入射すると、金属超微粒子とその周囲のガラスの誘電率に大きな差があるため、超微粒子の周りに強い局所電場が生じ、これが表面プラズモンと共鳴することになる。丁度このとき、銅微粒子の誘電率とマトリックスのガラスの誘電率(屈折率の2乗)の和がゼロになる条件が成立する波長で、共鳴(吸収)が最大となる。その吸収波長が銅の場合570nmであり、ここから短波長側をよく吸収するため、結果として赤い色を呈することになるらしい。ただCu⁰(金属銅)⇌Cu⁺⇌Cu²⁺の平衡により、銅イオン(青緑)の色も加わり、銅赤はどうしても黒ずんで見えることになる。

ところで、陶磁器釉に「辰砂釉」(またの呼び名は「紅釉」と呼ばれるものがある。辰砂というのは元々硫化水銀(HgS)のことであるが、その色とよく似た色が得られるというのでついた名であろう。この釉薬でも、銅はやはりCu⁰, Cu⁺, Cu²⁺の3者の形で混在するものと思われる。釉表面は還元雰囲気によってCu₂Oまで変化して金属銅コロイドの赤色を呈する。これは先に述べた表面プラズモン吸収による発色である。その下地のCu⁺はほぼ無色であるが、条件によっては、Cu₂Oの微少コロイドを形成し、赤色を与えることも考えられる。更にその下には、青(緑)色のCu²⁺が存在して、これらが重なり合って、乳白釉の中ではきれいな混成色となり、赤がかった紫色を呈すると思われる。表面の

還元を強力に行い、一層赤い発色を得て「釉(ゆう)裏(り)紅(こう)(景德鎮)」と呼ばれる独特の赤紫の得られる場合もある。しかし、いずれもこれらの釉薬の色は銅コロイド発色の一変形と見ることができる。

「トマト赤」

「トルコ青」と並んで、トプカプ宮殿で有名なタイルの色に「トマト赤」または「珊瑚赤」と呼ばれる赤色絵具がある。人によっては「アルメニア赤」ともいう。これもイズニックの衰退とともに消失して、一旦絶えたが、最近復活が図られているらしい。この色は、かなり鮮明な赤色である。

常滑の「世界のタイル博物館」には、このトルコ・「トマト赤」の化学分析結果が展示されている。これによると、「トマト赤」の部分は、次表に示す組成をもつという。因みにこの表には、似た色を呈するフランス・リモージュ陶磁器に用いられている赤土、および日本の赤土の代表である桑名赤土の分析結果も表示している。

これを見ると、三種の赤土とも意外にシリカが多く、また、酸化鉄の含有量が非常に多いことが分かる。したがって、この赤はほぼ確実に酸化鉄から来ていると推定することができる。シリカ70-90%含有といえ、簡単には溶融できない「トマト赤」の

表1 「トマト赤」の化学組成 (INAX 分析: %)

	トルコ赤土 (トルコ)	フランス赤土 (リモージュ)	日本赤土 (桑名赤土)
SiO ₂	85.5	89.4	70.2
Al ₂ O ₃	2.1	2.0	20.0
Fe ₂ O ₃	10.9	8.1	6.3
CaO	0.4	0.2	0.1
MgO			0.6
K ₂ O	0.3	0.1	1.8
Na ₂ O	0.1		0.1
TiO ₂		0.1	0.9
PbO	0.6		
Total	99.9	99.9	100.0

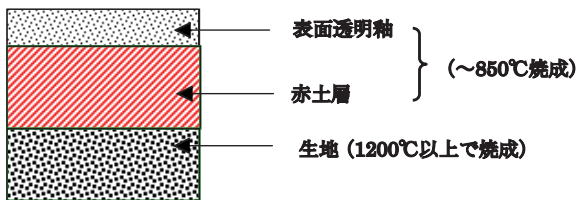


図7 「トマト赤」陶磁器断面図

部分が凸状に膨れ上がっていることも、この赤土が簡単には融けない土であることを示している。この赤土の上には透明釉がかかっているの、赤土は元の赤土の性質をそのまま残して、単に焼結状態にあるものと思われる。その上、後述するように、その酸化鉄(ベンガラ)の粒径は100nm程度に揃っていて、おそらくその焼成温度も850℃前後であったと推定される(図7)。

ベンガラによる赤発色と「柿右衛門赤」

ベンガラを用いた赤釉薬で有名なものに「柿右衛門赤」がある。これは江戸時代に岡山・吹屋のベンガラの原料となるローハ(硫酸鉄: FeSO₄·7H₂O)を用いて、有田の陶工・酒井田柿右衛門によって開発されたものといわれている。この赤絵は以後「仁清」や「九谷」の赤釉薬にも用いられ、わが国陶磁器の世界で、極めて重要な役割を果たすことになる。ヨーロッパのデルフトやマイセンも「伊万里」の影響下で生まれたことはよく知られている。この「柿右衛門赤」については、多くの研究があるが、中でも高田利夫(元京大教授)によって行われた約50年前

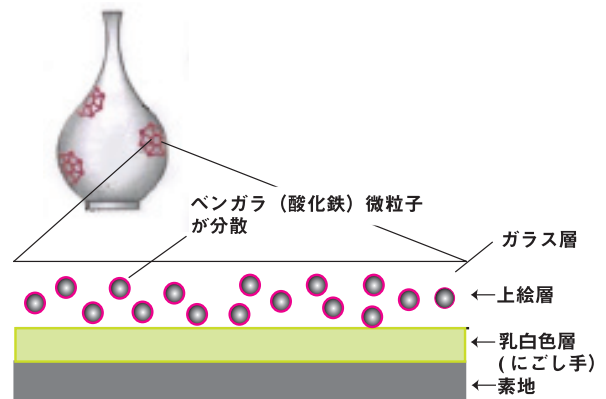


図8 「柿右衛門赤」の構成

の研究が、今注目されている。この研究をご子息の高田潤・岡山大教授は次のように概括されている。

図8にその「柿右衛門赤」の施釉断面の模型を示す。まず粘土生地の上に乳白色の「にごし手」といわれる磁器層(1300℃焼成)があり、その上に、問題の上絵付けとしての鉄釉層が見られる。この層は約860℃の温度で焼かれる。この鉄釉というガラス層の中にはベンガラ微粒子がほどよく分散分布している。このベンガラの粒子の大きさとガラス層の厚さが色調に大きな影響を及ぼす。ベンガラ粒子が小さいほど(例えば粒径100nm)鮮やかな黄赤色に、逆に粒子が大きくなるほど赤色が濃く、暗くなる。この粒子の大きさは原料に用いるベンガラ粒子の大きさと焼成温度によって決まる。またベンガラ含有(鉄釉)層が厚くなると赤色が濃くなる。とにかくベンガラの粒径が小さく、かつ揃っていることが「柿右衛門赤」発色の第一条件というわけである。

赤絵に必須のアルミナ

ところで「万暦赤絵」や「柿右衛門赤」の場合の赤色は、昔も今も、鉛フリットへの酸化鉄添加によって得られる。したがって、「トマト赤」も、「柿右衛門赤」も、ともにベンガラ・酸化鉄(Fe₂O₃)そのものの色であるが、前者はシリカなどの高温材料中の、後者は低融フリット中のベンガラ・Fe₂O₃によるといえる。

高田利夫も指摘したように、「柿右衛門赤」に特に必要なことは、用いるベンガラ粉末を時間をかけて

解説

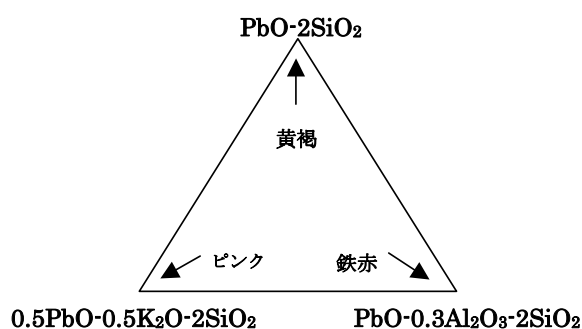


図9 和絵具に用いたフラックスの組成範囲とこれに酸化鉄 (Fe_2O_3) を4%添加した場合の発色傾向

細かく粉碎(細磨)することであるらしい。普通にはこの釉薬は鉛ケイ酸塩 ($\text{PbO}-0.15\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ などの組成) からなるフリットに、酸化鉄を3-10%ほど添加して作られるが、このマトリクスとなるベースの層は極めて低温 (800°C 余り) でガラス化するので、添加された酸化鉄 (Fe_2O_3) 結晶成分はそのままの形で残り、ガラス相中に分散分布し、きれいな赤色を発色することになる(図8参照)。「トマト赤」の焼成温度も 850°C 程度と想像される。

ベンガラ合成の新技術

この「柿右衛門赤」発色を研究した高嶋のデータによると、フリット組成、特に、鉛・アルカリ・アルミナの配合が微妙に発色に影響するという。例えば、基礎釉 ($\text{PbO}-2\text{SiO}_2$) に Fe_2O_3 を4%加えると、通常は黄褐色を与え、その PbO の一部を K_2O に変えると、ピンク色に、少量の Al_2O_3 を加えると、いわゆる「鉄赤」と呼ばれる色合いになるという(図9)。したがって「柿右衛門赤」には、適当量のアルミナの存在が不可欠であり、これによって色が安定化するらしい。実はこのアルミナ存在の必要性は、最近の高田潤らの新ベンガラの開発研究によっても、極めて重要であることが判明した。

高田潤らは最初、岡山・吹屋のベンガラを用いて、この材料の全体的なキャラクター化を行い、この鮮やかな赤色の科学的根拠を探索した。そして精密な分析によって、吹屋ベンガラには主相である酸化鉄： α -ヘマタイト (Fe_2O_3) 以外に、 Si 、 Al 、 S が微量含有されていて、 Si は SiO_2 の形で、また S は

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の形で、それぞれ不純物として局在していること、更に Al は前二者とは異なり、 α - Fe_2O_3 粒子中に均等に分散して存在することを突き止めた。つまり Al は酸化鉄結晶の中に均等に入り込み、固溶状態にあることが推定されたのである。また α -ヘマタイトの結晶格子に Al が混在する場合、その結晶格子はやや縮むことがX線回折的に確認され、同時に吹屋ベンガラについても、結晶格子の縮みが観測され、これから確かに吹屋ベンガラの Al は Fe_2O_3 に固溶していることが明らかとなった。また S の微量の存在は、このベンガラが SO_4 の分解温度 750°C 以下で焼成されていたことも示した。

彼らは、酸化鉄とアルミナ粉末を混合して、熱を加え、固相反応によって、 Fe_2O_3 中に Al を固溶させようと試みたが、これは成功しなかった。そこで、 Fe と Al の水溶液から Fe や Al のキレート錯体を作り、液体状態でこの両者を混合し、錯体重合合成法を用いて、人工的に Fe_2O_3 - Al_2O_3 系の合成を行い、 Al を Fe_2O_3 構造中に持ち込むことに成功した。

そして Al 含有の程度とその結晶構造や色調の関係を詳細に調べ、 Al 置換量が増えるほど、黒ずんだ赤色から鮮やかな赤色に変化し、最も赤い色は Al の10%の置換量において得られ、すなわち (α - $\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$) $_2\text{O}_3$ であることを明らかにした。また丁度この置換量の辺りにおいて、新生ヘマタイトの粒成長が抑制され、 1000°C の焼成では、 200nm 程度以上の粒径にならないことも突き止めた。そしてこれが最も美しい赤色となる根拠であることが確認されたのである。彼らはこの粒成長抑制効果が、 α -ヘマタイトの前駆体である γ - Fe_2O_3 (マグヘマイト) に原因があり、 Al が Fe_2O_3 結晶格子に入り込むとき、まず γ -($\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$) $_2\text{O}_3$ に相変化して、その後 α -($\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$) $_2\text{O}_3$ へと次第に変化し、このプロセスが粒径抑制に重要な役割を演じていると考えた。これをフォローする実験は、この予想を見事に証明し、こうして人工的に美しいベンガラを作成する技術が開発されることとなった。

中世工房から先端技術へ

吹屋のベンガラは、今日では、公害問題もあって製造されていないが、この町にはそこそこにベンガラ全盛時代のモニュメントが残る。昔の宿場町であ

る町並みは、国の重要伝統的建物群保存地区にも指定され、江戸時代にベンガラで巨万の富をなした広兼邸（映画「八つ墓村」のロケに使われた）や西江邸、更に笹畝坑道（銅山入口）や郷土館があり、赤茶色の石州瓦の家並が続く。最近ベンガラ館も建てられ、観光にも一役買って、町おこしにベンガラの活用が模索されている。

「トマト赤」を誘発したと思われる「伊万里」の「柿右衛門赤」も、中世のベンガラ発祥の地において、このように再評価され、更にここから優れた磁性材料や新ベンガラ合成法を生み出すキッカケとなった。酸化鉄は、今日のVTR、磁気ディスク、さまざまなカード類の磁気材料はいうに及ばず、生体工学の面でも、医療用磁性微粒子として、例えばガン診断、DNA 鑑定、ウイルスチェックなど、新たな用途展開が図られつつあるという。

Volotinen らの結晶場分裂図の誤りについて教示いただいた松岡 純氏（滋賀県立大教授）に感謝する。

[参考文献]

1) T. T. Volotinen & J. M. Parker: "Analysis of peaks of Cu^{+2} -ions in silicate glasses" Proceedings of International Congress on Glass, XX, Kyoto. O-07-079 (2004)

2) M. Cable & Z. D. Xiang: "The optical spectra of copper ions in alkali-lime-silica glasses" *Phys. Chem. Glasses*, **33** [4] 154-59 (1992)

3) C. R. Bamford: "The application of the ligand field theory to coloured glasses" *Phys. Chem. Glasses*, **3** [6] 189-202 (1962)

4) P. H. Gaskell et al., "Structure of a copper sodium phosphate glass by neutron scattering with isotopic substitution" *J. Non-Cryst. Solids*, **150**, 80-86 (1992)

5) 平尾一之・田中勝久・中平敦: "無機化学", 東京化学同人 (2002)

6) 高嶋広夫: "陶磁器釉の科学", 内田老鶴園 (1994)

7) 中井泉ほか: "薩摩切子の赤い色の原因" *Glass*, No.43 (1999)

8) I. Nakai et al.,: "Origin of the Red Color of Satsuma Copper-Ruby Glass as Determined by EXAFS and Optical Absorption Spectroscopy" *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 689 (1999)

9) "Ancient Glass (古代ガラス)", MIHO MUSEUM (2001)

10) 高田利夫: "酸化鉄 (Fe_2O_3) の色調に及ぼす粒子形態の影響について" *粉体および粉末冶金*, **4** [4] 160-8 (1958)

11) 高田潤・浅岡裕史: "伝統顔料の赤に挑む-備中吹屋のベンガラにならう新規赤色顔料の開発-" *現代化学*, 2005年10月

12) 浅岡裕史 他: "吹屋ベンガラのキャラクターゼーションと Fe_2O_3 - Al_2O_3 系赤色顔料の合成" *粉体および粉末冶金*, **50** [12] 1062-7 (2003)

2006年に中国で予定されてるシンポジウムのご案内

2006年新材料分析・テスト発展シンポジウム

日時: 5月24日~26日
場所: 北京西郊ホテル

Li 動力電池産業発展シンポジウム

日時: 8月25日~27日
場所: 中国国安第一城
参加対象: Li電池のメーカー, Li電池の研究所...等
Li電池産業の趨勢, 重要な技術の研究と開発についての交流,

景德鎮セラミックスシンポジウム

日時: 10月16日~19日
場所: 景德鎮

2006年新材料国際シンポジウム

日時: 11月初旬
場所: 北京国際会議センター
再生エネルギー, ベンチャーフォーラム, ゴム・タイヤ, リサイクルの4つの分科会あり。

お問い合わせは

(株)TIC
TEL 075-693-1533
E-mail info@tic-mi.com まで
<http://www.tic-mi.com/>