

平成21年5月13日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550199

研究課題名（和文） 備前焼におけるイプシロン型酸化鉄の生成に関する研究

研究課題名（英文） Study of Formation of Epsilon-Iron Oxide on Bizen Stoneware

研究代表者

草野 圭弘 (KUSANO YOSHIHIRO)

倉敷芸術科学大学・芸術学部・准教授

研究者番号：40279039

研究成果の概要：備前焼粘土と稲ワラの反応について、種々の酸素分圧下で熱処理した試料について検討した。窒素中で熱処理した試料では、リン化鉄およびグラファイトに覆われた α -Feが生成し黒色となった。 $N_2/O_2=99/1$ および $98/2$ の混合ガス中で熱処理した試料表面では、イプシロン型酸化鉄(ϵ - Fe_2O_3)がムライトにエピタキシャル成長し、酸素分圧によってムライトとの方位関係および ϵ - Fe_2O_3 の粒子形態が変化することを見出した。また、備前焼「金彩」模様部に生成する結晶相について検討した結果、模様部には配向性の良いヘマタイト(α - Fe_2O_3)が生成していることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶・多結晶材料、セラミックス、備前焼、微構造、酸化鉄

1. 研究開始当初の背景

備前焼は、釉薬を用いず焼成されるが様々な色模様が現れる。備前焼の代表的な模様の一つに特徴的な赤色模様の「緋摺(ひだすき)」がある。備前焼を焼成する際、作品を置く棚板や他の作品との接触を避けるため稲ワラが巻かれる。これを1200°C付近で焼成すると、稲ワラを巻いた部分が赤く発色する。この赤色は、酸化鉄(ヘマタイト、 α - Fe_2O_3)に起因する赤色であることは良く知られていたが、模様の微構造および形成過程の詳細は不明で

あった。報告者らは、「緋摺」模様の微構造について電子顕微鏡を用いて詳細に検討した結果、非常にユニークな結晶成長が起こっていることを見出した(Kusano 他, *Chem. Mater.*, 16, 3641, 2004)。すなわち、1200°C付近で備前焼粘土と稲ワラ中のカリウムが反応して生成した液相中に、まずコランダム(α - Al_2O_3)が析出し、その後の冷却過程においてヘマタイト(α - Fe_2O_3)がコランダム粒子の端部にエピタキシャル成長することにより赤色模様となることを見出した。冷却速度が

低下すると、ヘマタイトの結晶成長は進行し、コランダム粒子を覆い尽くしたコア・シェル構造の粒子となり、より深い赤色となることを明らかにした。先に析出するコランダムは模様の変色には関与しないが、後から析出するヘマタイトを高分散させ、粒成長も起こらないため鮮やかな赤色模様となることを明らかにした。

酸化鉄の色は、化学状態により大きく変化することは良く知られている。そこで報告者らは、焼成時の酸素分圧と模様の変色および微構造の関連について詳細に検討した。その結果、上記以外の非常にユニークな酸化鉄の結晶成長を見出した。N₂/O₂=99/1の混合ガス中で熱処理した試料中に、柱状のε-Fe₂O₃が生成することが分かった。ε-Fe₂O₃は高い保磁力(H_c)を有することから、近年注目されている材料である(Jin 他, *Adv. Mater.* 16, 48, 2004, Ohkoshi 他, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8392, 2007)。ε-Fe₂O₃は、γ-Fe₂O₃とα-Fe₂O₃の中間相として非晶質のSiO₂中に生成するが、その合成方法は容易でなく、大きな結晶も得られていない。報告者らは、備前焼中に生成するε-Fe₂O₃について、透過型電子顕微鏡を用いて検討した結果、針状のムライト粒子にある結晶学的方位関係を有して成長することを見出した。これまで、このようなε-Fe₂O₃粒子の結晶成長については全く研究されておらず、報告者らが世界で初めて見出した。

このように、これまで注目されていなかった伝統セラミックスの中にも、今後の材料開発につながり得る非常に重要な化学が存在する可能性があり、詳細に研究する必要がある。また、芸術と科学を融合させた研究は、伝統を継承する上でも極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究では、種々の熱処理条件下で作製した試料について、(1)色と生成相および微構造の関係について明らかにする。これまでの予備実験において、備前焼粘土と稲ワラを低酸素分圧下で熱処理すると、ε-Fe₂O₃が生成することを見出している。そこで、(2)ε-Fe₂O₃粒子の備前焼中における生成条件を確立し、その生成メカニズムを明らかにする。更に、このε-Fe₂O₃粒子はムライト粒子に結晶学的方位関係を有して成長している可能性があるため、(3)ε-Fe₂O₃とムライトの結晶学的方位関係を透過型電子顕微鏡観察により明らかにする。更に、上記の研究により得られた結果を踏まえ、(4)試薬によるε-Fe₂O₃の合成を試みる。また、これまでの予備実験において、「金彩」備前と呼ばれる金色模様にもε-Fe₂O₃の生成が大きく関与していることを見出しており、(5)備前焼模様の金色とε-Fe₂O₃の関係についても明らかにすることを目的として実験を行った。

3. 研究の方法

備前市観音地区で採掘され、水簸した粘土を乾燥した後、粉碎・混合して100μm以下の粒子を出発原料(備前焼粘土)とした。これを加圧・成形してペレット状試料(径20mm、厚さ約2mm)とし、その上に稲ワラを置き、種々の雰囲気下で室温から1250°Cまで1°C/minで昇温した後、800°Cまで1°C/minで徐冷した。得られた試料について、粉末X線回折(XRD)により生成相を同定した。試料表面の微構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。TEM観察用試料には、試料表面を47%のHF溶液に約3分間浸してガラス相を除き、ガラス相中に生成した生成物を超音波によりCCl₄に分散させ、これをマイクログリッドに滴下して観察した。試料中のFeイオンの価数は、メスバウアー分光法により決定した。

4. 研究成果

(1)酸素分圧の影響

図1に、備前焼粘土のペレット状試料に稲ワラを置き、N₂/O₂ = 100/0(a)、99/1(b)、98/2(c)、および95/5(d)の混合ガス中で熱処理した試料の写真を示す。窒素中で熱処理した試料(a)(以後N100)は黒色を示した。酸素分圧が1vol%の混合ガス中で熱処理した試料表面(b)(以後N99O1)はオレンジ色であった。酸素分圧2vol%の混合ガス中で熱処理した試料表面(c)(以後N98O2)は赤色を示し、酸素5vol%の試料表面(d)(以後N95O5)は深い赤色となった。このように、酸素分圧のわずかな変化により試料の色調が大きく変化することが明らかとなり、「緋襷」模様形成には、2vol%の酸素が必要であることが分かった。

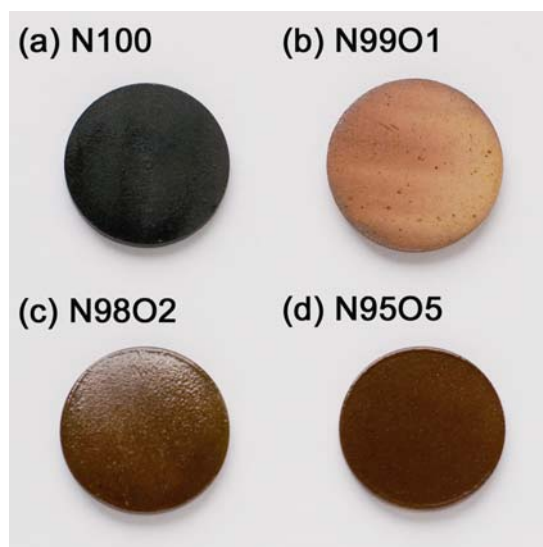


図1. 備前焼粘土のペレット状試料に稲ワラを置き、N₂/O₂ = 100/0(a)、99/1(b)、98/2(c)、および95/5(d)の混合ガス中で熱処理した試料の表面写真。

N100 試料表面の微構造観察を行った結果、稲ワラと接触していた試料表面に、 $\sim 1\mu\text{m}$ 径の球状のリン化鉄(Fe_3P)が生成することが分かった。リン化鉄は黒色系であるため、試料表面の色と一致するが、リン化鉄は稲ワラと接触していた試料表面のみに生成しており、試料は表面だけでなく内部も黒色であったため、試料の色は別の物質に起因する可能性がある。そこで、試料内部の微構造観察を行った。TEM 観察試料は、粉砕法により作製した。ガラス中に、約 $1\mu\text{m}$ 径のグラファイトで覆われた $\alpha\text{-Fe}$ が分散していることが分かった。よって、N100 の黒色は、リン化鉄および $\alpha\text{-Fe/C}$ の生成に起因することが明らかとなった。これまで、備前焼模様の黒色は、マグネタイト(Fe_3O_4)に起因すると考えられていたが、リン化鉄および $\alpha\text{-Fe/C}$ によることが本研究で初めて明らかになった。

N9901 の試料について走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った結果、赤色の要因となるコランダムにヘマタイトがエピタキシャル成長した粒子($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$)が試料表面にわずかに生成していた。酸素分圧が高くなると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の生成が多くなり、試料表面も赤くなることが明らかとなった。N9505 の試料では、コランダムの粒子径は $\sim 14\mu\text{m}$ と粒成長し、ヘマタイトがその周囲に成長した、花のような粒子形態となることが分かった。

(2) 備前焼中の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

N9901 および N9802 の微構造について、透過型電子顕微鏡観察(TEM)により検討した。

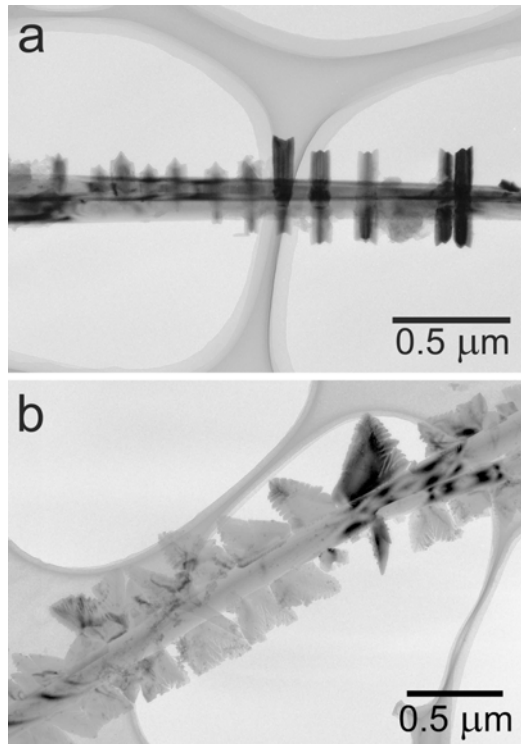


図 2. N9901(a)および N9802(b)の TEM 像。

図 2 に、N9901(a)および N9802(b)の TEM 像を示す。N9901 の試料表面には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の生成量が少ないが、一辺が $\sim 100\text{nm}$ 、長さが $\sim 5\mu\text{m}$ の四角柱の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が針状のムライト結晶に析出することが分かった。N9802(図 2(b))では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は $\sim 0.5\mu\text{m}$ のフィン状となり、N9901(図 2(a))とは異なることが分かった。

図 3 に、N9901(a)および N9802(b)の電子線回折(ED)パターンを示す。ED パターンから、N9901 におけるムライトと $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶学的方位関係は、 $c_m // b_\epsilon$ および $(110)_m // (101)_\epsilon$ (m : ムライト、 ϵ : $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)であり、 $3c_m \approx b_\epsilon$ および $5d_{(110)_m} \approx 6d_{(101)_\epsilon}$ であることが分かった。N9802 では、N9901 のそれらとは明らかに異なる。 $(130)_m$ (または $(310)_m$) \perp $(001)_\epsilon$ の関係は保たれているが、 b_ϵ が 60° 回転している。すなわち、 $(110)_\epsilon$ がムライトの c 軸に垂直となっている。ここで、 $(130)_m$ または $(310)_m$ としたのは、斜方晶構造であるムライトの a および b 軸の特定が ED では困難であるためである。このように、ムライトに $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がエピタキシャル成長することが明らかとなり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のエピタキシャル成長はこれまで報告がなく、報告者らが世界で初めて見出した。

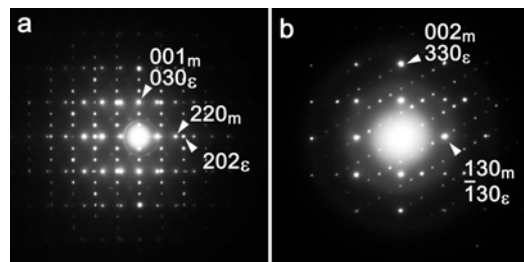


図 3. N9901(a)および N9802(b)の電子線回折 (ED)パターン。

(3) 「金彩」備前焼の微構造

「金彩」備前焼は、備前焼模様の中でも稀な模様とされ、形成過程の詳細は全く分かっていない。「金彩」模様は、備前焼粘土と稲ワラを熱処理すると形成することから、炭素

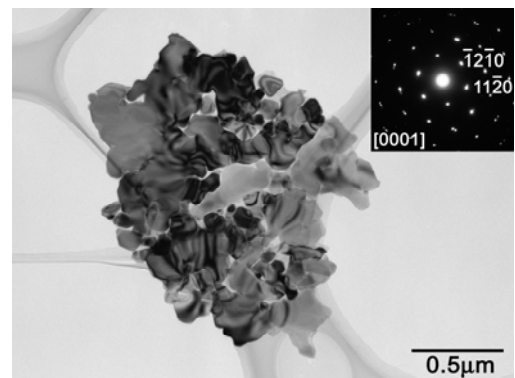


図 4. 「金彩」模様部に生成した結晶相の TEM 像。

膜に起因すると考えられていた。しかし、備前焼作家より提供された「金彩」模様について TEM 観察を行った結果、炭素は観察されず、酸化鉄が観察された。図 4 に、「金彩」模様部の生成した結晶相の TEM 像を示す。約 100-400nm 径の粒子が観察された。EDX による元素分析を行った結果、これらの粒子は酸化鉄であることが分かった。電子線回折 (ED、挿入図) から、これらの粒子はヘマタイト (α -Fe₂O₃) であり、多結晶体であるが非常に配向性が高いことが明らかとなった。また、SEM 観察の結果、これらの粒子の厚さは約 160nm であった。ヘマタイトは通常ベンガラとして知られ赤色であるが、粒子径が小さい場合や薄膜の場合は赤橙色を示すことが知られている。「金彩」模様は、ヘマタイト薄膜の赤橙色に備前焼粘土と稲ワラの反応により生成したガラス相による散乱光が加えられた色であると考えられる。

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 9 件)

- ① Y.Kusano, A.Do, M.Fukuhara, M.Nakanishi, T.Fujii, J.Takada, Y.Ikeda, M.Takano, C.Henrist, R.Cloots, A.Rulmont, M.Ausloos, Effects of Rice Straw on the Color and Microstructure of Bizen, a Traditional Japanese Stoneware, as a Function of Oxygen Partial Pressure, J. Amer. Ceram. Soc., 査読有, 2009 年 3 月 28 日受理.
- ② 草野圭弘, 日本結晶学会誌, 査読有, **51** (2009) 134-135.
- ③ Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, A.Do, Y.Ikea, M.Takano, Microstructure and Formation Process of Reddish Color Pattern Hidasukki on Bizen Stoneware, Acta Cryst., 査読有, **A64** (2008) C165.
- ④ Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, M.Fukuhara, K.Yamaguchi, K.Takabatake, A.Do, Y.Ikeda, M.Takano, Epitaxial growth of epsilon iron oxide on mullite found through studies on traditional Japanese stoneware, Proc. 2nd International Congress on Ceramics, 査読有, (2008) 4-P52.
- ⑤ H.Hashimoto, S.Yokoyama, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Seno, J.Takada, T.Fujii, Morphological and Microstructural Study of Iron Oxide Microtubes Formed by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix Ochracea*, Proc. 2nd International Congress on Ceramics, 査読有, (2008) 6-P011.

- ⑥ Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, M.Fukuhara, A.Do, Y.Ikeda, M.Takano, Epitaxial Growth of ϵ -Fe₂O₃ on Mullite Found through Studies on a Traditional Japanese Stoneware, Chem. Mater., 査読有, **20** (2008) 151-156.
- ⑦ T.I.Bhuiyan, M.Nakanishi, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, Y.Ikeda, Synthesis, morphology and color tone properties of the lanthanum substituted hematite, Mater. Lett., 査読有, **61** (2007) 3774-3777.
- ⑧ H.Hashimoto, S.Yokoyama, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Seno, J.Takada, T.Fujii, M.Nakanishi, R.Murakami, Characteristics of hollow microtubes consisting of amorphous iron oxide nanoparticles produced by iron oxidizing bacteria, *Leptothrix ochracea*, J. Magn. Mater., 査読有, **310** (2007) 2405-2407.
- ⑨ 草野圭弘, 山口一裕, 福原 実, 土井 章, 備前焼模様「緋(火)襷」の材料科学的研究, 粉体および粉末冶金, 査読有, **54** (2007) 75-80.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 草野圭弘, 備前焼の固体化学, IASフェロー研究会 Explore the Old and Create the New, 2008 年 11 月 11 日, (財)国際高等研究所(京都).
- ② Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, A.Do, Y.Ikea, M.Takano, Microstructure and Formation Process of Reddish Color Pattern Hidasukki on Bizen Stoneware, XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008), 2008 年 8 月 26 日, 大阪国際会議場.
- ③ H.Hashimoto, S.Yokoyama, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Seno, J.Takada, T.Fujii, Morphological and Microstructural Study of Iron Oxide Microtubes Formed by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix Ochracea*, 2nd International Congress on Ceramics, 2008 年 7 月 2 日, イタリア・ベローナ.
- ④ Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, M.Fukuhara, K.Yamaguchi, K.Takabatake, A.Do, Y.Ikeda, M.Takano, Epitaxial growth of epsilon iron oxide on mullite found through studies on traditional Japanese stoneware, 2nd International Congress on Ceramics, 2008 年 7 月 1 日, イタリア・ベローナ.
- ⑤ 草野圭弘, 備前焼模様「緋襷」の材料科学的研究, 日本セラミックス協会北陸支部平成 19 年度秋季研究発表会, 2007 年 11 月 16 日, 金沢工業大学.

- ⑥ 草野圭弘, 藤井達生, 高田 潤, 河本忠之, 田原直樹, 福原 実, 土井 章, 備前焼粘土の焼成にともなう鉄分の挙動, 2007年日本化学会西日本大会, 2007年11月11日, 岡山大学.
- ⑦ 草野圭弘, 備前焼模様"緋襷"の化学, 2007年日本化学会西日本大会, 2007年11月10日, 岡山大学.
- ⑧ Y.Kusano, A.Do, N.Tahara, S.Komura, K.Yamaguchi, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, Y.Ikeda, M.Takano, Microstructure and Formation Process of Reddish Color Pattern on Traditional Japanese Unglazed Stoneware, European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2007), 2007年9月10日, ドイツ・ニュルンベルク.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草野 圭弘 (KUSANO YOSHIHIRO)
倉敷芸術科学大学・芸術学部・准教授
研究者番号：40279039

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

福原 実 (FUKUHARA MINORU)
岡山理科大学・工学部・教授
研究者番号：20150815

高田 潤 (TAKADA JUN)
岡山大学・自然科学研究科・教授
研究者番号：60093259