

令和元年6月5日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05656

研究課題名(和文) 備前焼「金・銀彩」模様の形成機構の解明とそれらの再現法の確立

研究課題名(英文) Formation Mechanism and Reproduction of Gold and Silver Colored Bizen Stoneware

研究代表者

草野 圭弘 (KUSANO, Yoshihiro)

岡山理科大学・工学部・教授

研究者番号：40279039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金彩備前焼表に生成する結晶相は少量のAlが置換したヘマタイト($(\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{Fe}_2\text{O}_3$)であることを明らかにした。備前焼で用いられる粘土(備前焼粘土)と炭酸カリウムを1230℃まで昇温後、アルゴンと一酸化炭素が90：10(vol%)の混合ガスを導入し、同温度で6h保持した後、混合ガス中で900℃まで冷却した。その後、大気中にて900℃で2hアニールした試料表面は金色を呈した。再現した金色を呈する試料表面には、厚さが約100nmのAl置換ヘマタイトが生成した。稲わらの代わりに炭酸カリウムを用いて、人工的に金色の備前焼を作製することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

備前焼模様の中でも極めて稀な金属光沢模様の微構造と形成過程を材料化学的観点から検討した。金属光沢は、表面に生成するアルミニウムが置換した酸化鉄とガラス相に起因することを明らかにし、金彩備前焼の再現方法を確立した。これまで、備前焼作家の熟練と経験および偶然によって作製されてきた備前焼が、電気炉にて再現性良く作製することが可能になった。また、他の陶磁器やガラスの彩色技術への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)： Formation mechanism and reproduction of the golden and silver color on traditional Japanese Bizen stoneware was investigated from a solid-state chemistry perspective. The crystal phases in gold-colored Bizen were identified to be Al-substituted hematite ($(\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{Fe}_2\text{O}_3$). The gold color was formed by heating Bizen clay and potassium carbonate at 1230℃ in a mixed gas of 10 vol% CO and 90 vol% Ar for 6 h, cooling to 900℃ in the gas mixture, and subsequent annealing at 900℃ in air for 2 h, which resulted in a 100 nm thick Al-substituted hematite layer on the sample surface. Artificial gold-colored Bizen was successfully reproduced using potassium carbonate in place of rice straw.

研究分野：無機材料化学

キーワード：セラミックス 備前焼 金彩 酸化鉄 微構造 還元 酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

備前焼は釉薬を施さずに焼かれるが、焼成後の作品の表面には様々な色模様が現れる。これまで報告者は、備前焼を代表する特徴的な赤色模様の「緋襷」の微構造と色調の関連について検討した結果、赤色の要因となる酸化鉄(ヘマタイト, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)がユニークな結晶成長を經由して生成することを明らかにした¹。また、得られた結果を基に新規高温用赤色顔料の開発に成功した(特許第5622140)。このように、伝統技術の中にも、工業材料に応用できる科学が存在するため、詳細に研究する必要がある。

金彩・銀彩備前焼と称される金属光沢模様は、極めて稀にしか得られない。これらの模様は、作品の表面に薄膜状に付着した炭素膜による光の干渉に起因すると考えられてきた。しかし、その形成メカニズムなどの詳細は明らかにされてこなかった。

2. 研究の目的

本課題は、金属光沢を有する金彩・銀彩備前焼と称される備前焼表面の微構造と色調の関連を解明し、人工的にこれらの模様を再現し、その熱処理条件を確立することを目的としている。金彩・銀彩備前焼を人工的に再現することができれば、これまで作家の熟練と経験および偶然によって作製されてきた備前焼が再現性良く作製できるだけでなく、工業材料への応用が期待できる。

3. 研究の方法

備前焼作家から提供された金彩備前焼について、粉末X線回折(XRD)により生成相を同定し、金色部の結晶相の微構造は走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて行った。断面観察用の試料は、イオンミリング装置を用いて作製した。また、金色部の結晶相はガラス中に生成していたため、試料表面を47%のフッ酸(HF)を用いてエッチングし、結晶相を超音波により四塩化炭素(CCl_4)中に分散した後、マイクログリッドに滴下しSTEM用試料とした。

再現実験は、備前市観音地区で採掘された粘土(備前焼粘土)を $100\mu\text{m}$ 以下に分級した粒子を用いて行った。これを加圧・成型して直径 20mm のペレット状試料を作製し、アルミナルツボ内にペレットおよび炭酸カリウム(K_2CO_3)を配置し、雰囲気制御できる電気炉を用いて種々の条件下で熱処理した。得られた試料について、XRD、STEMおよび分光測色計により評価した。

4. 研究成果

金属光沢を有する備前焼は、登り窯で薪を燃料として焼成した際に現れやすいことから、薪に含まれる炭素が作品の表面に薄膜状に付着し、その厚さによって色調が変化すると考えられてきた。しかし、作家から提供された金彩備前焼の作品片について微構造観察を行った結果、炭素は観察されなかった。図1に、金彩備前焼断面のSTEM-明視野像(a)およびエネルギー分散型X線分光(EDS)による元素分析結果(b)を示す。表面から深さ約 $2.5\mu\text{m}$ の領域は、やきものに共通して生成するムライト($\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{13}$)は生成せず、ガラス相(図1(b)の黄緑部)であった。このガラス相の表面に厚さが約 100nm のアルミニウムが置換したヘマタイト($\alpha\text{-(Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_3$, 図1(b)の赤色部)が生成していた。ヘマタイトにアルミニウムが置換すると、黄色の色調が強くなる²ことが知られている。よって、金彩備前焼の金色は、アルミニウム置換ヘマタイトの黄色とガラス相の反射光に起因することがわかった。また、電子回折(ED, 図1(a)の挿入図)の結果、ヘマタイト粒子のc軸は、試料面に垂直であることがわかった。

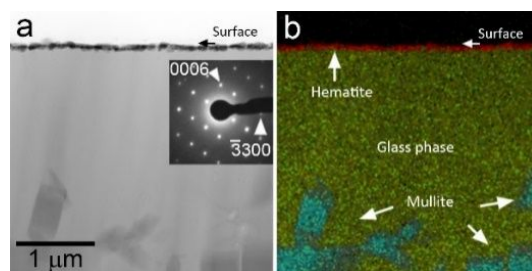


図1 金彩備前焼断面のSTEM観察結果(a)および元素分析結果(b)。

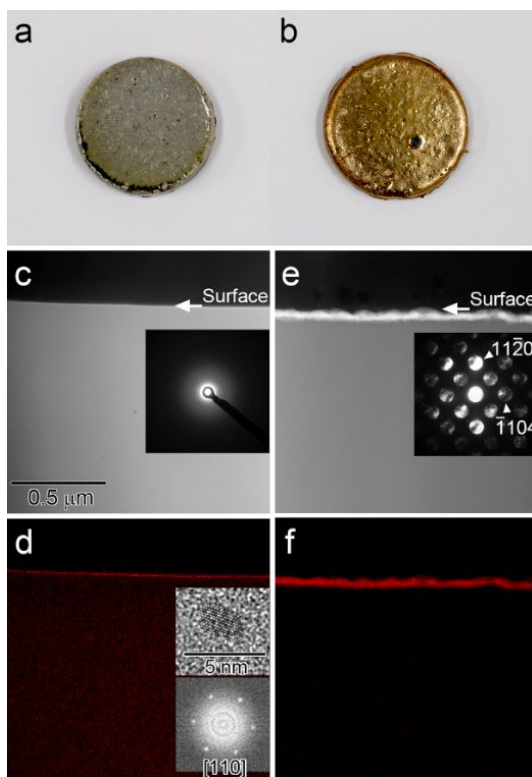


図2 備前焼粘土と K_2CO_3 を大気中にて 1230°C まで昇温後、 $\text{Ar}:\text{CO} = 90:10$ (vol%)の混合ガスを導入し、同じ温度で6h熱処理した後、混合ガス中で 900°C まで冷却し急冷した試料(a, c, d)および混合ガス中で 900°C まで冷却した後、大気中で2hアニールした試料(b, e, f)の表面写真、STEM像および鉄の分析結果。

備前焼作家による金彩備前焼の作製方法を調査したところ、備前焼粘土と稲わらを1200 付近まで昇温した後、還元雰囲気下で冷却すると現れやすいことがわかった。稲わらにはカリウム分が約13%(K_2O 換算)含まれており、備前焼粘土と反応すると液相が生成し、冷却するとガラス層となる³。よって、稲わらの代わりに試薬の炭酸カリウム(K_2CO_3 , 0.03g)を用い、備前焼粘土と熱処理した。また、薪や炭による還元は、電気炉内に一酸化炭素(CO)を導入して還元雰囲気とし、金彩備前焼の再現を試みた。図2に、備前焼粘土と炭酸カリウムを大気中にて1230 まで昇温

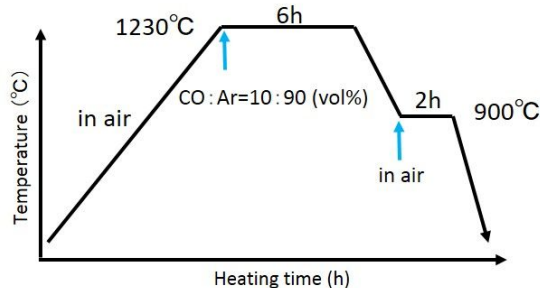


図3 本課題において金属光沢を有する試料が得られた熱処理条件。

した後、Ar/CO=90/10 (vol%)の混合ガスを導入し、1230 で6h熱処理した後、混合ガス中で900 まで冷却して急冷した試料(a, c, d)および混合ガス中で900 まで冷却した後、電気炉内を大気中とし、同温度で2h熱処理した試料(b, e, f)の表面写真、STEM-DF像および鉄の分析結果を示す。急冷した試料の表面(図2(a))には、無色のガラス相が生成し、金属光沢は現れず、試料表面の色調はグレーであった。EDSの結果(図2(d))、試料表面に鉄が濃化していることがわかった。詳細な電子顕微鏡観察の結果、試料表面部には粒子径が約5nmの金属鉄(α -Fe)が生成していた(図2(d)の挿入図)。金色の要因となる物質は、鉄の酸化物であるヘマタイトであるため、酸化雰囲気下での熱処理が必要である。そこで、混合ガス中で熱処理した後、種々の温度で酸化処理(アニール)を行った。その結果、混合ガス中で900 まで冷却した後、電気炉内を大気圧とし、900 で2hアニールを行った結果、試料表面は金色となることがわかった(図2(b))。また、STEM観察およびEDSによる元素分析の結果(図2(e, f))、作家が作製した金彩備前焼と同様、試料表面に厚さが約100nmのヘマタイト層が生成していることを確認した。

図3に、表面が金色の試料が得られた熱処条件を示す。備前焼粘土と K_2CO_3 を大気中にて1230 まで昇温すると、試料表面に液相が生成する。その後、炉内を還元雰囲気にすることにより、液相表面部の Fe^{3+} は還元され、粒子径が約5nmの α -Feが生成する。900 で炉内を大気中とアニールを行うと、 α -Feはヘマタイトに酸化され、これが核となりヘマタイトが結晶成長したと考えられる。

再現した試料表面に生成したヘマタイトの結晶方位をEDにより検討した結果、ヘマタイトのc軸は試料表面に平行であった。作家が作製した金彩備前焼の結果(図1(a)の挿入図)と比較すると、c軸が90°傾斜していることがわかった。通常、ヘマタイトは六角板状の粒子形態となり、粒子の厚さ方向がc軸となる。ヘマタイトの結晶方位は、備前焼粘土とカリウムの反応により生成する液相の厚さに依存すると考えられる。

銀彩備前焼の銀色は、金色部の外側に現れやすいことから、熱処理条件は金彩備前焼と同じであるが、備前焼粘土と反応するカリウム量が金色部より少ないと考えられた。そこで、種々の量の K_2CO_3 と備前焼粘土を熱処理し、色調と微構造の関連を検討した。図4は、0.02gの K_2CO_3 と備前焼粘土を図3の熱処理条件で作製した試料の表面部のTEM像である。表面付近までムライトが生成し、ヘマタイト層の厚さは~28nmであった。この試料の表面は、光沢はあるが黄色味が薄い色調であった。よって、金属光沢の色調は、試料表面に生成するガラスおよびヘマタイト層の厚さにより変化することが明らかとなった。

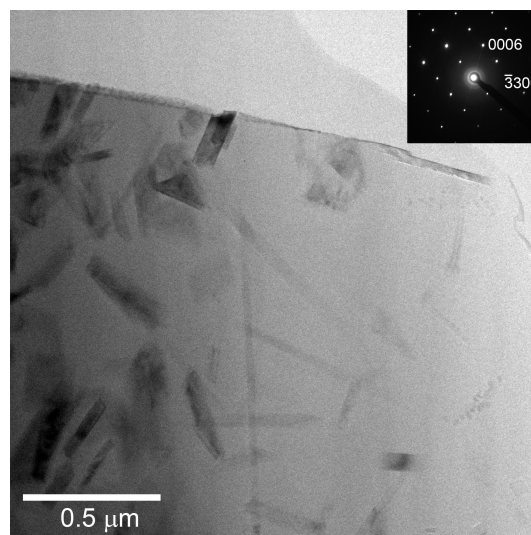


図4 0.02gの K_2CO_3 と備前焼粘土を図3の熱処理条件で作製した試料表面のTEM像。挿入図は表面部に生成したヘマタイトの電子回折図。

< 引用文献 >

- Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, R.Murakami, A.Do, L.Anthony, Y.Ikeda, M.Takano, Microstructure and Formation Process of the Characteristic Reddish Color Pattern Hidasuki on Bizen Stoneware: Reactions Involving Rice Straw. *Chem. Mater.* **16**, 3641-3646, 2004.
- H.Hashimoto, M.Nakanishi, H.Asaoka, T.Maeda, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, Preparation of Yellowish-Red Al-substituted α - Fe_2O_3 Powders and Their Thermalstability in Color, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 20282-20289, 2014.
- Y.Kusano, M.Fukuhara, J.Takada, A.Do, Y.Ikeda, M.Takano, Science in the Art of the Master Bizen Potter. *Acc. Chem. Res.* **43**, 906-915, 2010.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

T. Kunoh, Y. Kusano, M. Takeda, M. Nakanishi, S. Matsumoto, M. Takano, H. Kunoh, J. Takada, Formation of Gold Particles via Thiol Groups on Glycoconjugates Comprising the Sheath Skeleton of *Leptothrix*, *Geomicrobiology J.*, **36** [3], 251-260, 2019.

DOI.org/10.1080/01490451.2018.1550127

Y. Kusano, M. Fukuhara, T. Fujino, T. Fujii, J. Takada, M. Takano, Alchemy in the Art of Traditional Japanese Ceramics: Microstructure and Formation Mechanism of Gold-Colored Bizen Stoneware, *Cryst. Growth Des.*, **18**[7], 4017-4021, 2018. DOI. 10.1021/acs.cgd.8b00368.

T. Kunoh, M. Nakanishi, Y. Kusano, A. Itadani, K. Ando, S. Matsumoto, K. Tamura, H. Kunoh, J. Takada, Biosorption of metal elements by exopolymer nanofibrils excreted from *Leptothrix* cells, *Water Research*, **122**, 139-147, 2017. DOI.10.1016/j.watres.2017.05.003.

O. Naa, N. Kumada, A. Miura, T. Takei, M. Azuma, Y. Kusano, K. Oka, High-Pressure Polymorph of NaBiO_3 , *Inorg. Chem.*, **55**[12], 5747-5749, 2016. DOI.10.1021/acs.inorgchem.6b00947.

S. Yamamoto, Y. Kusano, Size-controlled Synthesis and Magnetic Properties of FePt/PbS Core/Shell Nanoparticles, *Chem. Lett.*, **45**[1], 78-80, 2016. DOI.10.1246/cl.150901.

T. Ohtani, Y. Kusano, K. Ishimaru, T. Morimoto, A. Togano, T. Yoshioka, Pre-milling Effects on Self-propagating Reactions in Mechanochemical Synthesis of CdSe and ZnSe, *Chem. Lett.*, **44**[9], 2015, 1234-1236. DOI.10.1246/cl.150475.

〔学会発表〕(計8件)

草野圭弘, 中田裕之, 福原 実, 金彩備前焼の微構造と形成メカニズム, 日本セラミックス協会 2019 年会, 平成 31 年 3 月 24 日, 工学院大学新宿キャンパス.

草野圭弘, 「土と炎の芸術」備前焼の科学, 平成 30 年度「リフレッシュ理解教室」, 応用物理学会中国四国支部, 平成 30 年 11 月 25 日. 岡山理科大学.

草野圭弘, 土と炎の芸術が織りなす芸術の科学, 第 9 回セラミックスの基礎学問研修会, 日本セラミックス協会中国四国支部, 平成 30 年 11 月 1 日. 岡山理科大学.

Y. Kusano, M. Fukuhara, Science in the art of the master Bizen potter, Stanford University Program in Ceramic Art, Science and Culture, “The Red and Black, Art & Science of Iron-Bearing Ceramic Surface” Mackenzie Room, Stanford University, Oct. 8, 2017.[招待講演]

伊藤雅春, 高橋英史, 藤岡淳, 酒井英明, 佐賀山基, 山崎裕一, 草野圭弘, 横山優一, 田久保耕, 平田靖透, 和達大樹, 十倉好紀, 石渡晋太郎, 擬 1 次元 Cu-O 鎖をもつ新規ペロブスカイト PrCuO_3 に対する La 置換効果および圧力効果, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 18 日(17-20 日), 大阪大学豊中キャンパス.

橋本英樹, 中西 真, 草野圭弘, 藤井達生, 高田 潤, ヘマタイト/アルミナ複合体の合成と色彩の評価, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 平成 29 年 3 月 18 日, 日本大学駿河台キャンパス.

高橋英史, 秋葉智起, 草野圭弘, 石渡晋太郎, 多彩な多形構造を示す遷移金属カルコゲナイド MX₂ の積層構造制御と熱電物性, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, 平成 28 年 9 月 6 日(5-7 日), 東京理科大学葛飾キャンパス.

Y. Kusano, M. Fukuhara, T. Fujino, J. Takada, M. Takano, Microstructure and Formation Mechanism of Golden Color Pattern on Traditional Japanese Stoneware, 14th International Conference of European Ceramic Society, (ECERS2015), 23 June, 2015, Toledo/Spain.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: セラミックス焼結体、ガラス成形品及びそれらの製造方法

発明者: 草野圭弘、福原 実

権利者: 学校法人加計学園

種類: 特許

番号: 特願 2018-27803

出願年: 2018

国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：福原 実

ローマ字氏名：(FUKUHARA, minoru)

所属研究機関名：岡山理科大学

部局名：工学部バイオ・応用化学科

職名：教授

研究者番号(8桁): 20150815

(2)研究分担者

研究分担者氏名：高田 潤

ローマ字氏名：(TAKADA, jun)

所属研究機関名：岡山大学

部局名：自然科学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁): 60093259

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。