

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月30日現在

機関番号：35311

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550194

研究課題名（和文） 備前焼における鉄系化合物の生成と色調に関する研究

研究課題名（英文） Study of Formation of Iron Compounds and Color Tone 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・教授

研究者番号：40279039

研究成果の概要（和文）：赤松を燃料として登り窯で焼成した備前焼の作品表面に形成する茶褐色模様様の構成相と微構造について検討した。模様中の主結晶相はスピネル($Mg(Al, Fe)_2O_4$)であることが明らかとなった。この相は、赤松から供給される Mg と備前焼粘土が反応することにより形成することがわかった。組成が $Mg:Al:Fe=1:2-x:x$ ($x=0.50-1.50$) となるよう秤量した MgO 、 Fe_2O_3 および Al_2O_3 の混合物を、備前焼粘土表面に塗布し、大気中にて $1250^\circ C$ で焼成した結果、登り窯で焼成した作品表面と同じ色調の試料作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：Formation phase and microstructure of brownish color pattern on Bizen stoneware heated in a noborigama (multi chambered climbing kiln) with red pine as a fuel was studied. The main crystalline phase in this pattern was found to be a spinel phase expressed as $Mg(Al, Fe)_2O_4$. Moreover, we found that the spinel phase was formed by a reaction between a Mg component supplied from red pine and Bizen clay. We succeeded in preparation of the brownish color pattern by painting a mixture of MgO , Fe_2O_3 and Al_2O_3 with a nominal composition of $Mg:Al:Fe=1:2-x:x$ ($x=0.50-1.50$) on Bizen pellets, and then heating at $1250^\circ C$ in air.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

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、スピネル、酸化鉄

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。備前焼を代表的する模様の一つに特徴的な赤色模様様の「緋襷(ひだすき)」がある。備前焼は釉薬を施さないため、焼成の際に作品は重ねて焼かれるが、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 $1200^\circ C$ 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、 $\alpha-Fe_2O_3$)に起因する赤色であることは良く知られていたが、模様様の微構造および形成過程は不明であった。報告者らは、「緋襷」模様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℃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、酸化アルミニウム(コランダム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)が析出し、冷却過程において、液相中の鉄イオンがヘマタイトとして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。

報告者は、備前焼に用いられる粘土中には、鉄分が磁器土に比べて約5倍(酸化鉄(Fe_2O_3)換算で約3wt%)含まれていることから、備前焼の黄、青、茶、黒、金や銀色模様の形成にも鉄系化合物の生成が関与していると考えている。本研究では、備前焼の茶褐色模様に着目して研究を行った。この模様は、赤松を燃料として登り窯で焼成した場合に現れ、電気炉での焼成では形成しない。よって、この模様は赤松の成分との反応により形成すると考えられるが、その詳細は全くわかっていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、これまで作家の経験と熟練、伝統的手法によって作製されてきた備前焼模様の形成条件および形成メカニズムを材料化学的観点から解明し、模様を人工的に再現性良く作製することを目的としている。本研究では、赤松を燃料として登り窯で焼成された作品表面に形成する「紫蘇」模様とも称される茶褐色について検討した。

この茶褐色模様が電気炉にて人工的に作製することができれば、木材資源の消費および環境負荷を低減できるばかりでなく、化学的根拠に基づく新規顔料開発につながることから、詳細な研究が必要である。

このような芸術と科学を融合させた研究は、伝統を正確に継承する上でも極めて重要である。

3. 研究の方法

連携研究者である備前焼作家(岡田輝雄)より提供された、登り窯で焼成された備前焼試料片について、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 CCl_4 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イオンの化学状態は、メスバウアー分光法

により決定した。

茶褐色模様の再現実験では、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 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子(以後、備前焼粘土と称する)、登り窯焼成後の赤松の灰、特級試薬の MgO 、 Fe_2O_3 および Al_2O_3 を出発原料として用いた。 $\text{Mg}:\text{Al}:\text{Fe}=1:2-x:x$ ($x=0-2.00$)となるよう秤量した混合物を、加圧・成形した備前焼粘土のペレット状試料表面に塗布し、種々の酸素分圧下で熱処理した。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。模様の微構造は、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 観察用試料は、試料表面を47%のHF溶液に約1分間浸してガラス相を除き、ガラス相中に生成した結晶相を超音波により CCl_4 に分散させ、これをマイクログリッドに滴下して作製した。また、備前焼粘土および赤松の灰は、蛍光 X 線分析(XRF)により成分分析を行った。

4. 研究成果

(1) 茶褐色模様部の構成相と微構造

図1に、連携研究者から提供された備前焼表面の結晶相のSEM観察結果を示す。備前焼粘土のみを大気中にて熱処理した場合、主生成相は針状のムライト(図中右上の針状粒子、 $(\text{Al}, \text{Fe})_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)であるが、茶褐色模様中の主結晶相は図1に示す $\sim 1\mu\text{m}$ の八面体粒子であった。

図1の粒子について、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)による元素分析を行った結果を図2に示す。図2(a)は、図1の粒子の高角度散乱暗視野像(HAADF)である。これらの粒子は、主にAl(b)、Fe(c)およびMg(d)からなる酸化物であることがわかった。粉末 X 線回折

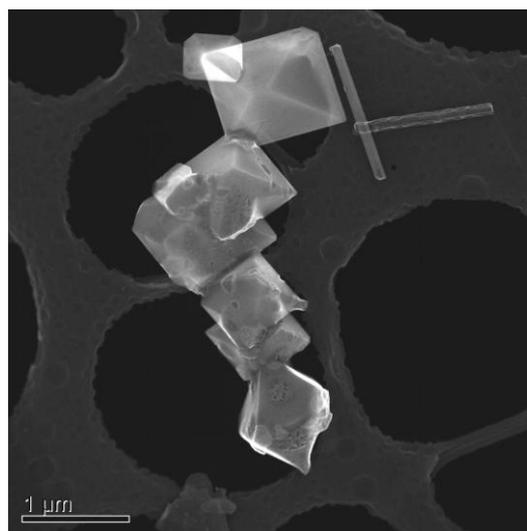


図1 備前焼茶褐色模様中の結晶相のSEM像。写真右上の針状粒子はムライト粒子($(\text{Al}, \text{Fe})_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)。

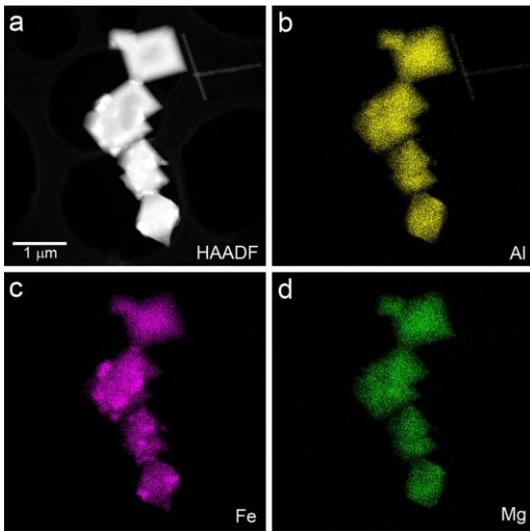


図2 図1の粒子の高角度散乱暗視野像(HAADF)(a)、Al(b)、Fe(c)およびMg(d)マップ像。

結果、粒子形態および元素分析結果を考慮すると、これらの粒子は $Mg(Al, Fe)_2O_4$ で表されるスピネル構造化合物(以後、スピネルと称する)であると判断された。

図2(a)のHAADF像において、 $\sim 1 \mu m$ の粒子以外に、 $\sim 0.5 \mu m$ の八面体粒子が存在している。これらの粒子にはFeが多く含まれ、AlおよびMgはほとんど含まないことから、酸化鉄であると判断された。茶褐色部のXRDパターンにおいて、スピネル($Mg(Al, Fe)_2O_4$)の回折線の低角側に回折線が観察されることから、酸化鉄はスピネル構造であるマグネタイト(Fe_3O_4)であることがわかった。

図3に、スピネルおよびマグネタイト両相が共存する部分の電子線回折結果を示す。電子線はスピネルに対し[001]入射である。

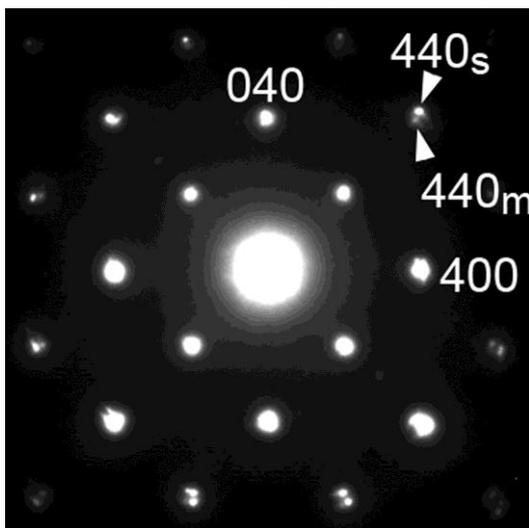


図3 スピネル($Mg(Al, Fe)_2O_4$)およびマグネタイト(Fe_3O_4)の電子線回折結果。

(440)の回折点分離しており、 d 値から求めた格子定数は、 $a \approx 0.81nm$ および $a \approx 0.84nm$ であった。 $a \approx 0.84nm$ は、マグネタイトの値 $a = 0.8396nm$ と良く一致した。両相の結晶方位は完全に一致していることから、マグネタイトはスピネルにエピタキシャル成長していることが明らかとなった。

登り窯にて低酸素分圧下で焼成した場合、作品表面は黒色になる。低酸素分圧下では、鉄イオンが Fe^{2+} に還元され、マグネタイト(黒色)の生成量が増加するため、作品表面が黒色になると考えられる。両相の生成量の違いにより作品表面の色調が変化すると考えられる。

(2) 茶褐色模様の形成過程の検討

登り窯焼成後の赤松の灰について分析を行った結果、主成分のCaO(64.9wt%)についてMgO(9.86wt%)が含まれていることがわかった。よって、茶褐色模様は赤松中のMgと備前焼粘土が反応することにより形成することがわかった。この結果を基に、ペレット状の備前焼粘土表面にMgOを塗布し焼成することにより模様の再現を試みた。しかし、試料表面は黄褐色の「胡麻」模様となり茶褐色模様は形成しなかった。Mgの反応量および反応温度について今後検討する必要がある。

(3) 着色構成相であるスピネルの合成

茶褐色模様の構成相は、(1)の結果からスピネル($Mg(Al, Fe)_2O_4$)およびマグネタイト(Fe_3O_4)であることを明らかにした。そこで、 $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x=0-2.00$)を合成し、生成物の色調について検討した。

図4に、スピネルの鉄置換材の粉末写真を示す。鉄置換により試料は茶褐色となり、置換量が増加すると色調が濃くなり、全て鉄置換した試料($x=2.00$)(h)は黒色となった。XRDの結果、これらは全てスピネル相単相であった。これらスピネル相を顔料として備前焼粘土表面に塗布し焼成することにより、電気炉において登り窯と同様の色調の再現を試みた。

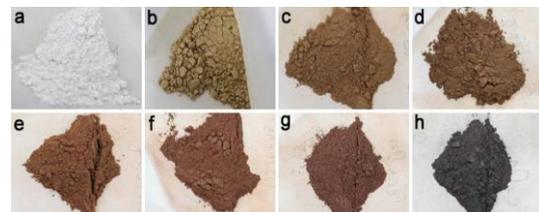


図4 試薬により合成した鉄置換スピネル相($MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x=0-2.00$))の粉末写真。 $x=0$ (a)、0.25(b)、0.50(c)、0.75(d)、1.00(e)、1.25(f)、1.50(g)および2.00(h)。

(4) 茶褐色模様の再現

上記(3)で得られた結果を基に、 $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x=0.50, 1.00$ および 1.50)となるよう MgO 、 Fe_2O_3 および Al_2O_3 試薬を秤量し混合した後、ペレット状備前焼粘土表面に塗布して、実際に登り窯で焼かれる温度の $1250^\circ C$ で焼成した。焼成後の試料表面には、茶褐色のスピネル相の生成は確認できたが、備前焼粘土との密着性に欠け、試料はラフな表面であった。報告者はこれまで、備前焼の「緋襷」模様の研究において、稲ワラ中のカリウムと備前焼粘土が反応し、備前焼表面にガラス相が生成することを見出している。そこで、スピネル原料の混合物を、 $4M$ の KCl 溶液に分散させ、これを備前焼粘土表面に塗布して焼成を行った。図5に、焼成後の試料表面写真を示す。いずれの試料も茶褐色模様となり、登り窯で焼成した場合と同じ色調の再現に成功した。

本研究では、大気中でのみ焼成を行ったが、酸素分圧と色調の関連を検討する必要がある。

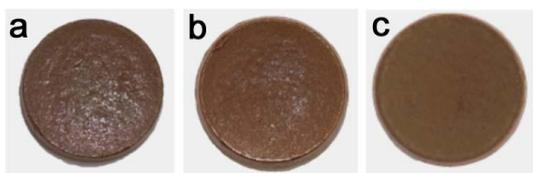


図5 MgO 、 Fe_2O_3 および Al_2O_3 を $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x=0.50$ (a)、 1.00 (b)および 1.50 (c))となるよう秤量した混合物を、 $4M$ の KCl 溶液に分散させ、これを備前焼粘土表面に塗布し、大気中にて $1250^\circ C$ で焼成した後の試料表面写真。

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6件)

- ① Y. Kusano, T. Danno, K. Tokunaga, N. Kamochi, H. Hashimoto, M. Nakanishi, T. Fujii, M. Fukuhara, J. Takada, Microstructure and Formation Conditions of the Reddish Hi-iro Marking on Traditional Japanese Ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** [12], 2011, 942-946, 査読有.
- ② 團野瑛章, 草野圭弘, 浅岡裕史, 中西真, 藤井達生, 池田靖訓, 高田潤, ビックスバイト型 β - Fe_2O_3 の生成機構, 粉体および粉末冶金, **58** [9], 2011, 529-534, 査読有.
- ③ S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsujii, H. Kageyama, T. Ono, M. Takano Transformation of Nano- to Mesosized Iron Oxide Cores to α - Fe within Organic Shells Preserved Intact, *Chem. Mater.*, **23** [6], 2011, 1564-1569, 査読有.
- ④ Y. Kusano, M. Fukuhara, J. Takada, A. Doi, Y. Ikeda, M. Takano, Science in the Art of the Master Bizen Potter, *Acc. Chem. Res.*, **43** [6] (2010) 906-915, 査読有.
- ⑤ 草野圭弘, 備前焼「緋襷」模様の微構造と形成過程, *日本結晶学会誌*, **51** [1] (2009) 134-135, 査読有.
- ⑥ Y. Kusano, A. Doi, 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. Am. Ceram. Soc.*, **92** [8] (2009) 1840-1844, 査読有.

[学会発表] (計10件)

- ① 大森由里絵, 草野圭弘, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 備前焼「茶褐色」模様の材料科学的研究, 粉末冶金協会平成23年度秋季大会, 平成23年10月28日, 阪大コンベンションセンター.
- ② Y. Kusano, Y. Kojima, M. Fukuhara, J. Takada, Y. Ikeda, M. Takano, Science in the art of a traditional Japanese stoneware, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 18, 2010, Honolulu/Hawaii.
- ③ T. Danno, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, Y. Kusano, J. Takada, Topotactic phase transformation of β - Fe_2O_3 into α - Fe_2O_3 , 2010, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 18, 2010, Honolulu/Hawaii.
- ④ Y. Kusano, M. Takano, Science in the reddish Hidasuki pattern of the Bizen potter, French-Japanese Workshop on Science for Conservation of Cultural Heritage, 4 November 2010, Auditorium

Marie Curie du CNRS, Paris/France, 招待講演.

- ⑤ 草野圭弘, 小島悠揮, 福原実, 團野瑛章, 高田潤, 高野幹夫, 緋色模様の微構造と形成条件, 粉末冶金協会平成 22 年度秋季大会, 平成 22 年 11 月 9 日, 京大百周年時計台記念館.
- ⑥ 團野瑛章, 浅岡裕史, 中西 真, 藤井達生, 高田潤, 池田靖訓, 草野圭弘, ビックスパイト型 β -Fe₂O₃ の生成機構について(5) - β -Fe₂O₃ と α -Fe₂O₃ の結晶学的方位関係一, 粉体粉末冶金協会平成 22 年度秋季大会, 平成 22 年 11 月 9 日, 京大百周年時計台記念館.
- ⑦ 草野圭弘, 備前焼模様の微構造および形成過程, 2009 年「多元系機能材料研究会」年末講演会, 応用物理学会多元系機能材料研究会, 平成 21 年 12 月 11 日, 鷺羽ハイランドホテル, 招待講演.
- ⑧ 杉原良美, 小澤正典, 草野圭弘, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 「銀彩」備前焼模様の微構造と形成条件, 粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会, 平成 21 年 10 月 27 日, 名古屋国際会議場.
- ⑨ 團野瑛章, 浅岡裕史, 中西 真, 藤井達生, 高田潤, 池田靖訓, 草野圭弘, ビックスパイト型 β -Fe₂O₃ の生成機構について(4), 粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会, 平成 21 年 10 月 27 日, 名古屋国際会議場.
- ⑩ 草野圭弘, 福原実, 高田潤, 池田靖訓, 高野幹夫, 備前焼中のムライトへのイプシロン酸化鉄のエピタキシャル成長, 粉体粉末冶金平成 21 年度春季大会, 平成 21 年 6 月 3 日, 京都工繊大.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 複合粒子を含む粉体及びその製造法
発明者: 福原 実、小村俊介、草野圭弘
権利者: 財団法人岡山県産業振興財団
種類: 特許
番号: 特開 2010-260935
出願年月日: 平成 21 年 5 月 1 日
国内外の別: 国内

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・教授
研究者番号: 40279039

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

岡田 輝雄 (OKADA TERUO)
倉敷芸術科学大学・芸術学部・教授
研究者番号: 20289226