

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日現在

機関番号：35311

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550240

研究課題名(和文) 陶磁器表面に形成する金属光沢模様における酸化鉄関連化合物の生成と色調の関連

研究課題名(英文) Relation between Iron Related Oxides Formation and Color Tone on Metallic Luster Patterns on Traditional Japanese Ceramics

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属光沢を有する備前焼および施釉陶器について、模様構成相と微構造を検討した。金属光沢を有する備前焼表面には、厚さ~100nmのヘマタイト(アルファ型酸化鉄、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粒子が主に観察された。金属光沢を有する施釉陶器の釉薬表面にも、厚さ~60nmのヘマタイトが生成していることがわかった。これらの金属光沢模様の形成には、冷却時の雰囲気と速度が重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Formation phase and microstructure of metallic luster color pattern on traditional Japanese unglazed Bizen stoneware and glazed earthenware were studied. Well-oriented hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles with ~100nm in thickness were formed in metallic luster pattern on Bizen stoneware. Hematite particles with ~60nm in thickness were also formed on the surface of the metallic luster glassy phase. The reduced atmosphere on cooling process after heating in air and cooling rate were found to be important factors for the formation of metallic luster color pattern on traditional Japanese ceramics.

研究分野：無機材料化学

キーワード：セラミックス 備前焼 酸化鉄

### 1. 研究開始当初の背景

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わらが巻かれる。稲わらを巻いた作品を1200℃付近で焼成すると、稲わらと接触していた部分が赤く発色する。しかし、模様の特徴および形成過程についての詳細は不明であった。報告者らは、この「緋襷」模様の微構造および形成メカニズムについて詳細に検討した結果、ユニークな結晶成長を經由して模様が形成することを見出した(Kusano 他, *Chem. Mater.*, 16, 3641, 2004)。すなわち、1200℃付近で備前焼粘土と稲わらの成分であるカリウムが反応し生成した液相中に、コランダム(酸化アルミニウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )が析出し、冷却過程においてヘマタイト(酸化鉄、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )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。先に析出するコランダムは無色のため発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、粒成長が起らないため、高温の熱処理にも関わらず鮮やかな赤色模様となることを明らかにした。

備前焼が焼かれる登り窯内部の雰囲気は均一ではなく、作品が焼かれる場所によって酸素分圧が異なり作品の色も変化する。そこで報告者らは、焼成時の酸素分圧と模様の色調および微構造の関連について詳細に検討した結果、非常にユニークな酸化鉄の結晶成長を見出した。 $\text{N}_2/\text{O}_2=99/1$ の混合ガス中で熱処理した試料表面は、「窯変(ようへん)」と呼ばれるオレンジ色を示し、この模様中には針状のムライト( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )に柱状の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がエピタキシャル成長することを世界で初めて見出した。また、 $\text{N}_2/\text{O}_2=98/2$ の混合ガス中で熱処理した試料中では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子形態はデンドライト状に変化し、ムライト結晶との方位関係も変化することを見出した(Kusano 他, *Chem. Mater.*, 20, 151, 2008)。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は高い保磁力( $H_c$ )を有し、構成元素は資源的に豊富であり、希土類元素フリーであることから近年注目されている磁性材料である(Jin 他, *Adv. Mater.* 16, 48, 2004)。

このように、伝統セラミックスの中にも、先端材料の合成技術の開発につながる可能性のある情報が含まれているため、詳細に検討する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、備前焼を含む陶磁器表面に現れる金属光沢模様の生成相と形成メカニズムを解明することを目的とした。

備前作家は、金や銀色などの金属光沢模様は、燃料の赤松の「炎」により形成し、作品表面に付着した炭素膜の干渉色に起因していると考えている。しかし、報告者らは、赤松を燃料として登り窯で焼成された作品表面は、赤松からのMgの供給により八面体状のスピンル相( $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ )およびマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の生成により茶褐色から黒色となる

ことを見出した。本研究では、備前焼作家から提供された金属光沢を有する備前焼の試料片について、模様の微構造を解明し、模様の形成条件を明らかにし、試薬を用いて模様の再現を試みることを目的としている。また、釉薬が施された陶磁器表面に現れる金属光沢模様中の生成相と比較検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究協力者から提供された金属光沢を有する備前焼について、粉末X線回折(XRD)により生成相を同定した。模様中の結晶相の微構造観察は、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。模様中の結晶相は、ガラス相中に生成しているため、47%のHF溶液で約30秒間エッチングしガラス相を除去し、四塩化炭素中に超音波により結晶相を分散した後、これをマイクログリッドに滴下してTEM用試料とした。

模様の再現実験は、備前市観音地区で採掘された粘土を100 $\mu\text{m}$ 以下に分級した粒子を出発原料(備前焼粘土)とした。これを加圧・成型し、直径20mmのペレット状試料を作製し、その上に稲わらを置き、種々の熱処理条件下で焼成した。得られた試料について、XRD、SEMおよびTEMにより評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属光沢を有する備前焼の構成相と微構造

図1に、研究協力者から提供された金色の備前焼の金色部の結晶相の電子顕微鏡観察結果を示す。備前焼粘土のみを焼成した場合、針状結晶のムライトが主相として生成するが、金色部にはムライトの生成はほとんどなく、図1のような板状結晶相が観察された。元素分析の結果、主に鉄と酸素が検出されたことから、酸化鉄であると考えられた。メスバウア分光測定の結果、この酸化鉄はヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )であることが明らかとなった。この板状ヘマタイトは単結晶ではなく、配向性の良い多結晶であり、厚さは~100nmであることがわかった。

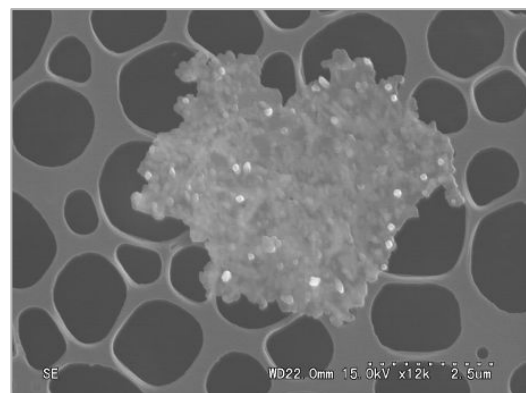


図1 金色模様中に観察された酸化鉄粒子。

## (2) 金属光沢を有する備前焼の形成条件

備前焼作家への調査の結果、備前焼表面に現れる金属光沢模様は、作品の底に稲わらを敷く、または器状の作品の内側に稲わらを入れ、伏せて登り窯で焼成し、所定の温度に達した後、薪や炭などを投入し、還元雰囲気として冷却した場合に現れることがあることがわかった。これらのことから、金属光沢は、還元雰囲気下でヘマタイトが液相中に析出することにより形成すると考えられた。

## (3) 金属光沢模様の再現

上記の(2)で得られた結果を基に、電気炉を用いて金属光沢を有する備前焼の作製を試みた。

備前焼粘土のペレット状試料および稲わらをアルミナるつぼに入れ、大気中にて 1 /min で 1250 まで昇温した後、窒素ガス中にて 1000 まで 1 /min(a)、5 /min(b)、10 /min(c)および 25 /min(d)の速度で冷却後、大気中にて室温まで冷却した。得られた試料の表面写真を図 2 に示す。(a)は、備前焼を代表する赤色模様の「緋襷」と思われる。冷却速度が速くなると赤色は弱くなり黄味が強くなることがわかった。また、(d)の試料表面には光沢透明ガラスのみが生成し、素地部の色とほとんど同じであった。

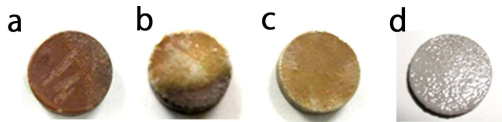


図 2 備前焼粘土と稲わらを大気中にて 1 /min で 1250 まで昇温した後、窒素ガス中にて 1000 まで 1 /min(a)、5 /min(b)、10 /min(c)および 25 /min(d)の速度で冷却した試料の表面写真。

図 3 に、図 2 の試料の分光測色結果を示す。図中に、備前焼作家から提供された、金色に近い金属光沢を有する備前焼(図中の金備前)の測色結果を示した。測色結果は CIE1976  $L^*a^*b^*$  で示しており、 $L^*$ は明度、 $a^*$ および  $b^*$ は、それぞれ赤および黄を示している。冷

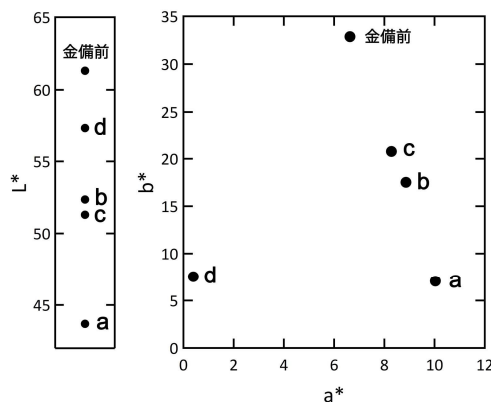


図 3 図 2 の試料表面の分光測色結果。

却速度が低下するに従い、 $a^*$ の値は小さくなり、赤色の色調が弱くなっていることがわかる。一方、 $b^*$ の値は大きくなり、金色に近い備前焼の値に近づくことが明らかになり、現在、詳細に検討している。

## (4) 金属光沢を有する施釉陶器の微構造観察

鉄分を多く含む釉薬を酸化雰囲気下で焼成および冷却すると黒色釉となるが、還元雰囲気下で冷却すると、釉薬表面は金属光沢となる。13wt% のヘマタイトを含む釉薬を施し、1260 まで昇温した後、約 1000 まで還元雰囲気下で冷却することにより、釉薬表面が金属光沢に呈した陶器について検討した。

図 4 に、釉薬断面の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像(HAADF-STEM)(a)、Al(b)、Si(c)および Fe(d)の元素マップ像を示す。釉薬表面から約 280nm の下部に幅約 60nm の白い層が存在する。元素分析の結果、この層は備前焼の結果と同じく、炭素膜ではなくヘマタイトであることがわかった。

以上の結果から、陶磁器表面に現れる金属光沢は、ヘマタイトとガラスに起因することを明らかにした。

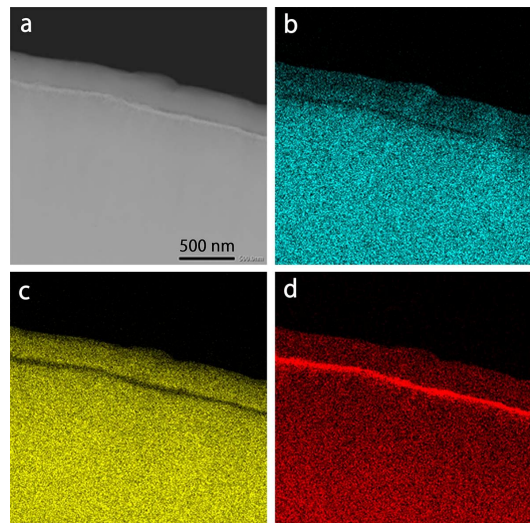


図 4 施釉陶器断面(釉薬部)の HAADF-STEM (a)および元素マップ像。Al(b)、Si(c)および Fe(d)。

## 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 1 6 件 )

H.Hashimoto, M.Nakanishi, H.Asaoka, T. Tomoaki, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada Preparation of Yellowish-Red Al-Substituted  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Powders and Their Thermostability in Color, 査読有, ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 20282-20289, 2014.

草野圭弘, 福原 実, 備前焼模様の微構造と形成過程, 査読有, 日本結晶学会誌, **56**, 179-185, 2014.

I.Yamada, K.Shiro, H.Etani, S.Marukawa, N.Hayashi, M.Mizumaki, Y.Kusano, S.Ueda, H.Abe, T.Irifune, Valence Transitions in Negative Thermal Expansion Material  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , 査読有, Inorg., Chem., **53**, 10563-10569, 2014.

I.Yamada, H.Etani, K.Tsuchida, S.Marukawa, N.Hayashi, T.Kawakami, M.Mizumaki, K.Ohgushi, Y.Kusano, J.Kim, N.Tsuji, R.Takahashi, N.Nishiyama, T.Inoue, T.Irifune, M.Takano, 査読有, Control of Bond-Strain-Induced Electronic Phase Transitions in Iron Perovskites, Inorg. Chem., **52**, 13751-13761, 2013.

H.Hashimoto, A.Itadani, T.Kudoh, S.Fukui, Y.Kuroda, M.Seno, Y.Kusano, Y.Ikeda, Y.Benino, T.Nanba, M.Nakanishi, T.Fujii, J.Takada, Nano-Micrometer-Architectural Acidic Silica Prepared from Iron Oxide of *Leptothrix ochracea* Origin, 査読有, ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 2013, 5194-5200.

原田達也, 江木俊雄, 草野圭弘, 清水一郎, 高田潤, 圧密試験による瓦用粘土成形体の乾燥変形要因の検討, 査読有, 粘土科学, **51**, 2013, 95-106.

辻 広美, 村上 隆, 宮崎敬士, 橋本英樹, 團野瑛章, 草野圭弘, 菊地孝宏, 中西 真, 藤井 達生, 高田潤, 熊本県下扇原遺跡出土古代ベンガラのカラクターリゼーション, 査読有, 粉体および粉末冶金, **60**, 2013, 146-153.

H.Etani, I.Yamada, K.Ohgushi, N.Hayashi, Y.Kusano, M.Mizumaki, J.Kim, N.Tsuji, R.Takahashi, N.Nishiyama, T.Inoue, T.Irifune, M.Takano, Suppression of Intersite Charge Transfer in Charge-Disproportionated Perovskite  $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , 査読有, J. Am. Chem. Soc., **135**, 2013, 6100-6106.

H.Hashimoto, A.Itadani, T.Fujii, M.Nakanishi, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, Y.Kuroda, J.Takada, Nano-micro-architectural composites with acid properties: Magnetic iron oxides/amorphous silicate prepared from iron oxide produced by iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*, 査読有, Mater. Res. Bull., **48**, 2013, 1174-1177.

T.Danno, D.Nakatsuka, Y.Kusano, H.Asaoka, M.Nakanishi, T.Fujii, Y.Ikeda, J.Takada, Crystal Structure of  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and Topotactic Phase Transformation to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 査読有, Cryst. Growth Des., **13**, 2013, 770-774.

H.Hashimoto, A.Itadani, T.Kudoh, Y.Kuroda, M.Seno, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Nakanishi, T.Fujii, J.Takada, Acidic Amorphous Silica Prepared from Iron Oxide of Bacterial Origin, 査読有, ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 2013, 518-523.

H.Hashimoto, T.Fujii, S.Kohara, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Nakanishi, Y.Benino, T.Nanba., J.Takada, Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin, 査読有, Mater. Chem. Phys., **137**, 2012, 571-575.

H.Hashimoto, H.Asaoka, T.Nakano, Y.Kusano, H.Ishihara, Y.Ikeda, M.Nakanishi, T.Fujii, T.Yokoyama, N.Horiishi, T.Nanba, J.Takada, Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin, 査読有, Dyes and Pigments, **95**, 2012, 639-643.

H.Hashimoto, T.Fujii, S.Kohara, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Nakanishi, Y.Benino, T.Nanba, J.Takada, Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin, 査読有, Mater. Chem. Phys., **137**, 2012, 571-575.

H.Tsuji, R.Murakami, T.Miyazaki, H.Hashimoto, T.Danno, T.Kikuchi, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, Characterization of Ancient Iron Oxide Pigment, Bengala, Excavated from Japanese Archaeological Site, 査読有, Proc. Powder Metallurgy World Congress & Exhibition(PM2012), 2012, P-T16-144.

Y.Oomori, Y.Kusano, M.Nakanishi, T.Fujii, M.Fukuhara, J.Takada, Microstructure and Formation Conditions of Brownish Color Pattern on Traditional Japanese Stoneware, 査読有, Proc. Powder Metallurgy World Congress & Exhibition(PM2012), 2012, P-T16-143.

#### 学会発表] (計6件)

橋本英樹, 板谷篤司, 工藤孝幸, 黒田泰重, 妹尾昌治, 草野圭弘, 池田靖訓, 中西 真, 藤井達生, 高田潤, 細菌由来酸化鉄を前駆体として作製した多孔質酸性非晶質シリカの特徴, 粉体粉末冶金協会平成25年度秋季大会, 平成25年11月27日, 名古屋国際会議場.

H.Hashimoto, H.Asaoka, T.Nakano, Y.Kusano, H.Ishihara, Y.Ikeda, M.Nakanishi, T.Fujii, T.Yokoyama, N.Horiishi, T.Nanba, J.Takada, Preparation, microstructure, and colour tone of microtubule material composed of hematite / amorphous - silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial

origin, 13th Conference of the European Ceramic Society (ECERS XIII), 26-27 June, 2013, Limoges/France.

Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, Y.Ikeda, M.Takano, Epitaxial growth of epsilon iron oxide on mullite found through studies on traditional Japanese stoneware, 13th Conference of the European Ceramic Society (ECERS XIII), 26-27 June, 2013, Limoges/France.

橋本英樹, 浅岡裕史, 中野拓也, 草野圭弘, 石原博通, 池田靖訓, 中西 真, 藤井達生, 横山直範, 堀石七生, 難波徳郎, 高田 潤, 鉄酸化細菌由来が作る非晶質酸化鉄からの新規赤色顔料の作製および微細構造と色特性, 粉体粉末冶金協会平成24年度秋季大会, 平成24年11月20日, 立命館大(草津).

H.Tsuji, R.Murakami, T.Miyazaki, H.Hashimoto, T.Danno, T.Kikuchi, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, Characterization of Ancient Iron Oxide Pigment, Bengala, Excavated from Japanese Archaeological Site, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition(PM2012), 17 October, 2012, Pacifico Yokohama.

Y.Oomori, Y.Kusano, M.Nakanishi, T.Fujii, M.Fukuhara, J.Takada, Microstructure and Formation Conditions of Brownish Color Pattern on Traditional Japanese Stoneware, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition(PM2012), 17 October, 2012, Pacifico Yokohama.

#### [ 図書 ] ( 計 1 件 )

French-Japanese Workshop Science for Conservation of Cultural Heritage, Edited N.kamba, M.Menu, (Éditeurs Hermann, Paris), pp.29-37, Oct. 25, 2012, ISBN:978 2 7056 8399 3.

#### 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・特任教授  
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