

受賞記念講演：平成 17 年度研究進歩賞

備前焼模様「緋(火)襷」の材料科学的研究

草野 圭弘^{☆1}, 山口 一裕^{☆2}, 福原 実^{☆3}, 土井 章^{☆4}^{☆1} 倉敷芸術科学大学芸術学部工芸・デザイン学科, 〒712-8505 倉敷市連島町西之浦 2640.^{☆2} 岡山理科大学理学部基礎理学科, 〒700-0005 岡山市理大町 1-1.^{☆3} 岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科, 〒700-0005 岡山市理大町 1-1.^{☆4} 倉敷芸術科学大学生命科学部生命動物科学科, 〒712-8505 倉敷市連島町西之浦 2640.

Scientific Study of “Hidasuki” Pattern on Bizen Stoneware

Yoshihiro Kusano^{☆1} Kazuhiro Yamaguchi^{☆2}, Minoru Fukuhara^{☆3} and Akira Doi^{☆4}^{☆1} Department of Applied Arts and Design, College of the Arts, Kurashiki University of Science and the Arts, 2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki 712-8505, Japan.^{☆2} Department of Applied Science, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan.^{☆3} Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan.^{☆4} Department of Comparative Animal Science, College of Life Science, Kurashiki University of Science and the Arts, 2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki 712-8505, Japan.

Received November 6, 2006

SYNOPSIS

The microstructure and formation process of Hidasuki, a characteristic reddish pattern on traditional Japanese unglazed stoneware called Bizen, was studied through model experiments. Pellets of the Bizen clay mined at Bizen-shi/Okayama pref. were heated to 1250°C with and without rice straw and then cooled at different rates. A reddish color pattern appeared for relatively slowly cooled samples when rice straw was present. Owing to the presence of potassium in the rice straw, mullite ($3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a major phase formed in the absence of rice straw, was replaced by corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), and others in the surface region of about 50 μm in depth. The corundum precipitated as hexagonal plate-like crystals, and on the edges of these crystals the hematite grew epitaxially. The growth continued so that the primary corundum crystals were wholly covered by hematite to form a specific single crystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ structure.

KEY WORDS

Bizen stoneware, hidasuki, corundum, hematite, epitaxial growth

1 緒 言

備前焼は、六古窯(信楽、常滑、瀬戸、越前、丹波、備前)の一つであり、古墳時代の須恵器が発展したもので、約1000年の歴史を有する伝統的な焼き物である。備前焼は、無釉焼き締め陶と言われる焼き物で、釉薬を施さずに一回の焼成で完成される。しかし、焼成後の作品の表面には、様々な色の模様が現れるため「土と炎の芸術」とも称され、そのシンプルな美しさから茶道などで珍重されてきた。

備前焼模様には、窯焚きの燃料として用いられる赤松の灰と素地との反応により現れる黄色模様の「胡麻」、灰や炭に埋もれた場所に現れる「窯変」、赤色模様の「緋襷(火襷)」、還元焼成により現れる「青備前」等がある。Fig.1に、特徴ある赤色の「緋襷」模様を示す。この模様の名前は、緋色の襷模様由来するが、炎のような模様であることから「火襷」



Fig.1 Bizen hidasuki bowl made by Teru Okada.

とも表記される。備前焼は、釉薬を施さずに焼かれるため、作品を詰めて重ねて焼かれるが、その際に作品を置く棚板や他の作品との接触を避けるため稲藁が使用される。これらを1200℃付近で焼成すると、稲藁と接触していた部分に赤色模様の「緋櫓」が現れる。稲藁は、有機物の燃焼後、主成分がクリストバライト(SiO_2)の灰となり備前焼表面に残り、これが接触防止材として作用する。「緋櫓」模様の赤色は、柿右衛門様式に代表される赤絵の原料に用いられる材料と同様、ヘマタイト(酸化鉄, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に起因する赤色であることは良く知られていた¹⁻³⁾。しかし、「緋櫓」模様の微細構造およびヘマタイトの析出過程の詳細は明らかにされていなかった。本研究では、「緋櫓」の微細構造について透過型電子顕微鏡を用いて明らかにし、模様の形成過程について研究を行った⁴⁾。その結果、「緋櫓」模様は非常にユニークな結晶成長を経由して形成することが明らかになったので報告する。

2 実験方法

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106 μm 以下の粒子を出発原料とした。これを加圧・成形してペレット状試料(径20mm, 厚さ約2mm)とし、その上に稲藁を置き、室温から1250℃まで1℃/minの速度で昇温した後、急冷または800℃まで種々の速度で冷却した。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。試料表面の微細構造は、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1MのHF溶液に5分間浸してガラス相を除き、ガラス相中に生成

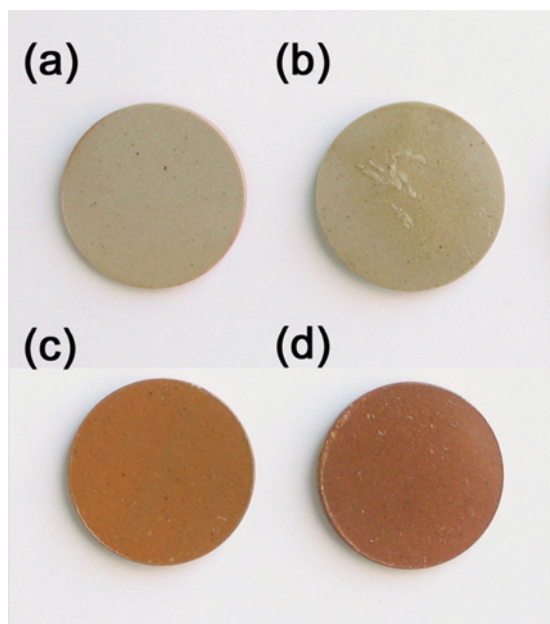


Fig.2 Colors of samples heated with and without rice straw on the surface in air at 1250℃. Sample (a) was heated without rice straw and then cooled to 800℃ at a rate of 1℃/min. Samples (b–d) were heated with rice straw and then (b) quenched, (c) cooled to 800℃ at a rate of 10℃/min, and (d) cooled to 800℃ at 1℃/min. The tone of the reddish color became deeper with decreasing cooling rate.

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作製した。

3 結果と考察

備前焼粘土中には鉄分が多く含まれ、酸化鉄(Fe_2O_3)に換算して約3wt%弱の鉄分が含まれている⁵⁾。一方、稲藁中にはケイ素に次いでカリウムが多く含まれ、1000℃で熱処理した灰中には酸化カリウム(K_2O)として約13wt%のカリウム分が存在している¹⁻⁴⁾。「緋櫓」模様は備前焼粘土と稲藁中のカリウムとの反応により生成する。

Fig.2に、備前焼粘土の表面に稲藁を置いて1250℃で熱処理した後、種々の速度で冷却した後の試料表面写真を示す。(a)は、備前焼粘土のみを熱処理した後、1℃/minの速度で冷却した試料(素地)である。稲藁が無い場合、ざらついた黄褐色の試料表面となり、冷却速度の違いによる色の変化はなかった。(b)は、備前焼粘土と稲藁を熱処理し、急冷した試料である。試料表面には、光沢透明のガラス相が生成しているが、赤色は示さなかった。(c)および(d)は、10℃/min(c)および1℃/min(d)の速度で冷却した試料である。いずれも赤色を示し、冷却速度が遅いほど赤色度も増すことが明らかとなった。これらの結果から、「緋櫓」模様は熱処理後の冷却過程で形成することが明らかとなった。

Fig.3に、Fig.2で示した試料表面のXRDパターンを示す。

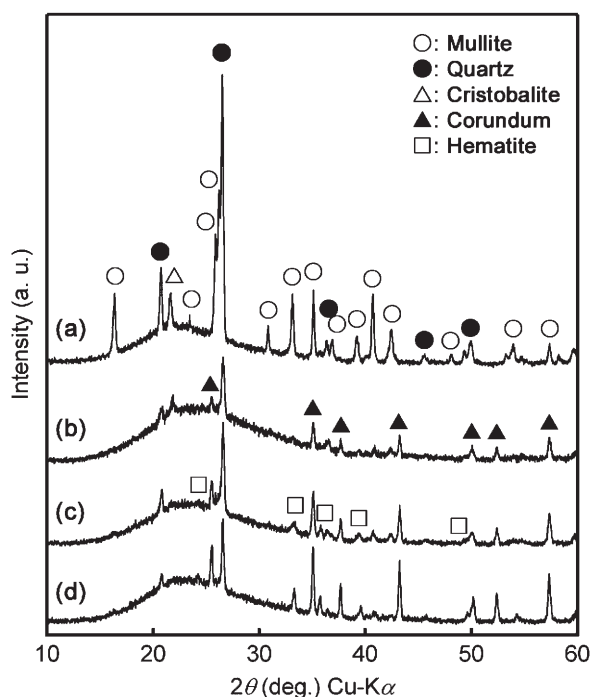


Fig.3 XRD patterns of the surfaces of the samples heated with and without rice straw on the surface in air at 1250℃. Sample (a) was heated without rice straw and then cooled to 800℃ at a rate of 1℃/min (a). Samples (b–d) were heated with rice straw and then (b) quenched, (c) cooled to 800℃ at a rate of 10℃/min, and (d) cooled to 800℃ at 1℃/min.

素地部(a)では、石英(SiO_2)、加熱時に生成した非晶質の SiO_2 が結晶化したクリストバライト(SiO_2)および焼き物の骨格となるムライト($3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)が生成していた。急冷した試料(b)では、ムライトの生成は認められず、結晶相はコランダム(酸化アルミニウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)と石英(SiO_2)であった。冷却速度の低下とともにコランダムの回折線は強くなり、赤色の要因となるヘマタイトの回折線が現れ、その強度も強くなる。この結果は、Fig.2の赤色色調の結果と一致している。更に、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (c) および $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (d) の速度で冷却した試料表面には、クリストバライトが生成しないことが明らかとなった。

Fig.4に、備前焼粘土のペレット上に稲藁を置き熱処理した後、種々の速度で冷却した試料表面に生成したガラス相中の生成物の透過型電子顕微鏡(TEM)観察結果を示す。図には示していないが、素地部では針状のムライト粒子が主な結晶相であった。急冷した試料(a)では、主な結晶相は板状のコランダムであった。通常、コランダムは粒状の粒子形態となるが、生成時に Si, Ca, Mg, Na イオンが存在すると板状の粒子形態となることが報告されている⁶⁻⁹⁾。本研究で使用した備前焼粘土には、これら全ての元素を含んでいるため板状のコランダムが生成したと考えられる。(b)は、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した試料のTEM像である。図中 Al_2O_3 で示したコランダム粒子の周囲に、約 $0.3\mu\text{m}$ の小さな粒子が付着している。元素分析および電子線回折(ED)から、これらの粒子はヘマタイトであることが分かった。冷却速度が更に遅い(c)では、コランダムの粒子も約 $2\mu\text{m}$ と大きくなり、ヘマタイトの結晶成長も進行してコランダムを完全に覆い尽くした粒子(図中 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)となることが明らかとなった。ヘマタイトの結晶成長にともない、試料表面の赤味も増大する。Fig.5に、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した試料の詳細なTEM観察結果を示す。(a)は、約 $0.5\mu\text{m}$ の比較的小さなコランダム粒子を、ヘマタイトが覆いつくそうとしているTEM像である。図中のEDは、コランダムおよびヘマタイトの c 面を示しており、その方位は完全に一致していることから、ヘマタイトはコランダム粒子にエピタキシャル成長していることが明らかとなった。また、中央付近の両相の重なり部分にはモアレ縞が観察され、その間隔は 4.4nm であり、平行モアレとして計算した値(4.3nm)と良く一致していることから、ヘマタイトはコランダム粒子にエピタキシャル成長していることが分かる。(b)は、傾斜させた $[0441]$ 像を示している。ヘマタイトがコランダム粒子の端部から c 面方向に成長しているのが分かる。(c)はコランダムとヘマタイトの界面像である。コランダムの c 面は非常に平滑であるが、端部には多数のステップやキックが存在しているのが分かる。これらがヘマタイトの核生成および結晶成長の場を提供していると考えられる。上記のTEM観察結果を基に、我々の研究結果をまとめたヘマタイトの結晶成長メカニズムの模式図をFig.6に示す。稲藁と備前焼粘土の反応により約 1200°C で液相が生成し、この液相中にコランダムが析出し昇温にともない結晶成長する。冷却過程において、このコランダム結晶の

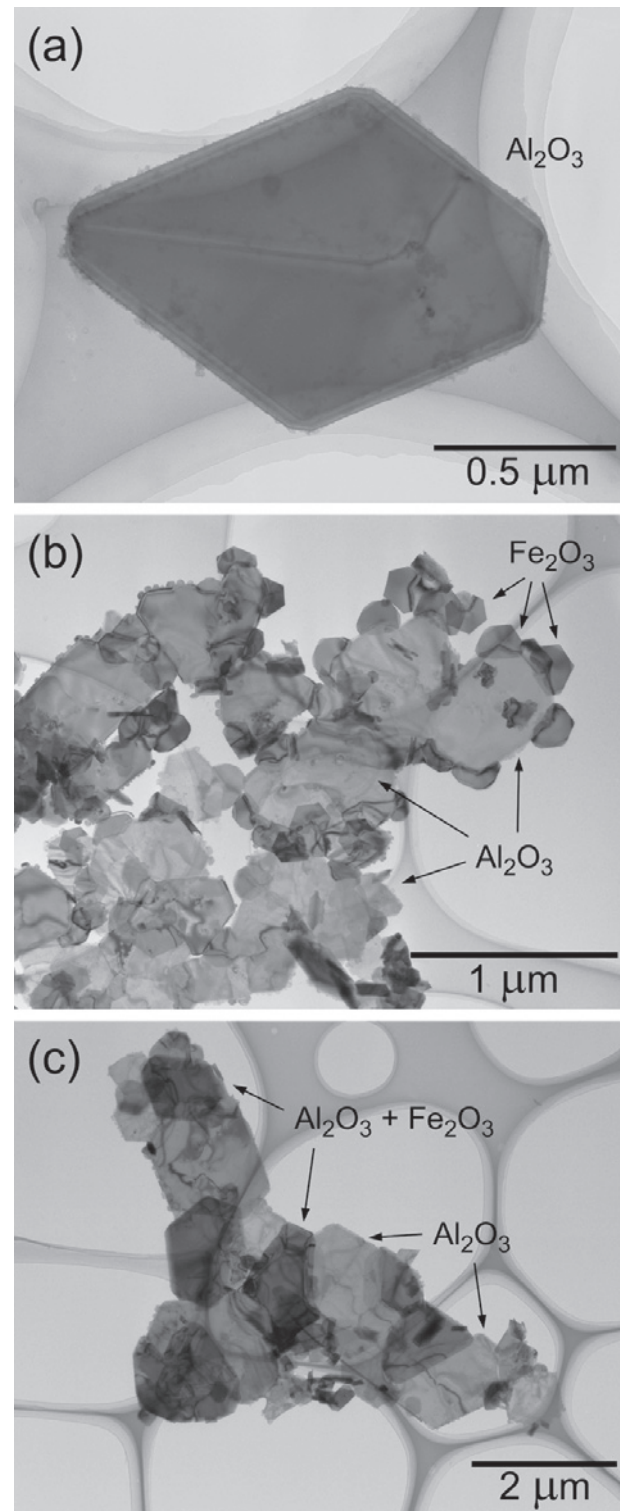


Fig.4 TEM images of crystals in the samples heated with rice straw on the surface in air at 1250°C and then quenched (a) and cooled to 800°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) and $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (c). The corundum crystals were formed in the quenched sample (a). The small relatively dark crystals surrounding the corundum crystals seen in (b) were hematite, which grew on corundum epitaxially. In (c), the dark particles marked $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ are corundum particles wholly covered by hematite like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

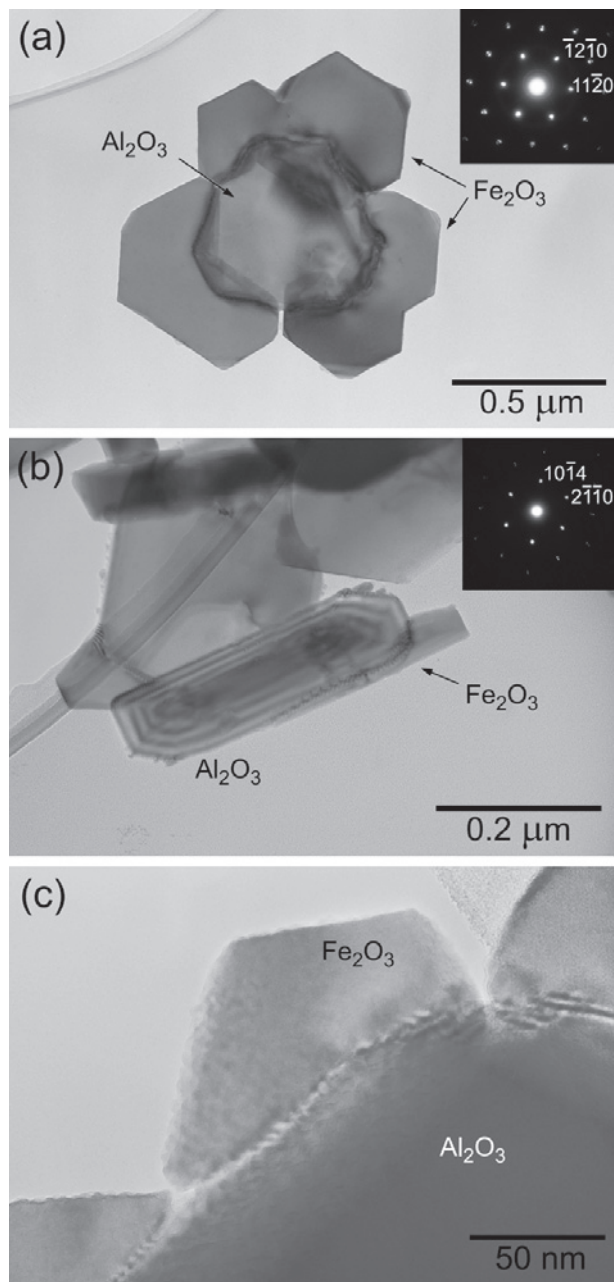


Fig.5 Detailed TEM images and ED patterns of the sample heated with rice straw at 1250°C in air and then cooled at 10°C/min. Image (a) is the [0001] zone axis of corundum and hematite, indicating that hematite epitaxially grew on corundum particles. Image (b) shows tilted image, which indicated that hematite grew from the edges to *c*-plane of corundum. Image (c) is the boundary region between hematite and corundum.

端部にヘマタイトの核生成および結晶成長が起り、最終的には中心部がコランダムで外周部がヘマタイトのcore-shell構造の粒子が生成して赤い発色の原因となっていると考えられる。

ヘマタイト生成の核となるコランダムの液相中での生成が

「緋櫚」が赤色発色の鍵となる。備前焼粘土を「焼き物」の基本である $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ の3元系で表すと、 $K_2O:Al_2O_3:SiO_2 = 3.1:24.6:72.3$ (wt%) となる。1250°Cにおけるこの組成は、 SiO_2 、液相およびムライトの3相共存域で、コランダムの存在は許可されない。稲藁からカリウムが供給されてもコランダムの存在は許可されない。備前焼粘土のみを加熱した場合は、上記の3成分系の相平衡に従う。Fig.7に、備前焼粘土のみを焼成した後、徐冷した試料表面のXRDパターンを示す。1100°Cでムライトが生成し、1200°Cではクリストバライトが結晶化する。2θ=22°付近のハローは、液相の生成によるガラス相によるものと考えられる。加熱温度の上昇により、ムライトの生成量は多くなり、石英は減少している。稲藁を備前焼粘土の表面に置き加熱した後、徐冷した試料表面のXRDパターンをFig.8に示す。1100°Cでは、備前焼粘土のみを熱処理した場合 (Fig.7 (b)) と同様にムライトの生成が認められるが、その生成量は少ない。また、この温度ではコランダムも生成している。1200°C以上になるとムライトは完全に消失している。よって、ムライトの生成が抑制されている可能性も否定できないが、備前焼粘土と稲藁を熱処理すると、ムライトは1100°Cで生成するものの、同温度付近で生成する液相中にカリウムイオンと鉄イオンが存在するために分解し、コランダムが生成するものと考えられる。我々は、ムライトに塩化カリウムおよびヘマタイトを加えて熱処理すると、ムライトは容易にコランダムとガラス相に分解することを見出しており¹⁰⁾、本研究の結果と一致する。

このように、ムライトの分解により生成する板状のコランダム粒子の生成が、「緋櫚」模様の形成に重要であることが明らかとなった。

4 ま と め

備前焼模様「緋櫚」の微細構造と形成過程について詳細に検討した、以下に結果をまとめる。

- (1) 稲藁と備前焼粘土を加熱すると、約1200°Cで粘土成形体と稲藁が接触していた表面から深さ約50μmの領域に液相が生成する。
- (2) 赤色発色の要因となるヘマタイト ($\alpha-Fe_2O_3$) は、焼成後の冷却過程において、液相中に生成した板状コランダム ($\alpha-Al_2O_3$) 粒子の端部のステップやキंकからエピタキシャル成長する。
- (3) 冷却速度が低下するとヘマタイトの結晶成長は進行し、コランダム粒子を完全に覆ったcore-shell構造 ($\alpha-Fe_2O_3/\alpha-Al_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$) の粒子となり、深い赤を示す。

ヘマタイトによる赤色の鮮やかさは、粒成長や分散度の低下により著しく損なわれる¹¹⁻¹⁴⁾。しかし「緋櫚」の場合は、冷却過程において液相中に先に析出していたコランダムを覆うように生成するため、ヘマタイトの粒成長が起きず、粒子の分散性も保持されるため、1200°C以上の熱処理にも関わらず鮮やかなさが保たれるのである。

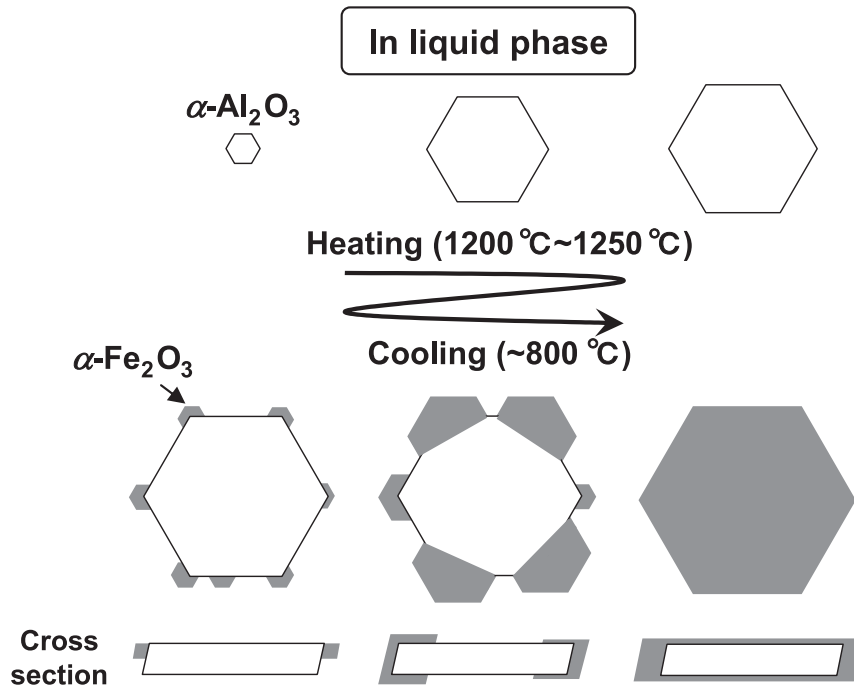


Fig.6 Schematic illustration of the formation mechanism of a core-shell structural particle.

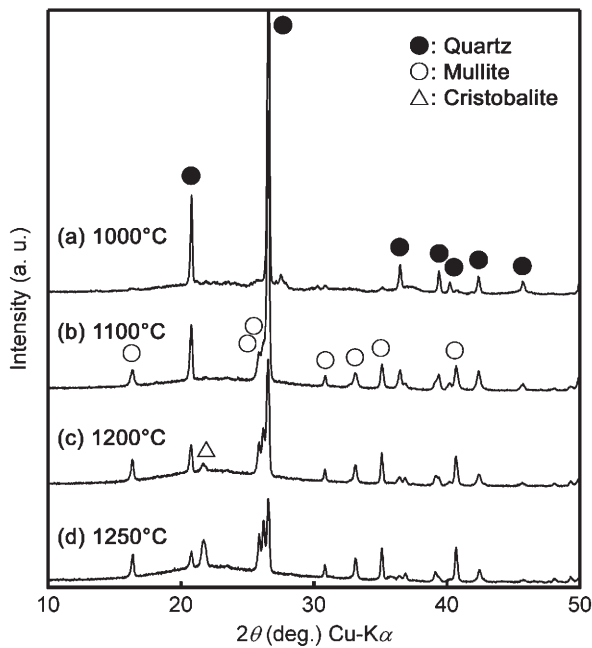


Fig.7 XRD patterns of the Bizen clay heated in air at 1000 °C to 1250 °C. Mullite formed at 1100 °C (b), and cristobalite crystallized at 1200 °C (c).

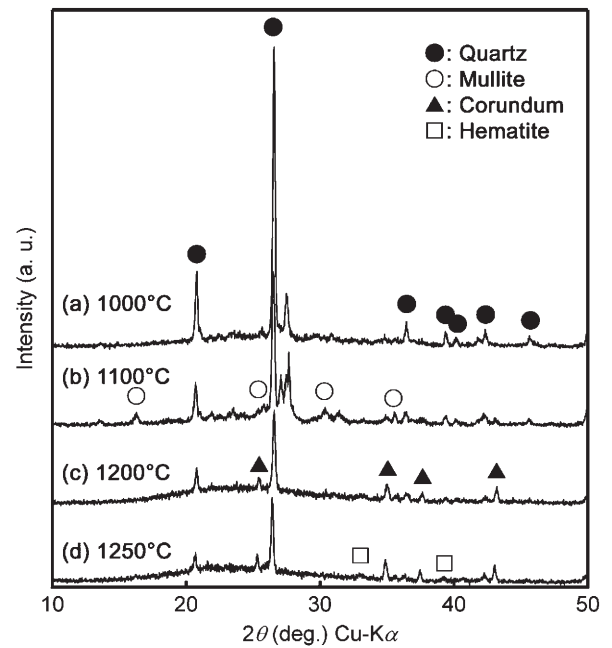


Fig.8 XRD patterns of the samples heated with rice straw in air at 1000 °C to 1250 °C. Mullite and corundum formed at 1100 °C (b), but mullite disappeared at 1200 °C (c) completely.

謝 辞

本研究は、岡山大学大学院 高田 潤 教授、同 藤井達生 助教授、京都大学化学研究所 高野幹夫 教授、同 池田靖訓 助手、奈良文化財研究所 村上 隆 博士、早稲田大学理工学部 アントニ・ローレンス 助教授の共同研究による成果である。あらためて感謝の意を表したい。本研究の一部は、科学研究費補助

金若手研究 (B) (No.17750199) の支援により遂行された。

文 献

- 1) K.Yamaguchi, Y.Kusano, M.Fukuhara, A.Doi and T.Takada: "Coloration Mechanism of Hidasuki on Bizen-yaki (I)", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 39(1992)79-85.

- 2) K.Yamaguchi, Y.Kusano, M.Fukuhara and A.Doi: "Coloration Mechanism of Hidasuki on Bizen-yaki (II)", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **39**(1992)179-183.
- 3) M.Fukuhara, M.Fujiwara, K.Yamaguchi and A.Doi: "Formation of Hematite and Its Effect on the Coloration of Hidasuki on Bizen-yaki", J. Ceram. Soc. Jpn., **97**(1989)1420-1423.
- 4) Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, R.Murakami, A.Doi, L.Anthony, Y.Ikeda and M.Takano: "Microstructure and Formation Process of the Characteristic Reddish Color Pattern Hidasuki on Bizen Stoneware: Reactions Involving Rice Straw", Chem. Mater., **16**(2004)3641-3646.
- 5) A.Doi, N.Sakamoto, S.Tsutsumi, R.Ohtsuka and C.Kato: "Thermal Property of Bizen-yaki Clay", J. Chem. Soc. Jpn, Chem. and Industrial Chem., (1979)71-75.
- 6) H.Song and R.L.Coble: "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990)2077-2085.
- 7) H.Song and R.L.Coble: "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990)2086-2090.
- 8) A.P.Goswami, S.Roy, M.K.Mitra and G.C.Das: "Impurity-Dependent Morphology and Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., **84**(2001)1620-1626.
- 9) X.Jin and L.Gao: "Size Control of α -Al₂O₃ Platelets Synthesized in Molten Na₂SO₄ Flux", J. Am. Ceram. Soc., **87**(2004)533-540.
- 10) K.Yamaguchi, Y.Kusano, M.Fukuhara and A.Doi: "Behavior of Iron Components in the Heating Process of the Mixture of Potassium Chloride, Iron Oxide (III) and Mullite", J. Chem. Soc. Jpn., Chem. and Industrial Chem., (1991)1073-1077.
- 11) T.Takada: "On the Effects of Calcining Conditions of Iron and Chromium Salts on the Size Particles of their Products", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **4**(1958)139-148.
- 12) T.Takada: "On the Effects of Particle Size and Shape on the Colour of Ferric Oxide Powders", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **4**(1958)160-168.
- 13) T.Takada: "Studies on Iron Red Glazes", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **4**(1958)169-186.
- 14) T.Takada and M.Kiyama: "Considerations on the Effects of their Particle Size and Shape on the Colour of Ferric Oxide Powders", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **4**(1958)187-192.