備前焼“火だすき”の発色機構 (I)

山口 一裕^{☆1}, 草野 圭弘^{☆2}, 福原 実^{☆2}
土井 章^{☆2}, 高田 利夫^{☆2}

^{☆1} 岡山理科大学理学部, 〒700 岡山市理大町1-1.

^{☆2} 岡山理科大学工学部, 〒700 岡山市理大町1-1.

Coloration Mechanism of Hidasuki on Bizen-yaki (I)

Kazuhiro Yamaguchi^{☆1}, Yoshihiro Kusano^{☆2}, Minoru Fukuhara^{☆2}
Akira Doi^{☆2} and Toshio Takada^{☆2}

^{☆1} Fac. of Science, Okayama University of Science, Ridai-cho Okayama 700.

^{☆2} Fac. of Engineering, Okayama University of Science, Ridai-cho Okayama 700.

Received November 29, 1991

Hidasuki is a characteristic red-colored pattern on the surface of Bizen-yaki. Before green weares are heated, straw ropes are used to prevent their mutual contact and it is only where the ropes are used that Hidasuki appears. Potassium and chlorine, detected in the straw, must be considered to play a significant role in Hidasuki coloration through their reaction with Bizen-clay. During the heating process of a mixture of Bizen-clay and 8wt% of KCl, hematite was formed at between 600℃ and 1100℃. KCl reacted with water at the dehydroxylation temperature of halloysite to form HCl. Glassy phase containing potassium was formed at above 1100℃ and hematite dissolved in the glassy phase. At 1300℃, only glassy phase containing iron ions and corundum were found. When the mixture of the glassy phase and corundum were cooled down slowly in air, hematite was found at below 1050℃. The degree of red coloring of the sample was closely correlated with the shape and the amount of hematite. Hematite with glassy phase was responsible for the red coloring of Hidasuki. However, hematite was not formed when the mixture was quenched. A similar mineral composition to that of Hidasuki was obtained when the mixtures 8 or 10wt% KCl added were cooled down at the rate of 0.2℃/min in air.

I 緒言

備前焼の代表的模様の“火だすき”は備前焼粘土の素地に稲わらを巻き1300℃で焼成すると、わらを巻いた部分のみガラス化するため光沢を生じ、赤く発色して“火だすき”特有の色調が得られる。図1(A)に火だすきの一例のカラー写真を示す。赤色の模様は稲わらの接触していた部分のみに線状に生じている。このような備前焼の模様は工芸品として陶芸家の長年の経験と熟練に頼って製作されており、その呈色機構についての研究はあまりなされていない。

著者等の研究によれば前報¹⁾に報じたように、火だすき表面には備前焼粘土中に含有されていた石英(SiO_2)のほかにコランダム(Al_2O_3)と赤色の色調に関係のあるヘマタイト(Fe_2O_3)がガラス中に存在している。本研究では備前焼粘土と稲わら成分である塩化カリウム²⁾との混合試料の焼成過程における相変化およびガラスの発生と酸化鉄のガラスへの溶解、冷却過程におけるガラスよりの酸化鉄の析出および呈色との関係について検討した。

II 実験

本研究で使用した備前焼と備前焼粘土は陶芸家藤原雄氏から提供して頂いた。備前焼は火だすきと地肌の表面の平面の部分それぞれ $1.8 \times 1.2 \text{ cm}^2$ の板状片としX線回折用試料とした。また、備前焼粘土は風乾させ、100メッシュ以下に粉碎後、相対湿度50%のデシケータ中に1週間放置して焼成用試料とした。火だすきの生成に関係のある稲わらの中のアルカリ成分として特級試薬の塩化カリウムを備前焼粘土に種々の

割合で添加した。焼成はマッフル型の電気炉の空気雰囲気下で所定の時間、温度で行った。焼成物中の生成相の同定は粉末X線回折(XRD)により行った。X線回折装置は日本電子製JDX-8S型でマンガンフィルターによる $\text{FeK}\alpha$ 線および理学電機製ロータフレックスRU300型のニッケルフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。試料表面の観察は、日本電子製JEM-2000EM型走査電子顕微鏡(SEM)、焼成物の元素分析は堀場製EMA-2200型エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。また、昇温過程での変化を調べるため、理学電機製のサーモフレックス T G-D T Aユニットの熱分析装置を用いた。

備前焼の焼成温度である1300℃で焼成後の冷却過程での相変化を検討するために、備前焼粘土に0~20wt%割合で塩化カリウムを混合し、電気炉を用い1300℃の一定温度で焼成したのち、0.2~20℃/minの冷却速度で徐冷した焼成物中の生成相をXRDにより同定した。色調については焼成物の反射率を日立製分光光度計200-10型を用いて測定した。また、測色色差計を用いて可視光の反射率を測定し、CIEの色表色系であるLab系に換算して求めた。

III 結果と考察

III. 1 備前焼粘土の焼成過程における変化とガラスの発生

備前焼粘土と備前焼の火だすきおよび地肌の部分のEPMAにより求めた化学分析値とXRDにより求めた鉱物組成の結果を表1に示す。著者等の過去の研究結果³⁾では備前焼粘土を構成する粘土鉱物は主成分であるハ

(A)

(B)

Fig. 1
(A) Photograph of Hidasuki and (B) KCl effect on the coloration of the mixtures of Bizen-clay and KCl

Table 1

Chemical compositions of Hidasuki, surface of Bizenyaki, bulk of Bizenyaki, Bizen-clay and heated product of Bizen-clay with 8wt% KCl at 1300°C by EPMA and their mineral compositions by XRD

(wt%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Mineral compositions
Surface of Hidasuki	66.7	0.2	20.2	3.4	1.2	1.0	2.7	4.4	hematite(α -Fe ₂ O ₃), corundum(α -Al ₂ O ₃) quartz(α -SiO ₂)
Surface of Bizenyaki	71.4	0.3	18.7	2.4	1.0	0.6	2.0	3.4	mullite(3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂), crystobalite(SiO ₂), quartz
Bulk of Bizenyaki	71.4	0.3	20.2	2.5	0.8	0.5	1.4	2.8	mullite, crystobalite, quartz
Bizen-clay	58.7	0.0	23.8	2.2	0.7	0.8	0.5	1.9	halloysite, mica, montmorillonite feldspar, quartz
Bizen-clay /8wt% KCl	62.4	0.9	16.7	5.5	0.9	0.9	1.5	10.9	hematite, corundum, quartz

ロイサイトのほかに雲母粘土鉱物、および少量のモンモリロナイトであり、粘土以外の鉱物として長石、石英などが含まれている。備前焼粘土中の鉄分はFe₂O₃として2~3%含まれており、一般の焼物用原料と比べ比較的鉄分が多く含有されている。

備前焼の地肌および内部には備前焼粘土に含まれていた石英以外にムライト (3Al₂O₃ · 2SiO₂) とクリストバライト (SiO₂) の生成が認められた¹⁾。しかし、赤く発色した火だすき表面にはムライトの生成は認められず、少量の石英以外に新たにコランダムとヘマタイトの生成が見られた¹⁾。火だすき表面のK₂Oの含有量は備前焼内部の2.8%に比べて1.6%増加している¹⁾。

したがって、稲わら中のカリウム分が焼成過程で表面の備前焼粘土と反応することにより火だすきが形成されたと考えられる。

備前焼粘土と塩化カリウム8wt%添加した混合試料を300~1300°Cの所定の温度で3時間加熱した焼成物中の生成相の変化を図2に示す。備前焼粘土のみの場合(a)、ハロイサイトは400~500°C、雲母粘土鉱物は1000~1100°Cでそれぞれ層構造が崩壊する。また、1000°C以上でムライトが、1100°C以上でクリストバライトが生成する。備前焼粘土に塩化カリウムを8 wt%添加した場合(b)、塩化カリウムの回折線の相対強度は加熱温度の上昇とともに粘土鉱物との反応のため急速に減少し、塩化カリウムの融解温度(776°C)より低温の700°Cで消失する。熱分析の結果より求めた塩化カリウムの融解温度までの減量は備前焼粘土に含有される粘土鉱物の構造水の脱水過程で粘土と塩化カリウムが次式のように反応して、

Fig. 2

Phase changes in the heated products of Bizen-clay(a) and Bizen-clay with 8wt% KCl(b) by XRD with heating temperature

△: quartz, ▽: Feldspar, □: Halloysite, ○: Mica, ◆: Crystobalite, ■: Mullite, ●: Corundum, ●: Hematite, ◇: KCl

ハロイサイト

中間生成物

塩素分が塩化水素として水とともに蒸発するものと考えられる。カリウム分は中間生成物中に残存している⁴⁾。備前焼粘土に塩化カリウムを8wt%添加した試料の1300℃焼成物中のK₂O含有量は10.9wt%であり、添加したカリウム分がすべて粘土中に取り込まれるものとして求めたK₂O含有量とほぼ一致する。雲母粘土鉱物の回折線強度は添加した塩化カリウムの影響のため、400～600℃間で急激に減少し、それと同時に新たに600℃からヘマタイトが生成する。SEM観察によっても六角板状のヘマタイトの結晶が認められた。ヘマタイトの生成量は昇温とともに増加し700～900℃で最大となる。1000℃以上では減少し、1200℃で消失する。これは後述のように1000℃以上でガラスが発生し、これにヘマタイトが溶融したものと考えられる。長石も1100℃で消失し、1100℃以上では新たにコランダムが生成する。ガラス生成に関係あると思われるX線回折線の2θ=25°付近のハローピークのピーク強度の変化を図3に示す。ピーク強度は1100℃以上で急激に増加するが、これはガラスの発生によるものと考えられる。ゼーゲルコンによるガラス発生温度の観察でも1000℃～1100℃でガラスが発生することを確認した。

以上の結果よりカリウム8wt%添加すると、粘土の構造水の脱水過程において粘土と塩化カリウムが反応し、カリウムを含有する中間生成物が生成し、1000～1100℃ではこの中間生成物よりガラスが生成し、1100℃以上ではアルミニウム分が新たにコランダムとしてガラス中に懸濁する。また、このガラス中にはこの他原料粘土中に含まれていた粗粒子の石英も残存し懸濁している。

Fig. 3
Effect of the heating temperature on the XRD relative intensity at 2θ=25° (Cu-Kα) in the heated products of Bizen-clay with 8wt% KCl

なお1300℃焼成物中の生成相と塩化カリウム添加量の関係を図4に示す。5wt%以上添加すると、ムライトの生成量が急激に減少し、コランダムの生成が認められる。8wt%添加するとコランダムの生成量は最大となり、焼成物中のコランダムの含有量は7.1%であり¹⁾、火だすき表面と同程度となる。さらに、添加量を増加すると新たにリュースサイト (KAlSiO₆) が生成する。

Fig. 4
Relation between KCl content and the amount of heated products by XRD
■: Mullite, ●: Corundum, ▲: quartz, ▼: Leucite

Ⅲ. 2 冷却過程におけるヘマタイトの析出と発色

前述のように備前焼粘土に8wt%塩化カリウム添加した混合試料を1300℃、3時間焼成後急冷した場合、焼成物中にはヘマタイトの生成は認められず、その焼成物の色調は3価のFeがガラスに溶融した色が主であると思われる黄色みを帯びた淡い褐色を示し、火だすき表面のような赤い色調は見られなかった。実際煮で焼成される備前焼はゆっくり冷却されているため、混合試料を1300℃で3時間加熱処理した後、種々の冷却速度で徐冷を行い、冷却過程における生成相の変化と色調の関係について検討した。コランダムの回折線強度は、冷却速度を変化 (0.2～20℃/min) させてもあまり変化は認められなかった。一方、ヘマタイトは冷却速度の低下にともない回折線強度が増加し始め、1℃/min以下になると急激に増加する。冷却速度が0.5～0.2℃/min、塩化カリウム添加量8wt%の場合のヘマタイトの回折線強度は火だすき表面の回折線強度と同程度であった。したがって、ガラス相に溶融している鉄分が、冷却過程でヘマタイトとして析出するものと考えられる。

このヘマタイトの生成温度を検討するために、塩化カリウムを8wt%添加し 1300℃で焼成後、冷却速度 0.2℃/minで所定の温度まで徐冷した焼成物のXRDの結果を図5に示す。徐冷過程においてコランダム（回折線強度はほぼ変化せず、ヘマタイトは1100～1050℃で析出する。

Fig. 5
Changes of the amount of corundum and hematite with temperature. A sample, the mixture of Bizen-clay and 8wt% KCl, was heated at 1300℃ and quenched at scheduled temperature during the cooling process (0.2℃/min)

焼成物表面を詳細に検討するため、火だすき表面（写真 d, e）およびそれに最も近い呈色と鉱物組成が得られた塩化カリウム添加量8wt%の焼成物表面の SEM観察とEPMAを行い、その結果を図6に示す。火だすき表面（d）には六角板状の結晶が認められ、その形態およびFeの固有X線による線分析の結果よりこの結晶はヘマタイトであり、また、棒状の物質は線分析の結果からこのヘマタイトの断面であることが分かる。火だすき断面の（e）によれば、ヘマタイトは表面付近のガラス相のみ（写真右）に形成されている。また、アルミニウムの線分析の結果（d）、針状のコランダム（存在も認められた。塩化カリウムを添加した焼成物の表面では、急冷した試料には見られなかったが、徐冷するとヘマタイトの六角板状の結晶があらわれ、冷却速度の低下とともに結晶は成長し、0.5～0.2℃/minで火だすき表面に存在するヘマタイトの結晶とはほぼ同じ大きさとなり、直径約3μm、厚さは約0.6μmとなる（図6（a, b, c））。

陶磁器の表面の色調とその鉱物組成の関係については多くの研究がなされており、鉄分の含有量の多い粘土の焼成物が示す赤色の発色は酸化鉄によるものとされている⁵⁾⁻⁶⁾。0.2℃/minの冷却速度で徐冷した焼成

Fig. 6
EPMA and SEM photographs of the surface/cross section of Hidasuki and heated products of Bizen-clay with 8wt% KCl cooled down at various rates

物の赤色の色調に及ぼす塩化カリウム添加量の影響についての観察結果を図1(B)に示す。塩化カリウム添加量とともに赤色色調が強くなり8wt%~10wt%で最も赤くなるがそれ以上添加すると暗赤色が強くなる。XRDによるヘマタイトの生成量と赤色色調とはよい一致が見られた。

1300℃、3時間焼成物の赤色色調を示す分光光度計による波長640nmの反射率と塩化カリウム添加量および冷却速度の関係を図7に示す。急冷した焼成物については塩化カリウム添加量にかかわらず反射率は低い。冷却速度が低下すると反射率が高くなる。また、塩化カリウムの添加量の増加とともに反射率は高くなり、8wt%で最大となり、赤色が最も強く、肉眼観察の結果と一致している。

測色色差計を用いて各焼成物の色差を測定し、CIE表示のLab系で表した結果を図8に示す。ヘマタイトが生成しない塩化カリウム無添加の場合は急冷および冷却速度を20~5℃/minの範囲で変化させても、赤色を示すaの値はほぼ0に近かった。塩化カリウム8~10wt%添加した場合、冷却速度の低下とともに赤色を示すa値が増加し、0.2℃/minで徐冷した焼成物の色調は実際の火だすきのa値と黄色味を示すb値ともにほぼおなじ値になる。

塩化カリウム添加量8wt%の焼成物のヘマタイトのX線回折強度とSEM観察による粒径と赤色色調を表すaの値と冷却速度の関係を図9に示す。冷却速度の低下とともに過冷却が妨げられてヘマタイトの生成量が多くなり、かつ生成するヘマタイトの粒成長が促進されて平均粒径が増加する。冷却速度0.2℃/minの時、ヘマタイトの結晶は、直径約3μm、厚さ約0.6μmの大

きさとなり、a値も増加し火だすき同様の明るい赤色の色調を示す。赤絵の研究の結果、酸化鉄の色はヘマタイトの六角板状結晶の透過光が赤色であり、厚さが600Åとき橙赤色を示すとされ、これより粒子が小さいと赤色が淡く、大きいと暗赤色となる⁷⁾。この結果より、本研究結果の“火だすき”のガラス中に析出したヘマタイトの粒径と赤色色調との関連は矛盾なく説明しうるものである。なお、コランダムは赤色呈色には関係ないと思われる。

Fig. 8
Lab chromaticity diagram of Bizen-clay with various amount of KCl. Cooling rates were from quenched to 0.2℃/min.
□:0wt%, ○:8wt%, △:10wt%, ◇:15wt%

Fig. 7
Effect of cooling rate and KCl content on the coloration of the heated products (wavelength:640nm)

Fig. 9
Effect of cooling rate on the relative intensity of hematite and corundum by XRD, grain size of hematite and a value
●:Corundum, ●:Hematite
H:Hidasuki, Q:quenched

Fig. 10
Block diagram for the explanation of the formation mechanism of Hidasuki

IV 結 論

備前焼粘土および塩化カリウム混合物の焼成過程について研究した結果をまとめると図10のようになると思われる。備前焼粘土と稲わらの成分である塩化カリウムが反応して1000~1100℃でガラスが発生し、これにヘマタイトが溶融する。これを急冷するとコランダムの粒子が分散した黄色味を帯びた褐色のガラスとなるが、徐冷するとガラスより1050℃付近でヘマタイトが析出する。冷却速度が低下するほど、ヘマタイトの生成量が増加し、ヘマタイトの結晶粒子の粒成長は大きくなる。冷却速度0.2℃/minで徐冷した場合、析出するヘマタイトの粒径が約3μm、厚さ約0.6μmで、火だすき表面に存在するヘマタイトとほぼ同じ粒径となり、赤色色調も火だすきと一致することを認めた。

以上の実験結果より備前焼“火だすき”の呈色は次のように考えられる。稲わらに含まれる塩化カリウムが焼成過程で備前焼粘土と反応後、ガラス化し、これ

に備前焼粘土に含まれていた鉄分が溶融する。これを徐冷するとガラス中の鉄分がヘマタイト結晶として析出し、“火だすき”の赤色の呈色が得られるものと考えられる。

文 献

- 1) 土井章, 藤原峰一, 福原実: 日化, (1988)906.
- 2) 福原実, 藤原峰一, 山口一裕, 土井章: 日本セラミックス協会学術論文誌, 97(1989)1420.
- 3) 土井章, 坂本尚史, 堤貞夫, 大塚良平, 加藤忠蔵: 日化, (1979), 71.
- 4) 藤原峰一, 山口一裕, 福原実, 土井章: 日化, (1989) 882.
- 5) M. Wakamatsu, N. Takeuchi, Ohn Maung, S. Ishida and K. Imai: Yogyo-Kyokai-shi, 93(1985)349.
- 6) 石田信伍, 藤村義和, 今井寛治, 竹内信行, Ohn Maung, 若松 昂: 窯協, 92(1984)366.
- 7) 高田利夫: 粉体及び粉末冶金, 4(1958)1.