

# 備前焼窯変“金彩・銀彩”の発現メカニズム

山口 一裕・西本 憲正・三宅 寛・柿谷 悟  
光藤 裕之\*

岡山理科大学理学部基礎理学科

\*岡山理科大学理学部応用物理学科

(1995年9月30日 受理)

## 緒 言

備前焼は、5世紀頃に朝鮮半島から伝えられた須恵器以来の古い伝統を持つ焼物で、800年前から岡山県伊部地域で製作されてきた。備前焼は鉄分の多い備前焼粘土を高温（最高温度1300℃程度）で焼成したもので、釉薬を使わないことが最大の特徴である。備前焼は、窯の中の位置によって炎のあたり方、灰のかかり方によって胡麻、棧切などと呼ばれる様々な模様・窯変が出来る。その中でも金彩・銀彩は最も艶やかな模様で、金色、銀色が縞模様になってあらわれる窯変で、極めて希にしか現れない。備前焼作家の経験から、炎のまわりの悪い還元性雰囲気と炭素成分と関係してでき易いことなどが分かっていた。そこで、金彩・銀彩を得やすくするために、作品のそばに木炭を置いたり作品を木炭とともに“さや”に入れて焼成するなどの工夫がなされている。しかし、さらに金彩・銀彩の生成メカニズムが科学的に解明されれば、作家の思い通りの場所に思い通りの金彩・銀彩を作ることが可能になると考えられる。そこで、本研究では、炭素蒸着装置を用いて金彩・銀彩を再現し、表面に形成した炭素膜の膜厚を原子間力顕微鏡により測定した。さらに色調と膜厚の関係性を明らかにし、金彩・銀彩の発色の発現メカニズムについて検討した。

## 実験方法

備前焼作家の指摘で、金彩・銀彩の発現メカニズムには、炭素が重要な働きをしているものと考えられる。そこで、金彩・銀彩の表面と備前焼の素地の化学組成、特に炭素含有量の差を明らかにするために、X線マイクロプローブ (EPMA) を用いた。さらに、実際に金彩・銀彩を再現するために備前焼の素地に炭素蒸着装置を用いて炭素膜を蒸着した。また、備前焼表面の炭素膜の膜厚を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定した。AFMは原子レベルの分解能を持ち、しかも高さ方向の分解能にも優れている顕微鏡で、セラミックスなどの絶縁体試料の観察が可能である。しかし、備前焼のような大きい起伏がある試料表面の観察は非常に困難である。そこで、備前焼素地と一部をテープでマスキングした白雲母を同時に炭素蒸着を行い、蒸着面とマスキングした雲母面との高低差を蒸着膜の膜

厚として測定した。それらの色調の変化を測色色差計によって定量的に評価した。

### 結果と考察

金彩・銀彩表面と備前焼の素地表面とX線回折（XRD）の結果を図1に示す。どちらの表面にも焼物の主成分であるムライトとクリストバライトの生成が認められる。また、備前焼素地に炭素蒸着した試料の XRD パターンも備前焼素地と同様の鉱物組成を示している。

EPMA を用いて金彩表面の元素分析を行った結果を図2に示す。この走査型電子顕微鏡

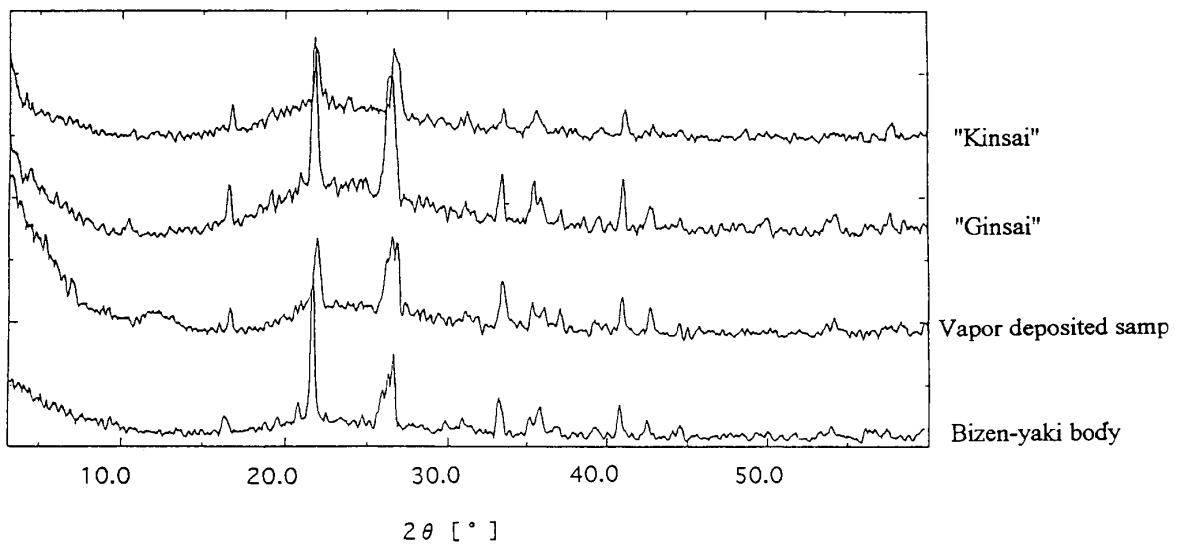


Fig. 1 XRD patterns of "Kinsai and Ginsai"

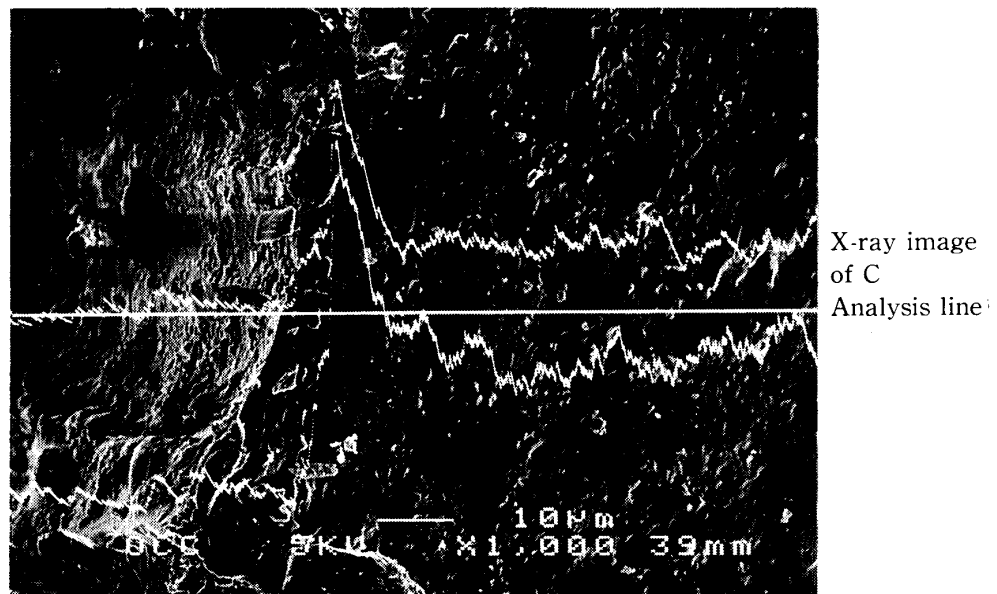


Fig. 2 SEM image and line analysis of C for "Kinsai"

写真は金彩の断面を観察したもので、同時に炭素元素による線分析の結果も示している。金彩表面付近に炭素含有量が大きいことが分かる。銀彩についても同様の結果が得られた。しかし、金彩・銀彩以外の備前焼表面ではほとんど炭素は確認できなかった。発色が炭素と関係のある焼物としては、いぶし瓦が知られ、それに関する研究が報告されている<sup>1)</sup>。いぶし瓦は、焚きあげのとき窯内に松薪、油、ガスなどを大量にくべて、空気を断ち乾溜して炭化水素を発生させ、加熱した素地表面にその炭化水素の分解によって生じた炭素が沈着し、炭素膜が形成することによってできるものである。この炭素膜により銀色の輝く瓦が形成されるといわれている。以上のことから、金彩・銀彩の場合も同様に素地表面に形成された炭素膜により発色したのものであると考えられる。

そこで、実際に備前焼素地の表面に薄い炭素膜を作成して、金色、銀色が発現するか検討した。炭素膜の作成は、SEM 観察のときに試料調整に使われる真空炭素蒸着装置を使用した。この炭素蒸着装置はセラミックスなどの導電性のない試料表面に炭素被膜を作り、導電性を良くするために使用される。ガラスなどに炭素蒸着を行うと金色や銀色などの炭素膜による干渉色が見られることが知られている<sup>2)</sup>。そこで実際に備前焼の素焼きに炭素蒸着を行った結果、蒸着時間の違いにより、金色から銀色の金彩・銀彩に良く似た模様があらわれることが分かった。実際の金彩と蒸着した試料を偏光顕微鏡で観察すると、蒸着試料は備前焼の素地に炭素膜が付着しているのが確認でき、金彩の部分も類似した表面を呈していることがわかった。

金から銀色の色調の変化は、この炭素膜の干渉色により発現するものと考え、炭素膜の色調と膜厚との関係をAFMにより検討した。炭素蒸着の時間が長くなるにつれて、表面の色調が銀色から黄色味が増し金色へと変化する。さらに蒸着が進むと青みがかってきて渋味のある金色になり、さらに鉛のような金属光沢となって最後は黒色になることが分かった。これらの試料についてそれぞれ炭素膜厚をAFMで測定した。AFMの結果の一部を図3に示す。この図は渋味のある金色に発色した試料表面のAFM像である。図中の左の表面に凹凸のある高い面が炭素蒸着面であり、右の低い平坦面が白雲母の表面である。縦軸のスケールから蒸着膜の厚さが測定できる。この試料の場合、47nmであることが分かる。表1に色調の変化と炭素膜の膜厚の測定結果をまとめた。色調が銀色から金色、さらに黒色に変化するにつれて膜厚は大きくなっていることが分かる。また、蒸着膜表面の形態を観察した結果を図4に示す。膜厚が薄いときは、炭素蒸着面は比較的平坦であるが、膜厚の増加とともに、いろいろな大きさを持った炭素の粒子が表面に付着して表面が荒れていくように観察できる。更に、炭素膜の平坦な部分に近寄って原子像観察を行ったが、ブライトスポットが周期的に規則正しく並んだ原子像<sup>3)</sup>を得ることは出来なかった。このことより、蒸着炭素膜は結晶度の高いグラファイト膜ではなく低結晶度の炭素からなっていると考えられる。通常、炭素蒸着膜は炭素質膜と呼ばれ、結晶度が悪いか、非結晶の炭素からなっていると考えられていることと一致する。しかし、蒸着膜の原子レベルの微細

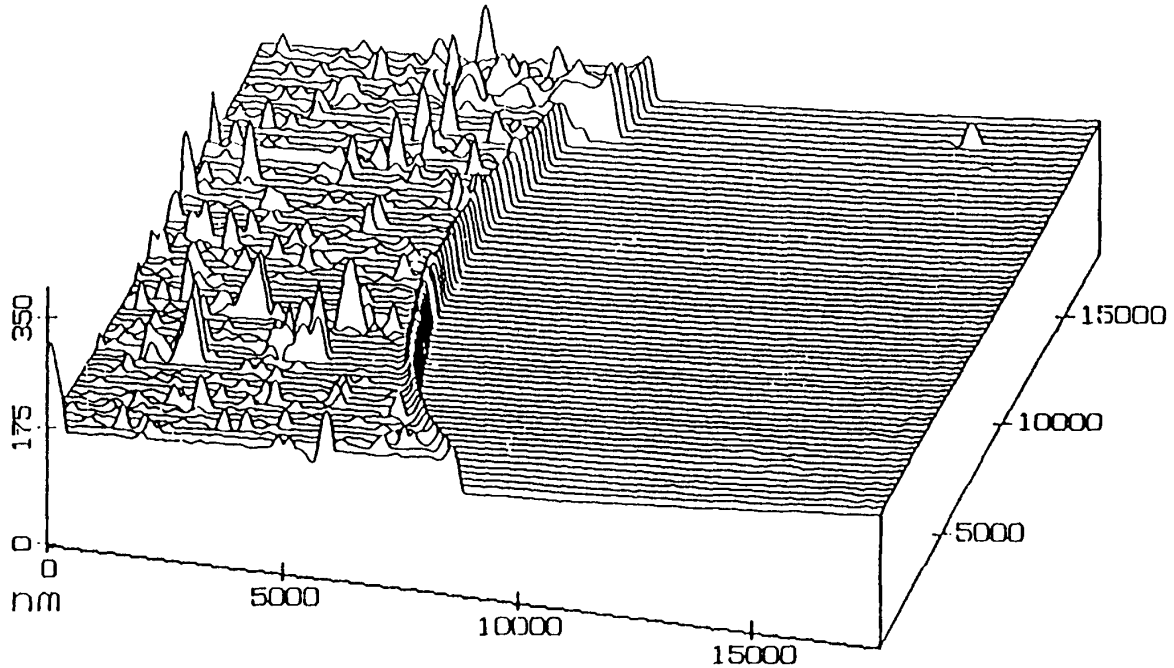


Fig. 3 AFM image for a vapor deposited sample

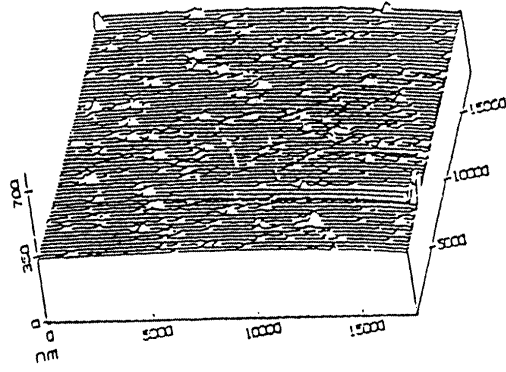
Table 1 Relation between thickness and color of carbon film

color	thickness
light silver	12 nm
silver	21 nm
silver gold	23 nm
gold	38 nm
dark gold	47 nm
bluish dark gold	65 nm
black	93 nm

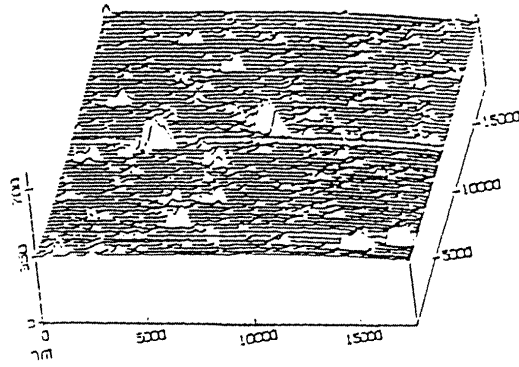
構造観察が可能なら材料の表面分析に AFM が有力な手段となると考えられる。炭素蒸着膜表面微細構造解析については現在も継続して検討している。

肉眼での色調の変化は色差計により数値化し、色調の変化と膜厚の関係を図 5 にまとめた。色調の変化は Lab 系表示を用いて定量的に表されている。この図では L 値と b 値で炭素膜の色調の変化を表した。微妙な色調の変化をこの図を用いることではっきりと識別できる。この図より、蒸着時間による色調は連続的に変化していることが分かる。また、炭素蒸着膜の膜厚も連続的に変化している。色調が銀色の場合、その膜厚は 10~20 nm、黄色味のつよい金色で 40 nm、青味が増した渋い金色で 50 nm、さらに黒色になると 90 nm であることが分かる。さらに、実際の金彩・銀彩の L 値、b 値をこの図中にプロットすると、蒸着した試料の金、銀の領域にそれぞれ分布する。

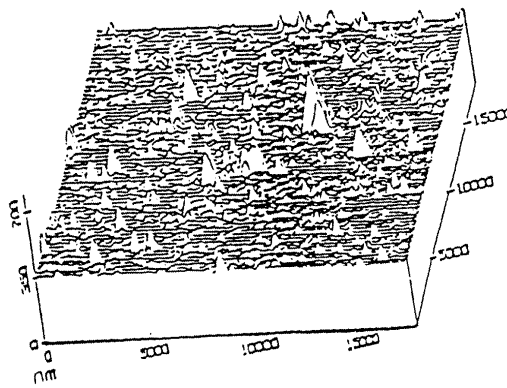
備前焼窯変“金・銀”の発現メカニズム



silver



gold



black

Fig. 4 AFM images for vapor deposited samples

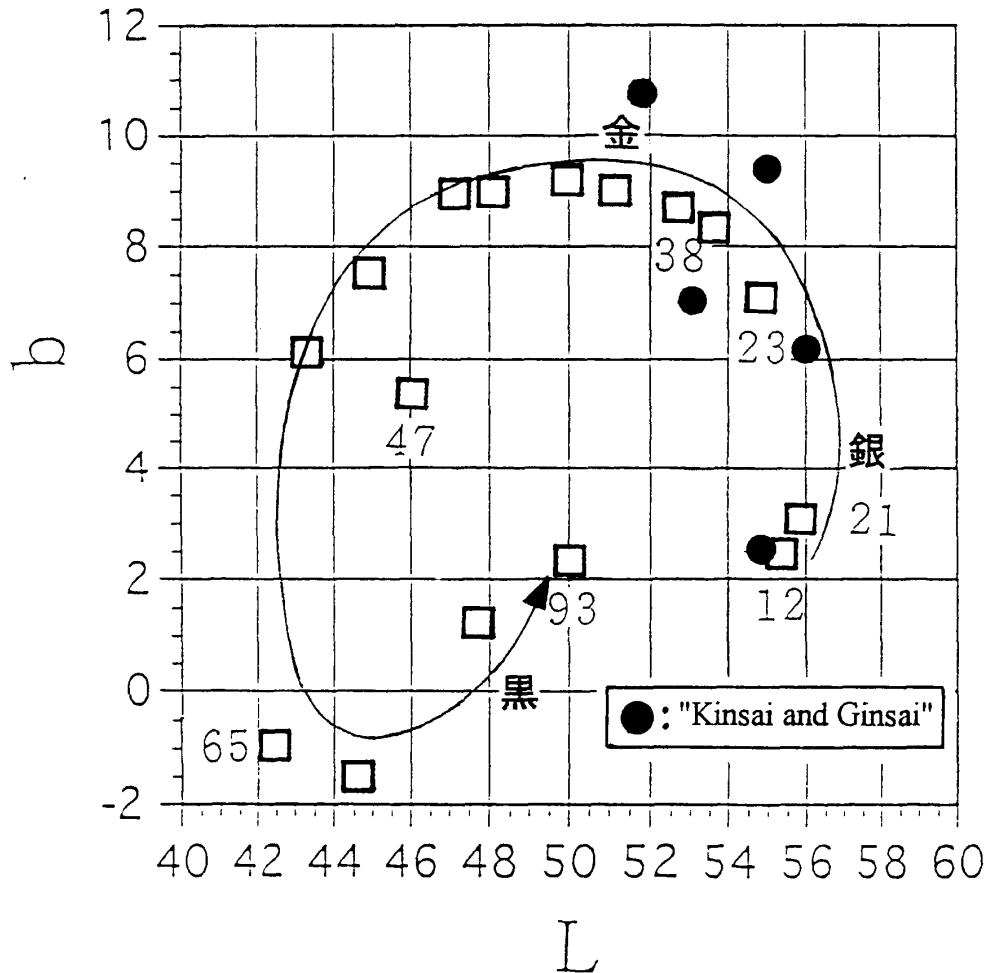


Fig. 5 Lab chromaticity diagram of carbon films and "Kinsai and Ginsai"

以上の結果より、金彩・銀彩の発色は備前焼表面にできた炭素膜によって発現すること、その色調の変化は膜厚のちがいによるものであることが考えられる。実際の窯中の雰囲気は大変複雑であり、どのような機構によって備前焼表面に炭素膜が生成されるのかという生成機構を解明するにはさらなる研究の蓄積が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 寺田 清：窯業協会誌, **59**, 337-82 (1960)
- 2) 田中 稔, 元山宗之, 石間健市, 橋詰源蔵：窯業協会誌, **84**, 220-225 (1976)
- 3) T. R. Albrecht and C. F. Quate : J. Appl. Phys. Lett., **57**, 2599 (1987)

## Formation mechanism of “Kinsai/Ginsai”

Kazuhiro YAMAGUCHI, Norimasa NISHIMOTO, Hiroshi MIYAKE  
Satoru KAKITANI and Hiroyuki MITSUDO\*

*Department of Applied Science,*

*Faculty of Science,*

*\*Department of Applied Physics,*

*Faculty of Science,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1995)

“Kinsai/Ginsai” is one of fascinating patterns of Bizen-yaki and rarely appears.

The formation mechanism of “Kinsai/Ginsai” has been investigated to improve reproducibility on the formation of “Kinsai/Ginsai”.

“Kinsai/Ginsai” is reproduced by forming carbon film on the surface of Bizen-yaki body or mica in the vacuum evaporator.

The color on Bizen-yaki body or mica gradually changed from silver to gold in proportion to the increasing thickness of carbon film. The thickness of carbon film on mica, which was measured by the Atomic Force Microscope (AFM), ranges from 10 to 20nm in silver and from 40 to 50nm in gold.