

火襷の呈色におよぼす焼成条件の影響

藤原 峰一・山口 一裕
福原 実・土井 章

岡山理科大学工学部応用化学科

(昭和63年9月30日 受理)

1. 緒言

備前焼の代表的な模様の一つである火襷は、備前焼粘土の素地に稲ワラを巻き1,300℃で焼成すると、地肌は灰色に、稲ワラを巻いた部分が赤く呈色するという備前焼に独特の彩色を与えているものである。しかし備前焼は工芸品として陶芸家の長年の経験と熟練に頼って作られており、備前焼粘土の焼成過程に関する研究報告はあまりなされていない。

赤く呈色した火襷表面には、コランダム、酸化第二鉄の形成が認められた。1,300℃での焼成過程における備前焼粘土とアルカリ金属との反応によるコランダムの形成については前報に報告¹⁾済みである。

本研究では、火襷の呈色に関係すると思われる酸化第二鉄の形成反応の機構について考察を行った。

2. 実験方法

本研究に使用した試料粘土は、陶芸家の藤原 雄氏より提供された備前焼粘土であり土井らの報告²⁾と同様の方法で処理して以下の実験に用いた。さらにこの粘土に稲ワラ灰の主なアルカリ成分であるカリウム³⁾として、特級試薬の塩化カリウムを用い、室温で粘土に対し種々の割合で混合し試料とした。これらの試料を電気炉中1,300℃の酸化雰囲気中で3時間焼成後、種々の速度で冷却を行い粉末 X 線回折、測色および電子顕微鏡観察用の試料とした。X 線回折装置は日本電子製 JDX-8S 型を用い、電圧30kV、電流14mA、スリット系 $1^\circ - 0.4\text{mm} - 1^\circ$ 、時定数 4s、走査速度 $1^\circ (2\theta/\text{min})$ の条件で測定を行った。また測色色差計は日本電色工業製 Z-1001DP 型を使用した。

3. 結果と考察

塩化カリウムを種々の割合で混合した備前焼粘土の焼成物を種々の速度で冷却した試料の X 線回折の結果、 α -石英、 α -クリストバライト、ムライト、コランダム、酸化第二鉄等が焼成物に含有されており、塩化カリウム含有量が増加するとガラス相も認められた。

コランダムは塩化カリウム含有量 6~20wt% の間で形成し、その形成量は 8~10wt% で

最大となった。一方ムライトは、備前焼粘土のみの焼成物の場合、形成量は最大となり、塩化カリウム含有量の増加と共に減少し 8wt%で消失した。コランダム、ムライトの形成量については、1,000°C以上での焼成時間が影響をおよぼすが、冷却速度の影響はほとんど認められなかった。またこれらの鉱物は、火樺の呈色に影響を与えないものと考えられる。従って、火樺の呈色に影響を与えると思われる酸化第二鉄⁴⁾の形成機構について検討した。

X線回折による酸化第二鉄の相対形成量におよぼす冷却速度と塩化カリウム含有量の影響についての実験結果を図1に示した。冷却速度を一定とし塩化カリウム含有量を変化させた場合、酸化第二鉄はムライトが減少しガラス相が形成し始める塩化カリウム含有量 5 wt%から形成し始め、形成量はムライトの消失する 8wt%で最大となった。塩化カリウム含有量をさらに増加させると酸化第二鉄の形成量は徐々に減少し、20wt%で消失した。この結果から、ガラス相に分散していた鉄分⁵⁾が冷却時に酸化されて酸化第二鉄が形成したと思われる。また塩化カリウムをさらに増加すると、酸化第二鉄は消失するが、これはガラス相の割合が増加し、鉄の酸化反応が生じにくくなることによるものと考えられる。塩化カリウムの含有量を一定とし冷却速度を変化させた場合、1,300°Cから室温へ急冷するとガラス相中の鉄分は酸化されず、酸化第二鉄は形成されなかった。しかし冷却速度の低下に伴ない酸化第二鉄の形成量は増加し、冷却速度を1.0°C/min以下にすると形成量は急激に増加した。これらの結果は各焼成物の冷却速度、塩化カリウム含有量にともなう肉眼による色調の変化の観察結果とよい一致を示した。従って測色色差計により各焼成物の色差の測定を行った。この結果をCIEの表色系であるLab系表示⁶⁾を用いて図2に示した。この図の縦軸のLは明度を、横軸のaは緑—赤色の彩度の変化、bは青—黄色の彩度の変化を

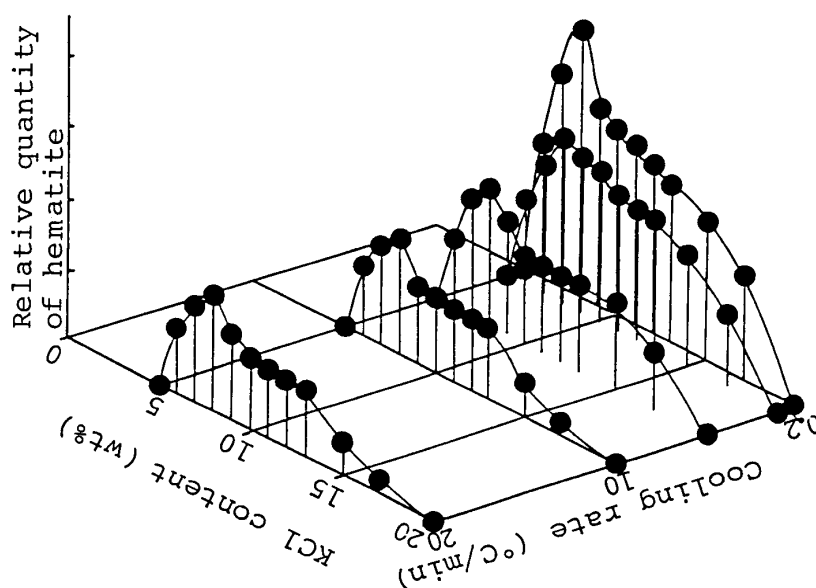


Fig. 1 Relative quantity of hematite in heated products by X-ray diffraction patterns vs. KCl content and cooling rate.

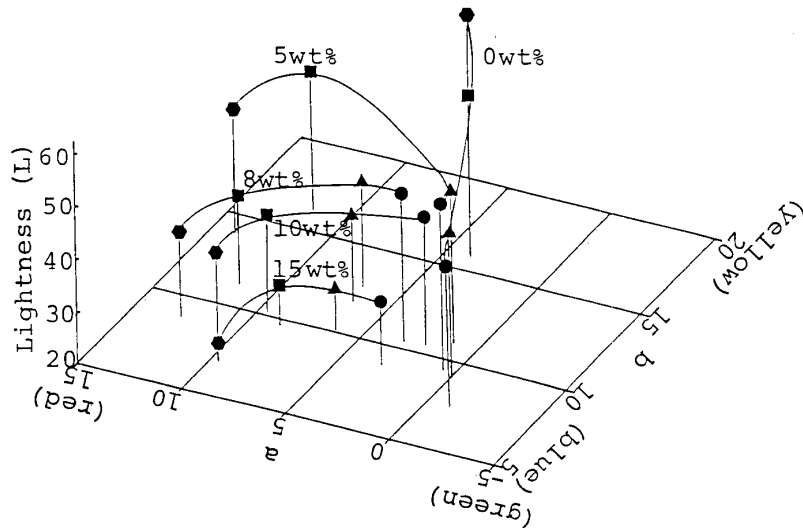


Fig. 2 Lab chromaticity diagram of Bizen-clay containing various amount of KCl.
Cooling rates were varied from quenched to 0.2°C/min.
(● : Quenched, ▲ : 20°C/min, ■ : 5°C/min, ◆ : 0.2°C/min)

示している。冷却速度を一定とし塩化カリウム含有量のみを変化させたとき、備前焼粘土のみの焼成物では、赤色を示す a の値はほぼ 0 となり無彩色であった。酸化第二鉄が形成する塩化カリウム含有量 5 wt% 以上では a の値が増加し、8 ~ 10wt% で最大となった。さらに塩化カリウム含有量を増加させると逆に a の値は減少した。また明度は塩化カリウム含有量の増加と共に減少した。従って塩化カリウムの増加に伴うガラス相の増加、および 1,300°C 以下でのリュウサイトの生成のため、鉄分が酸化されにくくなり、黒味を帯び、明度と a の値が低下したと考えられる。

塩化カリウム含有量を一定とし、冷却速度を変化させた場合、酸化第二鉄が形成する塩化カリウム含有量 5wt% 以上の焼成物については、冷却速度の低下にともなって a の値は増加したが、明度には変化は見られなかった。これらの結果から、冷却速度が低下するにつれ、ガラス相中の鉄分が酸化される時間が増加したため酸化第二鉄の形成量が増加し、それに伴って a の値が増加したと思われる。

電子顕微鏡により火礬表面、および冷却速度の異なる焼成物表面上の酸化第二鉄の六角板状結晶⁹⁾の成長過程の観察を行った。塩化カリウム含有量 8wt% の焼成物の酸化第二鉄の相対形成量、電子顕微鏡観察より得られた結晶の平均粒径、および色調におよぼす冷却速度の影響をまとめた結果を図 3 に示した。なお図 3 では赤色の色調を表わすため a の値だけを用いた。図 3 より明らかなように、冷却速度が低下すると共に酸化第二鉄の形成量、および結晶粒径が増大し赤色彩度の増加傾向とよい一致が認められた。

また火礬と塩化カリウム含有量 8 wt% で、焼成後 1.0 ~ 0.2°C/min で冷却された試料を比較すると、酸化第二鉄の相対形成量、結晶粒径および色調は、両者により一致が認められた。

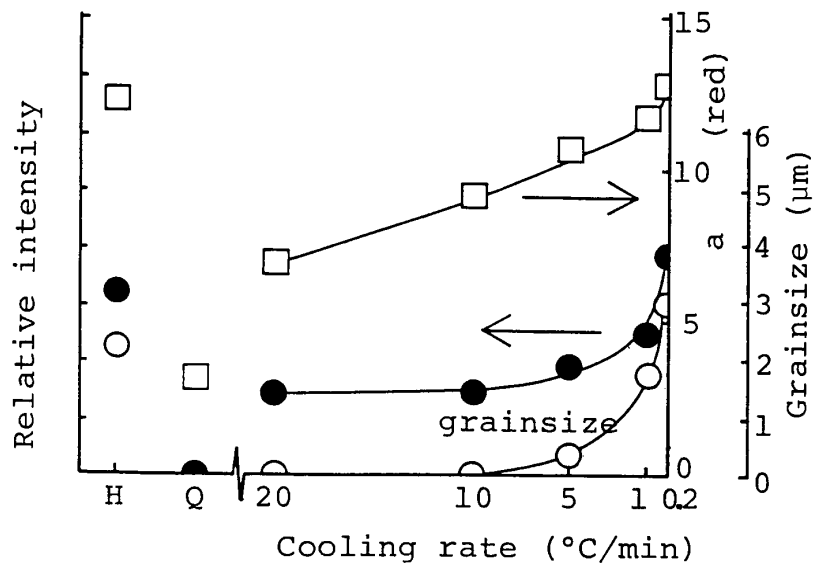


Fig. 3 Effect of cooling rate on the relative intensity of hematite by X-ray diffraction patterns, grainsize of hematite and a value.
(H : Hidasuki, Q : Quenched)

参考文献

- 1) 土井章, 藤原峰一, 福原実: 日化, 6, 906, (1988)
- 2) 土井章, 杉山宣彦: 岡山理大紀要, 12, 123, (1975)
- 3) 宮川愛太郎: "陶磁器釉薬", 井立出版, (1973)
- 4) 金岡繁人: セラミックス, 16, 288, (1981)
- 5) 藤原峰一, 井上正生, 福原実, 坂本尚史, 土井章: 日化予稿集, p. 781 (1988)
- 6) 津坂和秀, 長坂克巳: 窯協, 95, 7, (1987)

Effect of Heating Conditions on the Coloration of Hidasuki

Minekazu FUJIWARA · Kazuhiro YAMAGUCHI
Minoru FUKUHARA and Akira DOI

*Department of Applied Chemistry
Okayama University of Science
Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1988)

The heating conditions for the formation of hematite in a mixture of Bizen-clay and potassium chloride were clarified. Hematite was formed in the mixture heated at 1300°C for 3 hours containing 5-20wt% of potassium chloride. Hematite was also observed by SEM as hexagonal plate-like crystals on the surface of the samples. However, hematite was not found in the samples cooled down faster than 20°C/min. The slower the cooling rate is, the larger the crystal size is. Close interrelations were found among the degree of red coloration of the sample, the crystal size and the amount of hematite. Hematite in Hidasuki might cause the characteristic red coloring to Hidasuki.