

# 油滴天目斑点を構成する磁鉄鉱

## Magnetite in Yuteki-Temmoku(Oil-Spot)Glaze

藤井尚行

### Summary

Yohen-Temmoku and Yuteki-Temmoku are the most important and beautiful potteries among the so-called Temmoku glazes. Although prompt and remarkable development of technics in the fields of ceramics and potteries industry in recent years, reproduction of the Yohen-Temmoku is not successful up to the present. Yuteki-Temmoku, on the other hand, has been commonly produced in Japan and in the U.S.A. since laborious experimental works of ironcontaining glazes by SAWAMURA (1940). Most of these Yuteki-Temmoku glazes were produced according to the composition proposed by SAWAMURA. However, there are only few researches concerning the Temmoku glaze from the stand point of mineralogy. Consequently, the mineralogical constituents of the Temmoku glaze have not been established. Under such circumstances, the present research aims to establish the mineralogical constituents of the Yuteki-Temmoku glaze whose starting composition is that proposed by SAWAMURA (1940), and further, to explain the formation mechanism of the Yuteki-spot(oil-spot) based on the experimental result.

The starting composition of the Yuteki-Temmoku glaze is as follows; Fukushima feldspar (whose chemical composition is  $\text{SiO}_2=68.0$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=17.4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.06$ ,  $\text{TiO}_2=0.01$ ,  $\text{CaO}=0.39$ ,  $\text{MgO}=0.02$ ,  $\text{K}_2\text{O}=12.25$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=3.05$  and ignition loss=0.3wt.%, respectively): 58.44, Silica 9 pure quartz): 22.24, Limestone (pure calcite): 4.77, Talc: 4.59, Iron (III) oxide(almost pure and very fine-grained hematite): 7.21, Manganese carbonate (pure rhodochrosite): 2.70 and Cobalt (II,III) oxide: 0.05wt.%, respectively.

When the glazed bowl was heated gradually up to 1280°C and kept 2 hours in a gas furnace, many dark spots ranging from 1 mm to 10 mm in diameter were formed on the deep black silicate glass. The mineral constituent of the spot is found to be the aggregates of very fine-grained magnetite crystals less than few microns in size. It was confirmed that the magnetite contains about 10 wt.% of cobalt with very small amount of manganese (less than 0.5wt.%) and the cubic lattice dimension,  $a_0=8.368 \text{ \AA}$ , was comparable to that of pure magnetite.

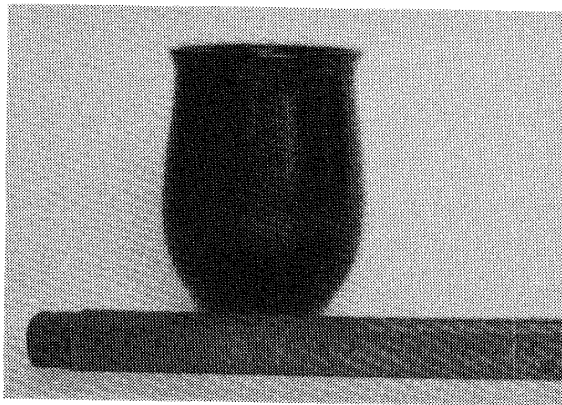
Microscopic observations indicate that the glaze contains many small bubbles (less than 0.5 mm in diameter) and a remarkable concentration of magnetite around the bubbles is characteristic. The formation mechanism of the Yuteki-spot is considered as follows; At the elevated temperature (1280°C), two immiscible phases, one is silica-rich liquid and the other is iron-rich phase, are developed in the molten glaze.

At such high temperature, decomposition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  which is one of the main

constituents of the glaze produces  $O_2$ -bubbles in the molten glaze. The iron-rich phase (probably liquid) with relatively lower viscosity concentrates around the bubbles. Then, some of these bubbles join together and grow up to larger bubbles, and then, these larger bubbles reach to the surface against the higher viscosity of the silica-rich liquid. Thus, on the surface of the glaze, the Yuteki-spot (oil-spot) appears as the result of breakdown of the bubbles.

## I 序言

黒い「うわぐすり」のかゝった焼物を、我国ではぞくに天目とよんでいる。中国で、建盞もしくは烏盞とよんでいる福建省建窯のふっくらとした天目茶碗は、いろいろの天目のうち最も重要なものである。天目という名称も建盞から起ったもので、狭義の天目は建盞だけを意味するとも解される。ひとり建窯のみでなく、ひろく黒い釉薬のかゝった、焼物を天目とよび、また我国だけでなく、ひろく欧米や、中国でも天目という言葉がつかわれている。



第1図 油滴天目釉湯呑

油滴天目は、地は黒または褐色の基地に銀色ないしは、小豆色の斑点のあるものを油滴天目といい、斑点が流れてすじ状になったものを禾目、全体が茶褐色のものを柿天目などとよんでいるが、いずれも釉薬中に含まれる鉄分で特徴づけられるといえる。これら天目釉の種々の模様、また色の変化は釉薬の化学組成はもとより、その焼成条件にも左右されて生じるもので、一般にその厳密な再現性は高いとはいえない。これらの中で油滴釉は適当な釉薬組成を選び、適量の鉄分を添加すれば、酸化焰焼成、還元焰焼成のいずれで燃焼しても斑点を生成し、他の天目釉にくらべて比較的その再現は容易である。

この油滴天目釉に興味を持ち始めたのは、神

秘的ともいえる美しく輝きを見せる、宋時代の、油滴天目碗を東京国立博物館で随分前に見学してからである。爾来、科学的な検討もせず、ひたすら、九谷焼において、青磁釉、黒釉、飴釉などの製作を続けてきた。しかし数年前から、たとえば、貴重な重要文化財のひとつである曜変天目の再現が今日に至るも実現してない例に見られるように、天目釉の再現性に欠けているのは、化学的あるいは鉱物学的な見地からの研究があまりなされていないからではないかという疑いを抱くようになってきた。油滴斑点を構成している鉱物にしても、酸化鉄であることは報告されているが、それが  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (赤鉄鉱)かあるいは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁鉄鉱)であるのかさえも明確にされていないことを知るに至った。油滴天目釉についての鉱物学的な報告はきわめて少なく<sup>(1)</sup> わずかに山本徳治が<sup>(2)</sup> 油滴天目釉表面を走査型電子顕微鏡で観察された結果、斑点を構成する結晶粒子が菱面体型を示していることから、おそらく  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  であろうとされているにすぎない。このような状況のもとで著者は数年前から、多くの製作のうちから油滴天目をえらび鉱物学的な研究を始めるに至った。その結果、油滴天目の銀灰色の斑点を構成する鉱物は、粒径1ミクロン以下という非常に微細な磁鉄鉱であり、肉眼で見えるひとつの斑点はその小さいものでも数万以上の微細磁鉄鉱の結晶粒子から構成されていることが明らかとなってきた。この報告では、油滴天目斑点を構成する磁鉄鉱の形態の詳細と、その化学組成についても明らかにするとともに、斑点の生成機構について考察を行ってみたい。

## II 実験方法

実験に供した油滴天目の素地材料は、九谷粘土として市販されているものを用いたが、この

	①	②
長石	66	67
石灰石	2	6
タルク	8	8
珪石	24	19
酸化鉄	8	8
炭酸マンガン	3	3
酸化コバルト	0.5	0.5

第1表 油滴天目釉の調合例

原石はよく知られているように、いわゆる花坂陶石である。花坂陶石鉱床は、北陸線小松駅の東南東約4.5 kmの小松市花坂にある。この鉱床は地質学的には、北陸から山陰地方にかけて広く分布する“グリーン・タフ”を貫いている変質流紋岩類よりなりたっている。この流紋岩はその大部分が熱水作用によって変質しており、細粒質で淡黄色を呈するが、角閃石や輝石といった有色鉱物を殆んど含まず、粒径2 mmないし3 mm程度の石英( $\text{SiO}_2$ )および長石類(主としてカリ長石 $\cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )が認められる。しかし市販の粘土は、既に著者が別報<sup>(4)</sup>で報告したように、この花坂陶石にカオリン系鉱物として若干の蛙目粘土が加えられたものである。これは現在採掘されている花坂陶石は採掘がかなり進んだ結果、変質のあまり進行していない深部にまで達しており、素地土に必要な可塑性がかなり小さくなっていることによるものと考えられる。

今回焼成に成功した代表的な油滴天目釉薬の調合を第1表に示す。各成分はいずれも市販のものを用いているが、表に見られるように福島長石(カリ長石を主とし微量の斜長石を含む)、珪石(純粋な石英よりなる)および石灰石(純粋な方解石( $\text{CaCO}_3$ ))を主成分としている。これら主成分に加えて着色成分としての酸化鉄(数ミクロン以下の微細で結晶度のよくない赤鉄鉱と微量の磁鉄鉱を含む)およびタルク(純粋な滑石)、炭酸マンガン(純粋なロードクロサイト( $\text{MnCO}_3$ ))と微量の酸化コバルトを含んでいる。このような化学組成の釉薬の場合には、例外なく真黒く焼上り油滴を形成する。

この原料を精密に秤量したもの約10グラムをとり瑪瑙乳鉢で100メッシュ以下に微粉碎した

ものに水を加え泥漿状にして用いた。

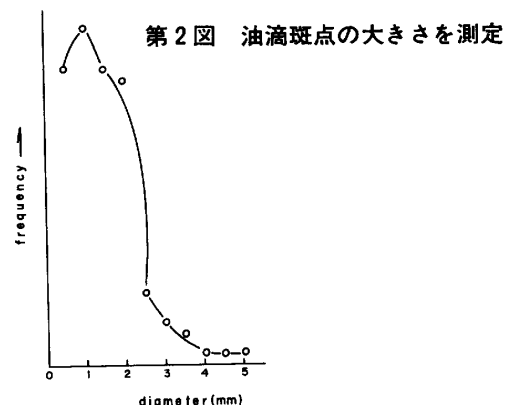
成型して浸掛け法にて釉薬をほどこしたものを倒焰式ガス窯に入れて、プロパンガスを用いて、1,260℃まで加熱し、そこで2時間保った後に約10時間かけて徐冷することにより焼き上げた。

得られた油滴天目釉は、厚さ約30ミクロンの薄片に作成して、光学顕微鏡下で透過法および反射法で観察するとともにX線粉末回折法によって結晶構造の決定を行なった。

### III 実験結果

このようにして得られた油滴天目釉は、真黒なガラス中に銀灰色の斑点を浮べたもので第1図にその一例を示す。斑点の大きさは小さいものでは1 mm程度、大きなものでは直径5 mmであるが、この大きさの頻度分布を第2図に示す。図に見られるように、斑点は1 mmから2 mmのものが多く、大きなものは比較的少ない。

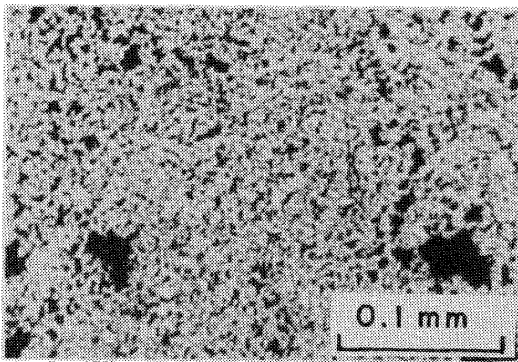
この斑点の部分のみを注意深く取出したものについてX線粉末回折法によってその構成鉱物を調べた。第2表にその結果を示すが、表に見られるように得られたデータは純粋な $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁鉄鉱)のそれと完全に一致しており斑点を構成している鉱物は磁鉄鉱であることが明らかとなった。なおこの磁鉄鉱の格子常数を最小二乗法によって求めた結果は $a_0 = 8.396 \text{ \AA}$ で純粋な $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の $a_0 = 8.390 \text{ \AA}$ <sup>(5)(6)</sup>とよい一致を示すことも判明した。またこの磁鉄鉱の化学組成について、X線マイクロアナライザーによって検討した結果、鉄と酸素以外には0.1wt%以下という微量のマンガンを含むだけのほぼ純粋な $\text{Fe}_3\text{O}_4$ であることも明らかとなった。



油滴天目斑点		ASTM 19-629		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
4.84	1	4.85	8	111
2.965	3	2.967	30	220
2.527	10	2.532	100	311
2.420	1	2.424	8	222
2.097	2	2.099	20	400
1.713	2	1.715	10	422
1.615	4	1.616	30	511
1.482	5	1.485	40	440
		1.419	2	531
		1.328	4	620
		1.281	10	533
$a_0=8.390\text{Å}$		$a_0=8.396\text{Å}$		

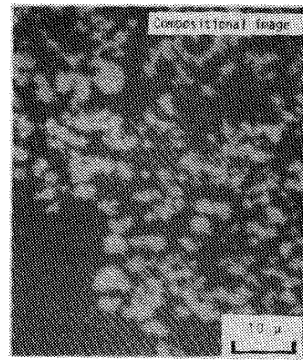
X-ray: CuK $\alpha$ , 47.5kV, 160mA (Cr-monochromator)

第2表 油滴天目斑点を構成する磁鉄鉱のX線粉末回折データ

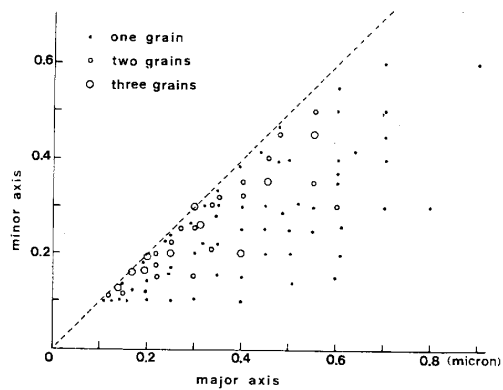


第3図 斑点の一つである磁鉄鉱の結晶粒

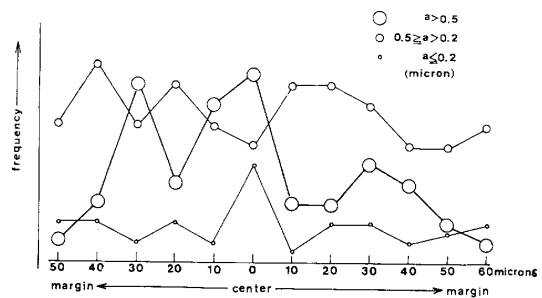
この油滴天目釉の表面を研磨して反射顕微鏡下で観察すると、肉眼で認められるひとつひとつの斑点は、極微小の磁鉄鉱の集合体であることが判明した。この磁鉄鉱の結晶粒の大きさは第3図に見られるように、通常の光学顕微鏡下では判別することが困難なほど微小である。そこでX線マイクロアナライザーを用いて撮影した高倍率の組成像を用いて結晶粒子の大きさの測定を行なった。第4図にX線マイクロアナライザーによる組成像の一例を示す。たとえば直径約3mmの比較的小さな斑点でも第4図のような写真を30枚集めてやっと斑点の端から端までのひとつの断面が得られる。このようにして得られた写真を用いて約150個の結晶粒について、それぞれの結晶粒の長径と短径の長さを測定した結果を第5図に示す。図に見られるように、ひとつひとつの結晶粒は0.1ミクロンから1ミクロンという微細なものであるが、0.2から0.4ミクロンのものが多い。また結晶粒の形態については第5図で、長径と短径の長さの等しい45°の線に近いところに主として集中していることか



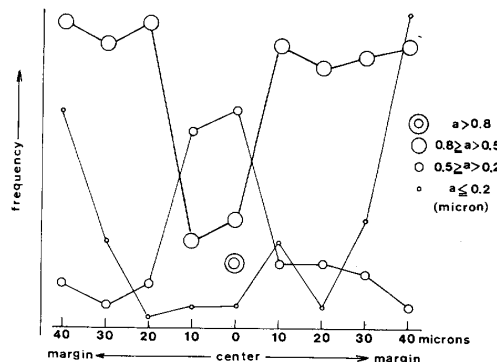
第4図 油滴斑点を構成するマグネタイトのX線マイクロアナライザーによる組成像



第5図 油滴斑点を構成する磁鉄鉱結晶粒の形態



第6図 ひとつの油滴斑点の中での磁鉄鉱の粒度分布



第7図 ひとつの油滴斑点の中での磁鉄鉱の粒度分布

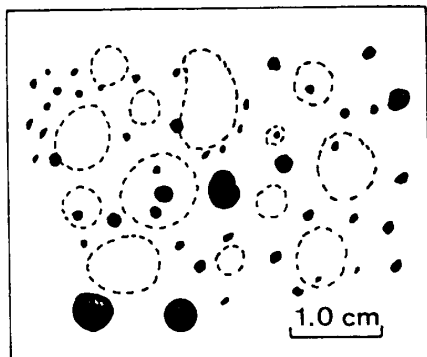
ら、統計的には球に近い型のものが多いことがわかる。

次に、ひとつの斑点の中で磁鉄鉱の結晶粒の

大きさがどのように変っているか検討した結果を第6図と第7図に示す。第6図に見られるように、一般には、斑点の中心部と周辺部での磁鉄鉱の結晶粒の大きさに特別の傾向は認められないが、中には第7図に示されるように、結晶粒径の大きいものは中心部にしか認められず、周辺部には比較的小さい結晶粒子が多くなる傾向を示すものもある。いずれにしても油滴天目斑点を構成する磁鉄鉱は直径1ミクロン以下という微細なもので、肉眼で見えるひとつの斑点はその小さいものでも数万個以上の微細結晶粒子の集合よりなっていることを明らかにすることができた。

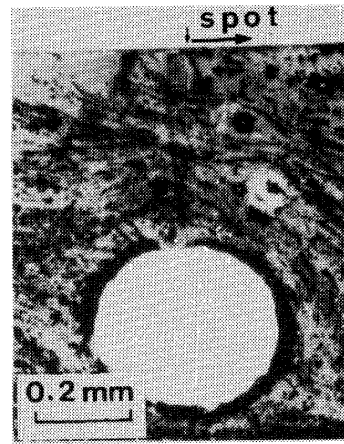
#### IV 油滴天目斑点の形成

油滴天目斑点の生成機構に関しては従来、油滴は釉から気泡が出た跡が中心となって酸化鉄の結晶が生成されると説明されているがその詳細については明らかにされていない<sup>3)</sup>このことは、たとえば気泡の発生を例にとってみても、気泡は釉薬の熔融時に主として発生するが素地からも加熱に伴ってかなり気泡を発生する。天目釉では釉が熔融した時の粘度はかなり高く、ガスの放出された跡をただちに周囲のガラスが埋めることができず、小孔として残る可能性が高い。斑点と気泡の関係を調べるために、油滴天目釉を表面から0.6mm研削し、斑点の下部にどのように小孔が分布しているかを示したのが第8図である。図において、点線は釉薬表面で認められた斑点の輪郭を示しているが、0.6mm削っ



第8図

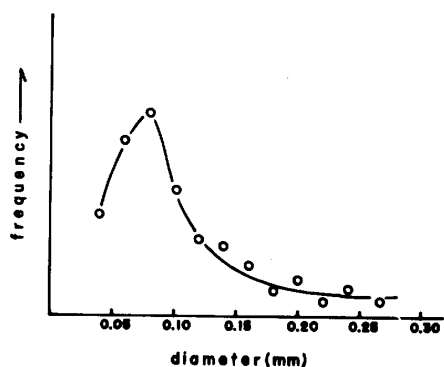
油滴天目釉の表面より0.6mm下部における空孔の分布。点線は表面に見られた斑点の位置を示し、黒く塗りつぶした部分は空孔を示している。



第9図 油滴天目釉の断面の顕微鏡写真

たところでは斑点はまったく認められなくなっている。黒色部分は小孔を示しているが、0.1mm以下のものは省略してある。図より明らかなように、釉薬表面に見られる斑点の直下には必ずしも気泡の孔は存在していない。むしろこれらの孔は表面の斑点模様と直接の関係を示していないように見受けられる。しかしこの事実は、斑点が熔融時に発生した泡と無関係であることを示すとは言えない。すなわち斑点は熔融時にたまたま表面にまで達した気泡がはじけた時形成された可能性が残されているからである。

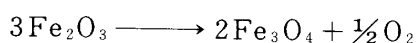
第9図は油滴天目釉の断面の顕微鏡写真である。図に見られる黒色の微細な点は磁鉄鉱の結晶粒であるが、磁鉄鉱が斑点状に濃集しているのは完全に表面部分のみで、釉薬の内部では磁鉄鉱はすみ流し状に分布しており、濃集現象は認められない。釉薬部分を構成しているのは、ごく稀に微細な長石類と思われる針状結晶の存在が認められることを除けばガラス質物質のみである。また釉薬中には第8図で認められた小孔に相当する気泡が所々に存在する。この気泡の周辺に黒色の微細点が濃集しているのは磁鉄鉱である。釉薬中のこの気泡に伴う磁鉄鉱は非常に微細な結晶ではあるが (III) 面の卓越した自形結晶であることについては別報<sup>4)</sup>で既に報告している通りである。なお、参考のために釉薬中に見られる気泡の大きさを顕微鏡下で測定した結果を第10図に示す。図に見られるように気泡は0.08mmぐらいのものがもっとも多く、大部分は0.2mm以下である。これは肉眼で観察される油滴斑点の大きさの約 $\frac{1}{10}$ 程度であり、斑点



第10図 気泡を顕微鏡で測定したもの

はこの気泡がいくつか集合し、表面に達して形成した可能性が大きい。

現在までに得られたこれらの事実にもとづけば、油滴天目斑点の形成に関して次のような考察が可能と考えられる。すなわち、温度の上昇に伴ってまず素地を構成する粘土鉱物中に含まれる吸着水の逸散、ついで粘土鉱物の結晶構造水の離脱にともなう気泡が発生する。この種の原因による気泡の発生は油滴天目の焼成にあたっての徐々の昇温では600°Cないし700°Cではほぼ終了する。さらに温度が上昇すると素地および釉薬中に含まれる珪酸塩鉱物は不安定となり相変化を始めるが、その際ソーダや石灰分は部分熔融に伴ってガスを発生し始める。この種のガス発生は釉薬が完全に熔融する温度、約1200°Cまで継続するものと推定される。しかし温度がさらに上昇して1200°C以上になると、ガスの発生は、釉薬中に含まれる酸化第2鉄が次の反応を始めることによって生じる酸素によるものが主となる。



熔融が進行するにつれて、珪酸(シリカ)が融液中に次第にとけこみ融液の粘性は次第に高くなる。この場合、それまで残存していた泡は周囲から離れにくくなる。すなわち、熔融初期に発生した気泡は小さな泡として離脱できるが、粘性が増加した段階では、融液表面に浮き上がってくるためには比較的大きな泡になることが必要である。このことは、第8図で、小孔はどれも表面の斑点より小さいことからもうなづける。油滴斑点模様はこの表面にまで浮き上がってきた気泡に伴って生じたものと考えられる。この際、第9図に見られる、気泡の周辺に磁鉄

鉱が濃集していることから考えて、鉄分に富む比較的粘性の低い流動性の高い融液が気泡のまわりに集ったものと考えられる。これらの中で、泡が集まって比較的大きくなったもののうち、表面にまで達したものが、そこではじめて鉄分に富む融液から磁鉄鉱が晶出したものと考えられる。この際、晶出した酸化鉄が磁鉄鉱であることは、磁鉄鉱の生成に必要な $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の反応を必要とすることから、熔融はかなり還元状態で行われたことを示している。これは焼成に用いた燃料がプロパンガスであり、水蒸気や $\text{CO}_2$ といった還元性成分に富んでいることによるものである。

## V ま と め

油滴天目釉の斑点の中にある極小の集合体が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の微結晶であることが判明したことは大きい。X線マイクロアナライザーの高倍率の組成像から、結晶粒子のひとつひとつの大きさを測定した結果、その長径と短径は45°の線に近いところに集中しており、統計的に球に近い形が多いことが判明した。すなわち、油滴斑点を構成する $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は直径1ミクロン以下の微細粒子であり、従って、肉眼で見える斑点の一つは、その小さなものでも数万個以上の微細結晶粒子の集合よりなっていることが明らかとなった。釉薬表面の斑点と気泡の孔との関係についてまだ検討する必要があるが、現在の段階では次のように解釈される。温度の上昇に伴ない素地中の粘土鉱物に含まれる吸着水の逸散と粘土鉱物の結晶構造水の離脱にともなう気泡が600°Cから900°Cで発生する。さらに温度が上昇すると釉の出発物質中に含まれている各種のガス(二酸化炭素など)が逸散を始めるものと考えられるが、これはほぼ1200°Cまでで完了するものと推定される。結局、油滴斑点の形成に関係した気泡は1200°C以上で生じる。酸化第2鉄の分解による酸素ガスの発生に関係するものと考えられるものは前述の通りである。いづれにしても、従来、油滴斑点の形成に鉄分の添加が必要欠くべからざることとされていたのは、釉薬熔融時における融液の状態が珪酸に富む融液と鉄分に富む相の不混和二相を形成するためであっ

たと理解することができよう。(7)(8)

#### 文 献

- 1) 山崎一雄、東洋陶磁、No.4、35 (1977)
- 2) 山本徳治、セラミックス、9、37 (1947)
- 3) 内藤 匡、古陶磁の科学、(1962)
- 4) 藤井尚行、窯業協会誌
- 5) G.Shibuya, 山口大学理科報告、12、87 (1961)
- 6) L.G. Berry, R.M.Thompson, Geol. Soc. Amer. Mem. 85 (1961)
- 7) B Phillips, A. Mauan, Jour. Amer. Ceramic Soc. 42, 413 (1959)
- 8) E. F. Osborn, Amer, Ceramic Soc. Bull., 56, 654 (1977)