

瀬戸地域の窯業原料及び窯業製品の シンクロトロン光分析

愛知県陶磁器工業協同組合
あいち産業科学技術総合センター瀬戸窯業技術センター

概要

- ①各種窯業原料のXRD測定 (BL5S2)
- ②赤津七釉のXAFS測定 (BL5S1)
- ③ルス釉薬のXAFS測定 (BL5S1)
- ④六角陶碑内の石のXRD測定 (BL5S2)

①各種窯業原料のXRD測定



⑩A粘土、 ⑪珪砂、 ⑫白土、 ⑬K（白）、 ⑭K（黒）

⑥D木節、 ⑦A蛙目、 ⑧B蛙目、 ⑨C蛙目

①県A木節、 ②県A蛙目、 ③県B粗土（赤）、 ④県B粗土（緑）、 ⑤A木節

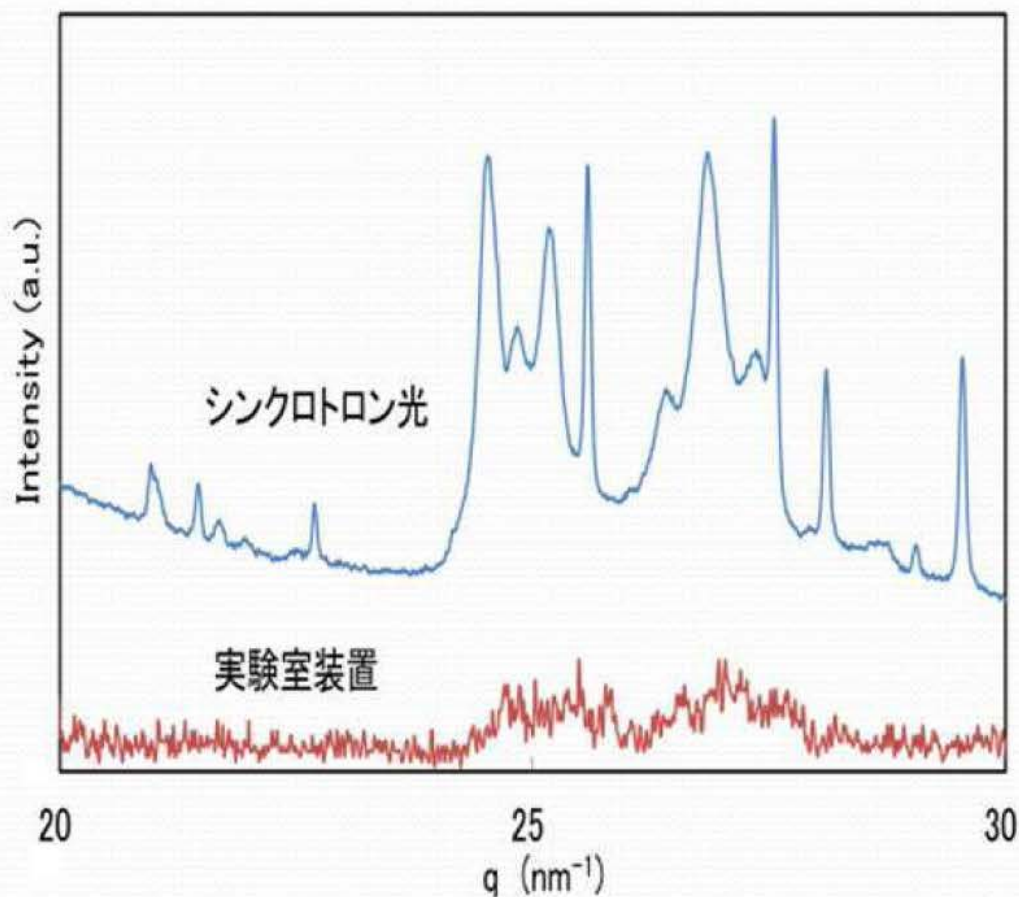
代表的な窯業原料

- 木節粘土・・・堆積粘土の一種で亜炭等の炭化した木のかげらを含む。
- 蛙目粘土・・・堆積粘土の一種で比較的大きな珪石粒を含む。
- 珪砂・・・珪石を主成分とするガラスの原料。



各原料中の鉍物を把握するため、
シンクロトン光によるXRD測定を行った。

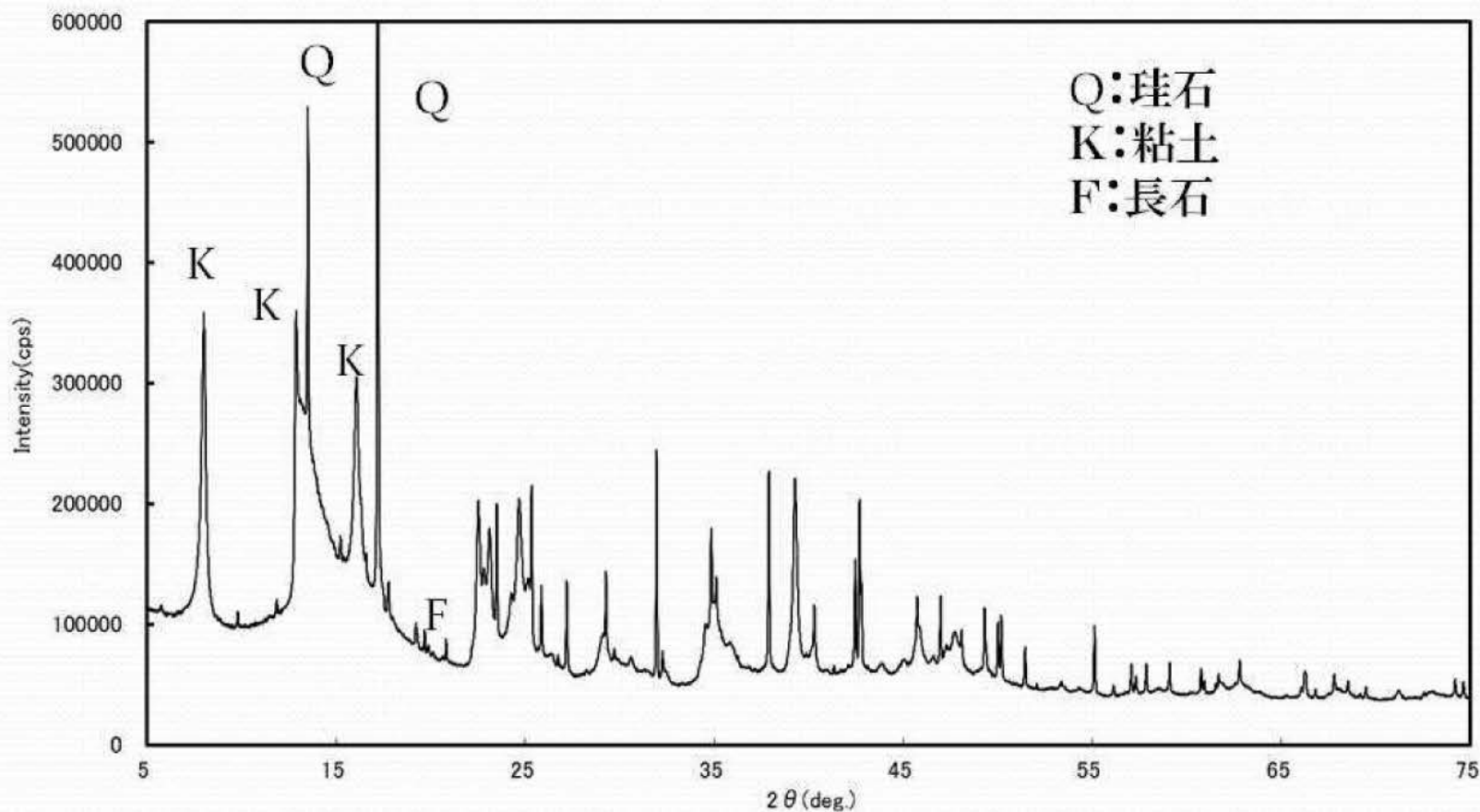
実験室のX線回折装置との比較



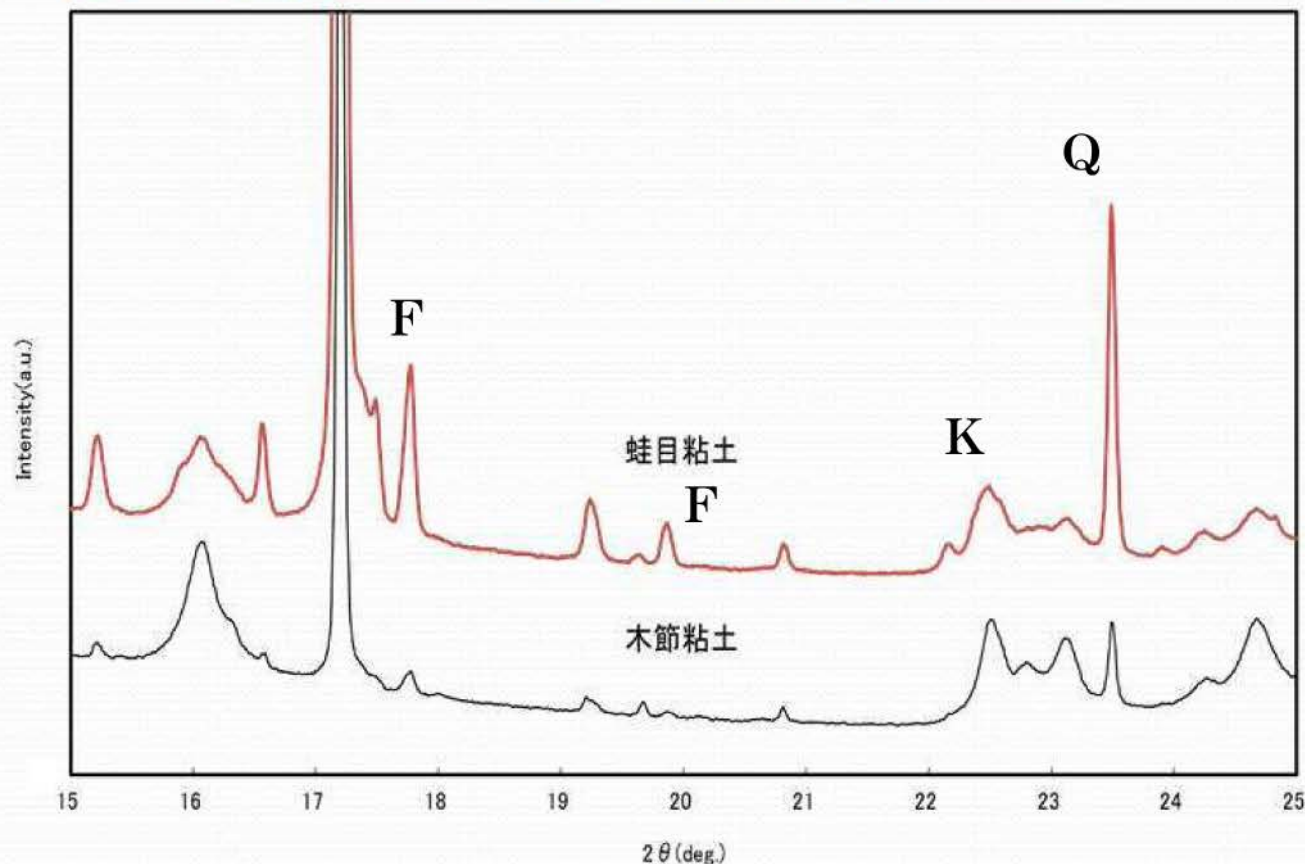
高輝度なシンクロトロン光によるXRD測定により、実験室のX線回折装置では得られない木節粘土中の鉍物の明瞭なピークを観測することができた。

木節粘土のXRDパターン

START 0.000(deg) STOP 75.000(deg)
SCAN TIME 20(min)
LAMBDA 1.0(Å)
SAMPLE TUBE 0.5φ (glass no.50)



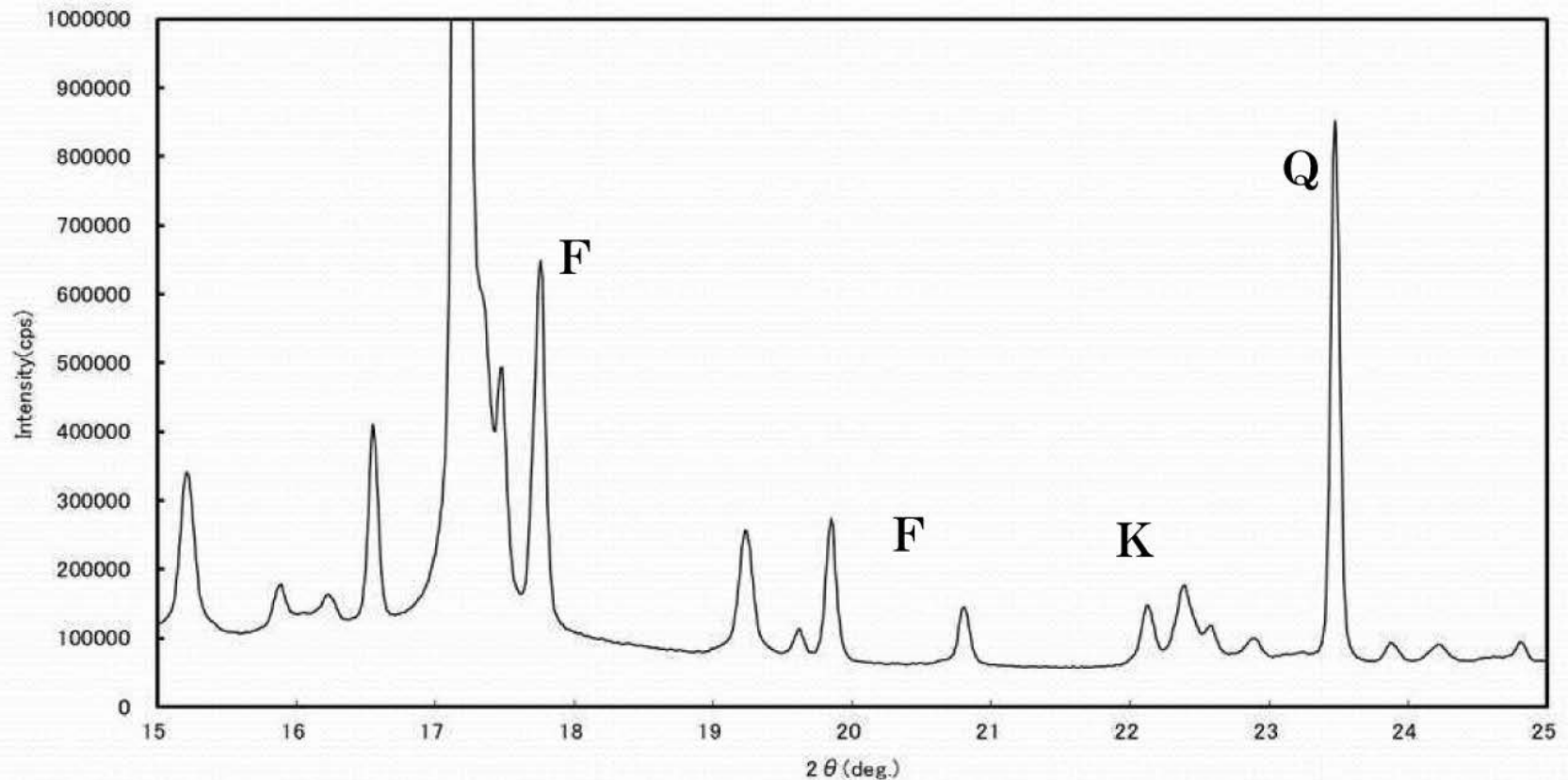
木節粘土と蛙目粘土



粘土中に長石、珪石が含まれる割合は
蛙目粘土の方が多い

珪砂のXRDパターン

START 0.000[deg] STOP 75.000[deg]
SCAN TIME 20[min]
LAMBDA 1.0[Å]
SAMPLE TUBE 0.5φ (glass no.50)



珪石以外に、粘土や長石も含まれていることがわかる。

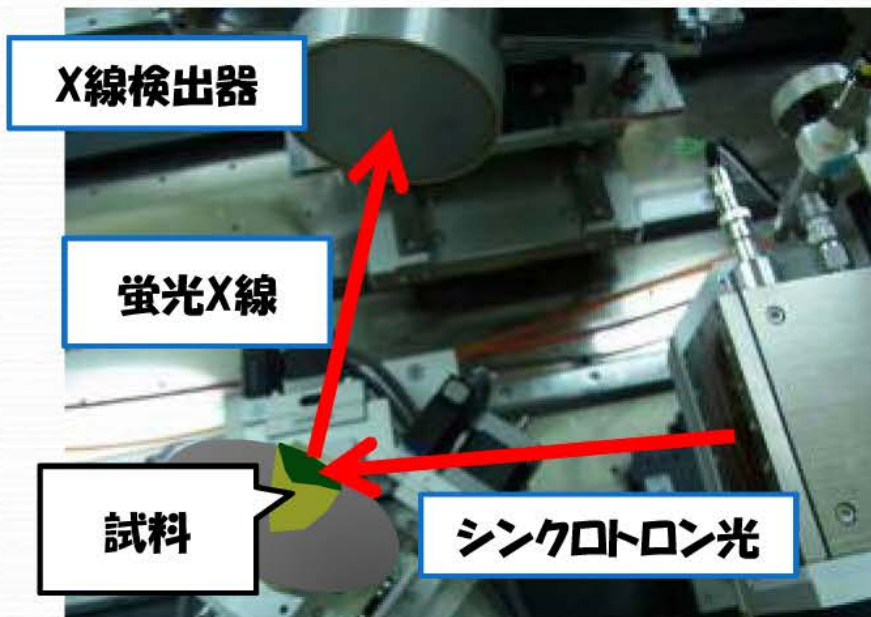
②赤津七釉のXAFS測定

- 赤津七釉・・・瀬戸市赤津地区に由来する伝統工芸品である赤津焼を特徴づける多彩な釉薬。



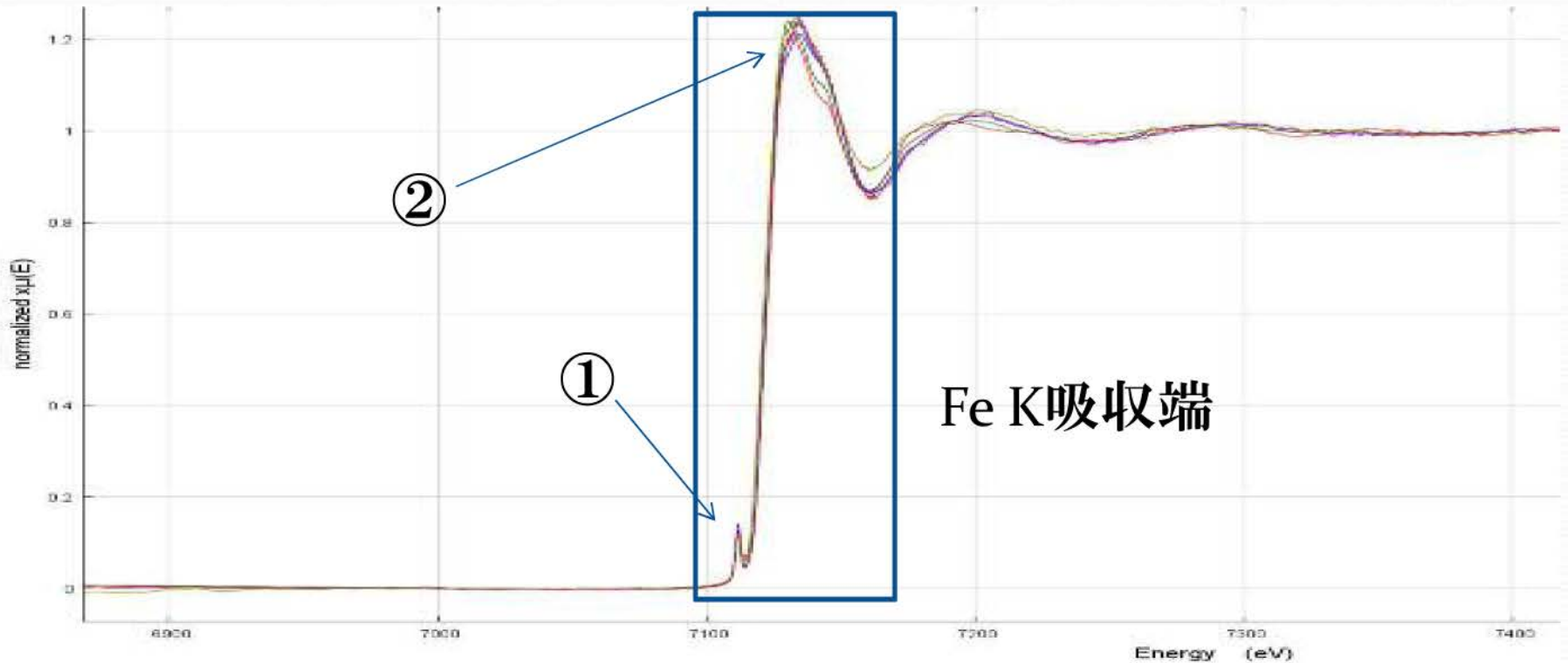
焼き物の発色に重要な元素である鉄の化学状態を調べるため、XAFS測定を行った。

XAFSの測定方法



サンプルにBL5S1のシンクロtron光を照射し、釉薬から発生する蛍光X線の計測を行った。

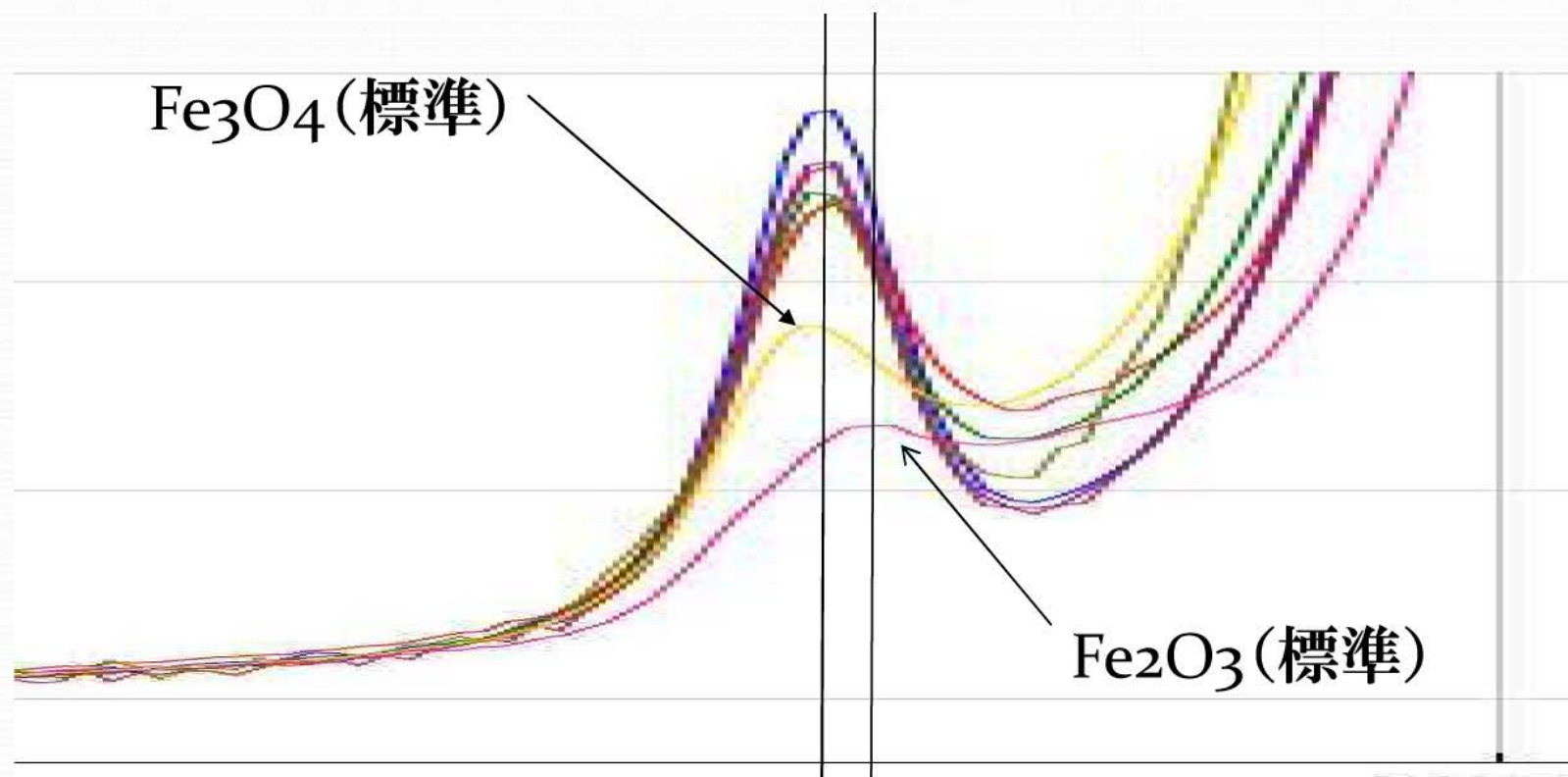
XAFS測定結果 (Fe K吸収端)



全ての試料においてFeのK吸収端での吸収がみられた。

→測定した釉薬には鉄元素が共通して含まれる
(灰釉、志野釉、御深井釉、織部釉は原料由来)

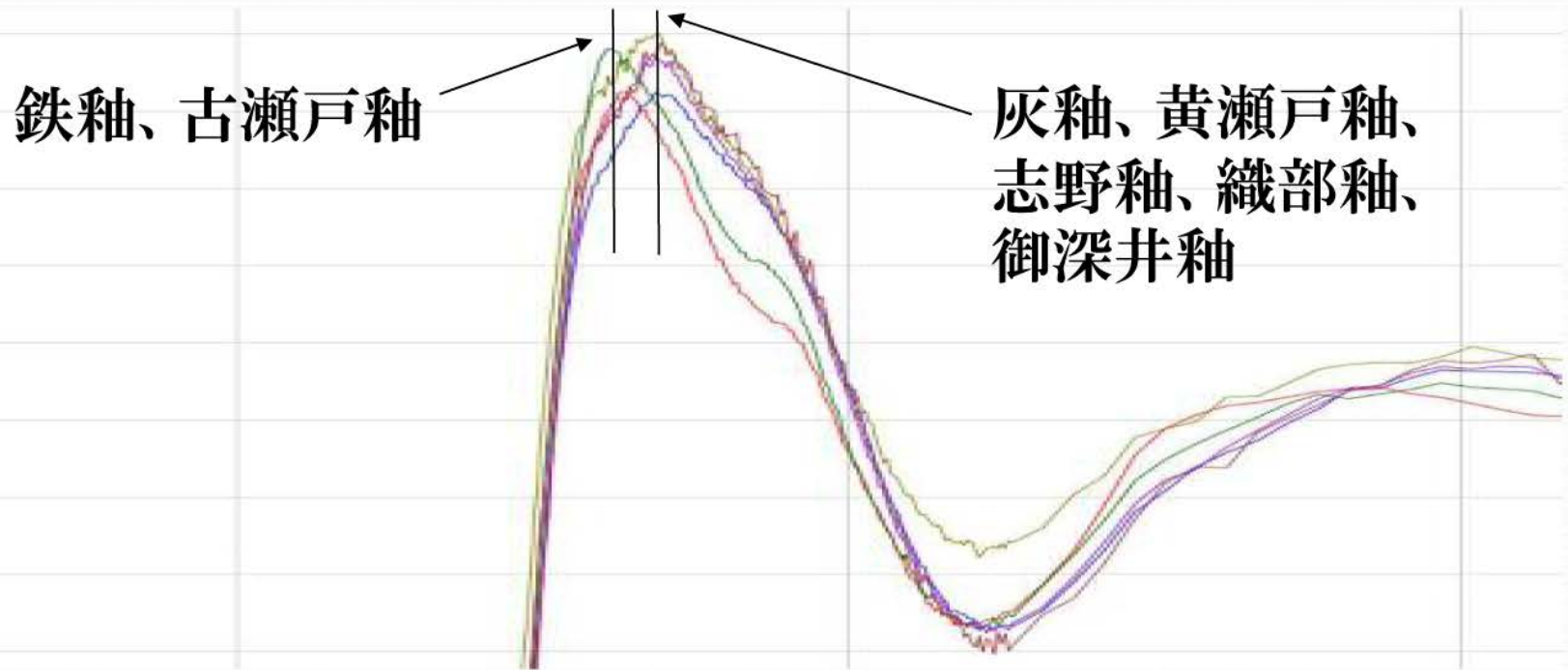
油薬中の鉄成分の化学状態①



七種類の油薬中の鉄のピークは概ね一致した。

Fe_2O_3 のピークよりも Fe_3O_4 のピークに近い。

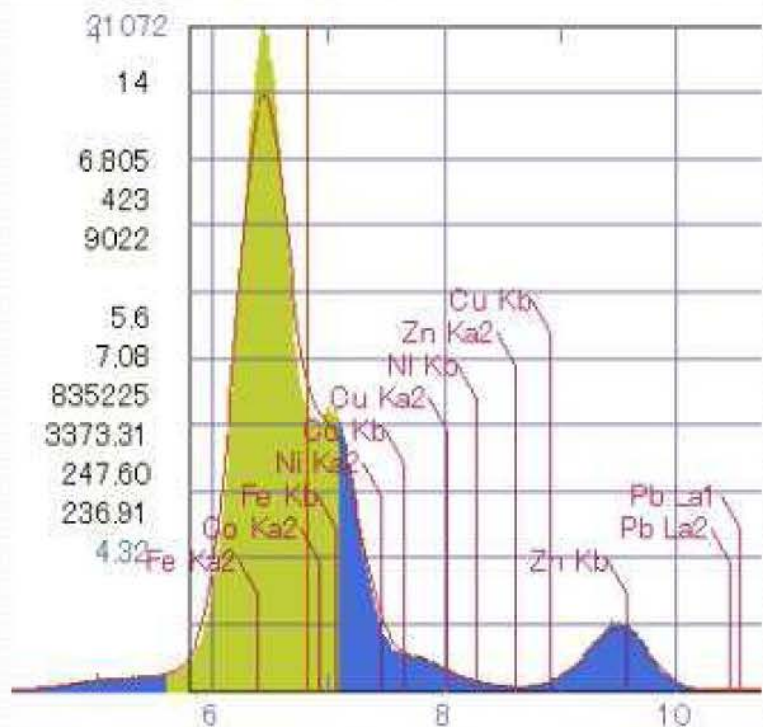
釉薬中の鉄成分の化学状態②



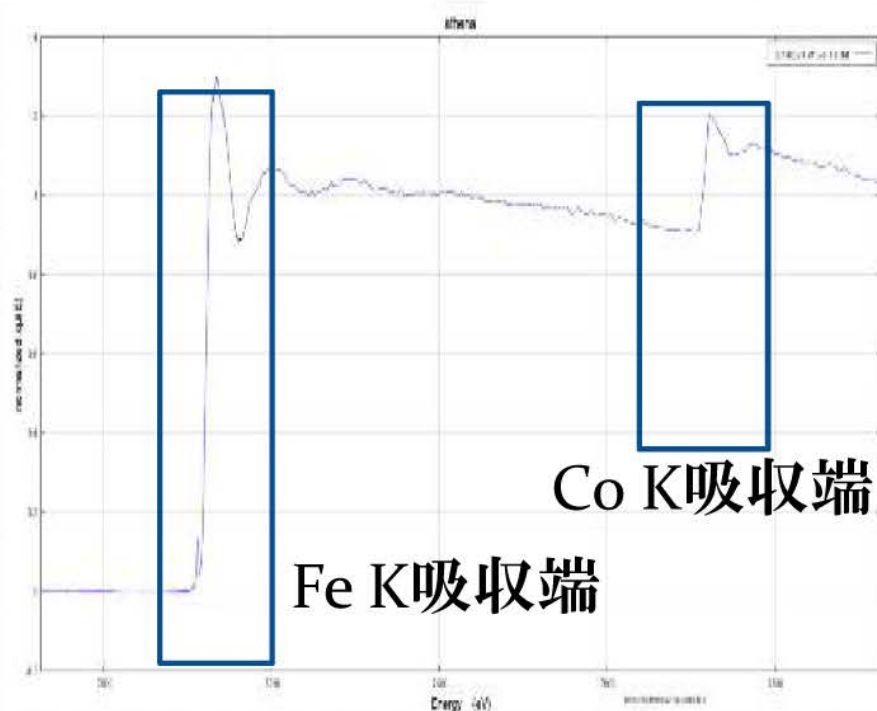
- 最も吸収の大きなエネルギー値はおおまかに二つのグループに分かれた。
- 鉄釉の中でも黄瀬戸釉の化学状態は灰釉に近いものであった。

御深井釉のCo元素を確認

蛍光X線測定



XAFS測定



御深井釉の青い部分からは蛍光X線では分離の難しいコバルトのK吸収端での吸収を観測することができた。

③ルス(呂宋)釉薬の分析

・「ルス」とは

- ・江戸時代に瀬戸で登場した、緑釉が施されたやきもの
- ・1700年代後半～幕末頃、江戸を中心に全国的ヒット商品
- ・緑釉は全面に薄くムラなく均一に掛かり、光沢がある特徴



- ・「織部」と区別され、一つのジャンルを形成



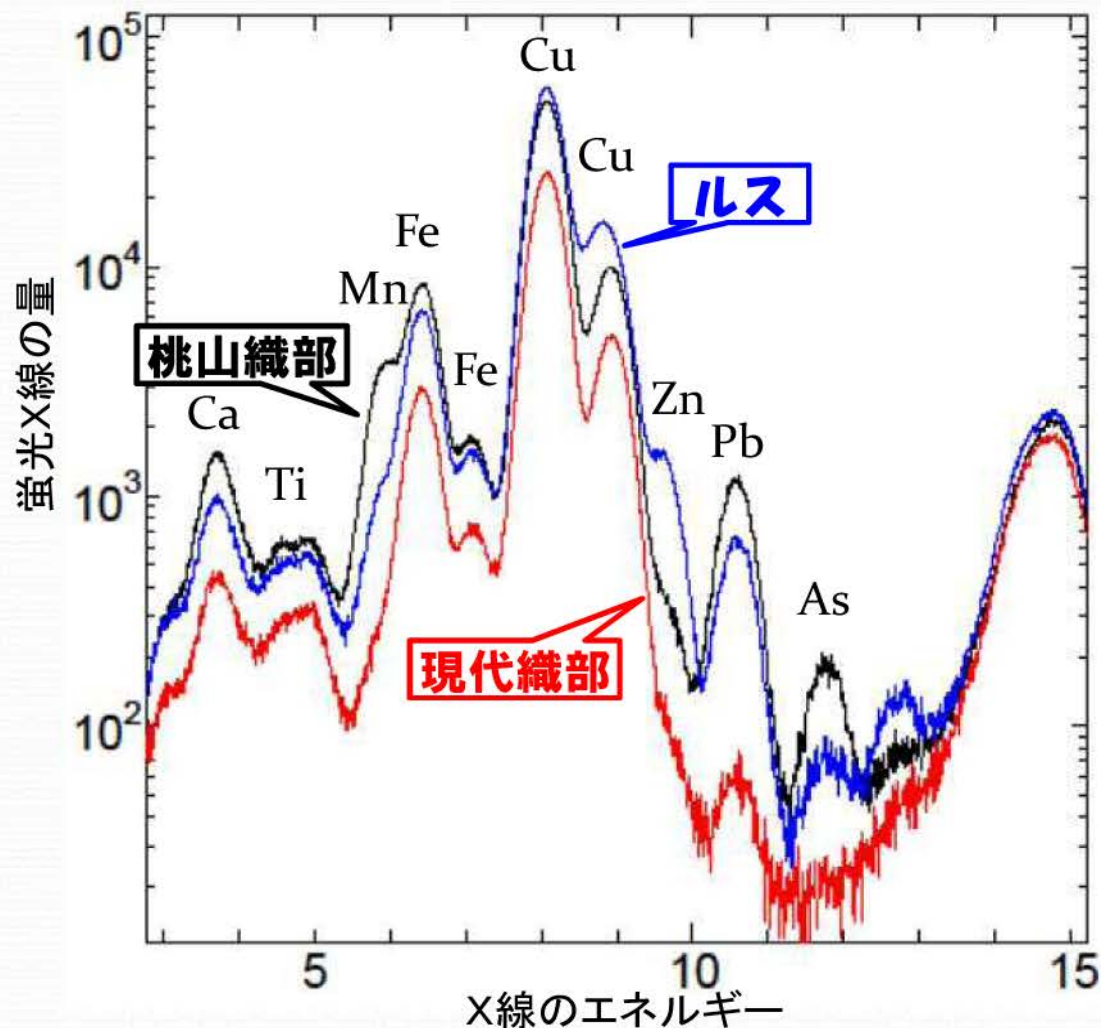
「織部」緑釉と比較検討

ルス貼付朝顔文瓶掛(瀬戸蔵ミュージアム蔵)
(平成25年ドーモやきものワールド展示)

ルスの蛍光X線分析結果

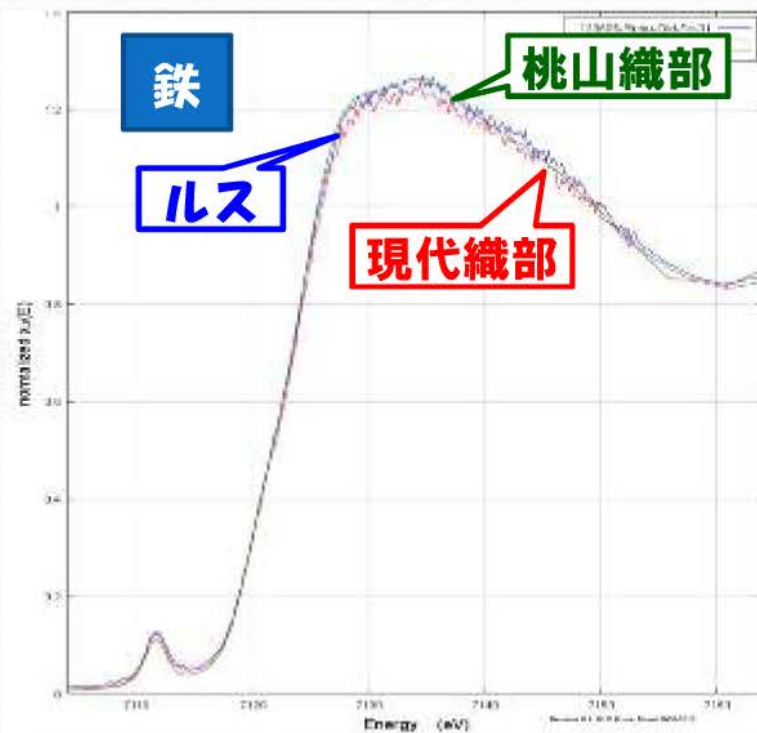
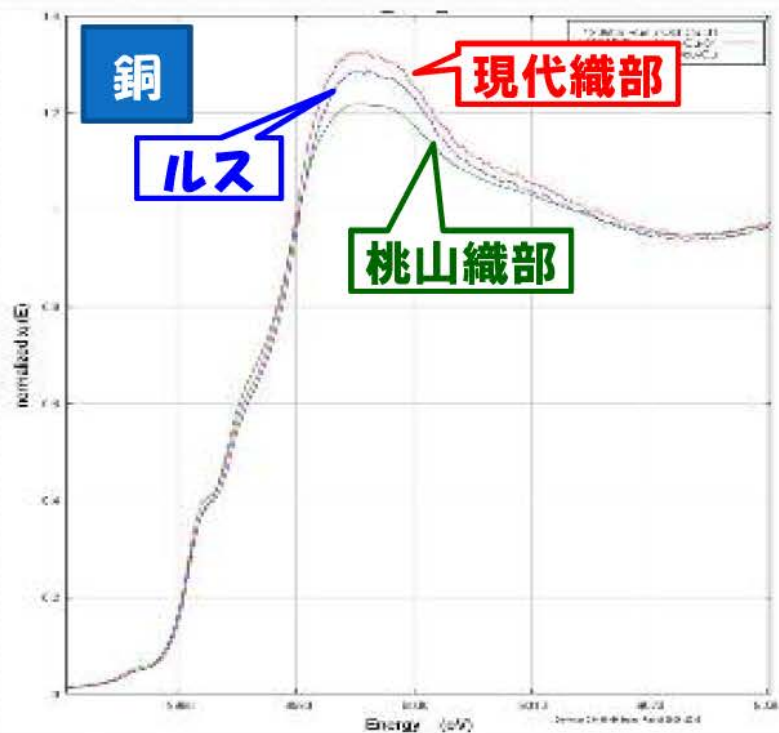
シンクロトロン光(BL5S1)蛍光X線分析

波長分散型蛍光X線分析
による釉薬の成分組成(%)



	ルス	桃山織部	現代織部
SiO ₂	51.5	50.9	55.0
CaO	22.4	24.1	19.9
Al ₂ O ₃	13.8	11.8	13.4
CuO	3.4	1.8	3.6
K ₂ O	2.6	2.1	1.9
MgO	1.7	3.1	2.8
P ₂ O ₅	1.4	3.1	1.3
Fe ₂ O ₃	1.4	1.2	1.5
MnO	0.4	0.9	0.1
ZnO	0.2	0.0	0.0
PbO ₂	0.0	0.0	—
As ₂ O ₅	—	—	—

ルスのXAFS分析結果



釉薬の主な金属成分である銅および鉄の化学状態については、「ルス」と「桃山織部」、「現代織部」ともに大きな違いは見られなかった。

④「六角陶碑」内部の石の分析

- 陶祖 加藤四郎左衛門景正(藤四郎)を顕彰するため、江戸時代末期(1867年)に建設(昭和49年瀬戸市指定文化財指定、陶祖公園内)
- 日本最大の陶製碑。六角柱体、碑棹の長さは1丈1尺(333センチ)、各辺の幅は2尺(60センチ)で志野釉が施されている。
- 瀬戸市 陶祖800年祭事業として、**平成25年2月、8月に内部を調査。**
- 伝聞されていたように、**陶碑内部に経文が書かれた石が納められており、この石の由来を調べるためにシンクロトン光分析を行った。**



写真:瀬戸市 陶祖800年祭
ホームページ より

「六角陶碑」内部の石



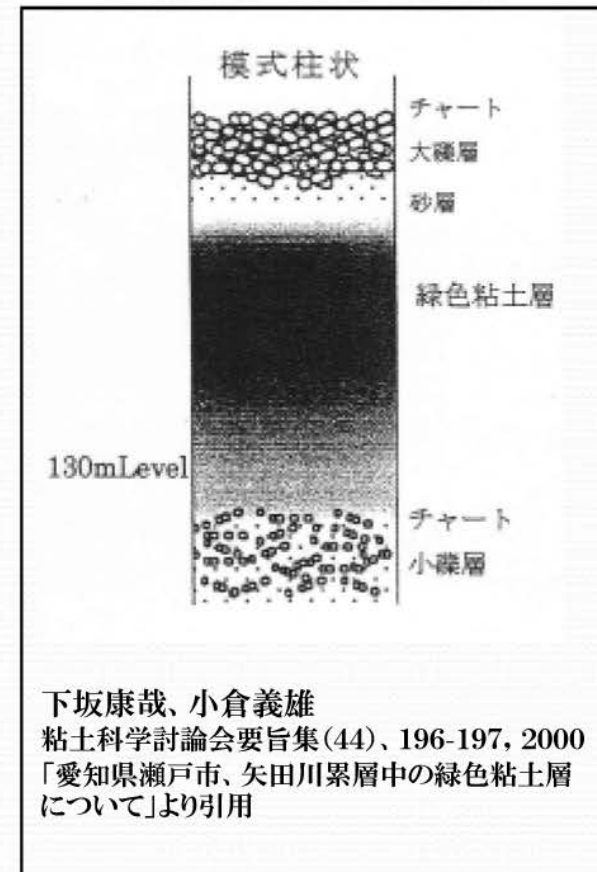
- それぞれに黒い文字（経文）が記載
- 大きさ：3～8cm
- 色調：灰色を中心に、緑～黄色、赤色系など



○名古屋大学 足立 守特任教授(地質学)による観察意見
『石の種類は、いずれも「チャート」と見られる』

「チャート」とは

- 約2億2千万年前(中生代・三畳紀)に珪酸質の殻を持つ**放射虫**という生物が**太平洋沖で堆積**
- 太平洋プレートに乗って日本まで移動、約8,000万年～5,000万年前にマグマの活動により隆起
- **SiO₂が主成分**(95～100%)
- 土岐砂礫層では、粘土層の上下に分布し、粘土層の浸食を防ぐ役割



X線回折による結晶構造比較

六角陶碑 経文石



波長 1 Å 20分 露光

サンプル測定中

A

B

C

瀬戸市内河川敷で採取した「チャート」石



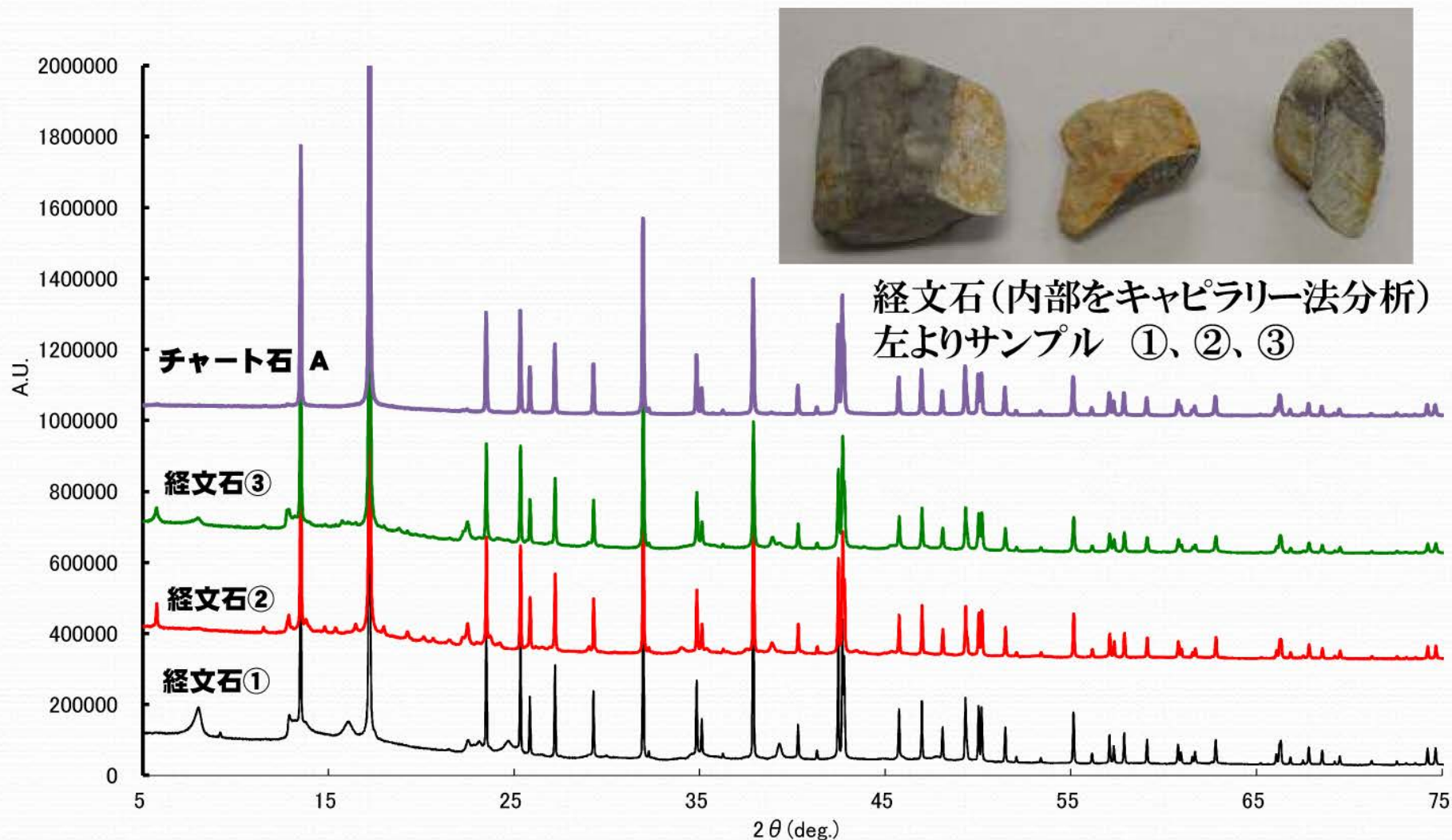
波長 1 Å 20分 露光



サンプルをキャピラリーに詰めて測定する。

A

X線回折による結晶構造比較



まとめ

- ① XRD測定により、主要窯業原料を測定し、主要鉱物に加えて、微量鉱物ピークを確認できた。
- ② XAFS測定により、赤津七釉中の鉄元素について、化学状態の差異を把握した。
- ③ XAFS測定により、ルス(呂宋)釉薬について、織部緑釉と比較した。銅と鉄の化学状態に違いは見られなかったが、微量金属の含有が認められた。
- ④ 瀬戸市『六角陶碑』内部の石は、「チャート」石と同様なXRDパターンを示した。

謝辞

- あいちシンクロトロン光センター
- 瀬戸市、瀬戸市美術館
- 平正窯 高木典利様
- 名古屋大学 足立 守特任教授

上記の方々のご協力に感謝申し上げます。