

# 陶磁器釉層における顔料金属イオンの分布と状態

澤岡織里部<sup>1</sup>, 兪期天<sup>2</sup>

1 てらや工房, 2 上越教育大学

## 1 古伊万里陶片の釉層分析 澤岡織里部

### 1. 概要

下絵付け陶磁器は焼成時に素地と釉薬が反応し、釉層に複雑な微細構造を形成する。Mn、Fe、Co、Cuを含む顔料成分が釉薬成分と化学反応をしながら釉層中を拡散し、結晶を含む微細構造が形成されることが知られている。この微細構造が微妙な色調を生み出し、焼き物の魅力の源泉となっている。本研究では、古陶磁器を中心に釉層断面のXAFSとXRDによる金属元素の状態を観察した結果、釉層内の金属元素の偏在やイオン状態の知見が得られ、陶磁器製作技法の幅を広げるための新たな指針が得られた。

### 2. 背景と研究目的

伝統的な染付陶磁器の下絵付け顔料として使われている青色顔料は、成分としてコバルト、マンガン、鉄、銅、などが含まれる。厚み0.3-1mm程度の釉薬ガラス層内では、焼成時に素地側から釉層表面に向かって顔料が素地や釉成分と反応しながら釉層内を拡散する過程で結晶を含む複雑な微細構造を形成する。現代の染付磁器に比べ、原料に多くの不純物を含む古伊万里陶磁器について、限られた数ではあるが陶磁器としての柔らかさと深みを生み出しているものが散見される。

本研究者の一人はフッ酸による表面溶解処理した釉層断面の走査型電子顕微鏡による観察によって、釉薬ガラス層内にブドウの房状の分相構造を見出した。これは過去の研究事例に見られる失透した乳濁釉の表面をフッ酸処理した際に観察される分相ガラス球とは異なり、染付透明釉薬の断面にみられる特異な微細構造であり、複雑な原料からなる釉ガラスの分相によるものであると報告した(図1[1][2])。

過去に通常の蛍光X線分析装置を使用して、古伊万里陶片断面の元素マッピングを行ったが、通常の機器では十分なデータを得ることができなかった。そのためシンクロトロンを利用して高精度の分析を行い、青色顔料を使用した釉層断面の微小分析を行い、顔料に含まれる金属元素の拡散状態とイオン状態の同定を行い、同時に微結晶析出についての検証を行う。以上を通じて、染付下絵陶磁器製作技法の可能性を広げ、より付加価値の高い技法を確立して瀬戸陶磁器産業に貢献することを本研究の目的とする。

### 3. 実験内容

- ・ 蛍光X線による透明釉中への金属元素の分布状態分析

分析に供した試料は有田市百聞窯跡から発掘された古伊万里陶片で、17世紀前半のものと思われる。古陶器片は焼成温度や原料に使われる灰などから供給されるアルカリ土類元素の種類や量のばらつき

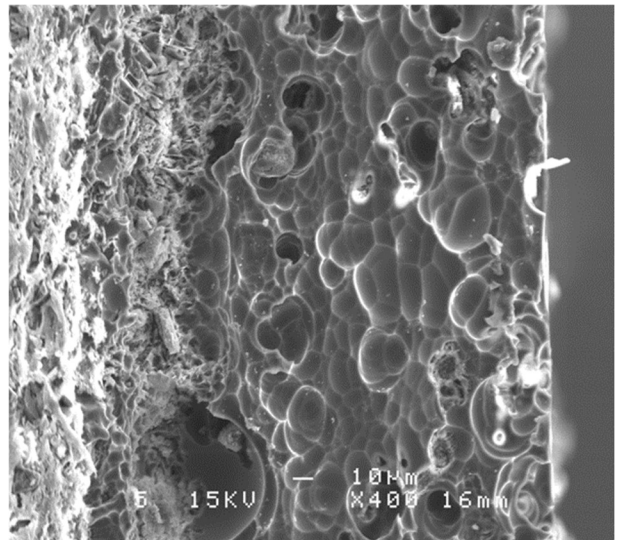


図1 フッ酸処理した初期伊万里陶片釉層断面の走査型電子顕微鏡写真の例

によって釉薬の溶解度が異なるものも多く、釉層内で起きる反応も多様に異なることが予想される。このため溶解度が異なると思われる陶片を測定試料として複数選択した。透明釉層内の金属元素の分布状態を評価するため、陶片を切断し、樹脂封入して断面を研磨したのについて、蛍光 X 線による元素マッピングを行った。

シンクロトロン光のビームサイズは 0.1mm×0.1mm とし、励起エネルギーは 10keV とした。測定範囲は 1mm×0.4mm で各元素ごとのマッピングのエネルギーは、カリウム、カルシウム、銅、マンガン、コバルトおよび鉄の特性 X 線のエネルギーである 3.3keV, 3.7keV, 8.0keV, 5.9keV, 6.9keV, 6.4keV とした。

・ XAFS による金属元素の化学状態分析

XAFS による分析は蛍光 X 線によるマッピングデータをもとに釉層表面部、釉層中心部、素地と釉層の境界 3 か所を選びそれぞれの箇所のコバルト、マンガン、鉄の蛍光 XAFS 分析を行った。

シンクロトロン光のビームサイズは 0.1mm×0.1mm とし、検出器は 7 素子 SDD を用いた。化学状態を評価するために各元素の酸化物の標準サンプルも測定した。

4. 結果および考察

染付においては Co, Mn, Fe を含む呉須顔料を筆などで素地に着色し、上から釉薬を塗布し焼成する。焼成時に釉薬がガラス状に熔融する際ガラスへ顔料の成分が拡散し、ガラス内で呈色する。今回の計測のうち、古伊万里陶片 (H012) 呉須着色箇所から以下の傾向がみられた。

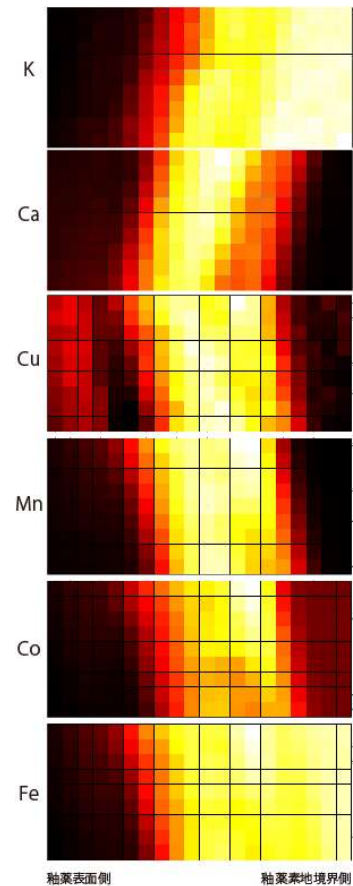


図 2. 釉薬内部の元素マッピング

- ① Co の XAFS 吸収端のジャンプ量より Co の量を比較すると釉薬表面には Co が確認され、釉中間や素地近傍には Co が見られなかった
- ② XAFS スペクトルの比較より Co は CoO の化学状態に近いことがわかった。(図 3)
- ③ Fe の XAFS 吸収端のジャンプ量より Fe の量を比較すると釉表面は 0.00065、釉中間では 0.0012、素地近傍釉では 0.0008 であった。
- ④ XAFS スペクトルの比較より釉層表面の Fe の化学状態は  $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$  の化学状態に近く、釉層中間と素地近傍釉の Fe の化学状態は FeO の化学状態に近かった。
- ⑤ Mn の XAFS 吸収端のジャンプ量より Mn の量を比較すると釉層表面の Mn の量は 0.0008、釉中間と素地近傍釉の Mn の量は 0.000001 であった。
- ⑥ XAFS スペクトルの比較より Mn の化学状態は MnO の化学状態に似ている。

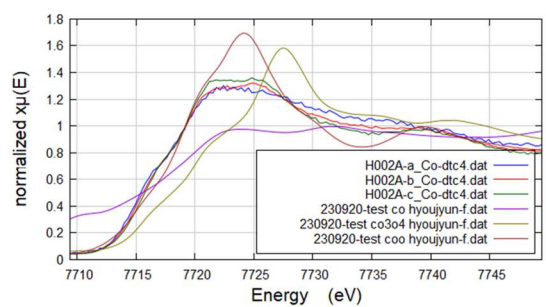


図 3. 陶片釉層と標準サンプルの Co の XAFS スペクトル

以上のことから古伊万里の釉薬内では顔料成分の移動と偏在がみられ、Co、Mn は素地付近と釉表面に偏在し、Fe は釉層中心付近に偏在していることが分かった。

## 5. 今後の課題

今回の計測で釉層内での顔料成分ごとの偏在が確認できたが、先に挙げた釉薬の微細構造と顔料成分の関係をj知るため今後さらに細密な計測を行い、釉微細構造との比較検討が必要と思われる。また、今後要求される計測の精度を満たすため、より精密な位置決めを行う手法を開発する必要がある。さらに、自然物を混合して作られる釉層内では原料のばらつきが顕著であり、釉層垂直方向だけではなく横方向の計測を行う、計測するサンプル数を増やす必要がある

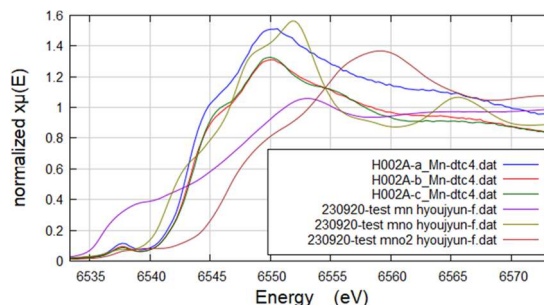


図4、陶片釉層と標準サンプルのMnのXAFSスペクトル

## 6. 参考文献

- [1] 澤岡織里部 初期伊万里染付磁器釉層の微視的形態と顔料のやけに関する研究 (愛知県立芸術大学 紀要 No.50 (2020))
- [2] 澤岡織里部 A finding of unique microscopic morphology in glaze layer of paleo porcelain (Open Ceramics 5 (2021) 100074)

## 2 西アジアの紺色陶片の分析

愈期天

### 1. 概要

シンクロトロン光を用いてコバルトブルー色の下絵付け陶片を分析したところ、コバルトブルー色でありながらコバルトを含まない陶片が複数あり、銅が多く含まれていることが分かった。その状態の詳細な計測を行うため陶磁器断面のXAFS測定を行った。また、釉層と素地層の境界を明確に特定するため合金を用いた測定を試した。

### 2. 背景と研究目的

現在の陶磁器で約1250°Cに達する焼成でコバルトブルー色に発色する顔料は、コバルト以外の存在は確認できていない。しかしこれまでの研究の中で石灰釉を基本にした1250°Cの焼成では見られなかったが、銅を多く含むコバルトブルー色の陶片が中東発掘と言われている陶片から見つかっている。これまで釉の表面から測定していたため、釉薬表面からの場合、ビーム光が釉薬の奥深くまで到着していない可能性があるとの指摘があり、微小部蛍光X線分析装置[註1]により断面の分布計測を行った。その結果 Co, Cu, Fe, Mgなどが層状になっていることが分かった。

本研究では、銅がどのような状態でコバルトブルーの発色にかかわっているかをXAFS分析により明確にする。

### 3. 実験内容

BL5S1の蛍光マッピング測定でサンプル陶片A6[註2]の釉断面から場所を特定し、XAFS線形フィッティングを行って銅(Cu)の化学状態を評価する。釉断面の青いところは、蛍光マッピング測定でCoがもっとも多い場所とCuがもっとも多い場所を特定し、白いところはCuが多い場所を特定する。また、銅の標準サンプル(Cu, Cu<sub>0</sub>, Cu<sub>2</sub>O)のXAFS測定を同時に行い、線形フィッティングによる解析を行う。

#### 4. 結果および考察

A6の青いところの蛍光マッピングの分析で、Coは中央に多くの量が集まり、右の方向に存在していて、Cuは右の中層に多くCoの中央にかけても一定量が存在していることが分かった。また、白いところはカーブしている断面であることを踏まえ中層付近に銅の多い状態を見ることができた。

図5はサンプルA6の蛍光マッピングで、Cuがもっとも多い場所(A6-1-2)のXAFS測定を行ったもので、銅の吸収端近傍についての線形フィッティングの結果である。図6は、比率(weight)がマイナスのもの、非常に小さいものは比率がほぼ0と判断し、Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuOの比率を評価したもので、青いところのCoが多い場所(A6-1-1)とCuが多い場所(A6-1-2)また、白いところ(A6-2-1)のCuが多い場所の銅量の比率である。この表は何か所の中の比率なので他の陶片と数値を直接比較することはできないが、1-1はCuとCu<sub>2</sub>Oの量が近く、1-2ではCu<sub>2</sub>Oが多くCuOが続いて多いことが分かった。また、白いところのCuもCu<sub>2</sub>Oが多いことが分かった。

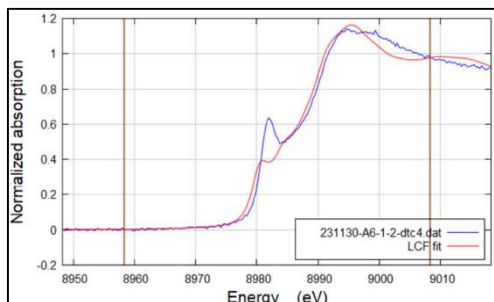


図5 銅の線形フィッティング

図7はA6サンプル各部の銅の吸収端近傍のXAFSスペクトルと銅の標準サンプルを比較したものである。図6に示すように釉層表面部(kT)のXAFSスペクトルは、CuOのXAFSスペクトルに似ていた。また、釉層中心部(kM)と釉下部(kB)はCu<sub>2</sub>Oの化学状態に似ていることが分かった。釉層表面部にはCuO、中層部と下部にCu<sub>2</sub>Oと似ていることから、蛍光マッピングにおいても中層にCuが多いことが確認されているので違和感のない結果であった。

	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO
A6-1-1	0.418	0.334	0.248
A6-1-2	0.078	0.553	0.369
A6-2-1	0.045	1.000	-0.045

図6 銅量の比率

サンプルA6の設置に関しては、釉層と素地層との境界を正確に測定するため、釉層表面部と素地、釉薬の境界部に合金[註3]を付けて測定を行った。

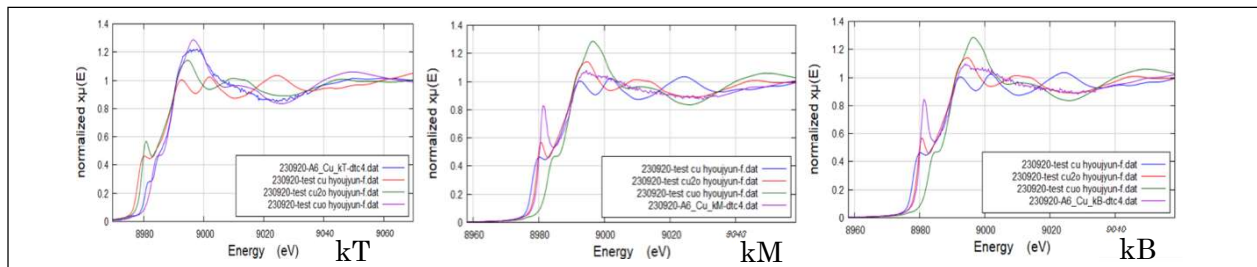


図7 A6サンプル各部および銅酸化物の標準サンプルの銅吸収端近傍のXAFSスペクトル

#### 5. 今後の課題

今回の計測では釉層内の金属元素が層になって偏在していることから釉層の位置により銅成分の詳細や蛍光マッピングの分析を用いて金属元素のXAFS測定場所を決めることができた。多くのCuの集まりがCu<sub>2</sub>OではないかということやCu<sub>2</sub>Oと青色の発色との関わりについて確認する必要がある。

註

- [1] ブルカー・ジャパン製：M4 TORNADO PLUS
- [2] エジプトフスタート遺跡出土の13C~14C「白地藍彩鳥文鉢陶片（青山学院大学史学科所蔵）」
- [3] 純金(Au)が90%、純銀(Ag)が10%の比率の、厚み0.05mmの板状の合金