

# 陶磁器釉層における顔料金属イオンの分布と状態

## 1 古伊万里陶片の釉層分析

てらや工房 澤岡織里部

### 緒言

陶磁器は焼成時に素地と釉が反応し、複雑な微細構造を形成する。その中でMn、Fe、Co、Cuを含む顔料成分が反応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。この微細構造が釉の複雑な色調を生み出し、焼き物の魅力源泉となっている。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。その結果、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基礎的な指針が得られた。

### 実験内容

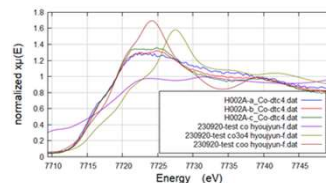
- ・蛍光マッピングによる透明釉薬中への金属元素の分布状態分析  
透明釉層内の金属元素の分布状態を評価するため、陶片を切断し、樹脂封入して断面を研磨したものについて、元素マッピングを行った。
- ・XAFSによる金属元素の化学状態分析  
XAFSによる分析は蛍光マッピングにより釉層表面部、釉層中心部、素地と釉層の境界3か所を選びそれぞれの箇所を計測を行った。

### 結果と考察

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溶解する際釉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。

- ・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。CoはCoOの化学状態に近かった。釉表面のFeの量は0.00065、釉中間では0.0012、素地近傍釉では0.0008であった。釉層表面のFeの化学状態はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の化学状態に近かった。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。

以上のことから古伊万里の釉内では顔料成分の移動と偏在がみられ、Co、Mnは素地付近釉表面に偏在し、Feは釉中間層を中心に偏在していることが分かった。



陶片釉層と標準サンプルのCoのXAFSスペクトル

### 結論

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知るため今後さらに細密な計測を行い、釉薬微細構造との比較検討が必要と思われる。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い、計測するサンプル数を増やしてゆく必要がある。

## 2 西アジアの紺色陶片の分析

上越教育大学 俞期天

### 緒言

シンクロtron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。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(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。

### 実験内容

BL5S1の蛍光マッピング測定でサンプル陶片A6(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、CuO、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。

### 結果と考察

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1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。この表は一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3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2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。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(3)を付けて測定を行った。

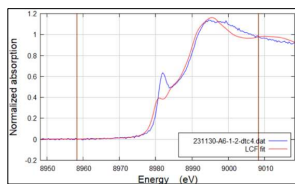


図1 銅の線形フィッティング

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

図2 銅量の比率

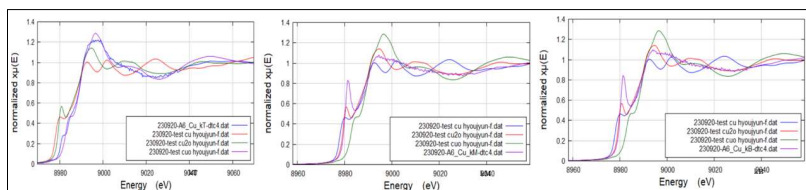


図3 A6サンプル各部および銅化合物の標準サンプルの銅吸収端近傍のXAFSスペクトル

### 結論

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と青い色の発色との関わりについて確認する必要がある。