



AichiSR

「染付・呉須絵の発色原因物質の解明と再現顔料・新規顔料の開発」

Study of the causative agents of white and blue color pattern, Gosu, for new pigment and reproductive pigment on synchrotron light measurement.

太田公典
Kiminori Ohta

愛知県立芸術大学美術学部
Aich University of The Arts

1. 測定実施日

2014 年 5 月 21 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL5 S 1
2014 年 6 月 27 日 10 時 – 14 時 00 分 (1 シフト) , BL8 S 1
2014 年 7 月 17 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL5 S 1
2014 年 9 月 9 日 10 時 – 14 時 00 分 (1 シフト) , BL5 S 1

2. 概要

14 世紀、中国で始まった染付（青花）は、西アジアから青いコバルトガラスを粉末にした顔料（スマルト）が中国に伝えられ、後に中国産のコバルト鉱石などが使われるようになり、各々の時代的特徴のある染付が製作されるようになった。元時代（14 世紀）の初期染付の陶片などをシンクロトン光を用いて分析し、西アジア由来の顔料の特徴とそれ以後のコバルトとの差異、また日本等とのコバルトの差異について、研究した。その結果、中国、日本の染付磁器陶片の呉須に含まれるコバルト、マンガン、鉄が一定の割合で含まれることがわかった。また、14 世紀、17 世紀の中国の陶片にはヒ素、鉛が微量ながら存在することがわかった。

3. 背景と研究目的

いままでの染付における科学的研究は、試験体の切り取りや粉体化などその負担が大きく、価値の高い資料について分析をおこなうことができない。シンクロトン光利用によって、試験体への負担を抑制することができるうえ、呉須の構成元素や化学状態等の有用な情報が得られ、歴史的染付作品の再現や新

規顔料の開発に有用な基礎データの収集をおこなえる。中国、日本の古い染付陶片を試料とし、その発色と原因物質の関係性を分析する。結果、産業界において本研究データを活かした名品の呉須が再現でき、新しいコバルト顔料の事業化・実用化を可能にすると共に新たなブランドとしてあいちの伝統工芸品である瀬戸染付焼の活性化を目的とする。

4. 実験内容

4-1 測定試料

14世紀から17世紀にかけて作製された中国における染付磁器陶片13個、17世紀鍋島様式の日本染付磁器陶片1個、およびウズベキスタン/シシャ片（ガラスフリット）を蛍光X線分析、X線吸収微細構造(XAFS)分析に供した。尚、XAFS分析では、標準試料として、釉薬にコバルト、鉄、マンガンをそれぞれ添加した6種の試料の分析も行った。



中国青花陶片
(15世紀、成化・景德鎮)
中澤富士雄氏提供

4-2 蛍光X線分析

蛍光X線分析により呉須の主要元素であるコバルト、マンガン、鉄およびヒ素と鉛に注目して、組成分析を行った。測定試料は磁器陶片を粘土で固定し、測定したい部分をあらかじめシンクロトロン光と光軸を合わせた半導体レーザーで確認し、約45°に傾けてシンクロトロン光照射した。ビームサイズは0.5mm×3mmとし、絵付け部、白磁部、素地部の組成分析を行った。検出器はシンクロトロン光に対して90°位置に配置した。Canberra製の19素子Ge検出器を使用した。コバルト、マンガン、鉄のK殻からの特性X線のエネルギーは5.8keV～7.6keVであるため、コバルト、マンガン、鉄に注目した測定では励起光のエネルギーは13keVとした。また、ヒ素(K殻)、鉛(L殻)の特性X線のエネルギーは10.5keV～12.6keVであるため、ヒ素、鉛に注目した測定では16keVとした。また、一部の測定試料では特性X線のエネルギーが15keV～18keVのジルコニウムの有無を調べるために励起光のエネルギーを19keVとした。尚、コバルト、マンガン、鉄の蛍光X線スペクトルのピークの肩の部分が重なること、ヒ素と鉛の蛍光X線のスペクトルのピークが比較的重なっているため、蛍光X線分析

では各元素の凡その比率および有無について評価した。

4-3 X線吸収微細構造(XAFS)分析

呉須の主要元素であるコバルト、マンガン、鉄の含有比率およびヒ素と鉛の含有比率を評価するために XAFS 分析を行った。手法としては蛍光 XAFS 法を用いた。シンクロトロン光の照射方法、測定箇所、試料配置、検出器については蛍光 X 線分析と同じ実験配置、同じ検出器を用いた。尚、コバルト、マンガン、鉄の XAFS 測定では、シンクロトロン光のエネルギーは 6keV~8keV、ヒ素と鉛の測定では、11keV~14keV とした。

4-4 X線回折

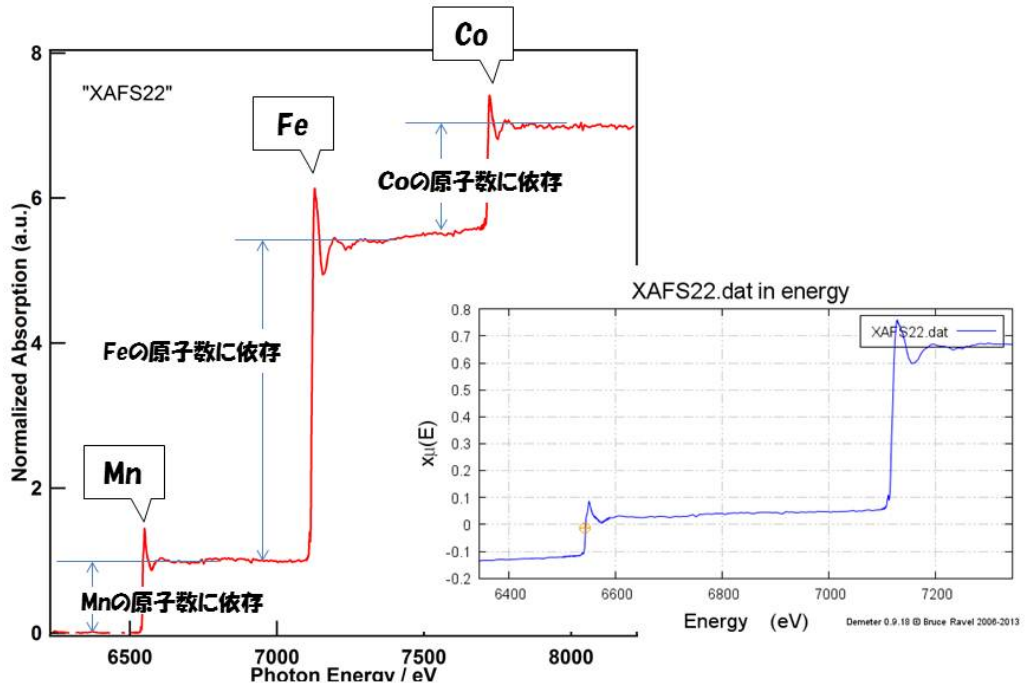
呉須の焼成条件を検討するために X 線回折による構造解析を行った。シンクロトロン光のエネルギーは 9.16keV、ビームサイズ 0.8mm×0.8mm、入射角度 10° 一定とし、検出器はシンチレーションカウンタを使用し、測定角度を 20° ~80° とした。4 試料について主として呉須の結晶構造に注目して分析を行った。

5. 結果および考察

蛍光 X 線分析による主要組成をコバルト、マンガン、鉄及び砒素、鉛においた分析から染付で使われる下絵付け顔料の呉須にコバルト、マンガン、鉄が主要元素として一定の割合で含まれることが確認できた。ピーク分離による定量分析を試みたが、特性 X 線のエネルギー重なりのため蛍光 X 線データからの比較は困難であった。制作年代や生産地を特定する目的で砒素、鉛、希少元素の有無についてデータ解析を行った。蛍光 X 線分析では砒素、鉛を含む試料も確認できたが、砒素と鉛の特性 X 線のエネルギーが近いこと、励起 X 線と鉛のエネルギーが重なるため不明確であった。

蛍光 X 線分析でのデータから呉須の特徴を捉えている試料と砒素、鉛をもつ試料に絞り XAFS 分析をおこなった。その結果、中国、日本の染付磁器陶片のデータ No.22 (15 世紀 成化・景德鎮)、No.25ban (14 世紀 元・景德鎮)、No.26ban (17 世紀 鍋島様式)、No.27ban (17 世紀・彰州) の呉須に含まれるコバルト、マンガン、鉄が一定の割合で含まれることが再確認でき、呉須顔料の再現に欠かせない貴重なデータを得ることができた。また、砒素、鉛について分析した中国の染付磁器陶片、データ No.20 (14 世紀 元・景德鎮)、No.21 (14 世紀 元・景德鎮)、No.23ban (17 世紀 清初・観音閣) では砒素、鉛の存在が微量ながら明確に確認できた。このことも呉須顔料の再現において貴重なデータとなる。

XAFS測定結果(Mn, Fe, Co)



6.

X線回折の結果からは、コバルトとマンガンもしくはアルミニウムの酸化物、鉄の酸化物が確認されたが、蛍光X線分析でコバルト、マンガン、鉄を含んでも化合物が確認できない試料もあり、焼成条件が異なることが推測された。

上記、結果と考察から呉須顔料の再現について、その可能性を確認することができた。今後、更にデータの正確さを保つため、透明釉薬の透過率をより詳細に調べ、釉薬と呉須顔料の再現における過程で、新たな再現試料の分析と本研究の分析の比較を重ねていくことが重要であることがわかった。再現試料の制作は今回得た分析結果や過去の研究^{1) 2)}をベースにして進める予定であるが、呉須試料と釉薬試料の組合せを考えると膨大な試料制作が予想され、効率的な研究計画を立てる必要がある。

7. 参考文献

- 1) 劉 楨ほか: 景德鎮伝統釉灰の製法とその工芸原理, 論叢第18巻1号, P.44-55
- 2) 芝崎靖雄ほか: 瀬戸産“呉須”(磁器染付用顔料), 窯業協会誌 92, 1984, P.195-199