



東京国立博物館本館に使われた鉄釉窯変調瓦の製造技術の解明

川 角 久 子（かわら美術館の瓦談話会）

1. 測定実施日 [於＝科学技術交流財団あいちシンクロトン光センター ビームライン]

2015年5月22日 10時 - 18時30分（2シフト）BL5S1

2015年6月 4日 14時30分 - 18時30分（1シフト）BL5S1

2015年7月16日 10時 - 18時30分（2シフト）BL5S2

2015年7月28日 10時 - 18時30分（2シフト）BL5S1

2015年8月11日 10時 - 14時（1シフト）BL5S2



2. 概要と目的

愛知県高浜市内に残る伝承「博物館（上の写真1：現在の東京国立博物館本館、昭和13年竣工当時は東京帝室博物館、関東大震災被災で建て替えたので復興本館とも呼ぶ。重要文化財）の瓦を焼いた」をもとに調査した結果、独特な製造方法の痕跡から、鬼瓦を除くほとんどの釉薬瓦は市内の土管坂地区で製造されたことを解明した¹⁾。それは、土管製造用製管機を使い筒型に押出成形し、釉薬をかけて焼成後に瓦を縦方向に割った跡が、博物館に所蔵されている瓦と一致した事による。このような独特の製造方法を採用しなければならなかった理由は、要請された瓦が、大寺院なみの大型本葺瓦であり、かつ単色ではない斑模様の入った高温焼成の鉄釉瓦であったためである。この鉄釉の窯変調瓦がどのように製造されたのかを、高浜市内に残る焼成後の製品の分析から解明出来ないかと考え応募した。

3. 実験目的と測定結果

3-1. 硬X線 XAFS (BL5S1)

瓦釉薬表面の茶色部分と黒色部分の鉄含有量

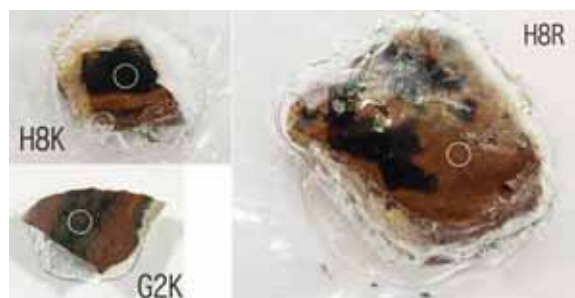


写真3：測定試料片 H8K・H8R・G2K
（白丸内が測定部位）



写真2：大型掛唐草瓦の測定 あいちSRセンター
試料部位 karakusaR・K2・K・R2を白丸シールで示している。（測定結果は図1）

と酸化度を調べるため、XAFS 測定を行った。一部の試料については、遷移金属のマンガン・コバルト・銅・亜鉛も調査した。鉄と銅の酸化度判定は「ATHENA の線形結合フィッティング」で行った。判定は XANES 領域とした。

図 1 は結果の一部である。H8R と H8K（写真 3）では、目視による釉の茶と黒の差は明らかだが、色の決め手と考える鉄の含有量と酸化度の差は小さい。測定部分の断面を顕微鏡観察した結果（写真 4）、調査試料を顕微鏡で調べ各色の釉片を厳密に選択する必要があることが判明した。また、釉の黒色部分の酸化度が低いのは不思議に感じたが、これは、測定が釉表面のいかなる深度にフォーカスするのか等、非破壊釉層調査の難しさを認識させる結果でもあった。

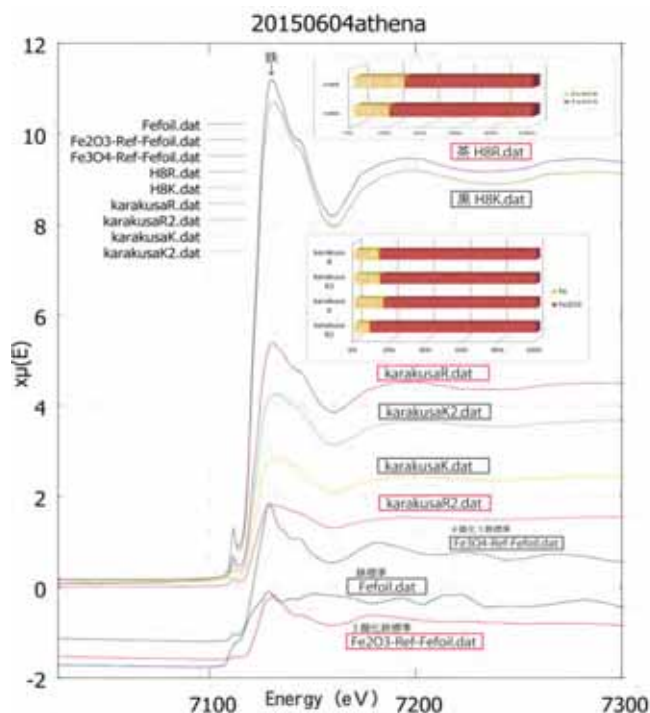


図 1：瓦釉薬の鉄元素の XAFS 解析結果

あいち SR センター

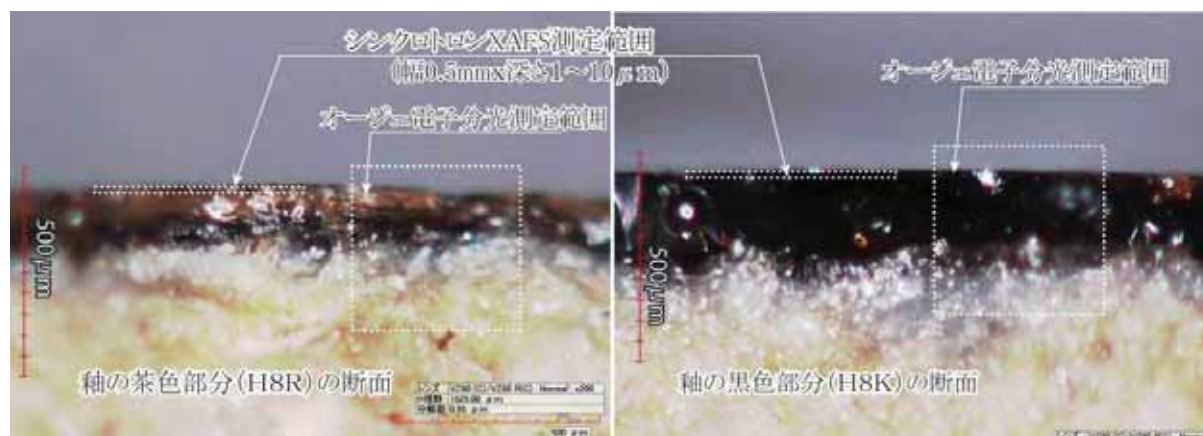


写真 4：釉薬の茶色部分と黒色部分の断面写真

マイクロスコープ撮影＝あいち産業科学技術総合センター

以上、今回の XAFS 解析は状況を正確に測定してくれているものの、試料の雑な選定で想定した結果が得られなかったものと推測される。

また、釉の鉄の状態を別途確認するために、あいち産業科学技術総合センターの「オージェ電子分光測定」で釉薬断面写真を撮影した（写真 5）。この中で鉄の結晶をさがしその価数分析を試みようとしているが、鉄自体が検出できなかった。測定試料釉薬の鉄は、コロイド状態であり、その粒子のサイズは、1～数百 nm である。この写真にそのサイズは小さすぎて、プロットできない。そこで写真上に 1 μm（黒点）を示し、それを 200 倍した模式図 2 に、ナノサイズの鉄粒子を表示した。シンクロトロン XAFS はナノサイズの鉄の酸化状態を判定するが、今回の測定のビームサイズは 0.5 mm × 3.0 mm である。XAFS は、鉄の価数をナノサイズで判定出来ることに特異性があ

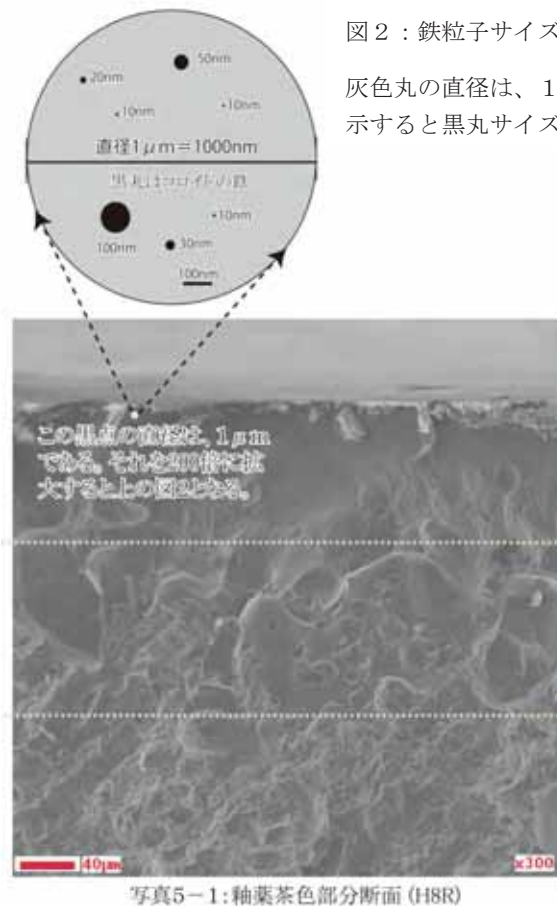


図2：鉄粒子サイズの模式図

灰色丸の直径は、 $1\mu\text{m}=1000\text{nm}$ である。鉄のコロイド粒子を表示すると黒丸サイズになる。

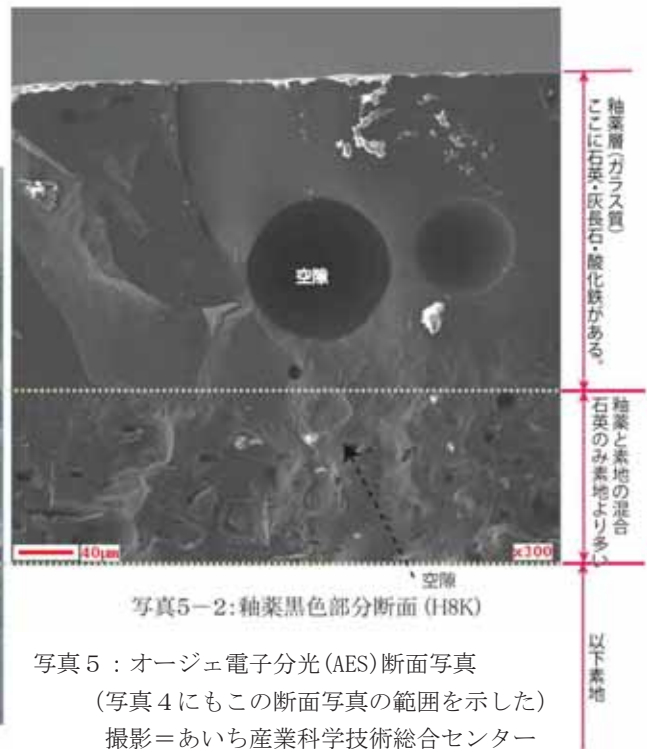


写真5-2: 釉薬黒色部分断面 (H8K)

写真5：オージェ電子分光(AES)断面写真
(写真4にもこの断面写真の範囲を示した)
撮影=あいち産業科学技術総合センター

るが、しかし測定範囲が格段に広いために、求める結果が絞り込めない。陶磁器等の複雑系試料は、測定試料と測定機器とのマッチングのために、調整手段が必要であることが判った。

3-2. X線回折 (BL5S2)

釉薬の茶色部分と黒色部分に存在する結晶や化合物を探るために、X線回折(XRD)を行った。鈹物の結晶回折データは『JCPDS 1980』から引用した。測定試料の H8K・G2K・H8R (写真3) は平板であり、(3)～(6)は釉薬と素地を粉末にしてリンデマンガラス製キャピラリーに装填した試料である。(6)は釉の黒色部分、(3)は釉の茶色部分であるが素地も含んでいる。また、回折結果の分析には、下坂地質鈹物研究所・下坂康哉所長のアドバイスと試験場の研究報告²⁾等を参照すると同時に、釉の黒色部分と茶色部分の含有元素を、電子プローブマイクロ分析(EPMA)で求め(表1)、その元素より晶出可能な鈹物をノルム計算で確認した。

釉の黒色部分と茶色部分を中心とした XRD 回折の分析結果を図3に示す。グラフを見やすくするために回折強度の位置をy方向にずらしているが、バックグラウンドは、H8R→G2K→H8Kの順に高く、特に釉の黒色部分の平板試料(H8K, G2K)は、表面ガラス層の影響が強いと考えられる。さらに、釉の黒色部分(H8K)のピークでは、鉄が2価(ウスタイト FeO)の組成で含まれた化合物が優位に存在している。反対に釉の茶色部分(H8R)には、3価の鉄ヘマタイト Fe_2O_3 のピークが顕著にみられる。その中間であるG2Kには、釉の黒色表面に茶色釉も目視でき、回折曲線のピークは、石英と鉄の2価・3価の混合であるマグネタイト Fe_3O_4 や FeO 組成の化合物、それに Fe_2O_3

表1：釉薬の茶色と黒色部分の
電子プローブマイクロ分析 (EPMA)
あいち産業科学技術総合センター

元素	釉の茶色部分	釉の黒色部分
C	8.02	11.72
O	38.96	37.79
Na	0.27	0.27
Mg	0.13	0.15
Al	2.69	2.62
Si	28.48	26.54
Cl	0.02	0.04
K	2.17	2.02
Ca	7.38	6.14
Mn	0.43	0.51
Fe	8.61	9.64
Cu	0.28	0.24
Os	2.57	2.33
合計	100.01	100.01

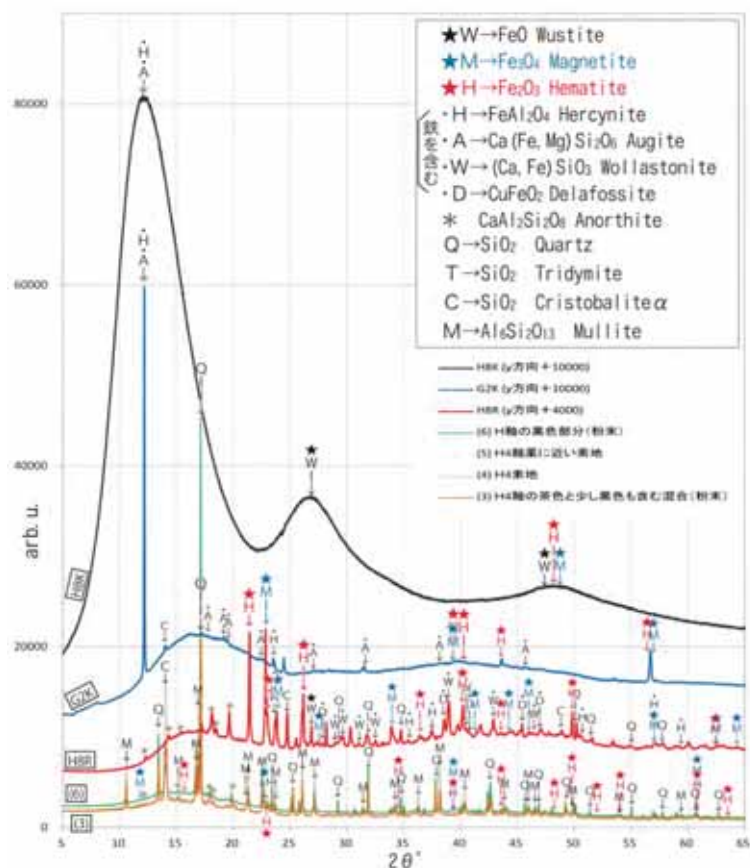


図3：釉薬の茶色と黒色部分のXRD ($\lambda = 1 \text{ \AA}$) あいちSRセンター

がみられる。G2K は中間を示した。

この3点の資料の分析結果より、「釉の黒色部分は2価の鉄が多く、釉の茶色部分は3価の鉄が多い」といえる。粉末試料はみな似た結果を示している。これは、素地の結晶が主に検出され、優位であったと考えられる。しかし、釉薬を含む(6)と(3)には $2\theta = 10 \sim 20^\circ$ 付近に灰長石がみられ、「鉄釉薬に石灰を15%以上添加して酸化焼成すると黒色になる」という著名な陶芸家濱田晋作氏等の証言や各報告^{3~5)}を裏付ける結果が得られた。粉末でも、 Fe_3O_4 の最大強度の面間隔 $d = 2.532 \text{ \AA}$ では釉の黒色部分(6)の曲線がわずかに高い。逆に茶色部分(3)は、 Fe_2O_3 のピーク位置で黒色部分よりも高い所がある。XRD では、ここに釉の黒色部分と茶色部分の差を確認することができる。また、前記下坂氏がシンクロトロン光実験場で写真2の大型掛唐草瓦をみて、「黒い部分はマグネタイトが出ている。磁石に吸着する」と指摘された。釉薬を小さく削り釉の黒色部分が磁石につくことを確認(写真6)した。写真には、釉の茶色部分も見られ、そこは3価の Fe_2O_3 で磁石につかない。しかし、茶色には Fe_3O_4 が存在したり、黒色には FeO 化合物が存在する。これは今後の課題である。

3-3. 考 察

石灰は「安価で耐久性を増し、釉薬の融点を下げ、焼成時の膨張を低下させる」必要な



1. 黒色部分

2. 下に黒色がある茶色部分とその裏側

写真6：磁石に吸着した釉破片の黒色部分と茶色部分

原料⁶⁾である。と同時に今回は斑模様の生成に使われている。石灰を加えると融点がさがり、鉄はCaとSiに取り込まれスカルン鉱物と言われる珪灰石や輝石になる。この時の鉄の状態はFeOである。焼成が進むと鉄は酸化が進みFe₃O₄やFe₂O₃となる。釉薬が黒から茶に変化する状態は、ベンガラを10%含有しSK9 0Fの長石と藁灰と土灰の灰釉基礎データベース⁷⁾（産総研中部センターで、釉薬原料の含有比によって黒から茶、茶から黒に変化することを指摘された）で確認した。加えて斑模様には製管機が粘土を押し出す流れによる素地の凹凸が影響している。

4. 今後の課題

シンクロトン光装置の利用はトライアル・レベルで、試料作成の失敗もあり、結果は十分とは言えないが、東博本館釉薬瓦の斑模様は、「釉薬の焼成過程で出来るガラス中の酸化鉄分子の酸化状態の揺れと熱エネルギーによる変質」⁸⁾を利用したものと考えられる。陶磁器の釉薬製造研究は精力的に行われている。だが、出来あがった製品からその特徴を知る資料や研究は比較的少ない。したがって今回の分析結果の妥当性を判断することさえ困難な点があるが、一応前掲の仮説が考えられる。東京帝室博物館復興本館の実施設計担当者であった宮内省技師の御子息から、「父は芸大を出ているので建物の形¹⁰⁾と色にはうるさい、単色は使わない。茶色い釉に緑の斑模様が流れたものが所望であった」とお聞きした。昨今の陶器瓦は100%近く均一に焼くことはできる。しかしそれでは単調なので数種類の色瓦を混ぜ葺きしたりしている。またアクセントをつけるために吹付け等を施している場合もある。いつの時代にも屋根が単調にならないよう苦労してきた。特別な施釉調整や還元焼成を行わずに、一枚の瓦の内で色の変化を出して瓦葺き屋根の趣きを醸しだしている博物館の瓦には学ぶべきものがある。今後、研究を深めて東博本館屋根瓦の再現や高級で奥床しく趣きのある屋根を造るために利用できるものとする。

引用・参考文献

- 1) 川角久子「東京帝室博物館本館の屋根瓦と三州高浜の窯業―釉薬瓦生産技術をめぐって」東京国立博物館研究誌 *MUSEUM* 第644号（2013年6月）
- 2) 國枝勝利「伊良保釉と黄瀬戸釉の研究」三重県窯業試験場研究報告（平成8年）
- 3) 藤田正一「芦沼石の利用について」試験所報告 栃木県窯業指導所（昭和31年3月30日）
- 4) 荒木次夫他「鉄釉の高温発色に関する研究」瀬戸窯業技術センター（2003年）
- 5) 勝木宏昭他「有田焼磁器の顔料（酸化鉄）のXAFS分析」佐賀県窯業技術センター研究報告（2006年）
- 6) 田中 稔『粘土瓦ハンドブック』技報堂出版（1980年）
- 7) 杉山豊彦他「釉薬試験片のデータベース」名古屋工業技術研究所（1999年）
- 8) 岡本祥一・近桂一郎『マグネトセラミックス』技報堂出版（1985年）

〔謝辞〕 ㈱カオリン専務取締役・藤浦真司氏をはじめご指導を戴いた皆様に感謝を申し上げます。