



AichiSR

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

Study of ceramic raw material and ceramic manufacture of Seto city in Aichi prefecture by synchrotron light

立木翔治²⁾、水野恭利¹⁾、福田嘉和²⁾

Shoji TACHI²⁾, Yasutoshi MIZUNO¹⁾, Yoshikazu HUKUTA²⁾

愛知県陶磁器工業協同組合¹⁾

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²⁾

AICHI PREF. POTTERY INDUSTRY COOPERATION¹⁾

Aichi Center for Industry and Science Technology Seto Ceramic Research Center²⁾

1. 測定実施日

2013年9月19日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S2

2013年9月20日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S2

2014年2月20日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S1

2014年2月21日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S2

2. 概要

瀬戸地域で産出する木節粘土及び蛙目粘土等の窯業原料のシンクロトロン光による粉末X線回折測定を行い、従来のX線回折装置と比較するとともに、各原料の回折パターンの特徴について把握した。また、瀬戸赤津地区の代表的な釉薬である赤津七釉のシンクロトロン光によるX線吸収微細構造測定を行い、釉薬中の鉄成分の化学状態について検討した。

3. 背景と研究目的

窯業原料中の鉱物相組成の分析は品質管理において重要な基礎情報である。高輝度なシンクロトロン光による粉末X線回折明瞭な回折ピークを短時間で得られるという特徴があり、原料中の鉱物組成把握に大いに期待される。

瀬戸市の赤津地区に伝わる赤津焼の特徴は、赤津七釉と呼ばれる多彩な釉薬であるが、原料等に含まれる鉄元素がその発色の中心を担う。シンクロトロン光によるX線吸収微細構造測定では、比較的少ない量の元素でもその化学状態

を調べることができるため、酸化・還元などの雰囲気による発色の違いを調査・研究するのに有用な手段であると考えられる。

4. 実験内容

- ・粉末X線回折測定（シンクロトロン光）
ビームライン・・・あいち SR BL5S2
試料形状・・・内径 0.5mm φ のリンデマンガラスキャピラリー
X線波長・・・1Å
測定装置および検出器・・・デバイ・シェラーカメラ、イメージング・プレート
- ・粉末X線回折測定（従来法）
使用機器・・・リガク電機製 Mini Flex II
線源・・・CuK α
試料板・・・アルミニウム
- ・X線吸収微細構造測定
ビームライン・・・あいち SR BL5S1
吸収端・・・Fe-K 吸収端 XANES
検出法・・・蛍光収量法
使用検出器・・・19 素子半導体検出器

5. 結果および考察

Fig. 1 に木節粘土の粉末X線回折パターンを示す。主成分である粘土の他に珪石や長石のピークが見られ、従来のX線回折装置では得ることが困難な長石のピークや珪石及び粘土の高角度の明瞭なピークを得ることができた。また、シンクロトロン光による粉末X線回折測定では、比較的短時間で測定が可能であり、試料の量も少量で済むという利点もある。

Fig. 2 に各種釉薬の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。Fe-K 吸収端での吸収がみられたことから、測定した釉薬には鉄元素が共通して含まれていることが分かる。また、Fig. 2 中の①で示した部分の標準的な Fe 酸化物のスペクトルとの比較を Fig. 3 に示す。ピークの位置は鉄の価数が 3 価の Fe₂O₃ より

も 2 価と 3 価の両方含まれると言われる Fe_3O_4 に近いものであった。

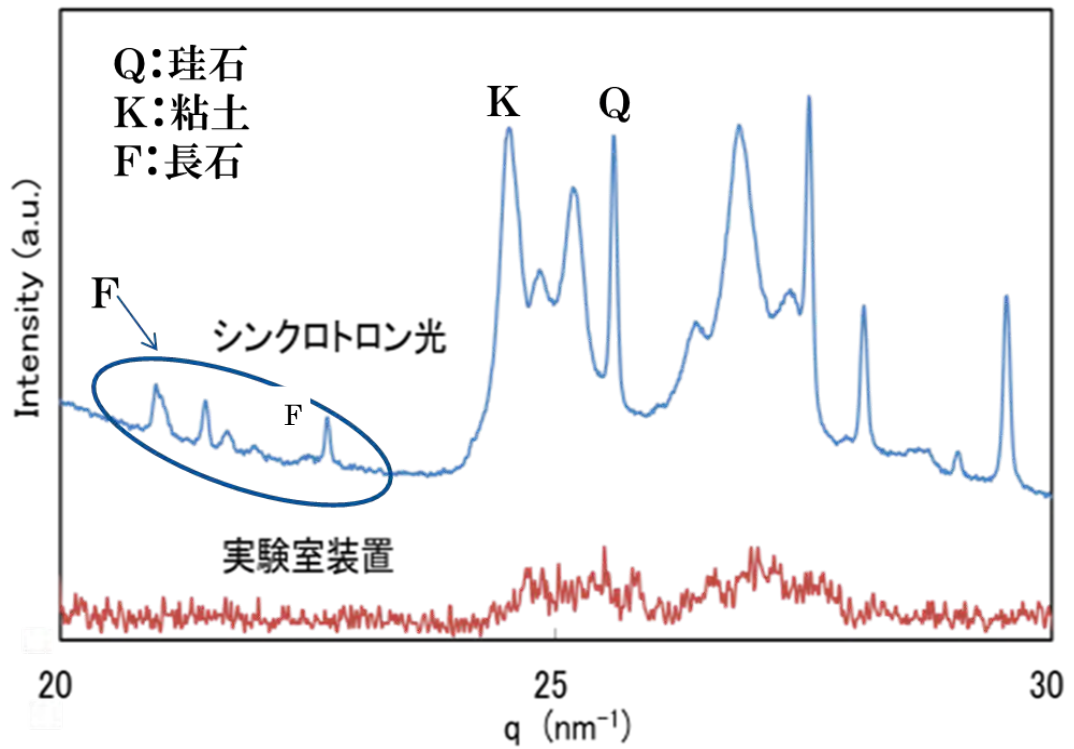


Fig.1 木節粘土の粉末X線回折パターン

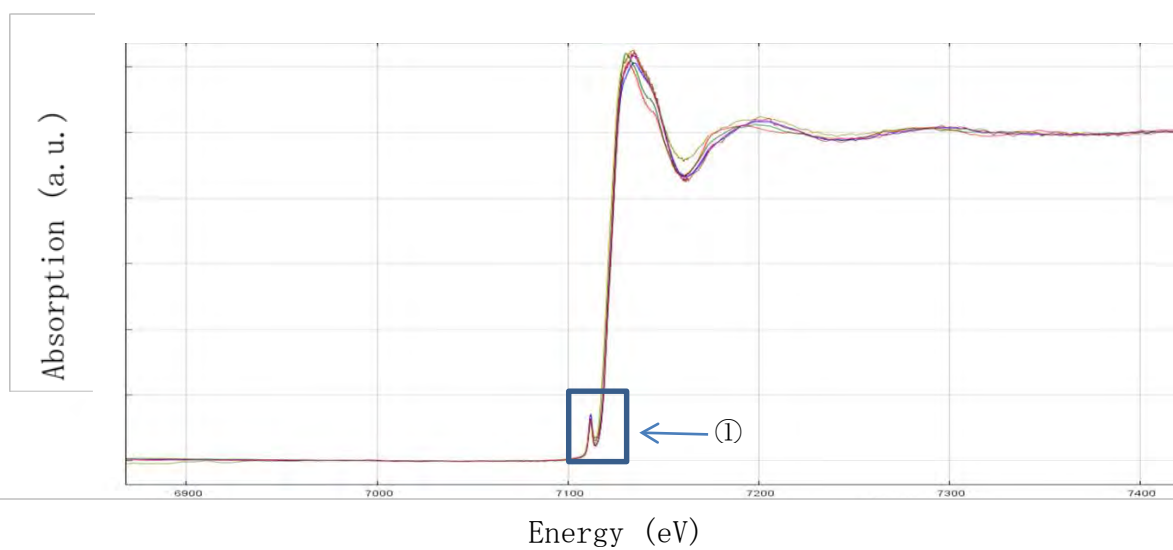


Fig.2 各種油薬の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

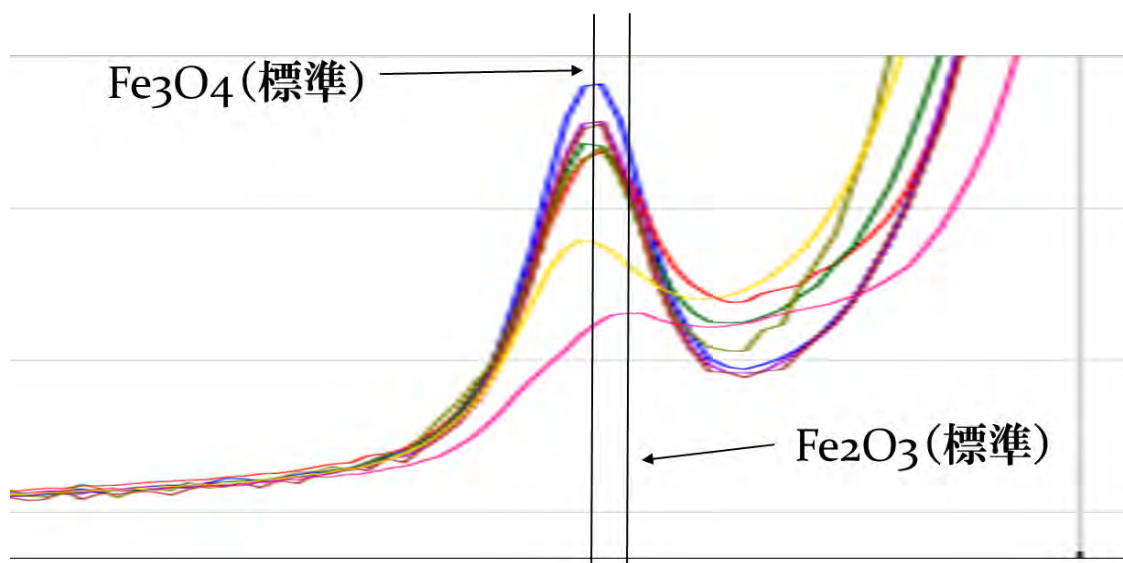


Fig.3 各種釉薬と Fe 酸化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

6. 今後の課題

原料中の鉄物組成は、粘土の可塑性に影響を及ぼす大きな要因であると考えられるため、粉末回折パターンから相組成分析を行うことができれば、陶土の品質管理に役立つと考えられる。

釉薬の発色メカニズムには、未解明の部分が多いため、他の元素の化学状態や詳しい解析を行うことが求められる。

7. 参考文献

特にありません。

シンクロトロン光を利用した猿投古窯の分析

Study for the cultural properties,
Ceramic fragments in SANAGE old-kiln-site, with synchrotron light

田村 哲³⁾、水野恭利¹⁾、福田嘉和²⁾

Satoshi TAMURA³⁾, Yasutoshi MIZUNO¹⁾, Yoshikazu HUKUTA²⁾

愛知県陶磁器工業協同組合¹⁾

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²⁾

愛知県陶磁美術館³⁾

AICHI PREF. POTTERY INDUSTRY COOPERATION¹⁾

Aichi Center for Industry and Science Technology Seto Ceramic Research Center²⁾

Aichi Prefectural Ceramic Museum³⁾

1. 測定実施日

2013年10月18日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL5S1

2013年12月5日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL5S2

2. 概要

我が国における陶磁器の化学的測定は現在まで様々な成果で発表されており、その技術もまた日ごとに発展している。一方で、所蔵品等の「文化財をのこしてつたえる」ことを大命とする美術館、博物館資料に対する分析は非破壊で実施する必要がある、様々な制約の中で実施されてきた。通常、文化財への影響を鑑みた上で低エネルギーX線を用いる例が多く、定性分析、あるいは基礎的な分析にとどまっているのが現状である。今回は、短時間でさらに詳細な測定ができるシンクロトロン光を利用する分析により、今後の文化財測定への可能性を検討しようとする基礎データを得るものである。

本研究では、文化考古学的価値の高い猿投古窯跡群出土陶片にシンクロトロン光を利用した測定法を用い、胎土の鉱物組成や焼成温度を把握する事ができる基礎情報、「ものさし」を得る事とし、今後の文化財測定を展望する事とした。

3. 背景と研究目的

本研究での文化財測定は、「古き良き伝統技術の解明」も目的としており、産業振興に活用可能な重要な測定となる。この成果によっては、失われつつある伝統的な技術の再現を考慮する事のできる基本的な内容を得る事も視野に入れている。

地元、愛知県内の古代窯業生産を代表する猿投窯の灰釉陶器をはじめ、様々な窯跡から検出された陶片や窯跡周辺の粘土等を資料に供し、化学的に分析する事により焼成工程による化学的变化を中心に得るもので、制作技術の基礎情報を得るものである。

また、博物館資料という文化財は、モノをのこしてつたえるものであり、既存の分析設備を利用した「文化財の非破壊測定」への可能性を見出す目的もある。

4-1. X線回折測定

試料：猿投古窯群から検出された灰釉陶器、窯跡周辺で採取した粘土等

試料形状：陶片（非破壊）、粘土（内径 0.5mm φ リンデマンガラスキャピラリー）

測定装置および検出器：デバイ・シェラーカメラ、イメージングプレート

X線波長：1 Å

積算時間：20 分

4-2. X線吸収微細構造測定（XAFS）

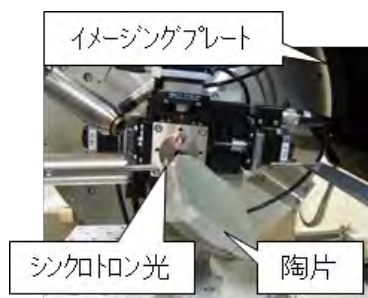
試料：猿投古窯群から検出された灰釉陶器等

試料形状：陶片（非破壊）

吸収端：Fe-K 吸収端 XANES

検出法：蛍光収量法

使用検出器：19 素子半導体検出器



図：陶片の XRD 測定外観

5. 結果および考察

5-1. X線回折による胎土の鉱物組成の把握、焼成温度把握のための基礎データの収集について

猿投古窯を中心とした陶片と陶磁美術館内で出土した陶片との比較のため陶土も含め、猿投古窯内の陶片、別産地の陶片の X 線回折による鉱物同定を行った。その結果、地域による鉱物的特徴をえることができた。また、焼成によるカオリン鉱物の比熱による構造変化（ムライト、クリストバライト等の鉱物の検出）から、陶片の焼成温度の推測に寄与するだろう基礎データを得た。

5-2. X線吸収微細構造測定（XAFS）法による陶片の焼成による化学変化等の基礎データの収集について

猿投古窯を中心とした陶片の蛍光 X 線分析により組成分布を測定し、陶片上の元素的特徴を把握した。XAFS 測定により、陶片の焼成された方法、特に空気量の増減を伴う焼成による鉄の化学状態（FeO、Fe₂O₃）を中心に焼成状態を推測することができ、陶片の製造技術（焼成）をさぐる基礎データを得た。

6. 今後の課題

我が国の古代窯業生産を代表する猿投窯の灰釉陶器をはじめ、伝統的に作られてきたものを測定したことで化学的な基礎情報を得る事ができたが、猿投窯資料としての更に詳細な情報とするためには、測定資料数を増やす必要がある。

また、博物館資料という文化財の測定は「非破壊分析」が常識であり、現状の方法においては測定箇所の特特定など安定したデータを得る事は難しく、さらに測定する方策を検討する必要があるという、様々な目標と課題を得た。

今回の研究では、文化財資料の持つ「化学的特性」とりわけ陶磁器の胎土に含まれる鉱物組成や焼成温度を把握するための基礎情報「ものさし」を得たに過ぎず、更なる測定と検証が必要である。

7. 参考文献

「考古調査ハンドブック 2 必携 考古資料の自然科学調査」
齊藤努著 ニュー・サイエンス社 2010 年 など