



キーワード：陶磁器、釉薬、紺色、染付、青磁

## 1. 測定実施日

2020年6月9日	BL11S2 (1シフト)
2020年10月15日	BL11S2 (1シフト)
2020年11月11日	BL8S3 (1シフト)
2020年11月12日	BL5S1 (1シフト)

## 2. 概要

陶磁器の新たな青色顔料開発を目的として、コバルト以外の青色系発色金属である鉄と銅による発色のメカニズムを比較研究した。青磁は同産地古陶磁器を使用し色の違いを分析から明らかにした。また銅を使った緑、紺青、辰砂の色の変化を、分析比較した。その結果 EAFS 動径分布関数を見ると硫酸銅が銅紺色に近い構造を示し、硫酸鉄が青磁に近い構造を示していた。

## 3. 背景と研究目的

これまでの研究で 14 世紀から 19 世紀にかけての染付釉薬の原料である呉須の分析、特にコバルト、鉄、マンガンの比率を調べることにより、西アジアから、中国、日本にどのように伝わったか、時代とともに、組成が変遷した様子が明瞭になった。これらの研究の中で非常にまれではあるが、コバルトなしで紺色の発色を呈する陶磁器が見つかった。また、陶磁器で緑色から青色に近い発色をする釉薬として青磁が良く知られている。

そこで、今回の研究では、陶磁器において緑色から青色までの変化する発色原因元素の組成、化学状態、形態等について比較研究することにより、青色発色の原因について解明する。さらに希少元素を用いることなく目的の発色を可能とする元素及び処理条件を把握することを目標とする。

具体的には、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、陶磁器の透明釉薬を含む釉薬組成の蛍光 X 線分析、XAFS による金属元素の化学状態分析、X 線広角・小角散乱法による釉薬の構造および構成粒子サイズの分析を行った。

## 4. 実験内容

### ・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

分析に供した陶片は試作陶片で磁器基板上に銅を主成分とする釉薬を塗布して 1150°C で焼成し、これに珪酸ソーダを主成分とする透明釉薬を塗布したもの、珪酸ソーダに銅を混合して 1150°C で焼成したものである。厚さ 1mm 以下の透明釉薬内の金属元素の分布状態を評価するため陶片を割って透明釉薬の断面を露出させ素地を含む釉薬の断面を粘土で固定して断面方向の金属元素の透明釉薬中での分布を測定した。BL11S2 のシンクロトロン光をキャピラリーで集光し、サンプル上でのサイズは  $\phi 25 \mu\text{m}$  であった。ハッチ外から遠隔操作で上下する台にサンプルをセットし 0.01mm ステップで移動させ、7 素子シリコンドリフト検出器(SDD)を用いて銅元素からの特性 X 線 ( $K\alpha$  線: 8.04keV) を検出することにより、透明釉薬中の銅の濃度分布評価を行った。BL11S2 を用い、励起のためのシンクロトロン光のエネルギーは 10keV とした。

### ・陶磁器の透明釉薬を含む釉薬組成のヘリウムガス雰囲気下での蛍光 X 線分析

分析に供した陶片は中国南宋時代 (12 世紀~13 世紀) の微妙に色の異なる青磁 6 点と試作陶片で磁

器基板上に銅を主成分とする釉薬を塗布して 1150°C で焼成し、これに珪酸ソーダを主成分とする透明釉薬を塗布して 1150°C で焼成したものと、珪酸ソーダに銅を混合して 1150°C で焼成したものと 1250°C 酸化焼成した緑釉、還元焼成した辰砂釉 11 点である。陶磁器の透明釉薬を含む組成は、以前の実験(201605120 : ヘリウム置換による陶磁器釉薬と呉須の分析研究)で試作した装置 (図 1) を用いて、ヘリウム雰囲気下での蛍光 X 線分析により行った。図 1 に示すように 1 素子のシリコンドリフト検出器(SDD)をカプトンおよび 10

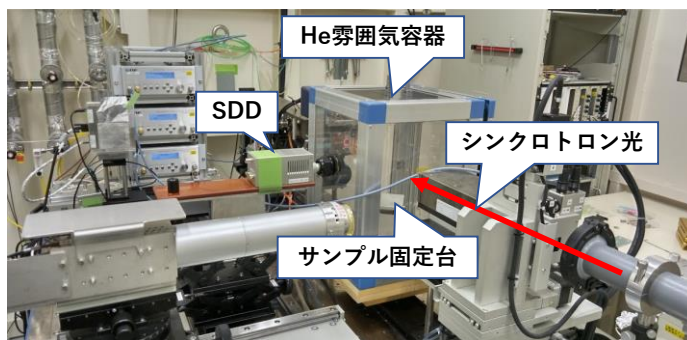


図 1、ヘリウム雰囲気下での蛍光 X 線分析外観

$\mu\text{m}$  厚さのベリリウム窓を介してサンプルのシンクロトロン光照射位置より 10cm 離れた位置に取付け、サンプル付換え時にはヘリウムガスを数リットル/分の流量で流すことにより酸素濃度を 0.1% 以下とした。酸素濃度が 0.1% 以下になった段階で酸素流量を数ミリリットル/分としてアクリル容器内を酸素濃度 0.1% 以下に保った。

サンプルをセッティングし、酸素濃度が 1% 以下でシンクロトロン光を照射し、蛍光 X 線分析による組成分析を行った。検出器とカプトンまでの間に 5mm 程度の隙間があり、その間には空気がある。以上の配置よりエネルギーに対する透過率は図 2 のようになる。図に示すように元素ごとに透過率が異なり、銅の特性 X 線(8keV)に対しては透過率は 100%、カルシウムの特性 X 線(3.69keV)に対しては 99.5%、シリコンの特性 X 線(1.74keV)に対しては 26%、ナトリウムの特性 X 線(1.041keV)に対しては 2.8% である。この結果を

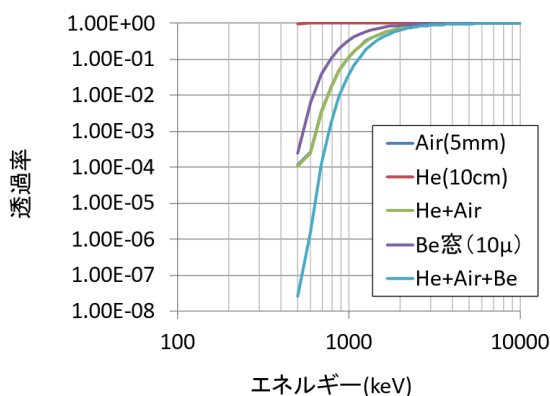


図 2、サンプル-検出器間の X 線透過率

考慮して、検出

された元素の組成比を求めた。

BL11S2 ビームラインを使用し、励起光は 10keV とした。

尚、陶片サンプルの表面からの蛍光 X 線分析であるため深さ方向に特定元素が分布していたり、自己吸収や重い元素等による吸収も考えられるが、サンプル毎に異なるため今回の実験では考慮していない。

・ X 線広角・小角散乱法による釉薬の構造および構成粒子サイズの分析  
青磁 6 点および試作した銅を含む青色釉薬 11 点を箔状にし、BL8S3 のビームラインを用いて X 線広角・小角散乱分析を行った。X 線の波長は 1.5Å でカメラ長を小角は 4m、広角は 20cm とした。検出器は R-AXIS を使い、小角では主として構成粒子のサイズ評価を行い、広角では結晶構造評価を行った。小角散乱での構成粒子のサイズ評価は散乱強度  $I(q)$  と  $q$  値の測定結果を Guinier Plot し、その傾きから慣性半径を求めた。構成粒子を球形として球の半径(R)と慣性半径( $R_g$ )の関係より構成粒子のサイズを評価した。

・ XAFS による金属元素の化学状態分析

XAFS による分析は表面からの蛍光 XAFS とペレットによる透過 XAFS 分析を行った。蛍光 XAFS は青磁陶片 4 点と銅を含む青色陶片 4 点を供した。透過 XAFS は、青磁 6 点および試作した銅を含む青色釉薬 11 点を細かく粉砕した、合計 17 点のサンプルを供した。釉薬部分は非常に微量であるため、配合比率より算出した鉄および銅濃度より窒化ホウ素で透過率が 1/e の半分になるように混合し、その粉末をプレス成型してペレットにした。このペレット形状のサンプルを用いて透過での EXAFS 分析を行った。

青磁は鉄による発色であるため鉄の酸化物、硫酸鉄、鉄箔を比較材とし、銅を含む釉薬に対しては銅の酸化物、硫酸銅および銅箔を比較材とした。蛍光 XAFS はビームライン BL11S2 を使用し、透過 XAFS はビームライン BL5S1 を使用した。検出器としては、蛍光 XAFS は 7 素子 SDD を使用し、透過 XAFS ではイオンチャンバーを使用した。XAFS スペクトルの解析には athena を使用した。

## 5. 結果および考察

- ・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

銅の透明釉薬中の濃度分布の測定結果を図 3 に示す。横軸の-9.25mm 位置が釉薬と陶片素地の境界部で-8.5mm 位置が透明釉薬の最表面にあたる。透明釉薬の厚さは 0.75mm である。サンプル上でのビームサイズは  $\phi 25 \mu\text{m}$  であることや釉薬界面と表面が平坦でないため陶片素地部と釉薬表面部の特性 X 線強度は急激に減少するのではなく、ややなまっているが、透明釉薬中央付近の銅の分布はほぼ一定であった。素地に銅を含む釉薬を塗布しその上から透明釉薬をかけているため陶片素地部に銅が濃縮していると推測されたが、実測結果ではほぼ一定になっていた。このことより銅の釉薬が透明釉薬内に短時間で均等に分布していることより固体の透明釉薬内を固体の銅が拡散しているというよりは液状の透明釉薬内を銅原子が拡散していると推測される。

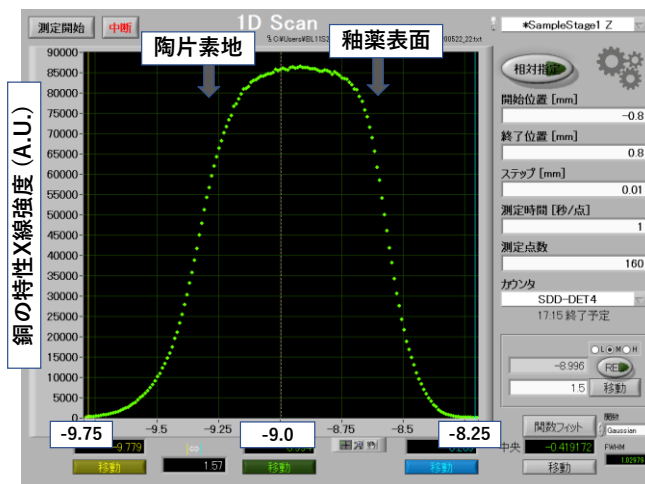


図 3、透明釉薬中の銅の分布状態

- ・陶磁器の透明釉薬を含む釉薬組成のヘリウム雰囲気下での蛍光 X 線分析

代表的な蛍光 X 線分析結果として、ヘリウム雰囲気下で測定した青磁陶片 (F1) 釉薬部分の蛍光 X 線分析結果を図 4 に示す。このスペクトルはヘリウム雰囲気による吸収や釉薬自体の自己吸収を考慮していないため強度比をそのまま組成比として評価することはできないが、蛍光 S 線のスペクトルより鉄やガラスの成分以外にマンガンや亜鉛が含まれていることが判る。また、ガラスの成分としてはシリコンからの蛍光 X 線強度の減衰率(0.26)を考慮してもカルシウムが最も多く含まれているのがわかる。他の青磁陶片 5 点についても釉薬中にはカルシウムが多く含まれていた。

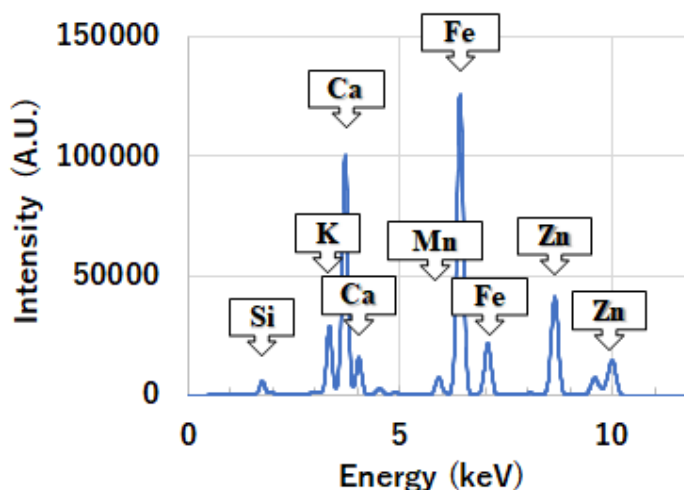


図 4、青磁陶片の蛍光 X 線分析結果

銅を含む釉薬については、シリコンを多く含むもの、チタンを多く含むもの、カリウムを多く含むもの等、種々であった。

- ・X 線広角・小角散乱法による分析結果

カメラ長 4m での代表的な銅釉薬の小角散乱スペクトルの Guinier Plot を図 5 に示す。横軸を  $q$  値の 2 乗で示したもので、接線の傾きから慣性半径( $R_g$ )を評価することができる。粒子形状を球形として慣性半径から粒子半径を評価した。その結果、青磁陶片の釉薬の粒子サイズは 30~32nm であったが、緑、青、紺色の銅を成分とする釉薬は紺色の釉薬の粒径が 27.7~34.5nm であるのに対し緑の釉薬の粒径は 10~24.7nm であった。

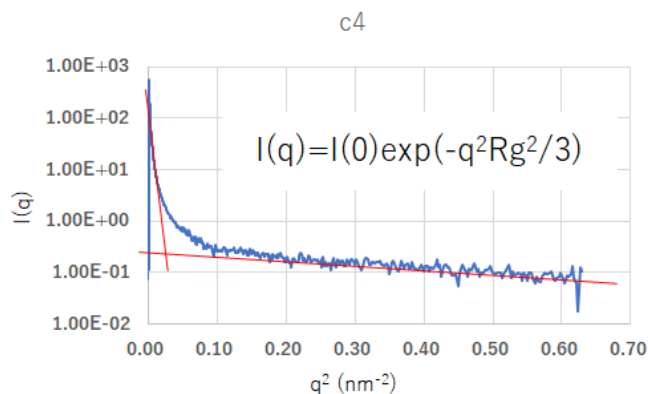


図 5、銅釉薬の小角散乱スペクトル

・ XAFS による金属元素の化学状態分析銅を含む代表的な釉薬の蛍光 XAFS スペクトルを図 6 に示す。比較のために酸化銅( $Cu_2O$ ,  $CuO$ )を示す。C1 は緑色の陶片でそれ以外は青から紺色の陶片である。スペクトルを見る限りは釉薬のスペクトルは  $Cu_2O$  よりも  $CuO$  に近いスペクトルになっているが linear combination fitting を行った結果、C1、C2、C3、C4 の  $Cu_2O$  と  $CuO$  の比率が、それぞれ、0:100、10.1:89.9、8.6:91.4、9.8:90.2 であった。

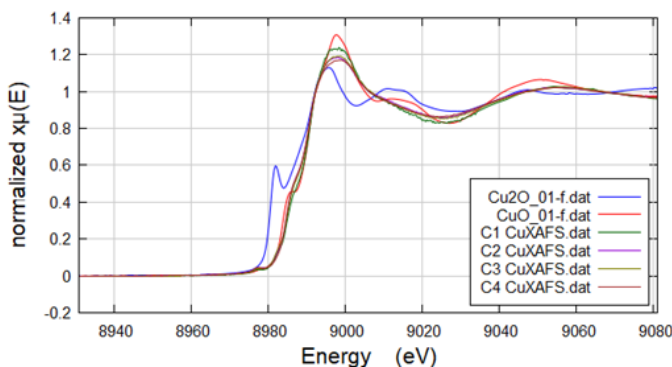


図 6、銅釉薬の XAFS スペクトル

このことより、紺色の陶片は僅かに還元が進んでいる。

一方、透過 XAFS で測定した銅釉薬サンプルの EXAFS 解析を行った。幾つかの銅釉薬の吸収スペクトルの吸収端付近のスペクトルは酸化銅( $CuO$ )に比較的良く似たが、動径分布関数を見ると幾つかの紺色の釉薬は図 7 に示すように硫酸銅の構造に比較的近いことが判った。赤色の釉薬は金属銅と比較的近い動径分布関数を示していた。このことより、紺色の釉薬は構造としては、硫酸銅に近いことが推測される。

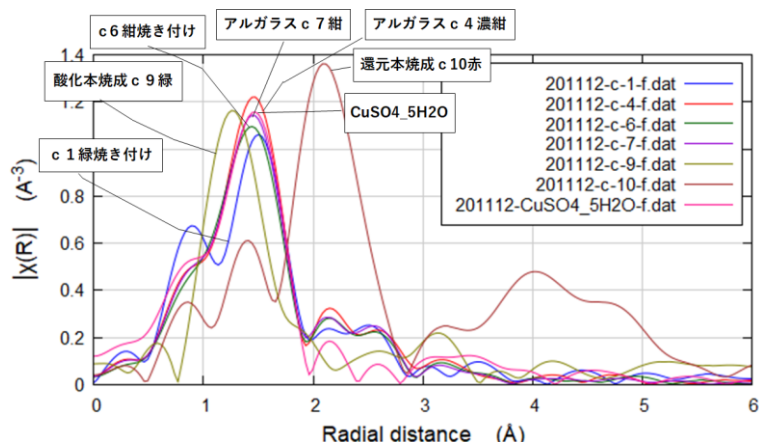


図 7、銅釉薬と硫酸銅の動径分布関数

## 6. 結論および今後の課題

今回の古陶青磁陶片は中国 12~13 世紀南宋官窯様式で鉄が主な呈色剤となっている。ヘリウム雰囲気蛍光 XAFS では同じような成分を示し、小角散乱でも 30~32nm とほぼ同じサイズを示した。XAFS では酸化、還元の違いと同様の色の違いを見ることができ、動径部分布関数ではピークは硫酸鉄に近い構造と考えられる。

銅による緑、紺青の変化は、XAFS スペクトルでは、緑は酸化、紺青は僅かに還元を示している。小角散乱では緑 24.7~26.2nm、紺青 27.2~34.5nm、本焼きテストピースでは緑 10.7nm、赤 23nm を示し粒子の違いと色との関連性をうかがわせる。EXAF 動径分布関数ではテストピース紺青と硫酸銅(II)五水和物が同じ構造をしている。青磁、銅紺青共に硫酸鉄、硫酸銅の構造と近い色をしているのは青い色に見える構造をしていると考えられ、今後どのような構造のものが出来ているかを検討したい。また混合したガラス原料と呈色金属を顔料・釉薬として様々な機能性を高める必要があると考えられる。