

初期伊万里染付磁器釉層の微視的形態と 顔料のやけに関する研究

Study on the microscopic morphology and burnt phenomenon of pigment in the
glaze layer of the early Imari-dyed porcelain

澤 岡 織里部

SAWAOKA Oribe

The early Imari porcelain shards collected from the remains of the Hyakken kiln in Takeo city, Saga prefecture were investigated. The microscopic morphology of the surface of the shards and the cross section of the glaze layer was observed with an optical microscope and a scanning electron microscope and the constituent elements were analyzed with an energy dispersive x-ray spectroscopy. As a result of chemically etched surface of the porcelain sample, it was found the glass of the glaze layer was composed of fine ellipsoidal particles. It was judged that the glazed glass was phase-separated during the heat treatment process. Since the phase separation of glass depends on the cooling process, the heat history during firing of paleo-ceramics can be estimated by analyzing the microscopic morphology of glazed glass. It is known that indigo dyed porcelain often has a brownish part called "burnt phenomenon". The occurrence of "burnt" is greatly affected by the thickness of the undercoat pigment layer. When the pigment layer is thick, the molten glaze invades between the pigment and the substrate and it moved into the glaze. The constituent elements of the pigment diffuse in the glass and valence of the elements near the surface will increase and discolor.

1、緒言

16世紀末、九州北部の傾斜地に大型の登り窯が築かれ、唐津焼陶器の生産が行われていた。1612年磁器の製造ができる白色陶石が有田で発見され、白磁素地の素焼きに藍色顔料で絵を描き、透明釉をかけた染付磁器の生産が始まった¹⁾。当時の磁器製造技術の変遷を検証することは考古学的に重要な課題である。

大型の登り窯は多数の燃焼室に分かれており、同じ原料で製作した素焼成形品に同じ成分の釉による絵付けを行っても、窯内の位置によって焼成条件が大きく異なるため、窯跡から発掘された陶片の色合いは変化に富んでおり、陶片から焼成条件を推定することは困難である。

百間窯は佐賀県武雄市の有田市寄りに位置し、素地に鉄含有量の多い唐津焼が製造された窯であるが、白色陶石の発見後は染付磁器の製造にも使用されたことが知られている²⁾。有田地域で製造

された染付磁器は伊万里港から出荷されたので後に伊万里焼と呼ばれている。本研究は百聞窯跡から発掘された 17 世紀初期の伊万里焼陶片を研究の対象とした。入手した陶片の色分析、光学顕微鏡と電子顕微鏡による微細構造の観察、電子顕微鏡に接続した元素分析装置を使用して釉層中の元素分析を行った。本論文では研究対象とした試料を初期伊万里陶片と呼ぶ。さらに 1 号釉を施釉した染付磁器を制作して比較試料とした。この染付磁器片を現代染付陶片と呼ぶ。

古陶磁器釉層に空孔が存在することは光学顕微鏡観察³⁾及び走査型顕微鏡観察 (SEM)^{4,5)}によって報告されている。本研究においても既往の研究と同様の空孔を見出した。さらにフッ化水素酸によって表面を化学エッチングした試料の SEM 観察によって特異な微視的形態を見出した。

藍色染付磁器にはしばしば“やけ”と呼ばれる褐色に変色した部分が存在することが知られている。藍色染付磁器にはコバルトを多く含む顔料が必要であったが、朝鮮や中国から輸入した顔料の純度は低く、初期伊万里磁器製造の時代には不純物として Mn (マンガン) と Fe (鉄) を多く含む呉須が使用された。釉にも 0.5% 以上の鉄を含んでいたため、全体に淡い象牙色のものが多い。本論文において、釉層の元素分析から“やけ”の発生メカニズムについての仮説を提起した。

2、実験方法と結果

2.1 陶片試料

有田地方の百聞窯跡から収集された 17 世紀初期に製造された染付磁器陶片を Fig.1 (a) ~ (f) に示す。(a) に示した陶片を切断して光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察用試料とした。

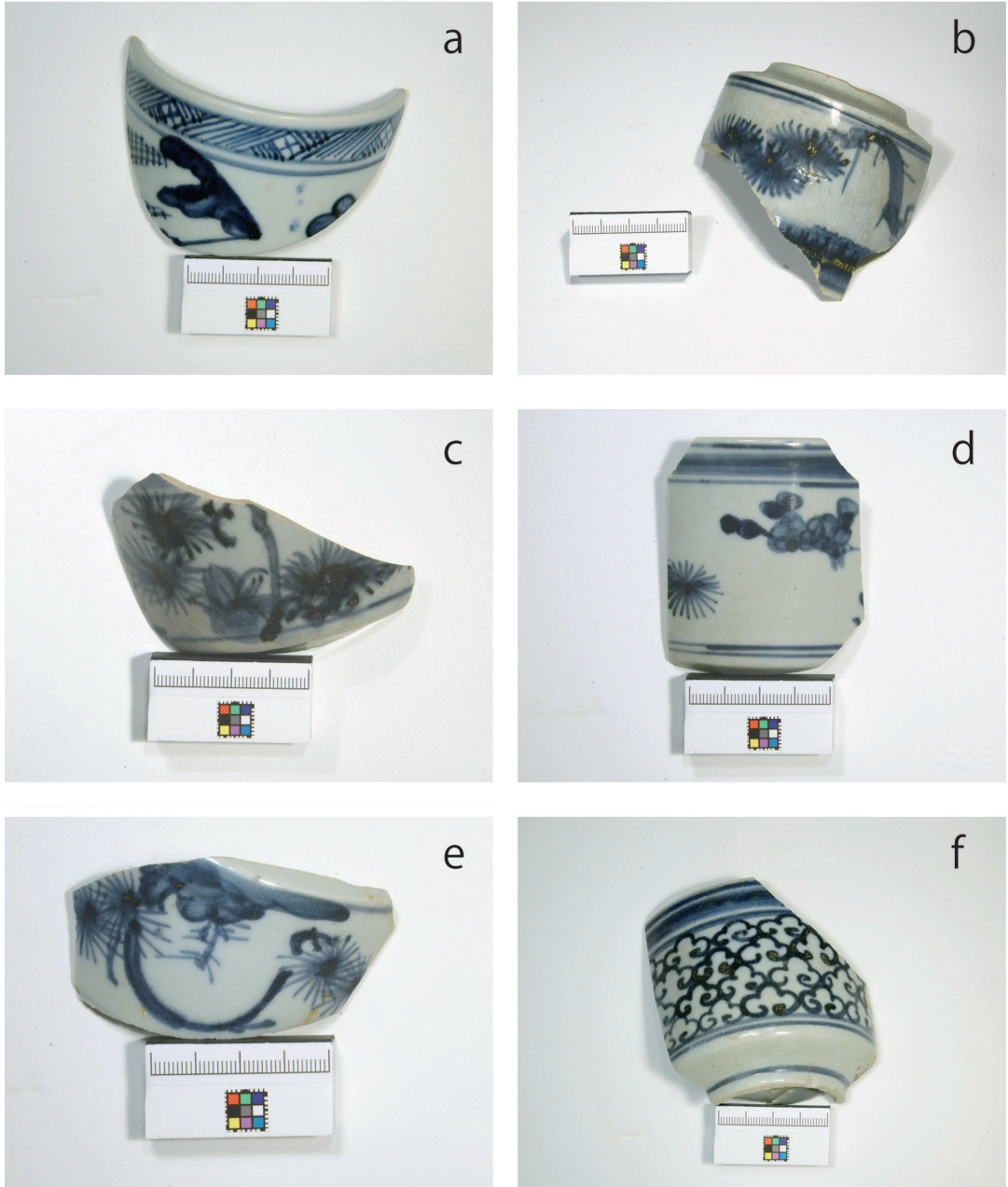


Fig.1 (a) ~ (f) 百閒窯から発掘された筒茶碗陶片

初期伊万里磁器と類似の組成をもつ素地と釉原料を調整して現代染付磁器の陶片を製作した。素地原料は丸石窯業製原料(株)特級磁器土(SiO_2 -70%, Al_2O_3 -26%, Fe_2O_3 -0.49%, TiO_2 -0.14%, CaO -0.39%, MgO -0.12%, Na_2O -1.4%, K_2O -1.5%)、釉薬は日本陶業製1号石灰釉を使用した。800℃で焼成した素焼片に施釉して、プロパンガス窯で酸化雰囲気中1000℃まで焼成し、還元雰囲気に変えて1280℃まで昇温、2時間保持した後、500℃まで8時間、さらに100℃まで10時間放冷して、室温に取り出し比較試料とした。

2.2 測色計による色分析

2.2.1 色分析の方法

陶片の測色はコニカミノルタ社製CM-700d分光測色計を使用した。この測色計は直径3mmまたは8mmの円形表面の測色が可能であり、40mmの積分球の先端の測光窓に試料を接触させて計測する必要がある。このため積分球を内蔵する測色計本体が試料の測色部を覆うため、測光窓を正確な位置に固定することが困難であった。今回計測した試料のやけ部分は測光窓より小さいため、測色計本体を試料に正確に固定するための治具を製作した。

Fig.2に示すような測色窓にぴったり嵌るリング状の治具を制作し、底面に直径3.5mmの穴を開けた透明ポリスチレン製の板を貼り付け、ソフト粘着剤によって試料の位置合わせと固定を行った。

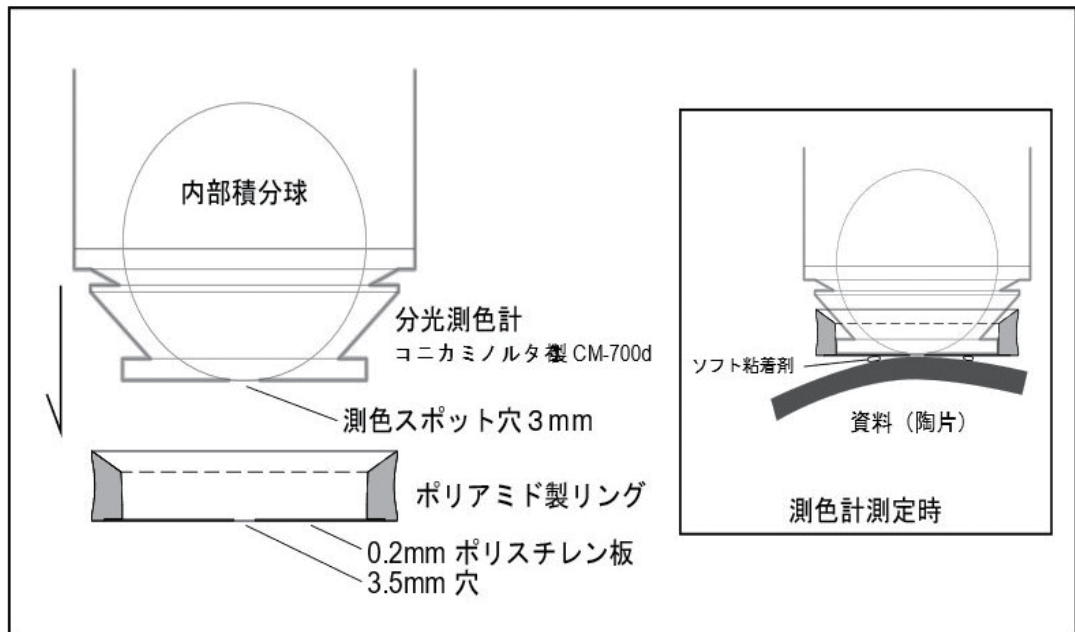


Fig.2 測色計位置決め治具

位置決め治具の精度を確認するため、直径 3.5mm に切り取った標準カラーチャートを他の色のカラーサンプルの上に接着して測色を行った。陶磁器などの曲面でも計測値に差が出ないかを確認するため、直径 90mm の円筒に同サンプルを貼り付け計測を行い、局面の影響を計測した。計測値に顕著な差が見られないことから本位置決め治具を使用した。

2.2.2 色分析の結果

Fig.1 (a) ~ (f) に示した陶片の彩色部分の色分析結果を xy 色度座標図 Fig.3 に示す。xy 色度は光の 3 原色 RGB 強さの合計を 1 とし、それぞれの割合を xy 平面に示したものである。

図中の青で示す点は藍色部分の色度、赤で示す点はやけ部の色度である。本測定によって藍色部分の x 値は 0.29 ~ 0.34、y 値は 0.32 ~ 0.36 の範囲で、傾き 1 の直線付近に分布し、やけ部では x

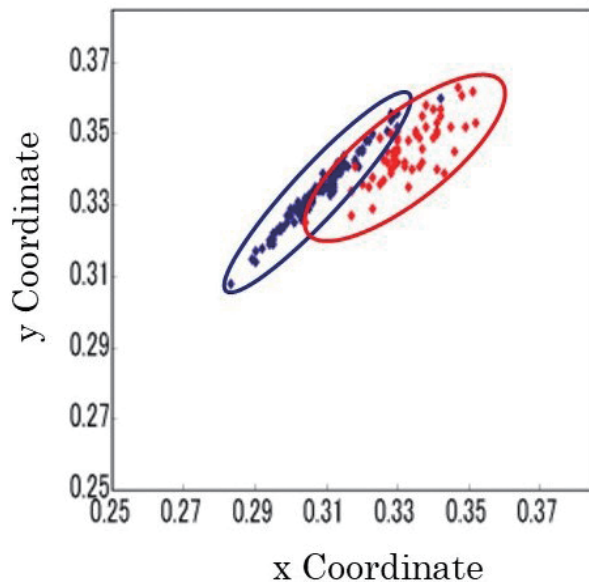


Fig.3 白間窯陶片の xy 色度図

値 0.32 ~ 0.35、y 値 0.33 ~ 0.36 の範囲に広く分布することが分かった。

張大石と北田正弘は初期伊万里磁器の藍色部分の x 値は 0.29 ~ 0.32、y 値は 0.31 ~ 0.34 の範囲に、傾き 1.1 の直線付近に分布することを報告している⁶⁾。この値は著者の計測した藍色部分の x,y 値よりやや低い値であり、G 成分が強いことが分かる。

やけ部については、計測値のばらつきが大きく、全体的な傾向として B と R 成分が強いことが分かる。

2.3 陶片の表面及び断面の元素分析及び顕微鏡観察

2.3.1 試料の作成と観察機器

Fig.1(a) に示す陶片を切断、パフ研磨して得られた試料を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用と元素分析用とした。光学顕微鏡は日本光学工業 (株) 製 ECLIPSE LV 100ND、SEM は日本電子 (株) 製走査型電子顕微鏡 JSM-6300F、元素分析は Thermo Fisher Scientific (株) 製エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) NORAN System 2 を使用した。

2.3.2 元素分析

SEM に接続した EDX によって、素地と釉層表面の元素量の計測を行った。初期伊万里陶片の素地断面と下絵顔料を含まない釉層断面の元素分析結果を Table 1 に示す。初期伊万里陶片と現代染付磁器陶片のやけ部分の釉層断面の元素分析結果を Table 2 に示す。

本分析は Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Co, O の 10 元素の質量を計測し、合計を 100 とした値である。計測は直径約 100 μm の微小領域について行い、5 カ所の平均値を求めた。

初期伊万里やけ部分釉層には Fe と Mn の量が多く、予想に反して Co を検出することができなかった。やけ部の Ca 量は下絵なし部の 68%、O (酸素) の量は 73% であった。やけ部の O の減少は顔料の還元反応によるものと推定した。現代染付陶片のやけ部の Ca と O の量も同様に少なかった。

初期伊万里陶片素地には Si-38%、Al-21% に加えて、アルカリ金属元素の K と Na の合計が 4.2%、アルカリ土類金属元素の Ca は 0.5% 含まれている陶土が使用されていることが分かった。一般に染付磁器製造には Fe の量が 1% 以下の陶土が必要とされており、本陶片素地の Fe 量は 0.7% であった。

本陶片釉層には、Si-40%、Al-10% に加え、アルカリ金属元素の K と Na の合計が 6%、アルカリ土類金属元素の Ca と Mg の合計が 9% 含まれた酸化ガラスであることが判明した。Fe は 0.6% であった。

Table 1 素地及び釉層の元素分布 (質量 %) 下絵なし部

	Si	Al	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	O
初期伊万里素地	7.98	20.92	3.74	0.48	0.49	0.00	0.67	0.00	0.00	35.74
初期伊万里釉層	40.18	10.25	4.71	1.28	8.02	0.55	0.57	0.00	0.00	34.51

Table 2 焼け部の釉層断面の元素分布 (質量 %)

	Si	Al	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	O
初期伊万里釉層	42.11	11.55	4.97	1.32	5.43	0.64	1.62	7.05	0.00	25.30
現代染付1号釉層	45.32	10.44	3.62	1.29	5.04	0.00	1.45	3.25	0.45	29.24

2.3.3 走査型電子顕微鏡観察

元素分析に先立って陶片断面の研磨面に炭素蒸着を施し SEM による写真撮影を行った結果、Fig.4 に示すように陶片の厚みは約 3.5mm、表面には厚み約 400 μm 釉層があり、10 ~ 300 μm の空孔が多数存在し、素地中にも数 ~ 10 μm の空孔が存在することが分かった。

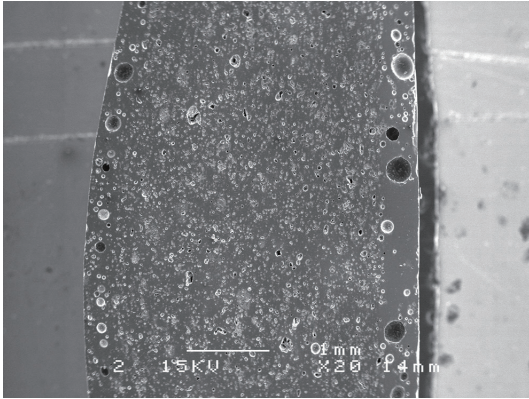


Fig.4 初期伊万里陶片断面のSEM写真

低密度の焼結体であることが分かる。

Fig.7はFig.6の釉層部をさらに拡大した写真である。右端は端面であり、その下に粒子が上下方向に柱状に連なり、直径 $40\mu\text{m}$ 、長さ $100\mu\text{m}$ の楕円体粒子が見える。

Fig.8は化学エッチングした初期伊万里陶片表面のSEM写真である。空孔と思われる数十 μm の円形孔が見られる。

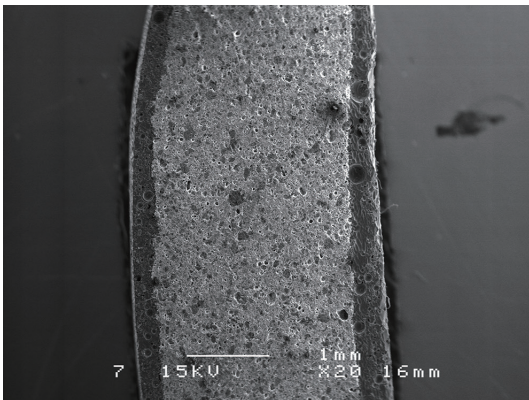


Fig.5 化学エッチングした初期伊万里陶片断面のSEM写真

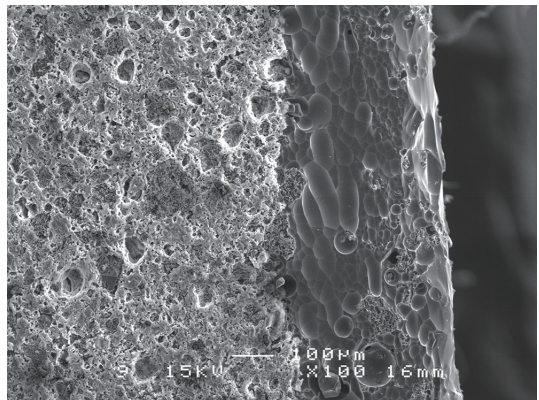


Fig.6 化学エッチングした初期伊万里陶片断面のSEM写真

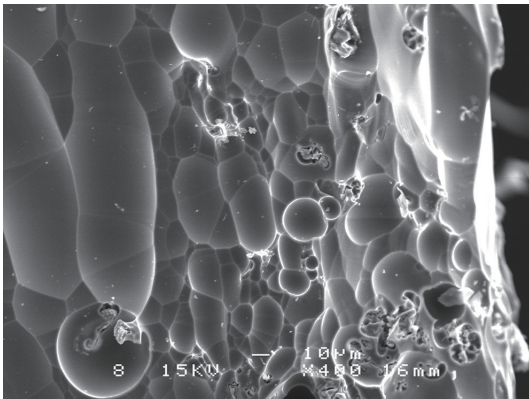


Fig.7 化学エッチングした初期伊万里陶片断面のSEM写真

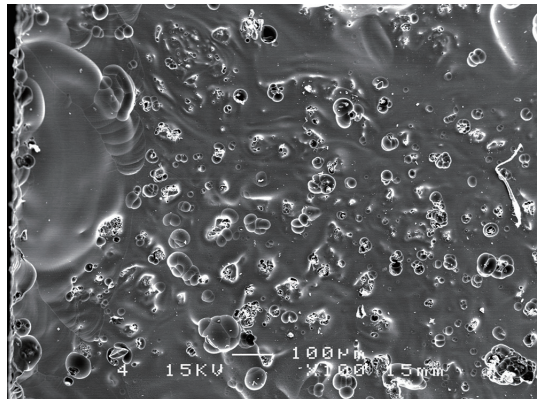


Fig.8 化学エッチングした初期伊万里陶片表面のSEM写真

Fig.9～Fig.11は現代染付陶片の断面である。Fig.9からは、厚み約3.0mm素地断面の両側に釉層が見られ、右側の釉層の厚みは約200 μ mであり、左の釉層の約2倍であることが分かる。Fig.9と同じ倍率で撮影したFig.5と比べると素地を構成している粒子のサイズは小さく、空孔も小さく、緻密な焼結体であることが分かる。Fig.10とFig.11は高倍率SEM写真である。釉層は初期伊万里磁器と同様の楕円体粒子によって構成されているが粒径は小さく、写真左側の凹みは空孔であり、中に結晶質と思われる物質が存在している。

Fig.12は化学エッチングした現代染付磁器陶片の表面を示す。多くの空孔が存在し、その中に結晶質と思われる物質を内蔵している様子が見られる。

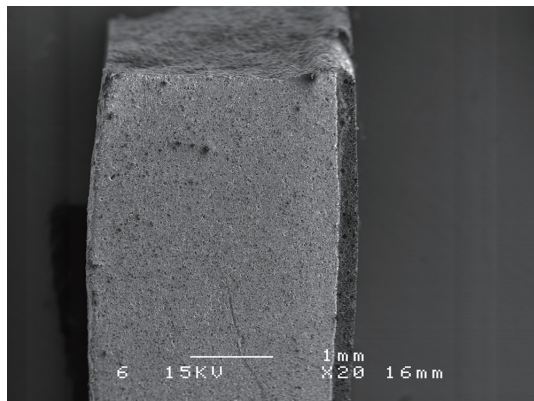


Fig.9 化学エッチングした現代染付陶片断面のSEM写真

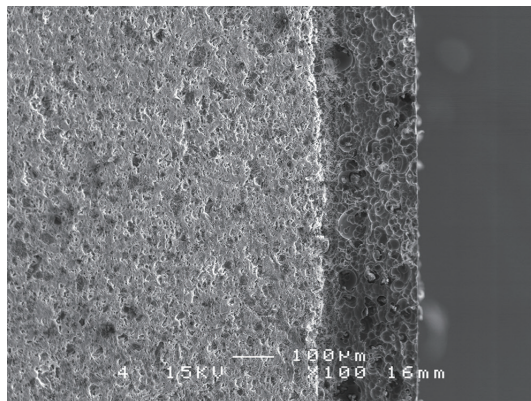


Fig.10 化学エッチングした現代染付陶片断面のSEM写真

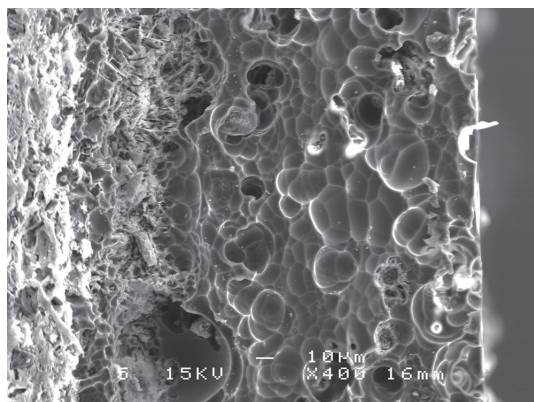


Fig.11 化学エッチングした現代染付陶片断面のSEM写真

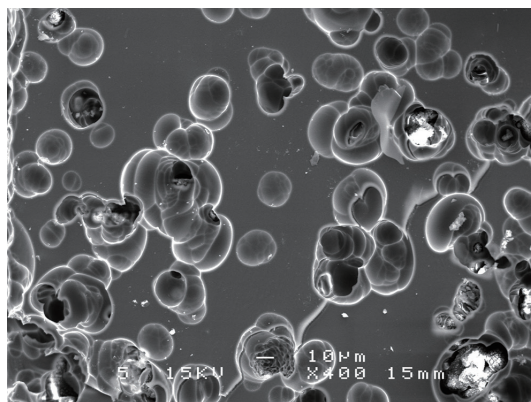


Fig.12 化学エッチングした現代染付陶片表面のSEM写真

2.3.4 やけ部の光学顕微鏡観察と元素分布

化学エッチングした陶片試料の表面と断面の光学顕微鏡観察を行った。Fig.13 (a)に藍色部とやけ部境界付近の表面を示す。直径50～200 μ mの空孔が多数存在している。Fig.13 (b)は藍色部分の断面であり、多数の空孔の存在が認められる。Fig.13 (c)は境界付近の断面であり、やけの部分には多数の空孔が認められる。Fig.13 (d)は著しくやけた部分であり、濃い褐色部分には空孔は認められない。

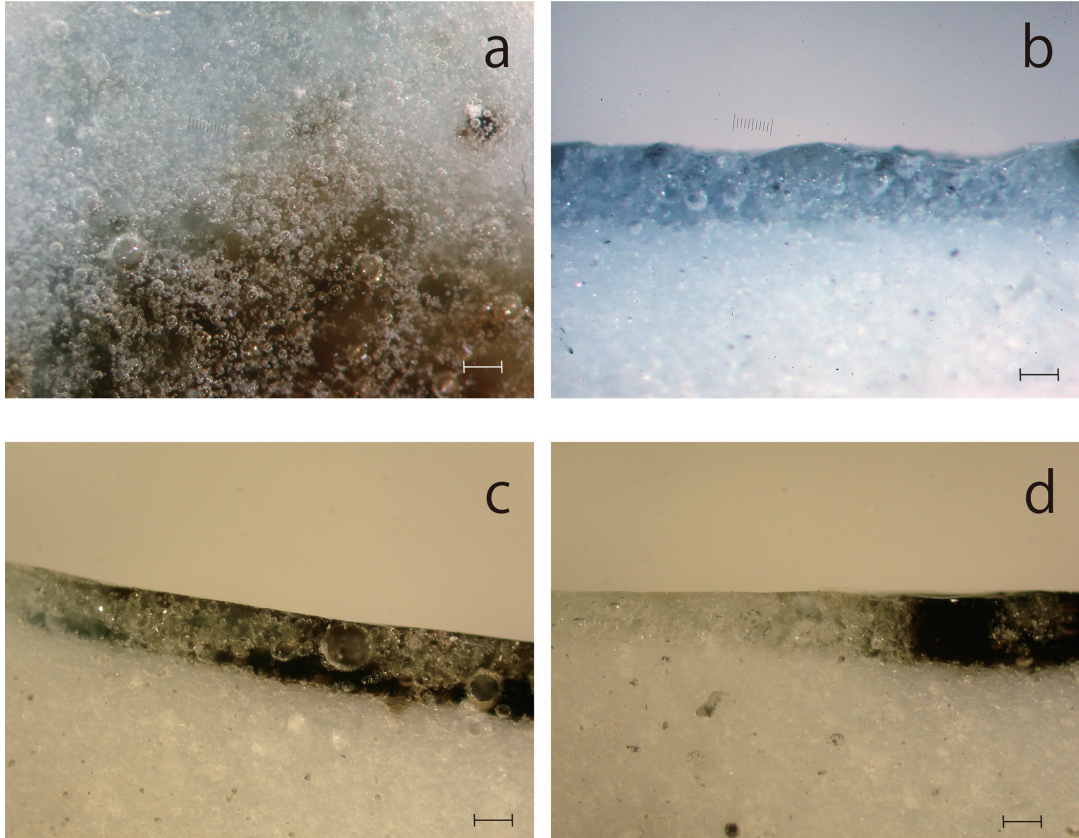


Fig.13 化学エッチングした初期伊万里磁器陶片の光学顕微鏡写真
 (a) は表面、(b) ~ (d) は断面、右下のスケールバーは 260 μm

著しいやけ現象を示している箇所表面と断面について 3 元素 (Mn, Fe, Co) 量分布の測定を行った。陶片褐色部の表面と切断面に炭素コーティングを行い、EDX 元素分析装置によって、0.1mm 間隔で各種元素量を計測した。計測された元素量の合計を 100 として、3 元素の質量割合を Fig.14 と Fig.15 に示す。

Fig.14 に示すように、試料表面の藍色とやけの中間領域で Mn は極大、Fe と Co はほぼ一定の値を示し、藍色領域での Co は検出できなかった。

藍色領域断面の 3 元素分布を Fig.15 (a) に示す。Mn と Fe は素地付近より表面に向かって単調に減少、Co は検出できたものの定量できないほどの小さな値であった。以上より素地表面に描かれた呉須の成分元素は熔融した釉層ガラス中を濃度勾配に沿って拡散したと判断した。やけ部の釉層厚み方向の濃度分布を Fig.15 (b) に示す。3 元素共に釉層中間に濃度の極大を示している。Mn の極大値は約 11% であり、釉層ガラス中の拡散現象によって説明することはできない。素地上に描かれた顔料が塊として釉層中を移動しながらガラスに拡散した結果として説明することができる。表面近くの Mn と Fe の濃度は約 7% と約 3% であり、還元雰囲気焼成後の酸化雰囲気中での冷却過程で、これらの元素の原子価数が増加して、褐色に変化したものと考えられる。

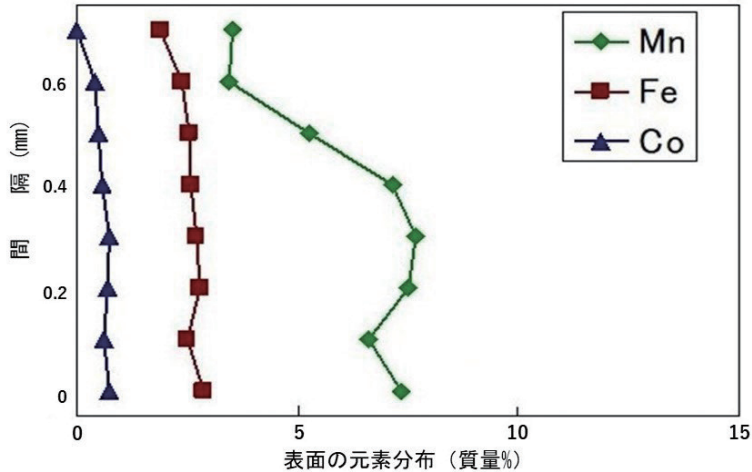


Fig.14 初期伊万里陶片の藍色部とやけ部境界付近の元素分布、横軸は各元素の質量%、縦軸は境界領域の0.1mm間隔の位置、上部測定点は藍色領域、下部測定点はやけ領域。

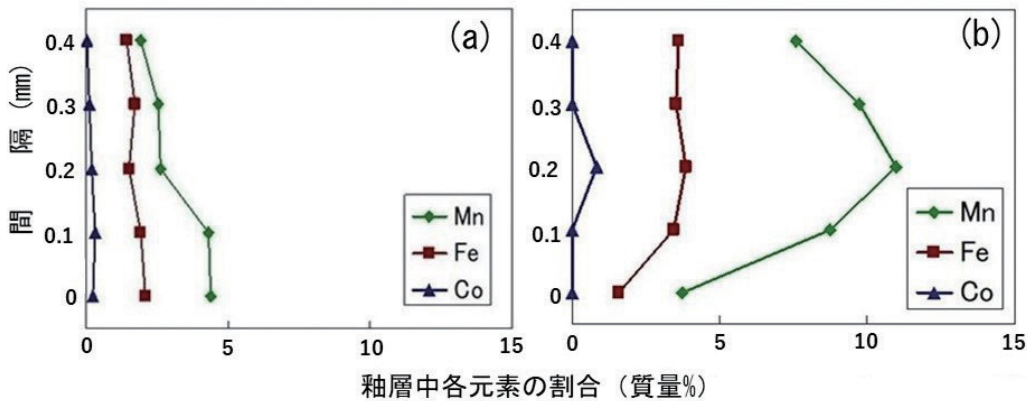


Fig.15 初期伊万里陶片釉層断面の元素分布、(a)は藍色部、(b)はやけ部、横軸は各元素の質量%、各点は釉層厚み方向0.1mm間隔の測定点、上側の測定点は釉層表面付近、下側の測定点は素地付近。

3、考察

3.1 釉層ガラスの分相について

溶融したガラスを冷却する過程で成分の異なる複数の領域に分かれることがある。この現象が分相であり、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の分相による種々の微視的形態がA.Yasumoriによって報告⁷⁾されているが、本研究において見いだされたような微視的形態についての記述はない。

本研究で得られた特異な微視的形態は釉層ガラスの分相によって生じたと仮定した。Siを含む酸化ガラスでは、フッ化水素酸によってSiが優先的に溶融除去されるので、楕円体粒子のように見

えるものは Al を多く含む酸化物の殻であり、殻の内部は Si を多く含む酸化物が存在すると仮定することによって釉層の特異な微視的形態を説明することができる。本研究において見いだされた釉層の特異な微視的形態を解明するためには楕円体粒子表面と粒子内部の精密な元素分析が必要である。

溶融した釉層成分が冷却時の過程で分相して楕円体粒子が形成されると仮定すると、冷却速度が遅いほど楕円体粒子は大きく成長するので、この粒子の大きさは冷却速度を反映するパラメーターとなり得る。

17 世紀初期九州北部の大型の登り窯は多くの燃烧室に分かれており、最高温度約 1300℃から 800℃まで冷却するのに少なくとも 36 時間以上が必要であったことが推定できる。窯は大きな温度分布をもっているため、窯跡から発掘された陶片から、窯全体の温度履歴を推定することはできないが、陶片釉層の微視的形態観察によってそれぞれの温度履歴の推定は可能である。

釉層ガラスの分相によって生成した微視的形態の解析から、古陶磁器焼成時の熱履歴を推定できる可能性が見いだされたことから、釉層ガラスの分相研究は、17 世紀の磁器製造技術だけでなく、日本の磁器製造に大きな影響を与えた中国や朝鮮半島の磁器製造技術解明の有力な手段になることが期待できる。釉層ガラスの微視的形態と製造技術の関係についての体系的な研究は考古学の有効な手段であることを確信する。

3.2 やけの発生について

初期伊万里磁器に多く見られる藍色顔料のやけ現象は、下絵顔料層の厚みが大きい時に発生することを明らかにした。顔料層が厚い場合、顔料と素地の間に溶融した釉が侵入して、顔料が釉層中を移動すると同時に顔料の構成金属元素が溶融ガラス中に拡散し、表面近傍で主要な構成元素である Mn の価数が増加して変色する可能性を指摘した。この現象を防ぐためには、絵付け時の顔料層を薄くする必要がある。しかし、発色を高めるためには素地に顔料を厚く付けたい場合があるので、顔料が素地から遊離しない工夫が必要である。そのためには顔料粉末の微細化と脱気が効果的であると考えられる。さらに釉層ガラスの分相や素地と釉層の境界付近から発生する気体の影響を考慮する必要がある。

謝辞

セラミックス科学全般についてご指導下さいました故鈴木傑名古屋工業大学名誉教授に心からの感謝を捧げます。東京芸術大学大学院博士課程において文化財保存科学をご指導下さいました北田正弘名誉教授、桐野文良教授、陶磁器の非破壊元素分析研究の機会を与えて下さいました愛知県立大学太田公典名誉教授、陶磁器色分析研究のご支援を下さいました佐藤文字准教授にお礼申し上げます。

文献

- (1) 小木一良、村上信之：[伊万里] 誕生と展開、創樹社美術出版（1998）
- (2) 泉 満、小木一良：初期伊万里の陶片鑑賞、創樹社美術出版（1992）
- (3) 野口哲男、加藤悦郎：有田磁器の発泡現象について、名古屋工業技術試験所報告 NO.6.37（1954）
- (4) H.Katsuki, N.Kamochi, A.Shiraishi, W-S.Cho, J-H.Pee, K-J.Kim, E-S.Choi and W.M.Carty: Some properties of the early Arita celadon, J. Ceramic Society of Japan 119,672（2011）
- (5) Yen-Yu Chen, Yi-Wun Bai and Wen-Cheng J.Wei, Analysis of structural effects on coloring mechanism of Ru celadon porcelain, Int J. Ceramic Eng Sci.,2,177（2020）
- (6) 張 大石、北田正弘：17-19世紀に製作された有田産青花白磁の釉層の色と組成、日本金属学会誌 67（2003）47-52
- (7) A.Yasumori : Preparation of functional glasses and glass ceramics using stable immiscibility, J.Ceramic Society of Japan,121,471（2013）