

14) 江戸初期有田青磁の科学的特長

勝木宏昭

有田では酸化鉄や水酸化鉄などの鉄化合物を陶磁器の加飾(青磁、天目、鉄絵、赤絵等)に活用する基礎技術が17世紀半ばまでに完成している。初期有田青磁は中国や韓国の官窯青磁、高麗青磁の影響を受けて1620年前後に完成しているが詳細は明らかではない。本調査研究では初期有田青磁の釉薬と素地の科学的特長を調べ、当時の青磁製造技術の推察と高麗青磁との比較検証を行った。

1. はじめに

青磁の発色は製造条件に大きく依存する。窯のガス雰囲気(酸化/還元状態)、焼成温度、釉薬中の酸化鉄濃度、鉄のイオン(Fe^{2+}/Fe^{3+})状態およびその濃度、釉薬の化学組成、釉薬層の厚み、屈折率、釉薬中の気泡サイズと分布、釉薬中に介在する結晶相、素地の白色度等により青磁色は黄色、黄褐色、灰色、緑、黄緑、青等へ変化する。初期の有田青磁は中国、韓国の影響を受け、有田域内で産出された陶石、釉石などを積極的に利用して1620年前後に基本技術は完成している。この初期有田青磁は韓国の高麗時代に製造された青磁とは色調が大きく異なっているので、双方の技術の相違を総合的に検証することは有田初期青磁の発生を検証するうえで興味深い。1999年以降、Choo、Gang 氏らのグループにより12世紀前後に韓国で製造された高麗青磁の科学的検証が始まっている¹⁻²⁾が、本調査研究は韓国窯業技術院(利川分院)との研究交流事業(2010~2012年度)の一環として実施した。

2. 実験方法

図1の1640-1650年代の有田の天狗谷窯、山辺田窯、丸尾窯、多々良の元窯(A)、(B)で製造された陶片(5点、有田歴史民俗資料館提供)を試料とした。また、1300°CのCO還元ガス窯で製造された市販の青磁を比較試料として利用した。各試料を精密マイクロカッターで切断し、研磨処理を行った。釉薬、素地の結晶構造と化学組成をXRDとXRFで調べた。釉薬層をマイクロカッターで十分に削除して素地部を取り出して粉末化後XRF分析し、また釉薬部分はビーム径3mmのXRFを釉薬面に照射して化学組成を求めた。釉薬層、素地部の構造はSEMおよびデジタル顕微鏡で行い、釉薬層の厚さ、素地と釉薬中

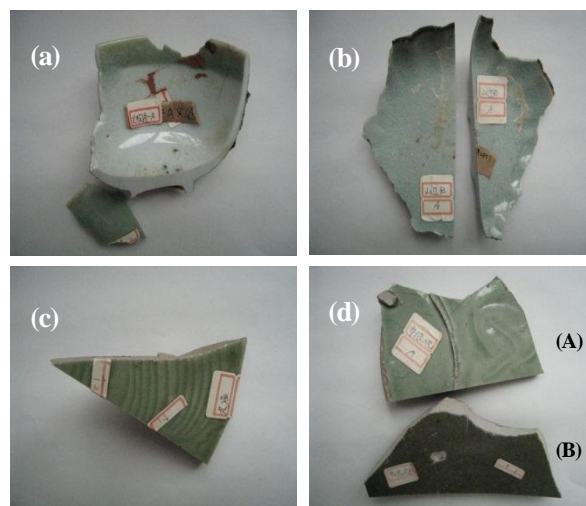


図1 分析に利用した初期有田青磁片(有田歴史民俗資料館提供)
(a)天狗谷窯、(b)山辺田窯、(c)丸尾窯、(d)多々良の元窯

の気孔、気泡のサイズと分布を調べた。また、陶片素地中の石英の粒子サイズを調べるために、研磨した素地部を4.6%HFでエッチングして石英周囲のガラス成分を溶出して観察した。素地部のかさ密度はアルキメデス法で調べ、釉薬部の色合い(L*a*b*)を色差計で評価した。初期有田青磁の特性を既報の高麗青磁の特性と比較した。

3. 結果と考察

3.1 初期有田青磁の化学的特性

表1に初期有田青磁の釉薬と素地部の化学組成を示す。素地部は、 SiO_2 (68.74-76.23mass%)、 Al_2O_3 (17.75-21.07)、 Fe_2O_3 (1.07-2.21)、 TiO_2 (0.06-0.09)、 MgO (0.22-0.36)、 CaO (0.24-0.76)、 K_2O (3.66-6.08)、 Na_2O (0.46-0.97)、釉薬部は SiO_2 (62.08-66.13mass%)、 Al_2O_3 (11.87-13.09)、 Fe_2O_3 (1.68-3.95)、 TiO_2 (0.04-0.17)、 MgO (1.29-1.68)、 CaO (10.74-13.69)、 K_2O (3.55-6.80)、 Na_2O (0.71-1.76)であった。また、表2には12世紀に製造された高麗青磁の化

表1 初期有田青磁の釉薬、素地の化学組成(mass%)

試料	測定部	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
天狗谷窯	Body	73.14	18.73	1.07	0.09	0.35	0.55	5.18	0.77	99.88
	Glaze	63.89	12.34	2.41	0.04	1.32	13.39	5.07	0.96	99.42
山辺田窯	Body	68.74	21.07	1.77	0.08	0.36	0.76	6.08	0.97	99.83
	Glaze	62.08	11.87	1.68	0.06	1.29	13.69	6.8	1.76	99.23
丸尾窯	Body	76.23	17.75	1.23	0.06	0.22	0.24	3.66	0.46	99.85
	Glaze	64.66	12.56	2.84	0.14	1.68	12.09	4.07	0.83	98.88
多々良の元窯-(A)	Body	70.91	19.65	1.84	0.08	0.44	0.31	5.99	0.63	99.85
	Glaze	64.19	13.09	3.13	0.15	1.35	11.83	4.52	0.71	98.97
多々良の元窯-(B)	Body	70.66	19.27	2.21	0.09	0.35	0.36	5.99	0.89	99.82
	Glaze	66.13	12.14	3.95	0.17	1.47	10.74	3.55	0.74	98.89
現代ガス窯	Body	77.77	17.78	0.39	0.04	0.17	0.09	3.04	0.61	99.89
	Glaze	70.76	12.38	2.19	0.08	0.09	8.99	4.01	1.54	100.04

表2 12世紀に製造された高麗青磁の釉薬、素地の化学組成(mass%)

試料	測定部分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
龍仁西里窯 I期層	Body	73.9	17.44	2.7	0.94	0.92	0.38	2.61	1.06	99.95
	Glaze	57.32	13.69	2.37	0.97	3.57	15.24	1.75	2.51	97.42
龍仁西里窯 II期層	Body	75.29	16.4	2.26	0.65	0.68	0.28	3.19	1.2	99.95
	Glaze	61.4	14.62	2.39	0.79	3.83	9.77	2.44	2.31	97.55
龍仁西里窯	Body	75.76	16.35	2.04	0.29	0.55	0.44	3.98	0.54	99.95
	Glaze	59.02	13.83	1.55	0.49	3.38	14.16	3.32	1.72	97.47
始興芳山洞窯	Body	75.82	15.85	1.97	0.68	0.74	0.59	3.16	0.94	99.75
	Glaze	59.5	13.56	2.17	0.93	1.48	16.95	1.8	1.59	97.98

学組成を参考として示す²⁾。初期有田青磁と高麗青磁の素地部の SiO₂/Al₂O₃ モル比はそれぞれ 5.5-7.3、7.2-8.1 であり、初期有田青磁の方が高 Al₂O₃ 含有で、かつ高 Na₂O+K₂O 含有であった。素地中の Fe₂O₃ 含有量は初期有田青磁では 1.07-2.21mass% であり、高麗青磁の 1.97-2.7mass% よりも低く白色化していた。初期有田青磁の素地には有田地域内で産出された低 Fe₂O₃ 含有の白磁石が原料として利用された可能性がある。

一方、釉薬部の SiO₂/Al₂O₃ 比は有田青磁が 8.4-9.6、高麗青磁が 7.1-7.4 であった。青磁の特長を示す釉薬中の Fe₂O₃ 含有量は初期有田青磁の場合は 1.68-3.95mass% であり、高麗青磁の場合(1.55-2.39mass%) よりも高い。また、初期有田青磁は高麗青磁に比べて釉薬中の Al₂O₃、CaO + MgO の含有量が少ない傾向を示した。両者素地及び釉薬部の化学分析比較から、青磁色の相違は素地部と釉薬部の Fe₂O₃ 濃度と CaO + MgO 濃度の差に大きく影響されていることがわかった。初期有田青磁に比べて中国官窯青磁、高麗青磁の釉薬には土灰由来の CaO、MgO、P₂O₅ の含有が多いと言われているので、これらの含有量と青磁釉薬色との関係も今後明らかにす

る必要がある。また、初期有田青磁の釉薬中には、CaO 由来の針状結晶であるアノーサイト(CaAl₂Si₂O₉)の生成は XRD 分析ではいずれの試料でも認められなかった。

3.2 初期有田青磁の構造

図2に天狗谷窯、山辺田窯、丸尾窯、多々良の元窯(A)の青磁片の研磨断面の組織を示す。比較に用いた現代

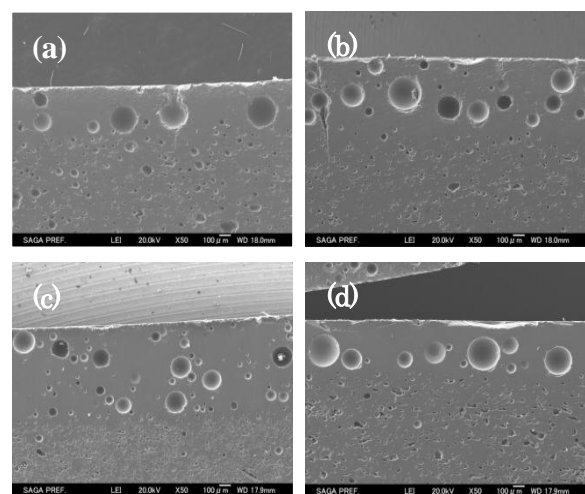


図2 初期有田青磁片の断面構造

(a)天狗谷窯 (b)山辺田窯 (c)丸尾窯 (d)多々良の元窯(A)

磁器素地のかさ密度は 2.40-2.42g/cm³、釉薬中と素地中に存在する平均気泡径は約 50 及び 4 μm であった。初期有田青磁の素地中には成形時に混入したと思われる大きな気孔が存在するため、かさ密度は概ね 2.15-2.23g/cm³ であった。図 2 のように初期有田青磁の釉薬中の平均気泡径は 60-170 μm で、現在の青磁釉薬中の気泡径よりも大きい。釉薬中の気泡サイズと釉薬色との相互関係は今後の課題として興味深い。

図 3 には各陶片の研磨面を HF でテッチングした後の

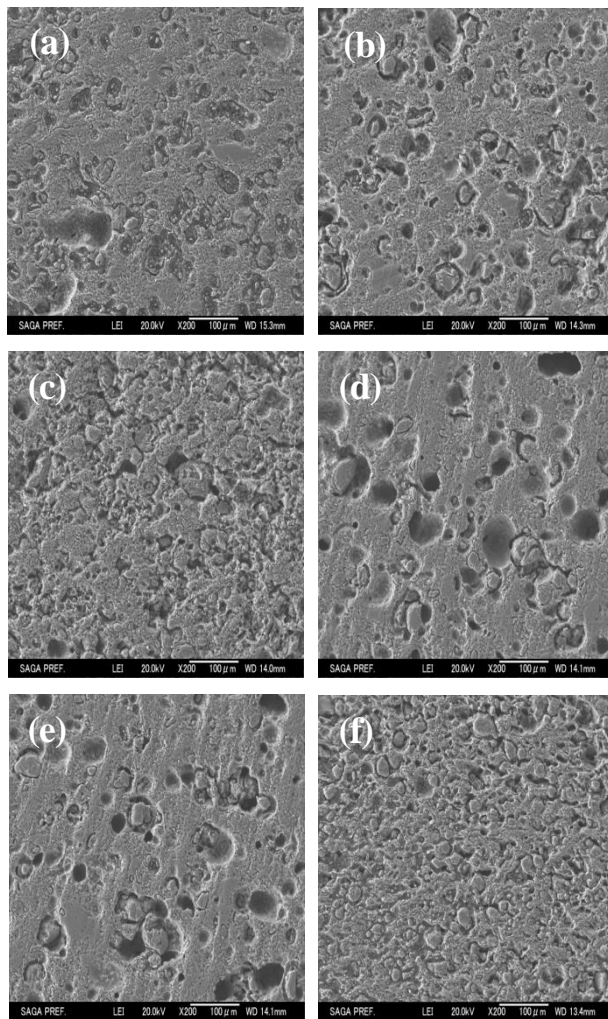


図 3 HF でエッチング処理した陶片の組織
(a)天狗谷窯、(b)山辺田窯、(c)丸尾窯、(d)多々良の元窯(A)、
(e)多々良の元窯(B)、現代の青磁

組織を示す。HF エッチング処理により石英粒子の周囲のガラス成分が溶出するので、エッチング後の組織から焼成後の石英粒子サイズが判別できる。写真から石英の平均粒子径はそれぞれ、天狗谷窯、山辺田窯、丸尾窯、

多々良の元窯(A)、(B)、および現代青磁で、16.9、24.1、19.7、25.8、29.3 及び 10.7 μm であった。初期有田青磁の場合、陶石の粉碎技術が未熟であったため現在よりも 1.5-3 倍ほどの粗粒の石英を利用していたと推察される。

図 4 と表 3 に初期有田青磁の素地部の XRD 図と XRD 強度比から求めた鉱物組成を示す。初期有田青磁はいずれも石英、ムライト、ガラスが主鉱物であったが、山辺

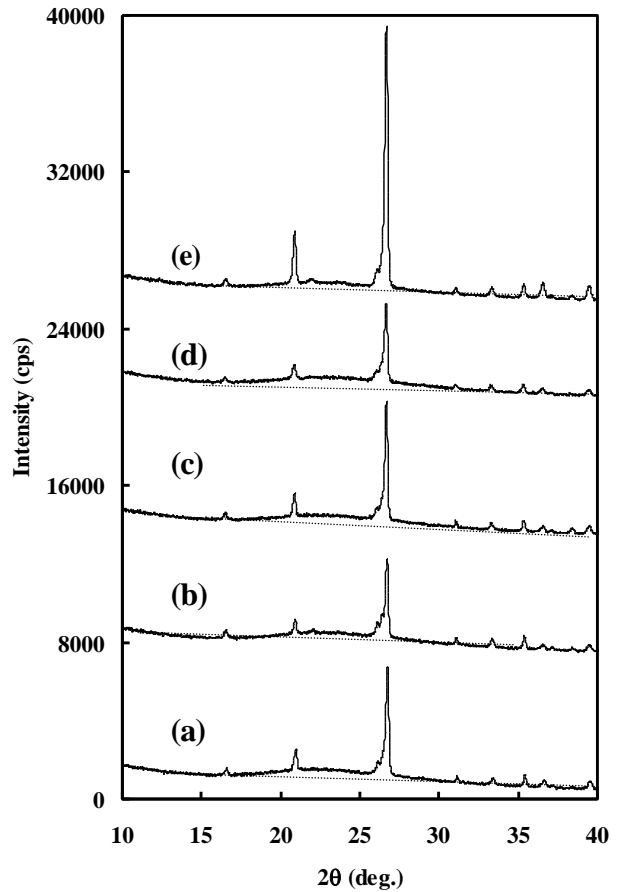


図 4 初期有田青磁の XRD 図
(a)天狗谷窯、(b)山辺田窯、(c)丸尾窯、(d)多々良の元窯(A)、
(e)多々良の元窯(B)

表 3 初期有田青磁の素地の鉱物組成

試料	ムライト	石英	クリストバライト	ガラス
天狗谷窯	7	100	0	10
山辺田窯	11	100	5	12
丸尾窯	3	100	1	3
多々良の元窯(A)	5	100	0	8
多々良の元窯(B)	7	100	0	12

表4 初期有田青磁の色彩特性

試料	L*	a*	b*	色彩	釉中の Fe ₂ O ₃	釉層の厚さ
天狗谷窯	63.3	-8.3	8.5	Light yellow green	2.41 mass%	348 μm
山辺田窯	65.3	-6.1	2.6	Blue green	1.68	522
丸尾窯	55.1	-6.9	12.5	Yellow green	2.84	677
多々良の元窯 - (A)	60.8	-6.4	10.9	Yellow green	3.13	406
多々良の元窯 - (B)	44.9	-3.2	9.9	Dark green	3.95	484
現代ガス窯	69.7	-5.6	5.1	Light yellow green	2.19	530

田窯と丸尾窯(B)では少量のクリストバライトの共存も認められた。初期有田青磁の素地の化学組成、鉱物組成の結果から陶土として用いられた原料鉱物の種類は明確ではない。素地部を 1100~1350°C で急速再加熱した時のムライトの回折線の変化から、当時の陶片の焼成温度を推定すると各陶片の焼成温度はおおよそ 1260-1270°C(天狗谷窯)、1240-1260°C(山辺田窯)、1230-1250°C(丸尾窯)、1220-1230°C(多々良の元窯(A))であった。

3.3 初期有田青磁の色彩

青磁の発色に及ぼす要因は非常に複雑である。ここでは青磁の色彩に及ぼす釉薬中の Fe₂O₃ 濃度と釉薬層厚さ 図 3 には各陶片の研磨面を HF でテッチングした後の組の影響を調べた。表 4 に初期有田青磁と現代の青磁の色彩特性の結果を示す。青磁片の色彩は Fe₂O₃ 含有量及び釉薬層の厚さにより変化した。Fe₂O₃ を 3.95mass%含む多々良の元窯(B)青磁は暗い緑であるが、Fe₂O₃ 含有が 1.68mass%の山辺田窯青磁は明るい青緑を示した。天狗谷窯、山辺田窯、多々良の窯(A)青磁の L*は 63.3、65.3、60.8 であり、丸尾窯、多々良の元(B)窯青磁よりも明るく、天狗谷窯と丸尾窯青磁では a*が-8.3 と-6.9 であり緑の色合いがより強い。山辺田窯青磁は他の場合よりも青味がある緑を示した。表 1、2、4 の結果から高麗青磁に比べて初期有田青磁の釉薬は高い SiO₂/Al₂O₃ モル比で透明で、素地が白く、さらに低い MgO + CaO 含有であるため比較的明るく緑の色彩の幅が広いことが特徴であることがわかった。今後、初期有田青磁釉薬の色彩に及ぼす P₂O₅ 含有量の影響、Fe²⁺/Fe³⁺濃度比の影響についても今後検討する予定である。

4. まとめ

初期有田青磁の素地部、釉薬部をそれぞれ分析して高麗青磁の場合と比較検討した。素地と釉薬の化学組成が異なり、発色には素地と釉薬中の微量の Fe₂O₃ 含有の相違が大きな要因となっていることがわかった。また、今回の調査研究により、初期有田青磁中には 17-30 μm の粗粒石英粒子が利用されていた。

謝辞

本調査研究にあたり、貴重な初期有田青磁片を快くご提供していただきました有田町歴史民俗資料館、尾崎葉子館長様、村上伸之学芸員様に厚くお礼申し上げます。また、各種陶片観察、構造評価、化学分析並びに考察は、陶磁器部技術開発担当 川原昭彦係長、白石敦則特別研究員、蒲池伸明特別研究員、デザイン担当 関戸正信特別研究員、ファインセラミックス部 釘島裕洋副主査、下平華子嘱託職員からの多大な支援を受けました。ここに、重ねて感謝申し上げます。本調査研究では、九州陶磁文化館平成元年度特別企画展「日本の青磁」-近世から現代まで-、p.135「青磁の科学」、中尾 浩著を参考にしました。佐賀県窯業技術センター陶磁器部元室長 中尾 浩様に厚くお礼申し上げます。本調査研究の成果は、J. Ceram. Soc. of Japan, 119(8), 672-676(2011)に「Some properties of the early Arita celadon」として発表した(日本セラミックス協会より図表の部分転載許可を受けた)。

参考文献

- 1) C.K.K. Choo ら, Archaeometry, 41, 51-69 (1999).
- 2) G.In.Gang, Trade Ceram. Stud., 25, 116-128 (2005).