

青山双男作「白天目」の微構造

太田敏孝・日比野 寿

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Microstructure of “Shiro-Tenmoku” by Futao Aoyama

Toshitaka Ota, Hisashi Hibino

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

1. はじめに

徳川美術館に所蔵されている「白天目」(重文)は、室町時代の茶人、武野紹鷗所持と伝えられる日本で最も古い国産の白い焼き物として知られている。当時は、国産の白い焼き物はなく、大陸で生産された白磁などが珍重されていた。この「白天目」と類似する陶片が、平成7年に多治見市小名田町地内の古窯跡から出土したことにより、地元在住の陶芸家である「草の頭窯」の青山双男氏が、「白天目」を再現する仕事に携わってきた。青山氏は、紐輪積み成形であること、釉薬に灰釉が用いられていることなどを明らかにし、数々の実験の後に、「白天目」の再現に成功した。¹⁾本報告では、この青山氏が作陶した「白天目」について、電子顕微鏡による観察・分析等を行った。

2. 実験方法

青山氏が作陶した白天目茶碗(図1)について、電子顕微鏡を用いて微構造観察および分析を行った。白天目茶碗を切断し、図1の四角枠で示す側面中央部分と底の部分に約5mm角の大きさの破片とし、それぞれ破断面および研磨面観察試料を作製した。観察に用いた顕微鏡は、日本電子製走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-7000F, JED-2300F)で、主に100倍の倍率で、素地と釉の界面を中心に観察および元素分析を行った。

また、施釉しただけの未焼成試料を用いて、焼成温度による釉薬の変化等について、X線粉末回折計(リガク RINT1100)、熱分析計(島津 DTG60-H)により検討した。

3. 結果及び考察

3.1. 白天目茶碗の微構造

代表的な微構造観察結果を図2に示す。素地部分は多孔質で、空隙や原料由来と考えられる粒子が多く存在した。釉部分は、完全にガラス化し、多くの気泡が含有されていた。これら気泡の存在は白天目茶碗の特徴の一つと考えられている。その大きさは様々で、100 μ mを越える気泡も観察された。気泡の多くは、表面近くには見られず、素地との界面部分に存在していた。側面と底の違いは、さらに多くの試料を観察する必要があるが、ほぼ同様と思われる。また、図3に示すように、釉薬のかかっていない素地は、緻密化の程度は低く、非常に多孔質であった。一方、反射電子像の写真(図2(b))からよくわかるように、施釉部分では、素地は釉との界面において、非常に緻密化していた。

図4は、図2(d)について元素マッピング分析を行った結果を示す。釉部分はガラス化して均一のため、一様な元素分布を示した。一方、素地部分は空隙や粒子の存在により、不均一な元素分布を示した。相対的には、釉部分にNa、Mg、そして特にCaが多く検出された。表1は、各

表1 組成分析表

茶碗の部位	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss
底部素地部分	68.8	27.9	2.6	0.2	—	0.3	3.2	0.3	1.3
側面素地部分	69.0	19.4	0.9	0.2	0.3	0.1	2.2	0.4	7.4
側面釉部分	62.6	14.5	1.0	0.6	16.2	1.2	1.8	0.6	1.5
釉表面(別試料)	58.9	13.7	—	—	11.7	1.7	1.6	0.7	11.7

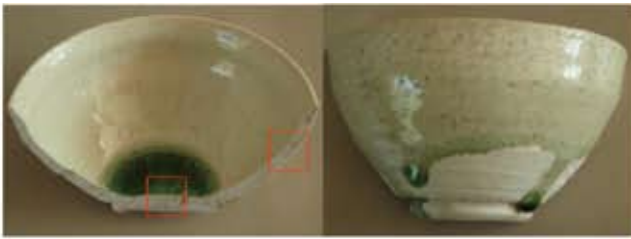


図1 青山双男作「白天目」茶碗



図7 使用後の白天目茶碗



700°C-0.5h 800°C 900°C 1000°C 1100°C 1200°C 1260°C-0h 0.5h 1h 2h 4h 24h

図14 未焼成施釉試料の加熱変化

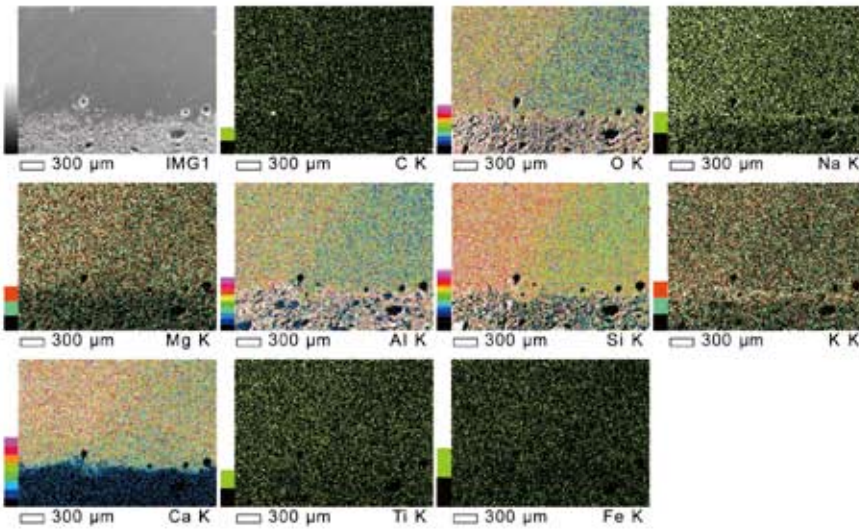


図4 白天目茶碗試料の元素マッピング

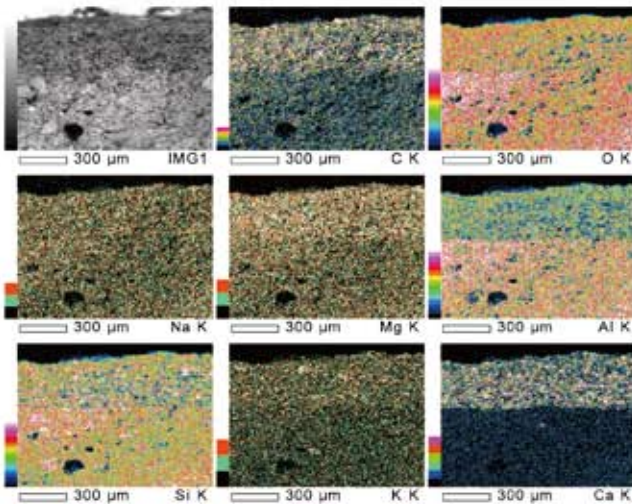
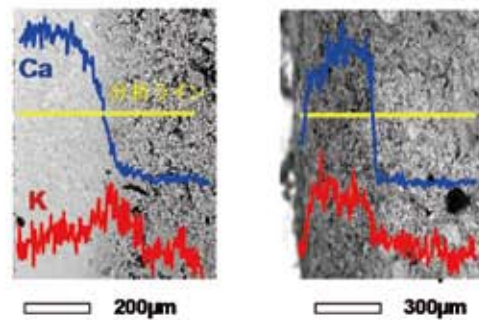


図5 施釉未焼成試料の元素マッピング



釉薬側 素地側 釉薬側 素地側

図6 界面付近のKおよびCa元素の線分析(左:焼成後、右:焼成前)

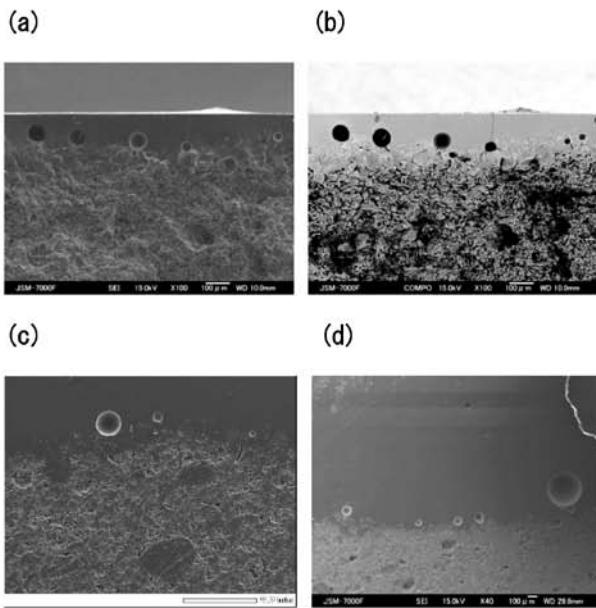


図2 白天目茶碗の微構造

(上部：釉部分、下部：素地部分)

- (a) 側面中央部分破断面 (b) 反射電子像
(c) 側面中央部破断面の研磨面
(d) 底部破断面の研磨面

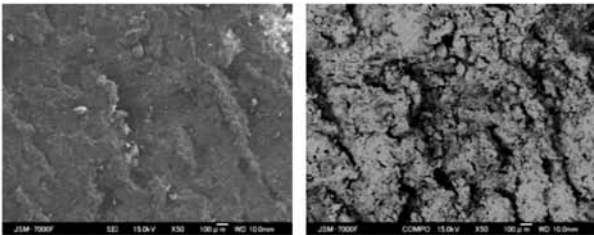


図3 茶碗下側の無施釉素地表面とその反射電子像

元素について酸化物の形で表した定性的な分析割合を示す。この値からも、釉部分はCaが多いこと、さらに、Alがやや少ないことが分かった。また、釉と素地の界面のすぐ下の素地部分では、Kが強く検出された。この部分は、図2(b)で示した緻密化した部分と一致した。恐らく、Kを含む成分が素地に浸み込み、この部分の焼結が進んだためと考えられた。ここで、施釉の段階でK成分が素地に浸み込む可能性も考えられるため、施釉しただけの未焼成試料についても比較検討した。図5は、その元素マッピング分析結果を示す。釉薬と素地の部分は明らかに違い、界面付近にKが濃く検出される様子はなかった。これら界面部分に関して、図6に示すように法線方向の線分析を行った。分析ラインに沿ってK元素およびCa元素の変化を検出した結果、未焼成の場合には、界面でCaもKも明らかに段差を示し、素地中へのCa及びK成分の侵入の形跡はなかった。一方、焼成した白天目茶碗では、界面直下の素地の部分にKの増大が明瞭に検出された。なお、Caはほと

んど変化なく、その侵入はないと考えられた。したがって、焼成中にKを含む成分がまず先に溶融し、それが素地に浸透、反応して磁化させたと考えられる。以上のことから、緻密化した白い素地の上に淡緑色の透明な釉薬がコーティングされ、下地の白色がより白く映えていると考えられる。なお、この緻密化した部分の結晶相に関しては、さらに詳しい分析が必要である。

図7は、実際に茶の湯で使用した後の白天目茶碗を示す。釉薬がかかっていない素地表面は茶色に変化していた。しかし、これは表面のみで、内部は白いままであった。TG-DTAによる熱分析の結果、図9に示すように、300℃付近に発熱ピークと、減量が検出され、分析後は茶色は消えて元の白色に変化していた。したがって、茶色の表面部分はお茶に含まれた有機物による汚れと結論された。また、貫入の中も茶色く変色していたが、図8に示すように、ここにもたくさんの塵が存在していた。これにより、貫入がくつきりと表れる結果となった。

3.2. 釉薬の加熱変化について

釉薬原料の主成分は、図10の粉末X線回折結果に示すように、珪石、石灰石、長石であった。図11に示す電子顕微鏡による観察から、大きな粒子が珪石、小さい粒子が石灰石、細長いものが長石と考えられた。これらは、焼成後、完全に溶融し、透明な淡緑色のガラスを形成した。このガラス化した釉薬部分の熱分析結果を図12に示す。約920℃に軟化点と考えられる吸熱ピークを示した。一方、釉薬原料の熱分析からは、図13に示すように、約760℃に吸熱及び大きな減量を示した。これは石灰石の分解と考えられるが、一般に知られているCaCO₃の分解温度898℃より低い温度で分解したのは、長石などが共存するためと考えられる。しかし、この温度ではまだ溶融によるガラス化はほとんど起きていないと考えられ、CaCO₃の分解により発生する炭酸ガスによる気泡の形成はないと考えられる。

次に、より高温における反応について、TG-DTAによる熱分析ではうまく検出できなかったため、未焼成施釉試料を所定温度に加熱して、所定時間保った後、急冷し、電子顕微鏡観察を行った。図14に示すように、見た目には、釉薬は1200℃以上での加熱によりガラス化した。釉薬原料の主成分結晶相は、珪石(SiO₂)、石灰石(CaCO₃)、長石(K,Na)AlSi₃O₈である。これらは、図15に示されるように、700～800℃の加熱により、CaCO₃が分解し、温度の上昇とともに長石と反応して、けい酸ナトリウム(Na₂Si₂O₅)、ゲーレンナイト(Ca₂Al₂SiO₇)、ウォラストナイト(CaSiO₃)などを生成しながら、1200℃以上の温度で徐々にガラス化したと考えられる。さらに、1260℃で加熱した結果、短時間処理においては未確認の結晶ピークが1本検出されたが、長時間の焼成により、珪石を含め原料結晶相は反応して、完全にガラス相へと変化した。

次に、1260℃における気泡の状態の時間変化をSEM観

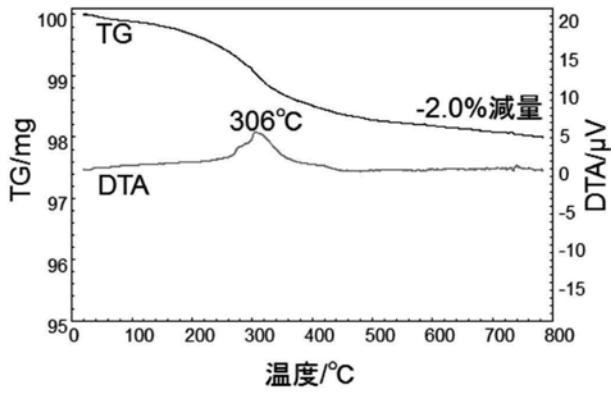


図9 使用後白天目茶碗素地部分の熱分析

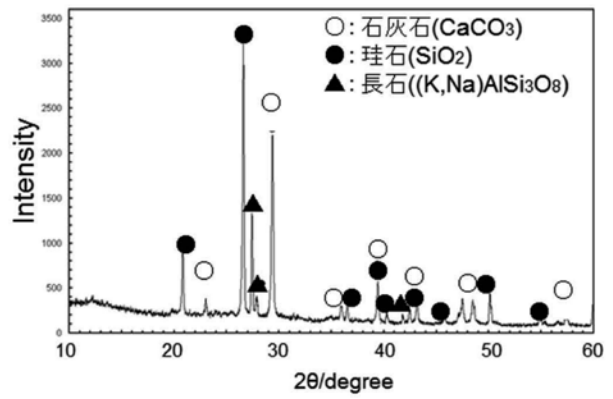


図10 釉薬原料の粉末X線回折パターン

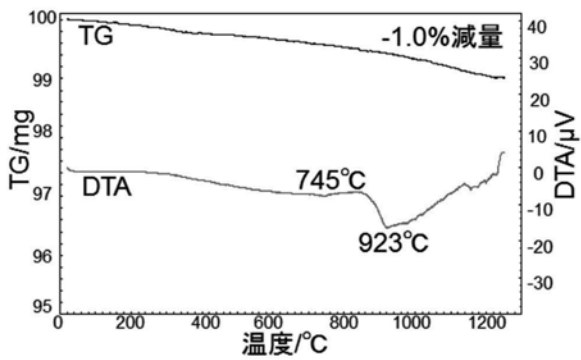


図12 釉薬ガラスのTG-DTA測定結果

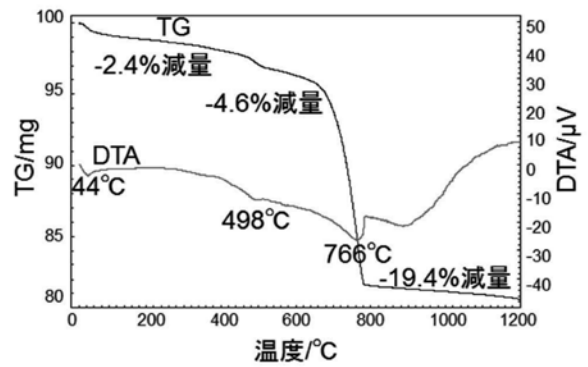


図13 釉薬原料のTG-DTA測定結果

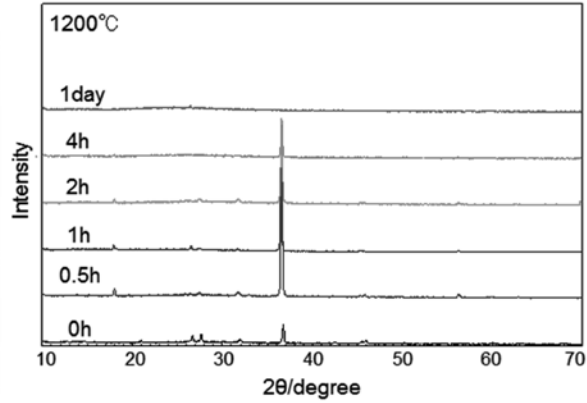
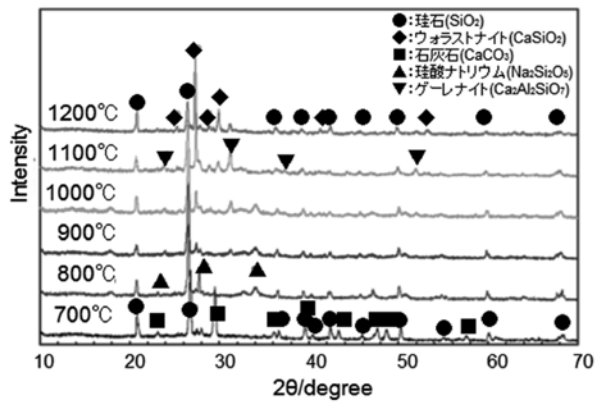


図15 施釉焼成試料表面のX線回折結果

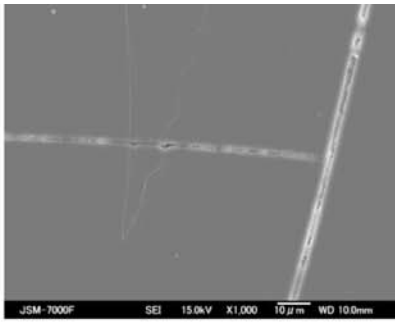


図 8 釉薬貫入部分

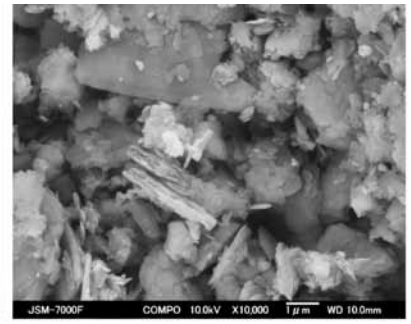


図 11 施釉未焼成試料およびその表面

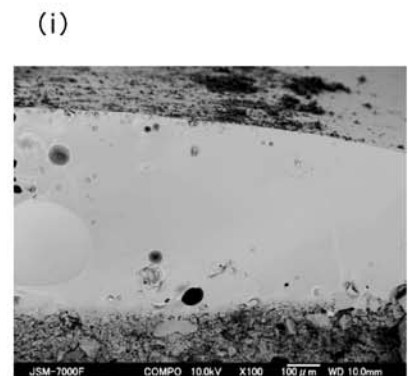
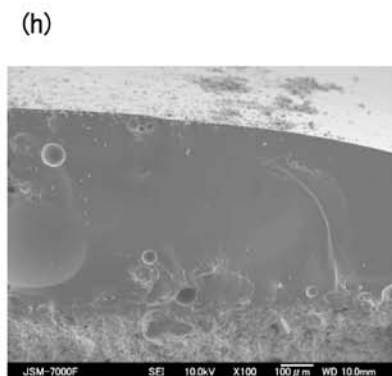
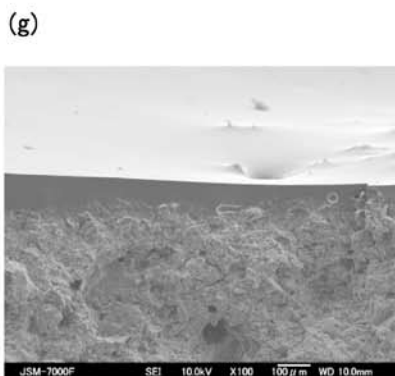
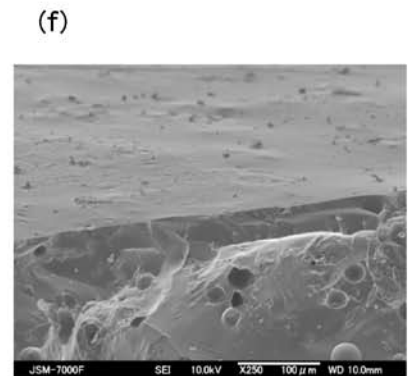
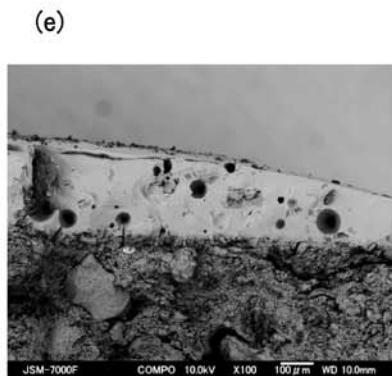
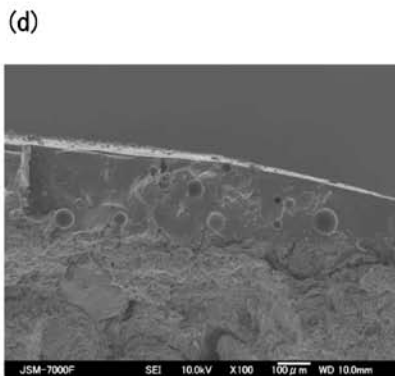
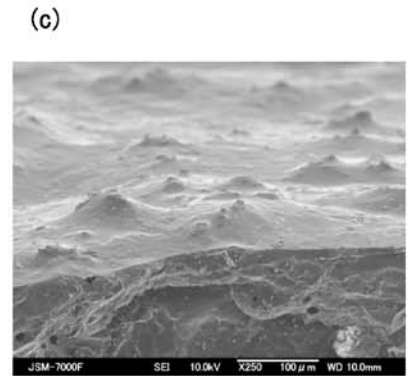
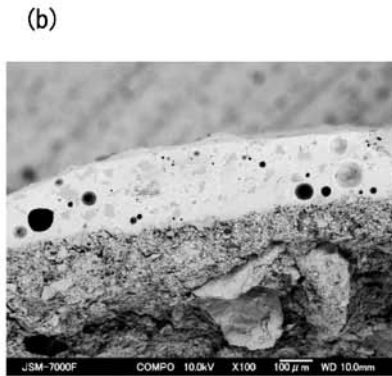
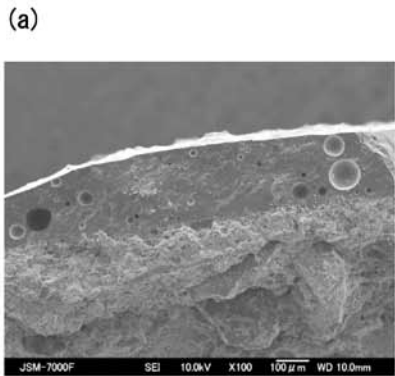


図 16 施釉焼成試料の微構造

(a)–(c) : 1260°C–0h, (d)–(f) : 1260°C–0.5h, (g) : 1260°C–1h, (h)–(i) : 1260°C–4h

察した。1260℃に昇温後、ただちに電気炉から取り出して急冷した試料では、場所によって差はあったが、気泡は釉薬層全体に発生しており、表面近くにも多く観察された。また、BSE 像から分かるように、釉薬の中に色の濃い部分と薄い部分があった。これは、EDS による元素分析の結果、未反応の SiO₂ 粒子の部分が暗くなっているためであった。見た目では、透明でもなく、完全には溶けているようには見えなかったが、SEM 写真を見ると、内部は気泡が発生し、溶融していた。表面が凸凹しているため、溶けたように見えなかったと思われる。30 分の加熱後、急冷した試料も、同様に気泡は釉薬層中全体に多く存在した。シリカ粒子はかなり減り、ガラス中に溶け込んでだものと思われる。表面の凸凹もほとんどなくなった。1 時間焼成した試料では、気泡はかなり少なくなり、表面も滑らかになった。4 時間焼成した試料では、気泡はさらに少なくなり、釉薬層全体ではなく、素地との界面付近のほうに多く観察された。気泡が素地との界面近くに多く残っていたのは、完全に溶けたガラス中では気泡は抜けやすいが、結晶相など固体とくっついている場合は、離れにくいためであったと推測される。

4. まとめ

青山双男氏によって作陶再現された白天目茶碗の微構造観察を行った。その結果、素地と釉薬の界面部分に K 元素が多く検出されること、そして、恐らくこのことにより、界面付近の素地が緻密化することが推論された。また、界面付近には、気泡が多く留まることが分かった。

謝辞

本実験のために、白天目茶碗を快く提供していただいた青山双男氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 多治見市美濃焼ミュージアム企画展 (2014 年 11 月 8 日 -2015 年 2 月 1 日) 「白天目 灰釉古陶の再現」解説パンフレット