

石川県産原料を用いた伝統的釉薬の基礎的研究

高橋 宏* 木村 裕之*

九谷焼の主原料である花坂陶石の有効利用と伝統産業としての独自性の確保を目的に、石川県内で入手可能な草木灰を九谷焼の釉薬原料として利用するための検討を行った。入手した灰は炭酸カルシウムが主成分で、灰汁(あく)抜き処理により水溶性のカリウム成分が溶脱することが分かった。二ヶ月程度の処理でほとんどのカリウム成分が抜けるが、完全に溶脱するには200日以上を要する場合もあった。釉薬の調合試験では、灰の配合割合が3割である調合が基礎的な釉薬として有望であったが、貫入の発生も見られたため、実用化の際は粒度管理が必要である。今回得られたデータは、データベース化し今後の釉薬開発や改良に活用していく。

キーワード: 九谷焼, 灰, 釉薬, 灰汁抜き処理, 花坂陶石

Fundamental Research of Traditional Glazes Using Raw Materials from Ishikawa Prefecture

Hiroshi TAKAHASHI and Hiroyuki KIMURA

For the purpose of using Hanasaka pottery stone, which is the main raw material used to Kutani ware, and to maintain the originality of the traditional industry, plant ashes from Ishikawa Prefecture were examined for suitability as raw material for Kutani ware glaze. Calcium carbonate was the main component of the ashes. Water-soluble potassium element was eluted into water by the removal of lye. Most of the potassium elements were eluted for about two months. More than 200 days are required for them to be eluted completely. A 30% ratio of ashes to glaze was most suitable for a basic glaze. However, we found crazes in some samples. For practical application, it is necessary to control the particle size to prevent crazing. The data obtained from this research will be compiled into a database. It will be used for the future development and improvement of glazes.

Keywords : Kutani ware, ash, glaze, removal of lye, Hanasaka pottery stone

1. 緒 言

石川県の伝統産業の一つである九谷焼は、五色の上絵と金銀彩の絢爛豪華な加飾が特徴である。これらの加飾は、素地上に和絵具(色ガラス)を800℃前後の高温で融着させ形成される¹⁾。また九谷焼の素地は、石川県内で産出する花坂陶石を主原料としている。九谷焼の上絵は、過去より培ってきた産地独自の素地特性によって可能となっている。花坂陶石については、継続的な良質な原料の確保という課題の一方で、九谷焼出荷量の減少に伴う陶石利用量の減少歯止めも鉱山経営の課題である。九谷焼の伝統を維持するには、一定の陶石利用量を確保しながら、良質な陶石の調査開発が必要である。

釉薬は伝統的製法として、陶石や長石などの鉱物と、草木灰で調合することができる²⁾。灰としては、

雑木等の混合灰である土灰、柞(イス)の木からの柞灰、赤松からの松灰などがある³⁾。これら灰は、同一種の樹木であっても生育する自然環境により微量成分が異なることから、産地の特性が現れるといわれている。

県内で入手可能な灰と陶石のみで釉薬を作製できれば、陶石の有効利用だけでなく、伝統産業としての独自性の確保が可能となる。本研究では、現在入手可能な灰やその成分、灰汁(あく)抜き処理の効果および陶石との配合による釉薬への応用について検討を行った。

2. 実験内容

2. 1 灰の入手

本研究に供する灰の入手先は、県内近隣地域で継続的に一定量が確保できるところを選抜した。調査の結果、山中漆器産業技術センター(石川県加賀市)を

*九谷焼技術センター

仲介に、山中漆器の挽物（ひきもの）削り屑の焼成灰、南加賀木材協同組合（石川県小松市）からの製材屑の焼却灰が一定量の入手が可能であった。また、薪窯焼成灰の活用事例として、加賀市の窯元の薪窯焼成灰を入手した。各灰の主な木材種は、山中はケヤキ、ミズメサクラ、南加賀木材協同組合はスギ、ベイマツ他、加賀市窯元はアカマツであった。山中からは二種入手し、それぞれA灰、B灰とした。南加賀木材協同組合から入手した灰はMM灰、加賀市窯元から入手した灰はSS灰とした。各灰の成分分析は、蛍光X線分析装置（（株）リガクシステム3270E, 50kV, 50mA）で、結晶解析は粉末X線回折分析装置（（株）リガク RINT 2100, 40kV, 20mA, CuK_α）を用いて行った。

2. 2 灰の処理

灰5kgを5mesh（4000μm）篩で篩い（ふるい）分けし、燃え残りの木屑や炭などを取り除いた。更に篩下の灰を水に浸した後、60mesh（250μm）篩で再度篩い分けし不純物を取り除いた。篩下の灰は容量50Lの水に浸し、良く攪拌後静置して灰汁抜き⁴⁾工程に供した。1,2週間毎（灰汁抜き初期は1週間毎、状況を見て2週間毎に切り替え）に水を入れ替え、その際に灰を採取して分析試料とし、灰汁抜き処理による化学組成変化を調査した。

2. 3 釉薬調合試験

処理した灰と県内産陶石で、釉薬の調合試験を行った。灰は前述の4種、陶石類は花坂陶石水簾物（H陶石）、花坂陶石水簾残渣物（HR陶石）、河合陶石1級品（K1陶石）、河合陶石混合品（KM陶石、河合陶石1級：河合陶石3級を7:3の割合で混合）を用いた。灰と陶石の組合せは、灰（A,B,MM,SS）と陶石類（H,HR,K1,KM）それぞれからなる二成分系と、灰（A,B,MM,SS）とK1陶

石及びHR陶石からなる三成分系について検討した⁵⁾。各原料は個別に200mesh（75μm）篩全通まで粉碎し、二成分系調合は、灰：陶石類が1:9～9:1の割合で全量が50gに配合した。三成分系調合は、灰：K1陶石：HR陶石が1:1:8～8:1:1の割合で全量が50gに配合した。原料粉体と水50mLを樹脂製玉石のポットミルで30分間混合して釉薬試料とした。釉薬試料はプラスチックボトル内で静置し粉体を沈降させ、上澄み水を調整し、釉の水分量調整を行った。作製した釉薬は組成分析を行った。

2. 4 釉薬の評価

2.3で作製した釉薬を、鋳込み成形した素焼き試験片に施釉後、二成分系は酸化焼成および還元焼成、三成分系は還元焼成し観察評価した。酸化焼成は電気炉で大気中、最高温度設定1255℃で行い、還元焼成はガス炉でCO濃度が4～6vol%，ゼーゲルコーンSK9完倒の条件で行った。ノリタケチップSP5による炉内温度計測では、酸化焼成は約1270℃、還元焼成は約1290℃であった。焼成後の試料表面はすべてスキャナーにより写真画像で取り込みデータ化した。

2. 5 釉薬のデータ化

釉薬開発のツールとして活用できるように、今回作成した各試験釉薬の組成分析データ、写真画像をデータベースとしてまとめた。データベースは簡便性を重視し、専用ソフトウェア使わず一般的な統合オフィスソフトウェアの、ワープロソフトと表計算ソフトを用いた。

3. 結果と考察

3. 1 灰の物性

表1 各灰の灰汁抜き処理前後の組成（モル%）

		Si	Al	Ti	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Mn	S
A灰	処理前	16.43	5.14	0.28	3.65	42.14	6.14	18.21	1.28	3.16	0.39	1.27
	処理後	12.19	4.25	0.37	1.36	66.04	10.53	0.82	0.28	3.28	0.44	0.16
B灰	処理前	8.72	4.11	0.26	2.42	55.04	6.28	17.79	1.28	1.94	0.46	1.09
	処理後	9.37	4.09	0.25	0.97	70.47	10.32	0.75	0.31	2.56	0.48	0.11
MM灰	処理前	8.39	6.12	0.23	1.81	39.30	8.41	30.00	3.00	1.69	0.28	0.40
	処理後	10.82	6.21	0.29	1.31	54.49	22.79	0.33	0.00	2.82	0.51	0.38
SS灰	処理前	3.85	1.29	0.00	0.45	70.19	7.15	12.18	0.70	1.82	1.16	0.55
	処理後	5.25	1.82	0.00	0.55	81.39	5.43	1.19	0.23	2.33	1.40	0.00

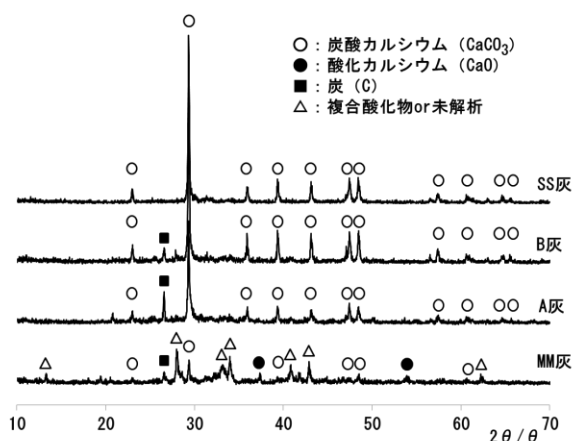


図1 入手した灰のX線回折プロファイル

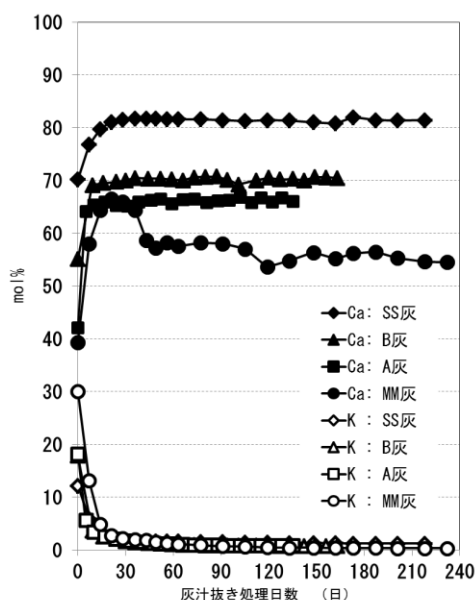


図2 灰汁抜き処理によるCa及びK成分の変化

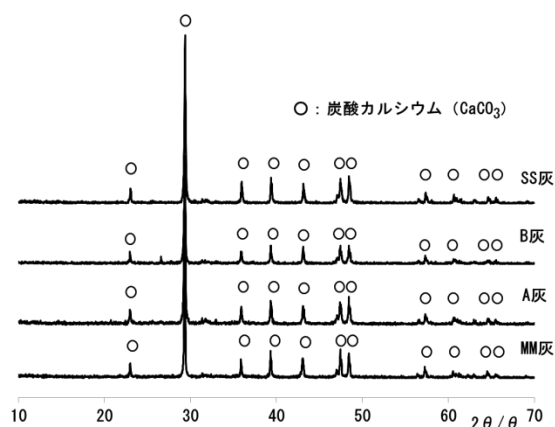


図3 灰汁抜き処理後の灰のX線回折プロファイル

表1に各灰の、灰汁抜き処理前後の化学分析値を示す。図1にはX線回折プロファイルを示す。灰はカルシウムおよびカリウムといったアルカリ成分に富む物質であり、炭酸カルシウム(CaCO₃)、いわゆる石灰が主な物質であった。このうちMM灰(南加賀木材協同組合)は、酸化カルシウム等の焼却炉による高温焼成により形成したと思われる物質が検出された。

3. 2 灰汁抜き処理による物性変化

灰汁抜き処理過程におけるカリウムおよびカルシウムの成分変化の推移を図2に示す。図3には、処理後の各灰のX線回折プロファイルを示す。どの灰も灰汁抜き処理により水溶性のカリウム成分が取り除かれ、炭酸カルシウムに精製された。処理開始から2ヶ月程度で、ほとんどの水溶性カリウム成分の溶脱が進み、A灰、B灰は約150日、MM灰、SS灰では約220日で変化がなくなった。MM灰の処理が長期化したのは、他の灰と比較してカリウム成分が多いためと考えられる。また、MM灰は他の灰と比較してカルシウム成分の変化が特徴的であった。MM灰は、焼却炉によって800℃を超える高温で焼成されてできた灰であるため、図1に示すように、炭酸カルシウムの分解反応で形成された酸化カルシウム(CaO)が検出されている。水にほとんど不溶の炭酸カルシウム(溶解度: 0.015g/L)と異なり、酸化カルシウム(溶解度: 1.19g/L)は水に溶解するため、カルシウムの溶脱も起こったと思われる。SS灰は、カルシウム成分の割合や処理後の残留カリウム分が他の灰よりも高いことなど、木材種の差と思われる違いが見られた。以上から、焼成温度や木材種の違いで、灰汁抜き処理の効果には差があり、原料として品質の安定化には細心の注意が必要である。

3. 3 釉薬調合試験の結果

作製サンプルの一部を図4、5に示す。図4は、A灰×H陶石(二成分系調合)のサンプルである。図5は、A灰×K1陶石×HR陶石(三成分系調合)のサンプルである。二成分系調合では、灰の割合の増加に伴いガラス化し、気泡の発生が顕著となった。これは今回のすべての組み合わせで同様の傾向であった。還元焼成において、A、B、MM灰を用いた釉薬の色調は緑色系であるが、SS灰は茶色系であった。灰:陶石=3:7 前後の割合が基礎釉として有望であった。ただ貫

花坂水簾物×A灰：

9:1 8:2 7:3 6:4 5:5 4:6 3:7 2:8 1:9

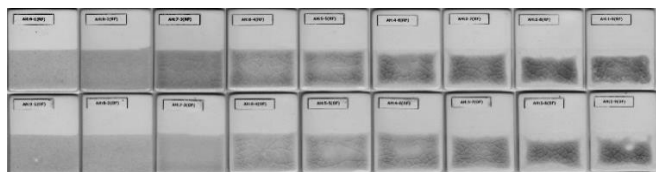


図4 二成分系釉薬調合試験サンプル
(上段：還元焼成，下段：酸化焼成)

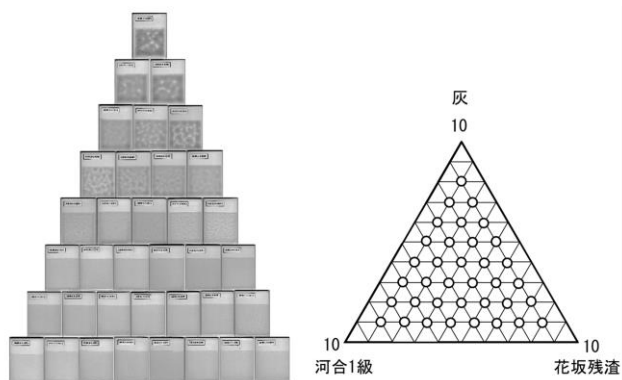


図5 三成分系釉薬調合試験サンプル

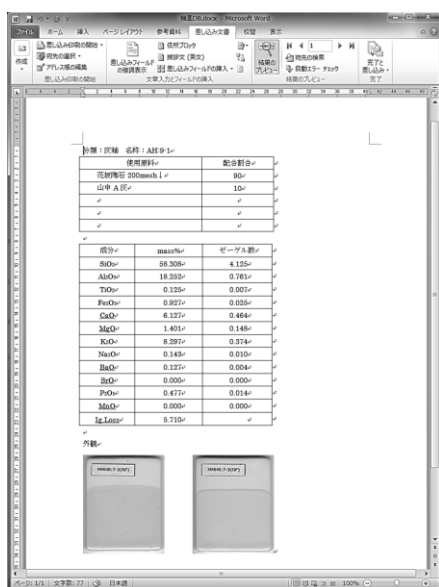


図6 統合オフィスソフトを利用したデータベースの画面

入の発生も見られるため，粒度調整が必要である。九谷焼では色絵の剥離防止対策が必要である。化学的組成が不安定な灰と陶石の組み合わせだけでは，調整が困難な場合もあり得る。そこで，三成分系調合では珪石系原料および粒度調整剤としてHR陶石を用いた。HR陶石の配合で，貫入や釉の切れは抑制された。また，灰とHR陶石の二成分系調合で見られた

釉表面のくすみは，三成分系では観察されなかった。二成分系調合と同様に，灰の割合が2～4の範囲で基礎釉として良好であった。

3. 4 データのまとめ

天然原料は採取時期や採取場所が変われば，物性値は異なる可能性がある。そのため，原材料や調合釉薬の化学組成等の物性値を数値化し記録することは，釉薬の再現や不具合対策を検討する上で重要な知見になる。そこで，本研究で得られた各原料，釉薬の分析値等をデータベース化した。図6にデータベースの基本画面を示す。使用原料，調合割合，化学組成の他に釉薬であれば釉表面および色調が分かるように，サンプルの写真を取り込める。今後もデータを追加し拡充していく。

4. 結 言

本研究において以下の結論を得た。

- (1)灰の灰汁抜き処理により，水溶性成分(本研究においては特にカリウム)が除去された。
- (2)灰汁抜き処理では，水溶性成分のほとんどは2ヶ月程度で溶脱した。溶脱成分を完全除去するには，灰の種類にもよるが4ヶ月以上必要である。
- (3)草木灰(土灰，イス灰)では，灰汁抜き処理により，炭酸カルシウム(石灰)の精製が進んだ。
- (4)本研究で用いた灰および陶石の組み合わせで，釉薬を調合することができ，県内調達原料のみでオリジナルの釉薬を作製することが可能であった。
- (5)基礎釉として調合する場合，灰と陶石が3:7の割合が良好であった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり，ご協力を頂いた山中漆器産業技術センター，南加賀木材協同組合，窯元須田菁華，河合鉱山(株)ならびに二股製土所に感謝します。

参考文献

- 1)大西政太郎.陶芸の伝統技法.理工学社.1983, p. 6.1-6.8.
- 2)大西政太郎. 陶芸の釉薬. 理工学社. 1976, p. 3.1-3.5.
- 3)大西政太郎. 陶芸の釉薬. 理工学社. 1976, p. 3.8-3.18.
- 4)大西政太郎. 陶芸の釉薬. 理工学社. 1976, p. 3.5-3.8.
- 5)加藤悦三. 釉調合の基本. 窯技社. 1974, p.37-41.