

九谷焼用絵具材料に関する研究

木村裕之* 高橋宏*

九谷焼製品を特長付ける染付呉須と上絵呉須では入手困難なものが増えている。代替材料を検討するには、現在の呉須の特性(化学組成や発色)を調べる必要がある。染付呉須については、各呉須の化学組成分析と酸化と還元焼成における発色を確認した。着色元素としてCoOのみを含む呉須と複数元素を含む呉須の発色の違いを知ることができた。上絵呉須については、各呉須の化学組成分析と上絵具と呉須の反応を確認した。製品に使用する上絵具の種類に応じて上絵呉須を選択する必要があることがわかった。

キーワード：九谷焼，染付呉須，上絵呉須

Research of Color Materials for Kutani Ware

Hiroyuki KIMURA and Hiroshi TAKAHASHI

The difficulty of obtaining materials used in sometsuke asbolite and uwae asbolite, which are used to characterize Kutani ware, is increasing. It is necessary to analyze the properties (chemical composition and color) of current asbolite to find substitute materials. With regard to sometsuke asbolite, we analyzed the chemical composition of each asbolite and confirmed color development for oxidation burning and reduction burning. We found a difference in color development between an asbolite that includes only CoO and one that includes plural coloration elements. Regarding uwae asbolite, we performed chemical composition analysis of each asbolite and investigated the reaction of overglaze color with uwae asbolite. We found that it is necessary to choose an uwae asbolite appropriate to the type of overglaze color used for products.

Keywords : Kutani ware, sometsuke asbolite, uwae asbolite,

1. 緒 言

九谷焼は石川県を代表する伝統産業の一つで、高い透明感と独特の色調を持つ「九谷五彩」と呼ばれる色鮮やかな上絵具による装飾がその特長として知られている。上絵具に関しては、材料の選択、調合、装飾方法などから様々な様式(画風)の製品が作られている。

一方、九谷焼製品を特長付ける装飾材料として呉須と呼ばれる絵具(顔料)がある。九谷焼では、染付呉須と上絵呉須の2種類の呉須が使用されている。染付呉須は素焼きした素地に絵付けされ、その上に施釉し、本焼成(1250℃前後)を行い、透明釉の下で藍青色に発色する(図1)。瀬戸焼や有田焼では染付呉須を使用した製品が多い。九谷焼では染付のみの製品はあまり主流でなく、染付と上絵具を組合せた製品が作られている。染付呉須を含む釉薬の下に絵付けする絵具を総称し下絵具と呼んでいる。上絵具は、釉薬の上に絵付けする

絵具の総称である。

上絵呉須は焼成された白素地の釉薬表面に絵の輪郭や文様などを絵付けして、その上に五彩の上絵具が塗られる。上絵焼成(800℃前後)し、融けた上絵具を通して上絵呉須の線が見え、上絵具の透明感と発色を際立たせる。吉田屋風の作品では、透明感の高い上絵具(和絵具)と上絵呉須がその独特の質感を生み出している。上絵呉須は上に塗る絵具の色により異なって見えるが、青(緑)、紺青、紫では黒に、黄では黒から赤茶に発色する(図2)。

九谷焼製品を特徴付ける呉須であるが、業界では、各呉須の化学組成の分析はほとんど行われていない。また、染付呉須の化学組成と発色の関係や、上絵呉須の化学組成と上絵具との反応状態なども検討されていない。近年、陶磁器用材料メーカーの廃業で、入手困難な材料が増えている。今後、その数が増すものと予想され、その代替品の探査及び試験が必要となってくる。

*九谷焼技術センター



図1 染付呉須の製品



図2 上絵呉須の発色

本研究では代替品の探査のため、現在、入手可能な染付及び上絵呉須について、材料の組成分析、化学組成と発色の関係や化学組成と反応状態の関係などを調査した。

2. 実験

2.1 染付呉須について

九谷焼で多く使用されている染付呉須や他産地の容易に入手できる染付呉須について11種類の検討を行った。染付呉須の化学組成分析を行い、化学組成と発色を確認した。粉末プレスで試料を作製し、染付呉須の化学組成は、蛍光X線分析装置(リガク社製、ZSX PrimusIV)のFP法により分析を行った。

発色を確認するための試料は、素焼き皿に各染付呉須で絵付けし、釉薬を掛けて本焼成した。本焼成は、1260℃で酸化と還元(酸素濃度の低い状態：数%の一酸化炭素を含む状態)の2種類の雰囲気で行い、各染付呉須の発色について目視で確認した。

2.2 上絵呉須について

上絵呉須は、九谷焼以外の焼き物ではあまり使用されない独特の材料で、業界内で入手できるもの8種類を検討した。各上絵呉須の化学組成を分析し、化学組成と上絵具との反応性について確認した。化学組成は、蛍光X線分析装置のFP法により分析を行った。上絵呉須と上絵具との反応は、白素地皿に各上絵呉須で線を描き(骨描き)、その骨描きの上に上絵具を塗って(上絵付け)、上絵焼成を行った^{1),2)}。上絵具については、有鉛絵具(鉛含有量約60%：焼成温度760℃)、耐酸絵具(鉛含有量約30%：焼成温度810℃)、無鉛絵具(焼成温度810℃と860℃)の3種類の上絵具を使用し、焼成後の上絵呉須と上絵具の反応状態を目視で確認した。

3. 結果と考察

3.1 染付呉須について

染付呉須を化学分析し発色元素として、Cr, Mn, Fe, Coを確認した。各元素は何れも酸化物で各呉須によって含む成分及び割合が異なり、5種類に分類できる(表1)。CoOのみのもの(A, B, C)、CoO-Fe₂O₃-MnO₂(D, E)又はCoO-Fe₂O₃-Cr₂O₃(F, G)の3成分を含むもの、CoO-Fe₂O₃-MnO₂-Cr₂O₃の4成分(H, I, J)を含むもの、CoOを含まないもの(K)の5種類である。なお、表1に0.5mass%以下の成分は表示していない。

染付呉須の化学組成(発色元素の組合せ)と発色の関係を表2に示す。CoOのみの呉須では、還元と酸化いずれの焼成でも藍青の発色となり、CoO含有量が増えると青味が濃くなった。発色元素CoOのみのものは、CoO・Al₂O₃を使用していると考えられ^{3),4)}、酸化還元いずれの焼成で安定した藍青に発色する。

CoOを含む3成分及び4成分の呉須では、還元焼成において黒味掛かった藍青となり、酸化焼成において青味掛かった黒又は黒の発色となった。還元焼成における黒味については、CoO-Fe₂O₃-MnO₂ < CoO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ < CoO-Fe₂O₃-MnO₂-Cr₂O₃の順で濃くなった。3成分と4成分を含む呉須では、CoO含有量が増えると青味は増し、Fe₂O₃含有量が増えると黒味が増した。4成分を含む呉須で、同程度の含有割合(5mass%程度：J)のものは、還元と酸化焼成ともに黒い発色となった。

複数元素を含む呉須では、CoO・Al₂O₃で青味を出し、Fe₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃を添加することで黒味を加えている。還元焼成では各元素がそれぞれで発色(黒味掛かった藍青)し、酸化焼成では各元素が組み合わせり黒顔料

表1 染付呉須の分析結果(mass%)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Al ₂ O ₃	34.7	14.4	32.1	18.3	23.5	13.9	10.1	24.5	23.8	12.7	0.7
SiO ₂	39.4	40.1	40.9	33.7	27.5	40.2	57.5	53.1	51.6	48.8	11.6
Cr ₂ O ₃						11.5	5.2	2.1	2.3	4.5	47.5
MnO ₂				18.7	6.6			1.6	2.9	5.0	
Fe ₂ O ₃				1.1	14.3	7.7	1.3	4.2	5.5	5.9	39.4
CoO	12.6	17.7	21.6	8.6	22.9	21.6	22.6	11.2	10.9	6.0	
NiO					3.1						
ZnO				16.5							

表2 染付呉須の化学組成と本焼成の発色

成分	還元焼成	酸化焼成
CoOのみ	藍青	藍青
CoO-Fe ₂ O ₃ -MnO ₂	黒味掛かった藍青	青味掛かった黒
CoO-Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	黒味掛かった藍青	青味掛かった黒
CoO-Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ -Cr ₂ O ₃	黒味掛かった藍青	黒
Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	こげ茶	黒

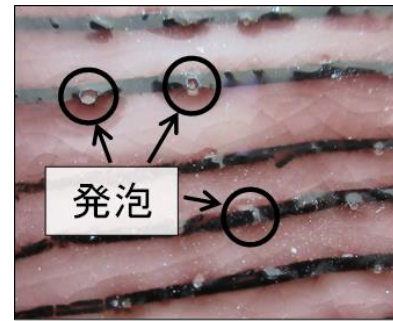


図3 上絵呉須と無鉛絵具の反応事例

としての発色(黒)になると考えられる^{3),4)}。また、CoOを含まないFe₂O₃-Cr₂O₃の呉須では、CoOを含まないため青味はなくなった。還元焼成においてこげ茶となり、酸化焼成において黒の発色となった。

3成分と4成分を含む呉須ではCoOの含有量が増えると青味が増し、Fe₂O₃の含有量が増えると黒味が増す同傾向を示している。このため、青味の強い呉須と黒味の強い呉須を混ぜることで連続的に中間の発色が得られると考えられる。

3. 2 上絵呉須について

上絵呉須を化学分析すると、発色元素として、Cr, Mn, Fe, Coを確認した。染付呉須と同様に各呉須によって含む成分が異なり、4種類に分類できる。MnO₂のみのもの、MnO₂-Fe₂O₃-Cr₂O₃又はMnO₂-Fe₂O₃-CoOの3成分を含むもの、MnO₂を含まないもの(Fe₂O₃-Cr₂O₃, Fe₂O₃-Cr₂O₃-CoO)の4種類である。

上絵呉須の化学組成と上絵具との反応を表3に示す。MnO₂成分を含む上絵呉須は、有鉛絵具と耐酸絵具においては欠点が発生せず使用できるが、無鉛絵具においては呉須と絵具成分の反応により発泡する欠点が発生した(図3)。呉須線以外の部分では発泡は見られない

表3 上絵呉須と上絵具の反応

成分	有鉛絵具	耐酸絵具	無鉛絵具
MnO ₂ のみ	○	○	× (発泡)
MnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	○	○	× (発泡)
MnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -CoO	○	○	× (発泡)
MnO ₂ なし	× (溶融)	○	○

が、呉須線の真上で発泡している。無鉛絵具における発泡は、MnO₂を含む上絵呉須では3種類ともにみられ、MnO₂-Fe₂O₃-CoO < MnO₂-Fe₂O₃-Cr₂O₃ < MnO₂のみの順でMnO₂の含有量が多いほど激しく発生した。鉛を含む有鉛・耐酸絵具に比べ無鉛絵具では、発色元素を溶かすフリットに酸化ホウ素を多く含み、発泡の原因は酸化ホウ素とMnO₂が反応するためではないかと考えられる。

MnO₂を含まない上絵呉須では、耐酸絵具と無鉛絵具においては欠点が発生せず使用できるが、有鉛絵具の青(緑)において呉須線が絵具中に溶け込む(溶融)欠点が発生した。有鉛絵具や耐酸絵具の化学組成や各絵

具の調合割合などから、有鉛絵具では鉛白(塩基性炭酸鉛)を多く含み、青(緑)絵具では酸化銅を着色剤として使用している。有鉛青絵具では鉛白と酸化銅の組合せにより絵具の融点が低下し、上絵呉須を溶かし込みやすくなるためと考えられる。今回、試験を行った上絵呉須の中で、3種類の上絵具全てに使用できるものは無かった。

無鉛絵具で絵付けをする場合には、 MnO_2 成分を含まない上絵呉須を使用しなければいけない。また、有鉛絵具で絵付けをする場合は、 MnO_2 成分を含む上絵呉須を使用しなければいけない。使用する上絵具(製造する商品)で上絵呉須を使い分ける必要がある。

4. 結 言

現在、入手可能な染付、上絵呉須の性質について調査し、以下の結果を得た。

- (1) 染付呉須の化学組成分析から、着色元素は、 CoO のみのもの、 $CoO-Fe_2O_3-MnO_2$ 又は $CoO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ の3成分系、 $CoO-Fe_2O_3-MnO_2-Cr_2O_3$ の4成分系、 CoO を含まないものの5種類に分類できた。
- (2) 染付呉須の化学組成と発色の関係では、着色元素が CoO のみの呉須では酸化、還元焼成両方で藍青に発色した。複数の元素を含む呉須では還元焼成では黒味の藍青、酸化焼成では黒に発色した。
- (3) 上絵呉須の化学組成分析から、着色元素は、 MnO_2 のみのもの、 $MnO_2-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 又は $MnO_2-Fe_2O_3-CoO$

の3成分系、 MnO_2 を含まないものの4種類に分類できた。

- (4) 上絵呉須と上絵具との反応では、 MnO_2 成分を含む上絵呉須は、無鉛絵具において呉須と絵具成分の反応により発泡が起きた。 MnO_2 成分を含まない上絵呉須では、有鉛絵具の青(緑)において呉須線が絵具中に溶け込んだ。

本研究で得られた知見を、業界からの相談対応に活用していく。特に、入手できなくなる製品の代替品の検討などに活用する。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご協力、ご助言を頂いた九谷上絵協同組合に感謝します。

参考文献

- 1) 高寛明. 上絵付線描呉須の加飾応用研究. 石川県九谷焼試験場業務報告. 1997, no. 15, p. 10-11.
- 2) 高寛明. 上絵付線描呉須の加飾応用研究(第2報). 石川県九谷焼試験場業務報告. 1998, no. 16, p. 8-9.
- 3) 倉地辰之, 荒木次夫, 山田義和. 瀬戸産染付顔料の特性試験. 愛知県瀬戸窯業技術センター報告. 2001, No. 30, p. 18-21.
- 4) 高島廣夫. 陶磁器釉の科学. 内田老鶴圃. 1994, p.241-245.