

経年京壁の風情を醸す「さび」発現機構の解明

—伝統技術にひそむ工学要素の展開研究—

黒田 孝二 (京都工芸繊維大学 伝統みらい教育研究センター, koji_splash_kuroda@jcom.home.ne.jp)

佐藤 ひろゆき (京都工芸繊維大学 伝統みらい教育研究センター, ommae-sato@air.ocn.ne.jp)

高井 由佳 (大阪産業大学 デザイン工学部, takai@ise.osaka-sandai.ac.jp)

後藤 彰彦 (大阪産業大学 デザイン工学部, gotoh@ise.osaka-sandai.ac.jp)

Investigation of the tasteful "Sabi" phenomenon of the aged Kyoto wall:

The study for development of engineering factor hidden in a traditional technology

Koji Kuroda (Future-Applied Conventional Technology Center, Kyoto Institute of Technology, Japan)

Hiroyuki Sato (Future-Applied Conventional Technology Center, Kyoto Institute of Technology, Japan)

Yuka Takai (Department of Information Systems Engineering, Osaka Sangyo University, Japan)

Akihiko Goto (Department of Information Systems Engineering, Osaka Sangyo University, Japan)

要約

京壁は、粘土を含む土砂と藁などの植物繊維を水に分散し、一定期間ねかせた組成物を、混練、塗工したもので、桃山時代に千利休が茶室に用いて現在の京町屋づくりに継承されている歴史的意義のある伝統技術である。その表面性状はきめ細かく優美な外観を呈しており、塗工直後には粘土由来の黄土色であるが、数か月から数年後には、その表面が茶褐色に変色する現象が知られており、これを「さび」と呼んで京壁の歴史的な古色を楽しむ風情のひとつとして評価されている。このさびの出現時期や濃さなどの出方は原料や環境により異なるとされているが、これまでその原因は明らかでなかった。その変色層の厚さは薄く空気に触れている最表面層にのみ起きる現象であり、表層を薄く削ると元の原料の色が出てくる。また環境条件の検討では、どんな温度湿度でも閉鎖した一定環境においては変色せず、解放した場所にだけさびが出て、陰に隠れた部分には出ないことが知られているが原因が未解明なため、この趣のある古色を意図的に出現させることも、逆に抑制することもできなかった。本研究では、さびの原因となる物質を特定することを目的とし、蛍光X線分析装置を使用し、さびが斑点状に出た京壁のごく薄い表層の約10 cm四方にわたって無機元素分布をマッピングする特殊な技法を試みた。その結果0.1質量%以上含有する主要無機元素として検出されたSi、Al、Fe、K、Ca、S、Ti、Mnのうち、さびと分布が一致するのはMn（マンガン）であることを突き止めたので報告する。この結果は、従来から原因はFe（鉄）の酸化物であると考えられてきた概念を一変するもので、粘土の層間の保水層に内包されたMnイオンが外的環境変化に応じて、表層に滲出して空気に触れて酸化するものと考えられる。Mnの空気酸化の反応速度は遅く、数か月単位の時間を経て出現することとも現象が対応する。また、ゆっくりとした環境変化では水のみが粘土の層間端部から出入りするのに対して、乱流下では粘土の層間端部の乾燥速度が速く、また乾燥にムラが出るので、Mnイオンを内包した水が層間端部から滲出する機会が増えるものと考えられる。さびの現象は、ヒアリングによると、土壁以外の分野で粘土を用いる京瓦の自然乾燥過程でも、重なった隠ぺい部では変色は起きないが露出部では変色（今後黒化と呼ぶ）が起きること、また陶土を用いる九谷焼においても、風が当たる部分にのみ黒化現象が起きることが確認されているという。ただし、京瓦も九谷焼もその後、還元雰囲気が高温焼成されるので、Mnの酸化物は還元されて消色するものと考えられる。

キーワード

京壁, さび, 経時変化, マンガン, 蛍光X線分析

1. 緒言

土壁は粘土と藁（すさ）と呼ばれる藁などの植物繊維を水に分散し混練して寝かせた自然物からなる組成物を塗工、乾燥させたものである。日本に現存する土壁で最古のものは法隆寺金堂仏教壁画下地に使用されており、1300年の長きにわたりその安定した耐久性が実証されている。

京壁は、桃山時代に千利休により創始された茶道とともに発展して京町屋づくりに継承され、自然との美的調和感と機能性を兼ね備えた日本固有の伝統を誇る土壁である。薄くても丈夫で木目細かで優美な肌質を醸し出す製法の特徴は京都市に産する粘土と稲藁を原料として、荒壁塗、斑直し塗、中塗、上塗と丹念に塗り重ねるところにある。下地の荒壁土は京都市大亀谷の粘土に3寸ほどの長さの稲藁を混ぜ半年練り

置いたもの、中塗土は同質の土に中塗芻（1～1.5寸の稲藁に水を与え5日ほど発酵させたもの）を混ぜ一週間練り置いたもの、上塗土は京都近郊の聚楽土などの色土に細かい微塵芻を混ぜて3日練り置きしたものをベースとする。塗工前には、さらに藁芻を混ぜて砂や微塵砂で流動性を調整したものを用い、各層の塗工に適したコテ（鏝）を使い分けて塗工する（佐藤・佐藤, 2001）。

左官職人の作業は「匠の技」であり、素材の選択、各層の配合と練り方、熟成、塗工時の流動性、仕上げの塗工の段階の配合や評価は、先達から受け継いだ「勘」や「コツ」という主観的な手応え感や眼くばりなどに根ざした暗黙知である。次世代への伝承、時代に沿う発展や新技術との融合や異分野展開のためには、日本の伝統の価値の顕在化が急務である。

筆者らは、匠の技の一連の動作と仕上がりの関係を熟練度に従い解明する研究を行っている。本研究では、未解明の現象である「さび」に注目した。土壁は塗工直後には最表面を覆



図1：さびの発生した土壁

う土砂と粘土の黄土色を呈するが、数か月ないし数年の経時とともに茶褐色の変色が不規則に現れ、徐々に濃度を増す現象がみられる。図1にさびの発生した土壁を示す。この写真では、土壁表面はさびにより、柱と同等もしくは柱より濃い茶色に変色している。このさび現象は、経年した京壁の風情ある古色として評価されているが、作用機序が未解明で、制御要因が把握できていないため、その程度を予測、制御することは困難である。

一般には、鉄がさびの要因であると考えられてきたが、自然物からの鉄イオンの排除が困難であること、意図的に鉄イオンを添加してもさびが助長されないことなどから、実証実験が功を奏していない。また、予備実験で意図的にさびを誘発する環境条件を検討したところ、一定の閉鎖環境で温度、湿度、酸素濃度の影響をみてもさびが促進される条件は得られず、解放空間で風のゆらぎのある条件ではさびが頻出することが把握されており、何らかの環境条件の変動が誘因とみられる。

このさび現象は同じように粘土を含有する京瓦や九谷焼の成型品の乾燥過程で起きることが知られているが、この場合も空気に解放された部分や風の当たる部分にのみ起こり、空気流動がない領域や覆われた部分にはほとんど起きない。京瓦も九谷焼もその後工程の還元雰囲気での焼成で消色するため製品には残らず問題視されない。従って、さびは粘土を含有する組成物を塗工、乾燥して製品化する土壁に共通の特異課題と捉えることができる。

もうひとつの特徴は、黒化する部分は空気に触れた最表面層のみで、最表面層の粘土の絡んだ土砂を一層剥がすと、どの部分も元の黄土色が出現することである。

このように、さび現象は様々な場面で認識されており、歴史的建造物にさびが発生した土壁が用いられていることが報告されている(山田, 1983)(鈴木他, 2012)。しかし、これまでさびの作用機序や制御要因は学術的に解明されておらず、土壁を塗るための粘土の寝かしの期間が長いほど、色の変化が大きいことが報告されているのみである(塩野他, 2010)。

そこで本研究では、「さび」の原因となる物質を特定することを目的とし、蛍光X線分析を用いて、最上層に限定し塗工面の25 mm四方にわたって100 μmごとに緻密に元素マッピングする手法を用いて検証を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作成条件

実験に供した土壁組成物は、藁が長く材料の分布状態の特徴が把握しやすい中塗土を塗工、乾燥し、室内環境にて約半年間の保管でさびが発生したものを評価試料とした。作製方法は、京都市の佐藤左官工業所の処方により粘土、藁、土砂を配合後練り置きし、塗工直前に藁、砂および水を加えて鏝(コテ)を用いて流動性を調整して約100 mmサイズに塗工、乾燥して作製したものである。

一連の作業は、1級技能士である佐藤ひろゆきが行った。鏝返しから塗布に至る動作は間断なく連続して効果を成すので、土壁材料の粘度調整や鏝返しによる練りの回数などは、佐藤の判断と手作業を基本とした。土壁厚みは約5 mmであり、覆いなく放置して全面黒化した試料(A)と、部分的に土壁同士を重ねて保管したため未黒化部と黒化部の境界線を持つ試料(B)を用意した。

2.2 元素分析実験方法

試料の蛍光X線分析による元素組成分析およびマッピング像取得には、株式会社堀場製作所の協力を得た。マッピングとは、試料に含まれる元素の濃度分布を測定する技法である。

測定装置は堀場製作所製X線分析顕微鏡XGT-5200を用いた。試料表面の約25 mm角の全面を100 μmの分析スポットで10回走査してマッピング像を得た。X線管球電圧は50 kV、測定時間は300秒とした。

本装置を採用した理由は、X線が試料表面に対し低角度で入射する構造であるため、表層に限定した元素情報が得られることと、検出系が100 μmスポットで緻密に走査して広い面内分布を測定できる特徴があるためである。

本研究においては、事前の試料観察から黒化部は最表面層に限定して観察されることから、特に表面感度を重視して、X線の検出感度が落ちない範囲で入射X線に対して通常測定条件より平行に近くなるように、試料の傾斜角を調整して配置した。

さびと元素分布との相関性は、黒化部の光学像と元素のマッピング像との濃度分布相関の有無で評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 経時試料の外観観察

経時で全面黒化した試料(A)と未黒化と黒化の境界線を持つ試料(B)をCCDで撮像した光学像を図2に示す。試料(A)の

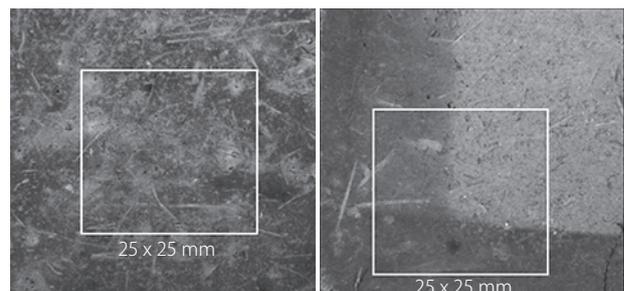


図2：光学像(A)全面黒化、(B)部分黒化

光学像は全面黒化した内部の濃淡を強調した画像である。試料 (B) の光学像は覆われていた未黒化部との境界線を含む試料の画像である。試料 (B) の黒化部のうち下部の横方向の帯状部の黒化の方が左部の縦方向の帯状部の黒化よりも濃いことが把握できる。

3.2 経時試料の元素組成

表1に試料 (A) と (B) の各々全面の蛍光X線分析による元素組成のうち0.1 wt%以上含むものを示す。なお、Naは本手法の検出感度が低く、黒化しないため除外した。

これらの元素の中で、反応物が濃く着色する成分であるFeとMnに着目した。

まず、全面黒化した試料 (A) について、その最表面のFeとMnの分布状態をマッピングにより解析した結果を光学像と比較したものを図3および図4に示す。図3より黒化の濃い部分とFeの分布とは相関性がなく、図4より黒化の濃い部分とMnの分布に強い相関があることが明らかとなった。この結果、従来から考えられていたさび現象の原因はFeではないことが明らかに把握できた。Feは測定元素中に10 wt%程度の高濃度で含有されているが、全体に分布しており、斑状に局在化して起きる黒化現象の原因ではないこと、また植物の藁に多く含まれていることも把握できた。一方、最表面の測定元素中の0.5 wt%以下と低い含有量とみられたMnの元素

表1：土壁試料の含有元素組成分析

元素	含有量 (wt%)	
	試料 (A)	試料 (B)
Si	58.67	57.59
Al	14.68	15.02
Fe	10.05	10.79
K	5.33	5.60
Ca	4.78	4.48
S	4.56	3.15
Ti	1.30	1.38
Mn	0.38	0.47
Mg	< 0.01	1.25

注：Mgは不純物混入によるもので黒化とは無関係と推定される。

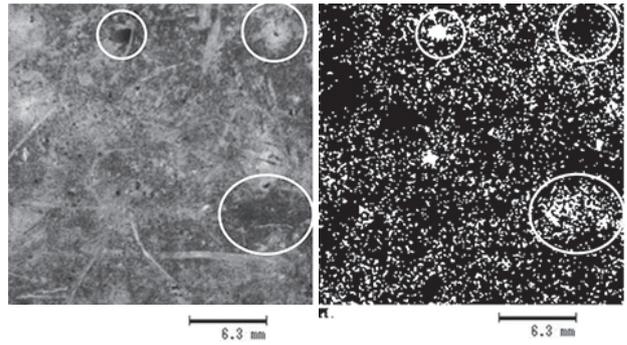


図4：試料 (A) の光学像と Mn 元素分布像

分布と黒化部がほぼ全面で一致することから、さび現象の原因はMnであることがほぼ確実にされた。ちなみに、Mnの安定した酸化物である二酸化マンガンは強い黒色を呈することが知られている。しかし、この分析実験からは微量含まれるMnが解放系でのみ局在化して黒化する原因までは推定する手掛かりが得られない。

次に、覆われた部分が黒化せず、黒化した部分との境界線がある試料 (B) について同様に元素分布分析した結果を図5および図6に示す。図5からは、黒化の有無にかかわらずFe元素分布状態は、藁に偏在する以外は、土壁全面に偏りなく分布していることが把握できた。一方、図6では黒化の分布状態とMn元素分布状態とはよい対応を示しており、下部の帯状に濃い部分の方が左部の帯状に比較的薄く黒化した部分よ

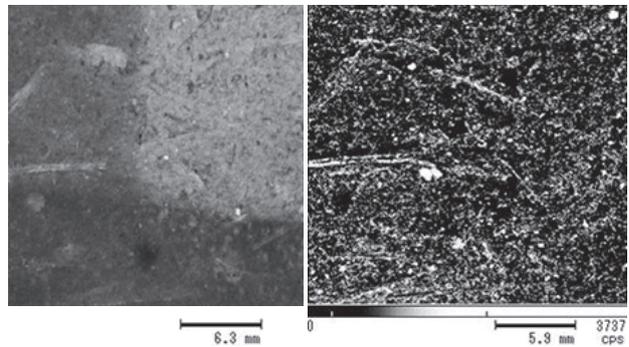


図5：試料 (B) の光学像と Fe 元素分布像

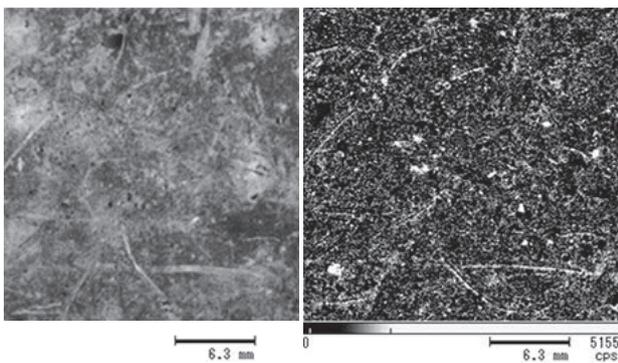


図3：試料 (A) の光学像と Fe 元素分布像

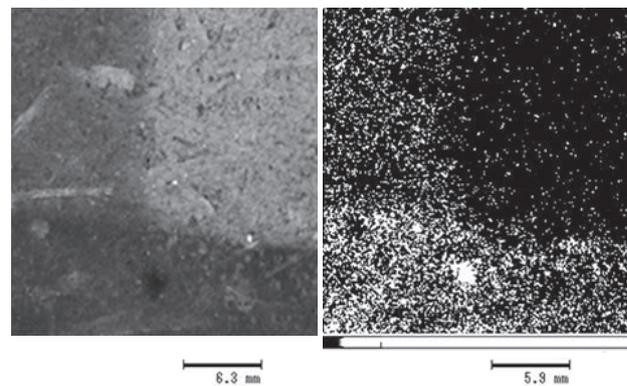


図6：試料 (B) の光学像と Mn 元素分布像

り密度が高いことが把握できる。また、土壁同士が重なって黒化しなかった部分では最表面のMn元素強度が極端に弱く低濃度であることが判明した。

このことから、最表面のMnの分布がさび現象の原因であることが改めて確実になった。さらにMnは塗布、乾燥直後には最表面には酸化反応で黒化するに十分な量では存在せず、解放系で風が当たった部分にだけ経時的にMnイオンが表面に滲出し、その後徐々に空気酸化を受けて黒化が進むという仮説が成り立つ。

Mnは初期の表面からは微量しか検出されないことから組成物に直接混入したものでなく、成分中に内包されているものと考えられる。候補となる土砂、粘土、稲藁、水の組成成分中で可能性のあるのは粘土のみである。

河野(2001)は、粘土の構造がSiとAlの酸化物の原子層間に、Na、K、Ca、Mg、Mnなどの金属イオンを内包した水の層を挟持した積層構造になっており、その層間距離は内包するイオンの大きさに応じて異なり、また環境湿度変化に応じて層間距離が伸縮する呼吸のような作用があることを示している。また、Mnイオンが酸化して黒化する条件はpH10以上のイオン平衡環境が塩素イオンなどの酸化物質による急速な反応、あるいは緩やかな空気酸化反応である。さびが数か月以上経時後に観察される現象であることから、さび現象は粘土層の間の水に内包されていたMnイオンが、乾燥条件によって表面に滲出し、その後の空気酸化反応によって黒化したものとするのが妥当である。

4. 考察

一連の分析結果と粘土に関する学術情報から、さび現象の主要因は、粘土層間に内包されたMnイオンの最表面への滲出、その後の空気酸化の機序に従うことは確実である。

実証的に解明できた土壁の表面黒化現象を以下に示す。

- (1) 黒化した部分とMnの元素分布が良い一致を示す。
- (2) 塗工乾燥直後の表面にはMn濃度は低く、空気流動の少ない閉鎖系の環境ではMn濃度は低く維持されて、解放系の乾燥後は、斑状のMn濃度分布が認められる。

これをもとに黒化現象を以下のように考察する。

- (1) 塗工乾燥直後にはMnイオンは粘土層間に内包されており、土壁の最表面には認められない。
- (2) 乾燥条件が解放系のゆらぎを伴う場合には土壁表面で不均一な乾燥が起こり、それに伴って粘土層間の水が表層に、斑状に滲出する。
- (3) 滲出した水に内包されていたMnは数か月のかかり緩やかな酸化反応により黒化を引き起こす。
- (4) この仮説は、覆われた部分ではMnが滲出しないのでさび現象が起きないことも説明できる。

5. 結言

本研究では、土壁の黒化現象である「さび」の原因となる物質を特定することを目的とし、蛍光X線分析を行った。この

結果、粘土に含有するマンガンが「さび」の原因であったことを明らかにした。本研究を発展させることで今後は、任意の「さび」パターンを経時的に浮き上がらせること、また「さび」の到達濃度を自由に制御することも可能になると考えられる。本研究をもとに、現代の生活環境に合わせた風情を醸し出す土壁に新たな活用の道が拓ければ幸いである。

謝辞

本研究の成果は、最表面の緻密な元素マッピング装置とその測定手法の工夫なくしては得られないものである。この特別な測定機会を提供いただいた株式会社堀場製作所開発本部の大堀謙一理事と測定いただいた横山政昭氏に深く感謝の意を表したい。

引用文献

- 河野元治(2001). 粘土鉱物の生成. 粘土科学, Vol. 40, No. 3, 197-211.
- 佐藤嘉一郎・佐藤ひろゆき(2001). 土壁・左官の仕事と技術. 学芸出版社.
- 塩野剛司・佐藤ひろゆき・森谷幸紀・岡本泰則(2010). 土壁の調湿特性に及ぼす土の寝かしの影響. 材料, Vol. 59, No. 6, 409-412.
- 鈴木光・吉田倬郎・三原斉(2012). 明治期の左官業界が取り組んだ職能と仕様の研究. 日本建築学会計画系論文集, Vol. 77, No. 675, 1163-1168.
- 山田幸一(1983). 桂離宮昭和大修理における土壁材料. 石膏と石灰, Vol. 1983, No. 186, 243-249.

(受稿：2014年5月21日 受理：2014年6月4日)