Mg 添加による $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 顔料の色調変化[†]

加藤 昌宏* 鵜沼 英郎**
鈴木 傑*** 高橋 実***

Color Modification of $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ Pigments by Mg Addition

by

Masahiro KATO*, Hidero UNUMA**, Suguru SUZUKI***
and Minoru TAKAHASHI***

Addition of Mg into $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ pigments significantly varied their colors. The Mg-added pigments consisted of $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ corundum phase (C-phase) and $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ spinel phase (S-phase). In order to obtain data for the evaluation of the Cr contents in the C- and S-phases, $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ corundum and $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ spinel both with x ranging from 0 to 1 were synthesized, and their lattice constants were measured by the XRD method. Lattice constants of the C-phase in the pigments prepared from $(0.9-x)$ mol Al_2O_3 , 0.1 mol Cr_2O_3 and x mol MgCO_3 were independent of the Mg content, and the Cr concentration of the C-phase in each pigment was determined to be 10 mol%. On the other hand, a lattice constant of the S-phase decreased with the increase in the Mg content. Using the lattice constant data of the synthesized spinel and corundum, it was shown that the Cr content of the S-phase decreased with the increase in the Mg content. It was concluded that the color variations caused by the Mg addition into $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ pigments were attributable to changes of the Cr content of the S-phase.

Key words: Pigment, Cr^{3+} content, Spinel, Corundum, Lattice constant, Absorbance

1 緒言

無機顔料は有機顔料に比べ化学的および高温での安定性が優れている。しかし 6 000 色を超える色数の有機顔料と比べると、無機顔料の色は数十種類と限られている。¹⁾ また鮮明な赤色無機顔料は有害なセレンおよびカドミウムを使用したものに限られており、これに代わる赤色無機顔料が望まれている。

多くの無機顔料は複合酸化物として、または単一の母結晶に遷移金属元素を加え合成されている。スピネルとして CoAl_2O_4 の青、 ZrSiO_4 に Pr が固溶した黄、 Al_2O_3 に Cr_2O_3 が多量に固溶した緑などである。²⁾ 非セレン非カドミウム系赤色陶磁器用無機顔料ではルビーの色をヒントにアルミナ（コランダム）や亜鉛-アルミナ（ガーナイト）に少量の Cr を固溶させたクロムアルミナピンク顔料が作られている。³⁾ 筆者らは、クロムアルミナピンク顔料について、Mg を添加することにより、(1) $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ コランダム相（C 相）に共存して $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ スピネル相（S 相）が生成されること、(2) Mg 添加量の増加につれ発色が赤紫色から赤色に変化することおよび (3) 発色源は Cr でその価数が 3 価であることを報告した。⁴⁾ しかし、クロムアルミナピンク顔料の S 相中の Cr^{3+} 含有量は調合比から計算したもので、実際の値に関する検討は不十分である。本研究では顔料中の各鉱物の Cr^{3+} 含有量を定量的に明らかにするため、別途に $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ コ

ランダム ($x=0-1$) と $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ スピネル ($x=0-1$) を合成し、これらの格子定数を精密に測定した。 $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ コランダムと $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ スピネルの格子定数と Mg 添加クロムアルミナピンク顔料中の C 相および S 相のそれぞれの格子定数を比較することにより、顔料中の C 相および S 相の Cr^{3+} 含有量を求め、色調変化を検討した。

2 実験

2.1 試料合成

Table I に調合比を示す。P-00 から P-50 のクロムアルミナピンク顔料（P 系）では、 $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ を 0 : 100 から 50 : 100 の比にし、それぞれの顔料組成において Al_2O_3 を Cr_2O_3 で 0.1mol 置換した。C-00 から C-100 のコランダム（C 系）は Al_2O_3 を Cr_2O_3 で $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ のように置換した。S-00 から S-100 のアルミニウムマグネシウムスピネル（S 系）は Al_2O_3 を Cr_2O_3 で、 $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ のように置換した。 Al_2O_3 は 99.99mass% 純度を用い、 Cr_2O_3 および MgCO_3 は特級試薬を用いた。

原料粉末はアルミナ製ボールミルにて 24 時間湿式混合し、乾燥後、アルミナをつぼを用い大気中 1 600℃で加熱、2 時間保持し所定の顔料を調製した。焼成顔料を乳鉢で微粉碎したものを分光反射率測定および X 線回折用の試料とした。

† 原稿受理 平成 10 年 9 月 2 日 Received Sep. 2, 1998

* 多治見市陶磁器意匠研究所 〒507-0803 多治見市美坂町, Tajimi City Pottery Design and Technical Center, Misaka-cho, Tajimi, 507-0803

** 名古屋工業大学セラミックス研究施設 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

*** 正会員 名古屋工業大学セラミックス研究施設 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

Table I. Molar compositions of starting materials for Mg-added (Al, Cr)₂O₃ pigments (P-series), (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ corundum (C-series) and Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄ spinel (S-series).

Sample	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgCO ₃
P-00	90.00	10.00	0.00
P-1	89.01	10.00	0.99
P-5	85.24	10.00	4.76
P-10	80.91	10.00	9.09
P-20	73.33	10.00	16.67
P-30	66.93	10.00	23.07
P-40	61.43	10.00	28.57
P-50	56.67	10.00	33.33
C-00	100.00	0.00	-
C-5	95.00	5.00	-
C-10	90.00	10.00	-
C-20	80.00	20.00	-
C-40	60.00	40.00	-
C-60	40.00	60.00	-
C-80	20.00	80.00	-
C-100	0.00	100.00	-
S-00	50.00	0.00	50.00
S-20	40.00	10.00	50.00
S-40	30.00	20.00	50.00
S-60	20.00	30.00	50.00
S-80	10.00	40.00	50.00
S-100	0.00	50.00	50.00

2・2 測定方法

2・2・1 分光反射率測定 試料粉末を印刷メジウム (TNK Screen inks 製, T-01) と重量比 1 : 1 で混練し, 200 メッシュのナイロンスクリーンを通して透明フィルムに印刷した. 乾燥した印刷フィルムの分光反射率を分光光度計 (東京電色製, Color Analyzer Tc-1800) にて測定した. 測定には D-65 光源を用い, 10° 視野の条件で 400nm から 780nm の範囲で測色した. 通常の粉末試料の分光反射率測定では石英セルに粉末を入れ積分球を使って集光し測色する. 本試験で使用した測定方法と, 通常の測定方法では同様の分光反射率曲線が得られた.

2・2・2 X 線回折 粉末 X 線回折 (XRD) により生成した鉱物を同定した. また WPPF 法により生成した鉱物の格子定数を算出した.⁵⁾ 測定にはリガク製 Rint-2000 を使用した.

2・2・3 蛍光 X 線分析 合成した顔料中の Cr の含有量を蛍光 X 線分析にて定量した. 試料をメタホウ酸リチウムと重量比 1 : 3 で混合, ビードを作成し, 検量線法にて定量した. 測定には島津製作所製 XRF1700 を用いた.

3 結果および考察

3・1 発色の変化と結晶構造

3・1・1 Al₂O₃ を Cr₂O₃ で置換したコランダムが発色 Fig. 1 に別途合成した (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ コランダムの反射曲線を示す. 反射関数 $f(R)$ は分光反射率 R をもとに $f(R) = (1-R)^2/2R$ で表した.⁶⁾ 一般にルビーの発色は少量の Cr³⁺ が Al₂O₃ に固溶することによって生じる. このことは配位子場理論における光の吸収の代表的な例として用いられ, 実験値や計算値から 410nm および 560nm に光の吸収が生じることが報告されている.^{6),7)}

C-00 (Al₂O₃) は測定範囲内では吸収が認められず白色

Fig. 1. Reflectance spectra of (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃.

Fig. 2. Reflectance spectra of Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄.

であった. Al₂O₃ を Cr₂O₃ で 5mol% 置換した C-5 の場合, 410nm および 560nm に吸収が生じその発色は赤紫色であった. Cr₂O₃ 置換量が増加するに従い, 吸収は長波長側に移動し, 発色は赤紫色から茶色そして緑色へと変化し報告^{7),8)} とよく一致している.

3・1・2 Al₂O₃ を Cr₂O₃ で置換したスピネルの発色 Fig. 2 に Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄ スピネルの反射曲線を示す. Al₂O₃ を Cr₂O₃ で置換しない S-00(MgAl₂O₄) は測定範囲内では吸収が認められず白色であった. S-20 は 410nm および 560nm に吸収があり発色は赤紫であった. 上述の (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ コランダムと同様に Cr₂O₃ 置換量が増えるに従い, 吸収は長波長側にシフトし, これに伴い赤紫色から茶色そして緑へと変化した.

3・1・3 Mg 添加クロムアルミナピンク顔料の発色 Mg 添加クロムアルミナピンク顔料では Mg を 20mol% 以下までの添加は無添加に比べて, 480nm の吸収が増加した. しかし 20mol% を超えると, Mg 添加量の増加に伴い 480nm の吸収は再び減少する. これらの顔料の発色は, 20mol% 以下の Mg 添加で赤色, 20mol% を超える添加で再び赤紫色に変化した.

3・1・4 Mg 添加クロムアルミナピンク顔料中の Cr の含有量 蛍光 X 線分析の結果, すべての Mg 添加クロムアルミナピンク顔料中の Cr 含有量は一定で 9.3mol% であった. 0.7mol% は顔料合成時に揮発したものと考えられる.

3・1・5 結晶構造 Table II に $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ コランダムおよび $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ スピネルの格子定数を示す。

Cr_2O_3 置換量の増加に伴いどちらの格子定数も増加した。これはイオン半径の大きい Cr^{3+} ($0.615\text{\AA}$)⁹⁾ がイオン半径の小さい Al^{3+} と ($0.535\text{\AA}$)⁹⁾ に置換固溶したためである。Mg 添加クロムアルミナピンク顔料は $(Al, Cr)_2O_3$ コランダム相 (C 相) と $Mg(Al, Cr)_2O_4$ スピネル相 (S 相) からなる。⁴⁾ Table III に Mg 添加クロムアルミナピンク顔料中の C 相と S 相の割合およびそれぞれの格子定数を示す。ここで C 相と S 相の割合は、添加した Mg がすべて S 相を生成するとして Table I から計算した。Mg 添加量の増加に伴いこの顔料中に生成される S 相の割合は増加する。Mg 添加クロムアルミナピンク顔料中の C 相の格子定数 a_0 , c_0 はともに Mg 添加に伴う変化はなかった。一方、S 相の格子定数 a_0 は Mg 添加量により変化した。 a_0 は P-1 の場合が最大で、Mg 添加量の増加に伴い a_0 は減少した。後述するように S 相の格子定数の変化は S 相中に固溶した Cr 含有量によるものであると考えられる。

3・2 Mg 添加によるクロムアルミナピンク顔料の色調変化

クロムアルミナピンク顔料の発色と顔料中の C 相と S 相の Cr^{3+} 含有量との関係を検討する。

Table III に示すように顔料中の C 相の格子定数が Mg 添加量に依らず一定であることから C 相中の Cr^{3+} 含有量は一定であると考えられる。Table II の別途調製した $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ コランダムの格子定数と C 相の格子定数を比較すると C-10 とほぼ同じである。蛍光 X 線分析の結果と併せ C 相中の Cr^{3+} 含有量は 9.3mol% ($Al_{1.814}Cr_{0.186}O_3$) と推定され、その発色は C-10 と似た赤紫色であると考えられる。

一方、顔料中の S 相の格子定数は Mg の添加量に伴い変化する。顔料中の S 相の格子定数 (Table III) を別途調製した $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ スピネルの格子定数 (Table II) と比較すれば S 相に含まれる Cr^{3+} 含有量を推定すること

が可能である。Fig. 3 に $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ スピネルの Cr_2O_3 置換量と格子定数の関係を示す。図中●は $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ スピネルの格子定数の測定値で、○は顔料中の S 相の格子定数をこの直線上にプロットしたものである。この○のプロットをもとに $Mg(Al, Cr)_2O_4$ スピネル相の Cr^{3+} の含有量を求めた。

Duncan¹⁰⁾ によれば、複数の顔料を混合する場合、それぞれの顔料の反射関数を加え合わせることで混合顔料の発色を推定することができ、反射関数は次式で表される。

$$f(R)_{mix} = C_1f(R_1) + C_2f(R_2) + \dots + C_{n-1}f(R_{n-1}) + C_nf(R_n) \quad (1)$$

ここで C_i は i 成分の混合比 (mol%), $f(R_i)$ は i 成分の反射関数を表す。

この混合則を用いて Mg 添加クロムアルミナピンク顔料の反射関数を顔料中の C 相と S 相の反射関数を用いて算出する。顔料中の C 相の反射関数は C-10 の反射関数を用いる。また S 相の反射関数は Fig. 2 に示した $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ スピネルの反射関数を利用する。実測されていない Cr^{3+} 含有量に対する反射関数は、対象となる Cr^{3+} 含有量を含む区間の両端の反射関数から算術的に比例計算し推定した。顔料中の C 相と S 相の割合は Table II 中の C : S を用いる。

Fig. 4 (a)–(c) に Mg 添加クロムアルミナピンク顔料の

Table III. Lattice constants of $(Al, Cr)_2O_3$ corundum and $Mg(Al, Cr)_2O_4$ spinel crystallines in the Mg-added $(Al, Cr)_2O_3$ pigments (P-series).

Sample	Corundum phase		Spinel phase	Molar ratio of corundum to spinel phase (C:S)
	$a_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$	$a_0, \text{\AA}$	
P-00	4.7826	13.0520	-	100 : 0
P-1	4.7828	13.0521	8.2206	99 : 1
P-5	4.7827	13.0520	8.1949	95 : 5
P-10	4.7825	13.0523	8.1530	90 : 10
P-20	4.7825	13.0525	8.1486	80 : 20
P-30	4.7824	13.0520	8.1245	70 : 30
P-40	4.7824	13.0519	8.0971	60 : 40
P-50	4.7825	13.0519	8.0934	50 : 50

Table II. Lattice constants of $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ corundum (C-series) and $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ spinel (S-series).

Sample	$a_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$
C-00	4.7652	13.0041
C-5	4.7713	13.0318
C-10	4.7813	13.0529
C-20	4.7991	13.1136
C-40	4.8388	13.2347
C-60	4.8802	13.3558
C-80	4.9199	13.4739
C-100	4.9538	13.5806
S-00	8.0870	-
S-20	8.1095	-
S-40	8.1211	-
S-60	8.1452	-
S-80	8.1951	-
S-100	8.2606	-

Fig. 3. Lattice constant of $Mg(Al, Cr)_2O_4$ spinel versus Cr^{3+} content. Lattice constants of Mg-added $(Al, Cr)_2O_3$ pigments (○) are plotted on the calibrated curve.

Fig. 4 (a). Calculated and observed reflectance spectra of the pigments ; P-00, P-1 and P-5.

Fig. 4 (b). Calculated and observed reflectance spectra of the pigments; P-10 and P-20.

反射関数の計算値と測定値を示す。Fig. 4 (a) で Mg の添加量が少ない P-1 では反射関数の計算値と測定値にずれを生じたが、Mg の添加量が P-5 より多い場合、計算値と測定値は良い一致をみた。したがって、Mg 添加のクロムアルミナピンク顔料の発色変化は、基本的に顔料中の C 相の発色と S 相の発色の重ね合わせによるものと考えられる。Mg の添加量が少ない P-1 の反射関数の計算値と測定値とのずれの詳細な原因は不明である。一つの原因として C 相および S 相の熱膨張の差による残存応力の影響が考えられるが、今後の検討課題である。

4 結 論

Mg 添加のクロムアルミナピンク顔料は、(Al, Cr)₂O₃ コランダム相 (C 相) と Mg(Al, Cr)₂O₄ スピネル相 (S 相) から成っている。このクロムアルミナピンク顔料は微量の Mg 添加で赤色を示し、Mg 添加量が増加するに従い赤色から赤紫色に変化する。このクロムアルミナピ

Fig. 4 (c). Calculated and observed reflectance spectra of the pigments; P-30 and P-50.

Fig. 4 Calculated and observed reflectance spectra of the pigments.

ンク顔料中の C 相および S 相に含まれる Cr³⁺ 含有量を、別途調製した (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ コランダムおよび Mg (Al_{1-x}Cr_x)₂O₄ スピネルの格子定数と比較して推定した。C 相と S 相の比と Cr³⁺ 含有量をもとに Mg 添加クロムアルミナピンク顔料の反射関数を Duncan 式を用いて算出すると、計算値と測定値が良く一致した。

以上をまとめると、Mg 添加クロムアルミナピンク顔料は、顔料中の C 相および S 相の Cr³⁺ 含有量に起因したそれぞれの発色の混合発色によると結論される。

本研究をまとめるにあたって、蛍光 X 線分析をして下さった土岐市立陶磁器試験場の磯山博文氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 伊藤征四郎, “色材工学ハンドブック”, p.227 (1989) 朝倉書店.
- 2) 大塚 淳, 色材, **55**, 690 (1982).
- 3) 大塚 淳, セラミックス, **30**, 602 (1995).
- 4) M. Kato, M. Takahashi, H. Unuma and S. Suzuki, J. Ceram. Soc. Japan, **107**, 2, 181 (1999).
- 5) H. Toraya, J. Appl. Cryst., **19**, 440 (1986).
- 6) 石田信吾, 藤村義和, 藤吉加一, 金岡繁人, 窯業協会誌, **91**, 546 (1983).
- 7) 高島廣夫, “陶磁器釉の科学”, p. 227 (1994) 内田老鶴圃.
- 8) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人, “配位子場理論とその応用”, p. 234 (1990) 裳華房.
- 9) L. H. Ahrens, Geochim. Et Cosmochemi. Acta **2**, 155 (1952).
- 10) D. R. Duncan, Proc. Phys. Soc., **52**, 390 (1940).