スピネル系顔料の組成と色調

大 塚 淳*

1. はじめに

無機顔料には、塗料、印刷インク、絵具（水彩絵具、油絵具）、プラスチックの着色等に用いられる一般の無機顔料と、これとは別個に一群のセラミック顔料（陶磁器顔料）がある。このセラミック顔料は、その耐熱性、および、種々のタイプの釉に対する安定性において、一般の無機顔料にくらべ、はるかに優れた物性を有し、これがセラミック顔料の大きな特徴となっている。そして、現在までこれら二つのグループの顔料は、それぞれ別の分野で利用され、相互には全く無関係に育ってきた。しかし最近、一般の無機顔料の使用されている分野で、顔料に対する耐熱性、耐候性、耐光性等の要求が厳しくなり、それにともなう、セラミック顔料の中の一部が陶磁器以外の分野でも、次第に使用されるようになってきた。これらは、 $\text{CoO}-(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の青緑、 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の赤味茶、 $\text{CoO}-(\text{NiO})-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の黒、 $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ 系の橙黄等の顔料である。このほかセラミック顔料としては用いられていないが、一般の無機顔料にくらべ、高い耐熱性をもっているものとして、 $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系の緑、 $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の茶（たん, tan） $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の黒等がある。このうち、 $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ 系のもの以外は、すべてスピネル型構造のものである。このほか、スピネル系顔料としては、一般の無機顔料の分野でも、セラミック顔料の分野でも、従来から使用されてきた $\text{CoO}-(\text{MgO}, \text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のコバルトブルーや、油絵具等に用いられる $\text{CoO}-\text{MgO}-\text{SnO}_2$ 系のセルリアンがある。今回は、これらスピネル型顔料を中心に、その組成と色調につき説明を加えてゆく。

2. 顔料の組成と色調

2.1 $\text{CoO}-(\text{MgO}, \text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系青

1) 一般の無機顔料ではコバルトブルー、セラミック顔料では、海碧、マットブルー等と呼ばれる青の顔料である。コバルトブルーでは、 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スピネルが主体で、他に MgO あるいは ZnO を配合することがある。海碧は、 $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のもので、セラミック顔料では MgO を配合することはほとんどない。いずれも CoOAl_2O_3 あるいは $(\text{CoZn})\text{OAl}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{CoMg})\text{OAl}_2\text{O}_3$ のスピネルが主体で、 CoO あるいは $(\text{CoO}+\text{ZnO})$ 、 $(\text{CoO}+\text{MgO})$ と Al_2O_3 の配合比は、モル比で大体 1:1~1:2 位のものである。アルミナ過剰の配合、たとえば $\text{CoO}n\text{Al}_2\text{O}_3$ を焼成すると、 CoOAl_2O_3 の組成に近いスピネルと、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ との混合物となる。かくして生成したスピネル中の陽イオン分布は、スピネル格子中の 6 配位の位置を [] で囲むとすると、 $\text{Co}[\text{Al}_2]\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}[\text{Al}_2]\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}[\text{Al}_2]\text{O}_4$ であり、 Co^{2+} は常に 4 配位の位置にある。

2) $0.2 \text{ CoO } 0.8 \text{ ZnOAl}_2\text{O}_3$ 、 $0.5 \text{ CoO } 0.5 \text{ ZnOAl}_2\text{O}_3$ 、 CoOAl_2O_3 各スピネルの分光反射率曲線を図-1 に示す。各スピネルには、約 475, 545, 590, 625 m μ に吸収があり、後の 3 つが強く、総合されて緑から赤の部分深くカットし、約 550~650 m μ 間に深い吸収の谷をつくっている。一方約 460 m μ を中心とした反射があり、この吸収と反射とにより鮮明な青の呈色をする。この吸収曲線の形状と、吸収の位置は、 $(\text{CoMg})\text{OAl}_2\text{O}_3$ 系スピネルでもほとんどかわらない^{1,2)}。この吸収は、スピネル格子中、4 配位の位置にある Co^{2+} の特徴とするもので、位置は多少ずれるが、後述の Co^{2+} を固溶するスズ、チタンスピネルにも同様のものがみられる。

2.2 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系青（紺青）

1) 一般の無機顔料で紺青というと、フェロシアン化第二鉄を主成分とする青色顔料を指し、Iron blue, Prussian blue 等種々の名称がある。しかし、セラミッ

昭和 57.7.6 受理

Composition and Color of the Spinel Pigments
Atsushi OHTSUKA

* 横浜国立大学工学部

横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 (〒240)

図-1 (CoZn)OAl₂O₃ 系スピネルの分光反射率曲線

クスの分野で、紺青というと、酸化コバルトを、カオリンあるいはろう石等と配合、焼成して得られる青色の顔料を指す。以下、この後者の紺青につき説明する。

2) この顔料は、コバルトの鮮明な青の呈色を、釉の着色の場合にでも得られるよう考案されたもので、成分的には、CoO-Al₂O₃-SiO₂ 系である。その分光反射率曲線を図-2 に示す。吸収曲線の形状および吸収の各位置は、図-1 の CoO-ZnO-Al₂O₃ 系スピネルのそれと同じで、X線分析でも、明瞭にスピネルの回折ピークを示す。この顔料は、ほとんどの釉に分解し、鮮明な紫味青の呈色をするが、この呈色は、酸化コバルトを直接釉に加えても得られる。それにもかかわらず、この顔料が用いられる理由は、酸化コバルトが、普通 CoO と Co₃O₄ (CoOC₂O₃) との混合物で、この Co³⁺ が呈色を暗し、また釉の発泡の原因となるため、コバルトを Co²⁺ の状態に保持した顔料が必要となる点にある。酸化コバルトをカオリンあるいはろう石と配合し、焼成すると、CoOAl₂O₃、場合によってはさらに 2CoOSiO₂ を生成するが、いずれも Co²⁺ のみを含むものである。さらに、このような処理により、コバルトを希釈しておいた方が、酸化コバルトを少量釉に加える場合より、釉の中により均一に分散しやすいことも、顔料をつくる理由の1つに挙げられる。この点で紺青は、他の顔料と幾分意味を異にしている。紺青の石灰バリウム釉による色釉の分光反射率曲線を図-2 に示す。釉中で分解しているた

図-2 CoO-Al₂O₃-SiO₂ 系青(紺青)と、その色釉の分光反射率曲線

め、その吸収曲線の形状も、粉末のそれとくらべ変している。約 480 mμ から 740 mμ にかけて深い吸収の谷となり、約 480 mμ より短波長側紫外外部にかけ、低い反射があり、紫味青の呈色をする。

2.3 CoO-MgO-SnO₂ 系青(セルリアン)

(1) コバルトブルーとともに鮮明な青を呈し、油絵具等に使われているセルリアンがある。この顔料は、セラミックスの分野では使用されていない。セルリアンは、CoO-MgO-SnO₂ 系のスピネルで、2MgOSnO₂ の Mg²⁺ を約 25 モル% 位 Co²⁺ で置換した組成で鮮明な呈色をする。0.2CoO 1.8MgOSnO₂ および 0.4CoO 1.6MgOSnO₂ 各スピネルの分光反射率曲線を図-3 に示す。図-1 の CoO-ZnO-Al₂O₃ 系スピネルにみられたと同様の吸収が、約 495, 565, 600, 655 mμ にある^{1,3)}。これらは、やはりスピネル格子中 4 配位の位置にある Co²⁺ の吸収で、コバルトブルーの場合より、幾分長波長側にシフトしている。この理由は、格子定数が CoO-ZnO-Al₂O₃ 系のアルミニウムスピネルでの約 8.10 Å から、CoO-MgO-SnO₂ 系スズスピネルでの約 8.64 Å と大きくなるに伴い、その 4 配位の位置も大となり、Co²⁺-O²⁻ 間距離が、前者で約 1.92 Å、後者で約 1.95 Å と長くなるためである⁴⁾。これに伴い、4 配位 Co²⁺ のつくる吸収の谷も、長波長側にシフトし、色調は、コバルトブルーの青に比べ、わずかではあるが緑による。

(2) しかし、上記セルリアンの Mg²⁺ を全部 Zn²⁺ とした CoO-ZnO-SnO₂ 系スピネルでは、セルリアンの色調は得られない³⁾。この理由は、Mg²⁺ と Zn²⁺ の位置

図-3 2(CoMg)OSnO₂系スピネルの分光反射率曲線

図-4 2(CoZn)OSnO₂系スピネルの分光反射率曲線

選択性 (site preference) の違いにある。すなわち、 Mg^{2+} は特に選択性はなく、いずれかという 6 配位選択性をもつが、一方、 Zn^{2+} は $3d^{10}$ の電子配列をもち、陽イオン中、最も強い 4 配位選択性を示す⁵⁾。従って、たとえば、 $0.4CoO \cdot 1.6MgOSnO_2$ のスピネルでの陽イオン分布は大体、 $Co_{0.4}Mg_{0.6}[MgSn]O_4$ に近いもので、 Co^{2+} は、ほとんど全量 4 配位の位置に入ると考えられる。しかし、 $0.4CoO \cdot 1.6ZnOSnO_2$ のスピネルでの陽

図-5 $0.4CoO(1.6-x)MgOxZnOSnO_2$ 系スピネルの分光反射率曲線

イオン分布は、 $Zn[Co_{0.4}Zn_{0.6}Sn]O_4$ に近いと考えられ、 Zn^{2+} の強い 4 配位選択性のため、 Co^{2+} はほとんど全量が 6 配位の位置に入るものと推定される。この ZnO 系スピネル $0.2CoO \cdot 1.8ZnOSnO_2$ および $0.4CoO \cdot 1.6ZnOSnO_2$ の分光反射率曲線を図-4 に示す。両スピネルには、約 495, 565, 600, 655 mμ に、図-3 の MgO 系スピネルと同様の吸収がみられるが、いずれも 4 配位 Co^{2+} のもので、従って、 $Zn[Co_{0.4}Zn_{0.6}Sn]O_4$ の配位にくらべ、4 配位の位置にも幾分 Co^{2+} が入っていることがわかる。しかし、とくに 550 mμ より短波長側での吸収が大となり、MgO 系スピネルでみられた約 400~450 mμ 間の強い反射が全くなくなっている。これは 6 配位 Co^{2+} の吸収によるもので、かつ、4 配位 Co^{2+} の特徴とする吸収の谷が、MgO 系スピネルにくらべ、可成り浅くなっており、これらの結果から、大部分の Co^{2+} は、6 配位の位置に入っていることが推察できる。

(3) $0.4CoO \cdot 1.6MgOSnO_2$ の鮮明な青のスピネルに対し、 $Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ の置換を逐次行った $0.4CoO(1.6-x)MgOxZnOSnO_2$ 系スピネルの分光反射率曲線を図-5 に示す。この図から Zn^{2+} の置換量が増すにつれ、約 550 mμ より短波長側では吸収が次第に強くなるが、逆に 550 mμ より長波長側では吸収が弱くなり、4 配位 Co^{2+} の特徴とする深い吸収の谷が、次第に浅くなっているのが認められる。これは、 Co^{2+} が、 Zn^{2+} の増すにつれて、逐次 4 配位の位置から 6 配位の位置に移っていくため生じた変化である。色調は、 $x=0$ で bright]

blue, $x=0.8$ で light blue, $x=1.2$ で dull greenish blue, $x=1.6$ の $0.4\text{CoO} \cdot 1.6\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ では grayish leaf となり, セルリアンの青とはおよそかけ離れた色調となる。

(4) セルリアンの鮮明な青は, $2(\text{Co}, \text{Mg})\text{OSnO}_2$ の MgO 系のスピネルのみで得られるが, Co^{2+} の置換量が多くなると, Co^{2+} が 6 配位の位置にも入るようになり, 色調は急激に暗緑色へと近づく。また, セルリアンの色調は $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ の組成では, やはり得られない。この組成では, 焼成すると $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ のスピネルと SnO_2 との混合物となり, $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ での陽イオン分布は $\text{Co}[\text{CoSn}]_4$ で, 暗緑色となる。

2.4 $\text{CoO}-(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系緑青および青緑 (ピーコック)

1) $(\text{CoZn})\text{OAl}_2\text{O}_3$ あるいは CoOAl_2O_3 のスピネルに, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の置換を行うと $(\text{CoZn})\text{O}(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ あるいは $\text{CoO}(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ 系のスピネルとなる。この系のスピネルが, いわゆるピーコックと呼ばれる緑青から青緑にいたる鮮明な呈色をする。 Cr^{3+} は陽イオン中, 6 配位の位置選択性が最も強く⁵⁾, 常に 6 配位の位置を占める。従って, この場合の陽イオン分布は, Co^{2+} は 4 配位, Cr^{3+} は 6 配位の位置にある。当然, 分光反射率曲線には, 双方の吸収が重複して生じるが, これらは区別して観察することができる。

2) それには, まず $\text{ZnO}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系のスピネルをつくり, x すなわち Cr^{3+} の置換量と, その吸収のシフトとの関係をしらべておけばよい。図-6 に, $\text{ZnO}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スピネルの分光反射率曲線を示す。この組成で x すなわち Cr^{3+} を増すと, その吸収が, 次第に長波長側にシフトするのが認められる²⁾。 $x=0.2$ で約 405, 545 $\text{m}\mu$ に生ずる Cr^{3+} の吸収は, $x=0.6$ では約 420, 565 $\text{m}\mu$ にあり, $x=1$ の ZnOCr_2O_3 では, いずれもさらに長波長側にシフトし, 約 425, 580 $\text{m}\mu$ にある。 Cr^{3+} の吸収が, 長波長側にシフトする理由は, Cr^{3+} が増すにつれ, スピネル固溶体の格子定数が大となり, 6 配位の位置での $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間距離も大となるためと考えられる。 MgOAl_2O_3 , MgOCr_2O_3 でこの値がそれぞれ 1.93, 2.00 Å と報告されており⁴⁾, ZnOAl_2O_3 , ZnOCr_2O_3 でも, 大体, これ位の相違はあるものと推定される。

3) 次に Co^{2+} の置換量を一定にした $(\text{CoZn})\text{OAl}_2\text{O}_3$ 系スピネルに, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の置換を試みる。例として, $0.2\text{CoO} \cdot 0.8\text{ZnO}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スピネルの分光反射率曲線を図-7 に示す。この系で, x のある値のスピネルでの Cr^{3+} の吸収の位置は, 図-6 で, 同じ x の

図-6 $\text{ZnO}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スピネルの分光反射率曲線

図-7 $0.2\text{CoO} \cdot 0.8\text{ZnO}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スピネルの分光反射率曲線

値の試料から推定できる。 Co^{2+} の吸収は, $x=0$ では, 約 475, 545, 590, 625 $\text{m}\mu$ にあり, これらの各吸収は,

$x=1$ のクロムスピネル $0.2 \text{ CoO} \cdot 0.8 \text{ ZnCr}_2\text{O}_3$ では、約 490, 575, 615, 660 $\text{m}\mu$ と、いずれも長波長側にシフトして生じる。このスピネルで約 425 $\text{m}\mu$ の吸収は、図-6, 7 の対比から、 Cr^{3+} のものと考えられるが、 Cr^{3+} の吸収は、このほかさらに約 580 $\text{m}\mu$ にあることがわかる。この吸収は、 Co^{2+} の吸収と重複している。このように、 Co^{2+} の吸収も Cr^{3+} の吸収と同様長波長側にシフトする理由は、スピネル格子中、4 配位の位置での $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間距離が、 Cr^{3+} の増すにつれ、長くなるためである。 MgOAl_2O_3 , MgOCr_2O_3 で (4 配位の位置での)、 $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間距離がそれぞれ 1.92, 1.95 Å と報告されており⁴⁾、 ZnO 系スピネルでもクロムスピネル側で、この値が大となり、 Co^{2+} の吸収が、長波長側にシフトするものと考えられる。

2.5 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系茶

1) ZnOCr_2O_3 のスピネルは、 MgOCr_2O_3 と同様、灰緑色で、色調としてはさえない。しかし、この Zn^{2+} や Mg^{2+} を Co^{2+} で置換すると、前述のように 4 配位 Co^{2+} の吸収が生じ、色調も非常に鮮明になる。2.4 では $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系のピーコックを説明したが、 Al^{3+} を全く含まない $(\text{CoZn})\text{OCr}_2\text{O}_3$ の青緑色スピネルも、ピーコックとして市販されている。このスピネルの分光反射率曲線は図-7 に示した。

ZnOCr_2O_3 の Cr^{3+} を一部 Fe^{3+} で置換した $\text{ZnO}(\text{CrFe})_2\text{O}_3$ 系スピネル固溶体では、茶—赤味茶—黒味茶系の色調が得られる。さらに Al^{3+} の入った $\text{ZnO}(\text{AlCrFe})_2\text{O}_3$ 系スピネル固溶体では、得られる色調の範囲はより広くなり、黄味茶—赤味茶—栗茶の呈色が見ら

れる。この $\text{ZnO}(\text{AlCrFe})_2\text{O}_3$ 系スピネル顔料は、一般の無機顔料の分野では使用されていないようである。

2) $\text{ZnO}(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スピネル固溶体の分光反射率曲線を図-8 に示す。 $x=0$ の ZnOCr_2O_3 の吸収は、図-6 にも示した。この Cr^{3+} をわずかに Fe^{3+} で置換すると、その影響は可視部全域で、可成り大きくあらわれ、とくに約 600 $\text{m}\mu$ より短波長側で著しい。 $x=0.05$ の $\text{ZnO}0.95\text{Cr}_2\text{O}_30.05\text{Fe}_2\text{O}_3$ のスピネルでの Cr^{3+} の吸収は、 ZnOCr_2O_3 のそれとの対比から、約 425, 580, 665 $\text{m}\mu$ にあると推定される。しかし、 Fe^{3+} の吸収のため、 ZnOCr_2O_3 でみられた約 505 $\text{m}\mu$ を頂点とする反射の山が完全になくなり、色調は大幅に赤側によっている。これ以上 Fe^{3+} の置換量を増すと、 Cr^{3+} , Fe^{3+} の各吸収は、相互の判別が難しくなる。色調は、 $x=0.2$, 0.4, 0.6 付近で鮮明な茶となるが、 $x=1$ の ZnOFe_2O_3 では黒褐色となる。 $x=0.2\sim0.6$ 付近のスピネルでは、約 670, 690~700 $\text{m}\mu$ に吸収がみられるが、これは Cr^{3+} , Fe^{3+} が共存したとき、とくに明瞭にみとめられる。

3) ZnOFe_2O_3 は MgOFe_2O_3 と同様、各種の釉に分解し、その呈色は不鮮明かつ不安定であるため、セラミック顔料としては使用されていない。しかし、この Fe^{3+} を Cr^{3+} で置換するにつれ、釉に対し、次第に分解し難くなってくる。 Cr^{3+} を含むと釉に対し、顔料が安定になる現象は、とくにスピネル系顔料では顕著である⁶⁻⁸⁾。2.1 での $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のコバルトブルーは、低火度の釉には使用できるが、高火度釉には分解するため、その鮮明な青をだすことは難しい。高火度釉中の呈色は、粉末の色調より赤によった紫味青となる。しかし、2.4 の $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系のピーコックでは、 Cr^{3+} の含量が増すに従い、種々の釉に分解し難くなり、高火度釉でも安定した青緑色系の呈色が得られるようになる。とくに ZnO を含まない石灰釉あるいは石灰バリウム釉では、鮮明で光沢のある呈色が得られる。 Cr^{3+} が入ると、釉に対し顔料が分解し難くなる理由は、現在、明らかでない。しかし、 Cr^{3+} は他の陽イオンと異なり、けい酸塩ガラス中に極めてとけ込み難いことがよく知られており、このことが関連しているものと推察される。

2.6 $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系緑

1) 比較的新しいスピネル系顔料に、この $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系のグリーンがある。ウルツァイト型の $(\text{CoZn})\text{O}$ 系コバルトグリーンにくらべ、分光反射率曲線での反射および 4 配位 Co^{2+} がつくる吸収の谷が、いずれも長波長側に生じる。従って色調は、 $(\text{CoZn})\text{O}$ 系のグリーンが幾分青味をおびているのに対し、この系

図-8 $\text{ZnO}(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スピネルの分光反射率曲線

スピネルでは、逆に黄によった明かるい緑の色調を示す。またこのスピネルは、セルリアンの場合と同様、逆スピネル型でセルリアンがスズスピネルであるのに対し、チタンスピネルである。チタンスピネルには、主なものとして、 2MgOTiO_2 、 2ZnOTiO_2 、 2CoOTiO_2 等があり、後で説明するように、 2NiOTiO_2 の組成のスピネルは生成しない⁹⁾。この系のグリーンは、 2ZnOTiO_2 の Zn^{2+} を、 Co^{2+} と Ni^{2+} で置換した $2(\text{CoNiZn})\text{OTiO}_2$ の組成のスピネルであるが、鮮明な緑を得るためには、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} の量にある制限が加えられる。かつ、顔料としてソフトな製品を得るためには、焼成温度は出来るだけ低くしなければならない。低い焼成温度で、単一スピネルを生成させ、かつ鮮明な緑の色調が要求される。これには、チタンスピネル中、最も低い焼成温度で生成する 2ZnOTiO_2 から出発すればよい。

2) 2MgOTiO_2 のスピネルは、たとえば、炭酸マグネシウムと二酸化チタンとを、モル比で $\text{MgO}:\text{TiO}_2=2:1$ になるように配合し、焼成してつくる際、大体 $1,400^\circ\text{C}$ 以上の加熱を必要とする。著者らの実験でも、モル組成で $2\text{MgO}+\text{TiO}_2$ の配合物を、 $1,000^\circ\text{C}$ で 100 時間保持した試料は、X線分析の結果 MgO と MgOTiO_2 の回折ピークのみで、 2MgOTiO_2 のスピネルは全く生成していなかった。これに対し、同様モル組成で $2\text{ZnO}+\text{TiO}_2$ の配合物では、 $1,000^\circ\text{C}$ 、1 時間の加熱で、ほとんど完全に 2ZnOTiO_2 のスピネルの単一相となる。

このように、両系でスピネルの生成で著しい相違がみられる。この理由の 1 つに、前述の Mg^{2+} と Zn^{2+} の位置選択性の相違がある。 Mg^{2+} は、どちらかというとも 6 配位の位置選択性をもち、4 配位の選択性はない。 $(\text{Ti}^{4+}$ は、最も安定な形として、ルチル型をとることからも、6 配位の選択性をもっていると考えられる)。したがって、 $2\text{MgO}+\text{TiO}_2$ のスピネルの組成に配合しても、 MgO (岩塩型 6:6 配位) と MgOTiO_2 (イルメナイト型、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} とともに 6 配位) の 2 相になりやすく、 Mg^{2+} をより小さい配位数 (この場合 4) の位置に入れるためには、それだけ高い温度での焼成が必要となる。

3) 一方、 Zn^{2+} は強い 4 配位選択性を示すが、6 配位の位置にもある程度入り得る。これは、岩塩型構造をもつ CoO 、 MgO 、 NiO に ZnO が、 $1,400^\circ\text{C}$ でそれぞれ約 30、35、40 モル% 固溶し、岩塩型を保持することからも推定される¹⁰⁾。従って、亜鉛-チタンスピネルで $\text{Zn}[\text{ZnTi}]\text{O}_4$ の陽イオン分布は非常にとりやすいのに対し、マグネシウム-チタンスピネルで、 $\text{Mg}[\text{MgTi}]\text{O}_4$ の陽イオン分布は、かなりとり難いものと考えられる。

図-9 $x\text{CoO}(2-x)\text{ZnOTiO}_2$ 系スピネルの分光反射率曲線

2ZnOTiO_2 が、チタンスピネル中、非常に生成しやすいものである理由の 1 つがここにある。

4) 次に、 2ZnOTiO_2 の Zn^{2+} を、 Co^{2+} と Ni^{2+} とで置換してみる。まず、 Co^{2+} で置換した $x\text{CoO}(2-x)\text{ZnOTiO}_2$ 系スピネルでは、 x すなわち Co^{2+} の少ない組成では、茶褐色のスピネルが生成し、 Co^{2+} が増すにつれてやや緑味をおびてくる。しかし、いずれにしてもその色調は、所期の鮮緑色とは程遠いものである。この系の分光反射率曲線を図-9 に示す。図から、 $x\text{CoO}(2-x)\text{ZnOTiO}_2$ のスピネルには、約 525、590、670~80 $\text{m}\mu$ に吸収があり、その吸収曲線の形状は、紫外部から可視部長波長側にかけ、ゆるやかなスロープとなっている。このうち、525 $\text{m}\mu$ の吸収は、6 配位 Co^{2+} のもので¹⁾、他は、4 配位 Co^{2+} のものである^{1,9)}。また、この系のスピネルでは、図-4 の $x\text{CoO}(2-x)\text{ZnOSnO}_2$ 系スピネルと同様、 Zn^{2+} の強い 4 配位選択性のため、 Co^{2+} が大部分 6 配位の位置に押しやられているため、4 配位 Co^{2+} の吸収は非常に弱い。ただ、図-4 では、4 配位 Co^{2+} のつくる吸収の谷が幾分みられるのに対し、図-9 では、それがほとんどみられない。このことから、 Zn^{2+} の 4 配位選択性の影響を、チタンスピネルの方がより強く受けていると推察される。ただし、図-9 で $x=1.2$ の $1.2\text{CoO} \cdot 0.8\text{ZnOTiO}_2$ のスピネルでは、 Zn^{2+} だけでは、4 配位の位置を全部うめることができず、当然 Co^{2+} も 4 配位の位置に入るようになるため、4 配位 Co^{2+} の吸収が、明瞭にあらわれ、約 590、620~25、670~80 $\text{m}\mu$ に吸収が生じ、この 3 つが総合されて、かなり強い吸収の谷を

図-10 $x\text{CoO}(2-x)\text{MgOTiO}_2$ 系スピネルの分光反射率曲線

つくるようになる。色調も $x \geq 1$ の組成で前述のように緑味をおびてくる。

5) 以上の結果から、 $2(\text{CoNiZn})\text{OTiO}_2$ 系スピネルで、鮮明な緑を得るためには、 Co^{2+} をこのスピネル格子中、6 配位の位置には、入れてはならないことがわかる。では、 Co^{2+} を 4 配位の位置のみに入れたとき、どんな色調になるのか、これは Zn^{2+} を Mg^{2+} と置換した $x\text{CoO}(2-x)\text{MgOTiO}_2$ 系スピネルの分光反射率曲線から推定できる。これを図-10 に示す。図から、 $x\text{CoO}(2-x)\text{MgOTiO}_2$ 系スピネルには、約 505, 590, 620, 670~80 mμ に吸収があり、後の 3 つが強く、総合されて、黄緑から赤の部分大きくカットし、約 480~90 mμ を中心とした反射と相まって、鮮明な青緑色を示している。紫外部から、可成り強い吸収が可視的にくい込んでいるが、これは $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ の相互作用によるもので¹⁾、 Co^{2+} は含んでいるが、 Ti^{4+} を含まない図-1 の $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スピネルや、図-3 の $\text{CoO}-\text{MgO}-\text{SnO}_2$ 系スピネル等では、この部分の吸収はみられない。この $x\text{CoO}(2-x)\text{MgOTiO}_2$ 系スピネルでは、 Co^{2+} がまず 4 配位の位置にある Mg^{2+} を置換し、そこがほぼ置換を終った時点で、6 配位の位置にある Mg^{2+} と置換が始まると考えられる。このため図-9 の $\text{CoO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系スピネルとくらべ色調に大きな相違があらわれる。この結果から、 $2(\text{CoNiZn})\text{OTiO}_2$ 系スピネルで、鮮明な緑を得るためには、 Co^{2+} を 4 配位の位置のみに入れなければならないことがわかる。

6) $\text{CoO}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系スピネルの格子定数は約 8.45

Å 付近であるのに対し、 $\text{CoO}-\text{MgO}-\text{SnO}_2$ 系スピネルのそれは約 8.65 Å 付近で後者の方が大きい。それにもかかわらず、4 配位 Co^{2+} の吸収の位置は、前述のようにチタンスピネルで約 505, 590, 620, 670~80 mμ であるのに対し、スズスピネルでは、各対応する吸収が、約 495, 565, 600, 655 mμ と、逆に短波長側にシフトしている。この理由は、スズスピネルの方が、格子定数は大きい、反対に 4 配位の位置での陽イオン-酸素イオン間距離が短かくなっているためで、0.2 CoO 1.8 MgO TiO_2 と 0.2 CoO 1.8 MgOSnO_2 の各スピネルで、それぞれ 2.00 Å, 1.95 Å と報告されている¹⁾。スズスピネルより格子定数の小さいチタンスピネルで、その色調が緑によっているのはこのためである。

7) 2ZnOTiO_2 の Zn^{2+} を Co^{2+} で置換したとき、 Co^{2+} が 6 配位の位置には入らず、4 配位の位置に入るようにするには、どうすればよいか、これには、一つの方法として、6 配位の位置の Zn^{2+} を最初から全量、6 配位選択性の強い他の陽イオンで置換しておけばよい。ただし、その陽イオンは、 Co^{2+} とともに吸収を生じる際、鮮明な緑の呈色に対し色調を損うものでは使えない。ところが、ここに格好の陽イオンとして Ni^{2+} がある。 Ni^{2+} は $3d^8$ の電子配列をもち、陽イオン中、 Cr^{3+} に次いで 6 配位選択性が強く⁵⁾、かつ 4 配位の位置には極めて入り難い¹¹⁾。換言すると、 Ni^{2+} は 4 配位の位置に入るのを非常に嫌う。このよい例として、次の各例があげられる。 NiOAl_2O_3 のスピネルでは、陽イオン分布は $\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{1.25}]_4\text{O}_4$ のランダムなものとなり、大部分の Ni^{2+} は 6 配位にある。 NiOCr_2O_3 では、 Cr^{3+} の 6 配位選択性が Ni^{2+} のそれより強いので、 Ni^{2+} はやむなく 4 配位の位置に入るが、 $(dy)^4(de)^4$ の配列で $(de)^4$ が軌道不整の効果を与え、スピネルの立方格子が歪み、正方格子となる。また、 $\text{NiO}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}-\text{SnO}_2$ の二成分系では、スピネルは生成しない。この理由は、 2NiOTiO_2 、 2NiOSnO_2 が、それぞれスピネルとなるためには、 $\text{Ni}[\text{NiTi}]_4\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}[\text{NiSn}]_4\text{O}_4$ の陽イオン分布をとらなければならないが、前述のように Ni^{2+} が 4 配位の位置に極めて入り難いため、このような分布はとれず、従ってスピネルが生成しないと考えられる。 2NiOTiO_2 、 2NiOSnO_2 の組成の配合物を焼成し、X線分析すると前者は NiO と NiOTiO_2 、後者は NiO と SnO_2 の回折ピークのみを示す^{8,9)}。

8) $\text{Zn}[\text{ZnTi}]_4\text{O}_4$ の陽イオン分布をもつスピネルの、6 配位の位置の Zn^{2+} を全量 Ni^{2+} で置換し、 $\text{Zn}[\text{NiTi}]_4\text{O}_4$ にすると、この組成 NiOZnOTiO_2 のスピネルもまた、極めて生成しやすい。その理由の 1 つに、各陽イオ

図-11 $x\text{CoO}(1-x)\text{ZnONiOTiO}_2$ 系スピネルの分光反射率曲線

ンが、いずれも個々には強い位置選択性をもっているが、これらが NiOZnOTiO_2 の組成では、全く他を妨害することなく、各要求する位置に必要な数だけスピネル格子中に容易に確保できることがあげられる。さらに、 NiOZnOTiO_2 は後で図に示すように、淡黄緑色のスピネルである。このスピネルの Zn^{2+} を Co^{2+} で置換した $x\text{CoO}(1-x)\text{ZnONiOTiO}_2$ 系スピネルでは、その陽イオン分布は、大体 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}[\text{NiTi}]_4\text{O}_4$ となり、 Co^{2+} は 4 配位の位置のみに入ることになる。この系スピネルの分光反射率曲線を図-11 に示す。図で $x=0$ の NiOZnOTiO_2 には、約 $555\sim60\text{m}\mu$ の緑～黄緑の部分で頂とする反射があり、その長波長側には約 660 および $730\text{m}\mu$ を底とする吸収がある。また、短波長側には、紫外部から強い吸収が可視部に食い込み、これらが総合されて明かるい黄緑を呈している。この Zn^{2+} を Co^{2+} で置換すると、反射の山は短波長側にシフトし、約 $530\sim40\text{m}\mu$ に生じ、その長波長側、約 $590, 630, 680\text{m}\mu$ 付近に 4 配位 Co^{2+} の吸収があらわれる。この 3 つは強く、総合されて、黄～赤の部分にわたる深い吸収の谷をつくり、緑の部分の反射、さらにその短波長側の吸収と相まって鮮明な緑の呈色をする。このうち、 $590, 680\text{m}\mu$ の吸収は、図-9 の CoO-ZnO-TiO_2 系スピネルにも弱いものではあるがみとめられ、図-10 の CoO-MgO-TiO_2 系スピネルでは、ほぼ同じ位置に上記 3 つの吸収が強く生じている。

かつ、 $x\text{CoO}(1-x)\text{ZnONiOTiO}_2$ 系スピネルで、鮮明な緑の色調は、 Co^{2+} の置換量の少ない組成 ($x=0.1\sim0.2$) で得られる。

9) NiOZnOTiO_2 のスピネルで、 Ni^{2+} を Co^{2+} で置換すると、黄緑の色調は一変し、暗い緑となる。この

図-12 $x\text{CoO}(1-x)\text{NiOZnOTiO}_2$ 系スピネルの分光反射率曲線

理由は、 $x\text{CoO}(1-x)\text{NiOZnOTiO}_2$ の組成では、4 配位の位置は Zn^{2+} によって占められており、 Co^{2+} はほとんど全量が 6 配位の位置に入るようになるためである。この系のスピネルの分光反射率曲線を図-12 に示す。図-11 の $x\text{CoO}(1-x)\text{ZnONiOTiO}_2$ 系スピネルと、図-12 の $x\text{CoO}(1-x)\text{NiOZnOTiO}_2$ 系スピネルとにおいて、 x すなわち Co^{2+} の置換量の等しいもの、たとえば $x=0.2$ の各スピネルをくらべると、ともに、約 $590, 630, 680\text{m}\mu$ に 4 配位 Co^{2+} の吸収がみられるが、図-12 では 4 配位 Co^{2+} のつくる深い吸収の谷がなく、図-11 の各スピネルにくらべ約 $550\sim700\text{m}\mu$ 間が、かなり浅い吸収となっている。色調も図-11 の各試料が鮮明な緑を示したのに対し、灰味のオリーブとなる。

10) 2ZnOTiO_2 の Zn^{2+} を Ni^{2+} で置換し、明かるい黄緑色を得るには NiOZnOTiO_2 の組成まで置換しなくても、その半分位の置換、 $0.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnOTiO}_2$ でも十分その色調は得られる。しかし、このスピネルでの陽イオン分布は、大体 $\text{Zn}[\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}]_4\text{O}_4$ となり、 Zn^{2+} はなお 6 配位の位置にもある。このため、この組成で $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ の置換をすると、6 配位の位置にある Zn^{2+} がまず Co^{2+} で置換される。このため色調は、急激に暗くかつ鈍い黄になる。6 配位の Zn^{2+} がなくなって、はじめて Co^{2+} は 4 配位の位置に入りはじめるが、既に強く生じている 6 配位 Co^{2+} の吸収のため、鮮明な呈色は期待されず、実験の結果でも、暗黄緑のものしか得られていない。

11) 要するに、 CoO-NiO-ZnO-TiO_2 系スピネルで、鮮明な緑の色調を得るためには、 Ni^{2+} と Ti^{4+} だけが 6 配位の位置に、 Co^{2+} は Zn^{2+} とともに 4 配位の位置のみ

を占めるよう組成を決めることが必要である。これには、モル比で $\text{NiO} : \text{TiO}_2 : \text{CoO} + \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ とし、かつ CoO/ZnO のモル比を 0.1~0.2 位にするとよい。この系のスピネルは、各陽イオンの位置選択性が、その生成と呈色とに顕著な影響を与える格好の例といえることができる。

2.7 $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系黄橙

1) クロムチタン黄と呼ばれる顔料で、セラミックスの分野では、素地練込用の顔料として以前から使用されてきた。 TiO_2 を母格子とし、ルチル型構造をとるが、この分野では同じルチル型の顔料で、 SnO_2 を母格子としたものが重要な位置を占めている。すなわち、 SnO_2 に V の固溶した黄、Sb の固溶したグレー、Cr の固溶した赤紫、Cr と Co とが固溶したライラック等である。 TiO_2 を母格子としたものは、高温で釉の成分と反応しやすいため、釉の着色には用いられず、従ってセラミック顔料としては、それほど重要な位置にはない。しかし、一般の無機顔料としては、その耐熱性の点からも優れた顔料で、近年種々の分野で利用されるようになった。

2) この顔料は TiO_2 、 Sb_2O_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等の配合物を焼成して得られるが、焼成中、 Sb^{3+} は Sb^{5+} となり、ついで CrSbO_4 が生成する。これはルチル型 TiO_2 中の Ti^{4+} の位置に、 Cr^{3+} と Sb^{5+} とが統計的に分布しているもので、この CrSbO_4 と TiO_2 とが、 $\text{Cr}^{3+} + \text{Sb}^{5+} \rightleftharpoons 2 \text{Ti}^{4+}$ の原子価融通形式の置換により、固溶したものである。 Sb_2O_3 の配合量により色調を調節する。 Sb_2O_3 は、加熱の途中 $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4)$ を生じ、これがルチル型から移行したと考えられる斜方格子であり、ルチル型 TiO_2 に少量ではあるが、 $\text{Sb}^{3+} + \text{Sb}^{5+} \rightleftharpoons 2 \text{Ti}^{4+}$ の形式で固溶するものと考えられる。 Sb_2O_3 を増すと、やや橙味が強くなる。前述の SnO_2 に Sb の固溶したグレーは、一般にアンチモンすずグレーと呼ばれ、青味のある美しいグレーの呈色をする。この場合も Sb_2O_4 が、 $\text{Sb}^{3+} + \text{Sb}^{5+} \rightleftharpoons 2 \text{Sn}^{4+}$ の原子価融通の形式で、母格子となる SnO_2 に固溶しているものと考えられる。

3) 粉末試料の分光反射率曲線を図-13 に示す。また、この試料を半磁器質素地に 5% 配合し、1,230°C に焼成した結果も図中に併記する。紫外部から強い吸収が可視部約 500 m μ 付近までくい込み、約 640 m μ に反射の山、その長波長側に、約 720 m μ を底とする浅い吸収がある。これらが総合されて、濃い橙黄色を示す。素地に練込んだ試料の分光反射率曲線は、粉末のそれと大体同じ形状で、素地中顔料が分解しないで残っていることがわかる。

図-13 $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系顔料と、その練込素地の分光反射率曲線

4) Sb_2O_3 のかわりに、タングステン酸塩を用いると、更に赤味をおびたものが得られる。この場合、焼成中に Cr_2WO_6 が生成し、この化合物は三重ルチル型構造をとる。この Cr_2WO_6 が、 $2 \text{Cr}^{3+} + \text{W}^{6+} \rightleftharpoons 3 \text{Ti}^{4+}$ のやはり原子価融通形式で、ルチル型 TiO_2 中に固溶するものと考えられる。

2.8 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系茶(黄褐色)

一般にタン(tan)と呼ばれる鉄系スピネル ZnFe_2O_4 、 MgFe_2O_4 がある。 ZnO あるいは MgO と $\alpha\text{-FeOOH}$ とをほぼ当モル配合し、1,000°C 前後の焼成で得られる。水溶液から、共沈により混合物を調製することもある。 ZnO と $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 MgO と $\alpha\text{-FeOOH}$ の配合割合をモル比で 1:1 前後で加減することにより、色調を黄味から赤味のものに変えることができる。これらのスピネルは、前述のように各種の釉で分解し、その呈色は一般ににぶく、 ZnFe_2O_4 ではとくにこの傾向が著しい。このため、セラミック顔料としては用いられていない。しかし、一般の無機顔料としては、耐熱性があり、大体ベンガラ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)と同じように扱える。その分光反射率曲線を図-14 に示す。ともに約 500 m μ 付近まで、紫外部から強い吸収がくい込み、これより長波長側で、急激に反射が大となり、いずれも濃いオレンジ色となる。この紫外部からの吸収が、可視部へくい込むのは、ベンガラの方でより強くあらわれる。図-14 中に、赤口ベンガラの吸収曲線を示してあるが、約 550 m μ 付近までが深い吸収となり、色調は赤味あるいは紫味赤の強いものとなる。陽イオン分布は、 ZnFe_2O_4 が $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ 、 MgFe_2O_4 では、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}[\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}]\text{O}_4$ とランダ

図-14 鉄スピネル系顔料(タン)の分光反射率曲線

ムスピネルであり、後者で Fe^{3+} は 6 配位だけでなく、4 配位の位置にもある。このため、吸収曲線の形状が、相互に幾分異なっているものと推察される。

2.9 黒

1) 黒色顔料は、一般の無機顔料でも耐熱性の大きいものは、セラミック顔料と同様、スピネル系のもので占められている。ここでは、セラミック顔料の表示で最もよく用いられる形式、すなわち、 $\text{CoO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系のピーコックを Co-Zn-Al-Cr のように、酸素を省略して示す形式で種々の顔料を示すことにする。一般の無機顔料では、 Cu-Cr-Fe 、 Cu-Cr-Mn 系のものから、更に耐熱性の大きいものになるとセラミック顔料と同じ Co-Mn-Cr-Fe 、 Co-Ni-Cr-Fe 系スピネルが用いられる。セラミック顔料の黒には、このほか Co-Ni-Mn-Cr-Fe 、 Co-Ni-Mn-Al-Cr-Fe 系等のスピネル固溶体がある。黒色顔料では、その分光反射率曲線の上で、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 等の各イオンの吸収を識別することは、ほとんどできない。しかし、スピネル型の顔料として、その構造と陽イオン分布をみると、ある種の遷移金属イオンにより、元来立方晶のものが正方晶に歪むという変形がよくみられ、その点複雑で、また興味深い所でもある。一般の無機顔料では、鮮明な黒の色調を得るためには、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 等が必要とされ、セラミック顔料では、先に示したように Co^{2+} が不可欠の成分とされ、さらに多くの場合、これに Ni^{2+} が加えられる。

2) まず $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ では、陽イオン分布は $\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ となるが、 Cu^{2+} は $3d^9$ で、これが 4 配位の位置に入るため $(d\gamma)^4(de)^5$ の電子配列となり、 $(de)^5$ の軌道不整のため歪んで正方晶となる。これを正方晶スピネルと呼ぶことがある。 CuOFe_2O_3 では、陽イオン分布は Fe

$[\text{CuFe}]\text{O}_4$ の逆スピネルのタイプである。ここでは、 Cu^{2+} が 6 配位の位置に入るため $(de)^6(d\gamma)^3$ の電子配列となり、この $(d\gamma)^3$ の軌道不整により、やはり変形し、正方晶スピネルとなる。また CuOMn_2O_3 では、その陽イオン分布は $\text{Cu}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ で、 $3d^9$ の Cu^{2+} が 4 配位、 $3d^4$ の Mn^{3+} が 6 配位に入る。6 配位の Mn^{3+} では $(de)^3(d\gamma)^1$ の電子配列となり、 $(d\gamma)^1$ が不整を生じ、 $\text{CuO-Mn}_2\text{O}_3$ では変形を起こす原因となる陽イオンが 2 つある。しかし、この歪み、すなわち Jahn-Teller 歪みは、この場合、競合的打消しとなり、正方晶とならず立方晶が保持されている¹²⁾。また $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuOFe}_2\text{O}_3$ 系では、両端が正方晶スピネルであるが、 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ に近い部分をのぞき、可成り広い組成で $\text{CuO}(\text{CrFe})_2\text{O}_3$ のスピネルが得られる¹³⁾。 $\text{CuOMn}_2\text{O}_3\text{-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ 系でも、 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の置換を約 70 モル%行っても立方晶を保持している¹⁴⁾。また CuOMn_2O_3 で $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の置換を 50 モル%行った CuFeMnO_4 でも、同様スピネル型を保持している¹⁵⁾。 $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{MnOMn}_2\text{O}_3)$ の正方晶スピネルを加えた $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuOFe}_2\text{O}_3\text{-MnOMn}_2\text{O}_3$ 系でも、 CuOFe_2O_3 に近い部分で可成り広い範囲にわたり、スピネル型固溶体が生成する¹³⁾。

3) セラミックスの分野で使用される黒は、前述のように、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} のほか Co^{2+} が不可欠の成分となり、更にこれに Ni^{2+} が配合され、 $(\text{CoNi})\text{O}(\text{CrFe})_2\text{O}_3$ 系スピネル固溶体が主体となるものがある。Mn を配合することもあるが、多く加えると色釉の場合、発泡する。 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ は、前述のように、 $\text{Ni}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ の陽イオン分布で、 $3d^8$ の Ni^{2+} が 4 配位の位置に入る。このため $(d\gamma)^4(de)^4$ の電子配列となり、 $(de)^4$ が軌道不整を生じ、やはり正方晶スピネルとなる。しかし、この Ni^{2+} を逐次 Co^{2+} で置換してゆくと、立方晶となる。黒の色釉は、石灰バリウム釉で鮮明なものが得られるほか、 PbO を含むフリットで特にその色調がさえる。有鉛フリットで美しい黒の色調を出すためには、 ROR_2O_3 のスピネル組成よりも幾分 $\text{RO}(\text{R}=\text{Ni}^{2+}+\text{Co}^{2+})$ の多いもの、あるいは、 ROR_2O_3 のスピネル固溶体のほかに、 $2(\text{Co}, \text{Ni})\text{OSiO}_2$ 系固溶体を幾分混在させた方がよい結果が得られるようである。この理由は、まだ不明である。

3. おわりに

セラミック顔料の中で、一般の無機顔料の仲間入りした数種のスピネル顔料を中心に、その組成と色調につき説明した。全般的にみて、無機顔料の発色についての理論的な説明は、まだ完全にはなされておらず、多くの実験結果をふまえて説明を加えた。その中で、セラミッ

ク顔料についても、二、三の例でふれてみた。

前述のように、一般の無機顔料とセラミック顔料とは、無機顔料の中で別のグループをつくっている。しかし、ここで述べたように、セラミック顔料の耐熱性が注目され、いくつかの顔料が一般の無機顔料の使用されている分野で利用されるようになった。一方、一般の無機顔料で鮮明な赤橙～赤の呈色で知られている Cd(SSe)系のものを、 $ZrSiO_4$ でコーティングし、セラミック顔料として用いようとする試みがある。これらはいずれも、一般の無機顔料とセラミック顔料との間で、交流が始まったことを示している。ある分野で提起された問題の解決策は、それと一見関係のないようにみえる他の分野にあることが往々にしてある。今後、この両者間の交流が活発になり、その発色の理論的裏付けと相まって、顔料がよりすっきりとした形で把握され、多くの人々が興味をもたれるようになることを期待している。

文 献

- 1) O. S. DuMont, H. Brokopf und K. Burkhardt : *Z. anorg. allgem. Chem.*, 295, 7~35 (1958)

- 2) 大塚 淳 : 窯協, 81 [2], 49~63 (1973)
- 3) 大塚 淳 : 窯協, 73 [9], 196~206 (1965)
- 4) D. Reinen und O. S. DuMont : *Z. anorg. allgem. Chem.*, 312, 121~34 (1964)
- 5) A. Navrotsky and O. J. Kleppa : *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 2701~25 (1967)
- 6) 大塚 淳, 藤橋雄一郎 : 窯協, 82 [2], 114~25 (1974)
- 7) 大塚 淳, 北村和夫 : 窯協, 83 [7], 347~61 (1975)
- 8) 大塚 淳, 羽田 肇 : 窯協, 84 [2], 76~84 (1976)
- 9) 大塚 淳 : 窯協, 73 [8], 170~80 (1965)
- 10) 大塚 淳, 中村 博 : 窯協, 85 [6], 286~94 (1977)
- 11) 黒田寿雄 : 化学と工業, 15, 1132~41 (1962)
- 12) 桐山良一 : 構造無機化学Ⅲ, 69~70 (1978) 共立出版
- 13) N. Baffier et M. Huber : *Compt. rend.* 270 C, 1802~4 (1970)
- 14) R. Moret, N. Baffier et M. Huber : *Compt. rend.* 272 C, 455~57 (1971)
- 15) P. P. Jogalekar and A. P. B. Sinha : *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, 51, 9~13 (1967)

協賛関係

第 29 回腐食防食討論会プログラム

主催 (社)腐食防食協会

協賛 (社)色材協会 他

日時 昭和 57 年 10 月 13 日(水)~15 日(金)

会場 愛知県産業貿易館 西館 10F 大会議場 (名古屋市中区丸の内 3-1-6 TEL (052)231-6351)

日程表 講演発表 17 分, 討論 8 分, 計 25 分

[10 月 13 日]。塗装・インヒビター (5 件)。特別講演 / 海洋構造物の防食対策について (川崎重工業 松田昭三)。腐食試験と評価 (6 件)。総合討論(I)腐食試験 [10 月 14 日]。応用腐食割れ (12 件)。水素の挙動 (4 件)。種々の環境中での腐食 (8 件)。合金の腐食 (5 件)。エロージョン・コロージョン (3 件)。懇親会 [10 月 15 日] 特別講演 エネルギー開発と腐食防食 (東京大学 笹木和雄)。ステンレス鋼の耐食性 (8 件)。総合討論(II)応力腐食割れ

申込方法 所定用紙で 9 月 25 日までに申込まれた方には予稿集を送ります。お問い合わせは(社)腐食防食協会 (東京都千代田区神田 神保町 2-23) TEL (03)261-3275

未来を語るセミナー(3)

新しい時代の塗装管理のために

主催 (社)日本塗装技術協会

協賛 (社)色材協会 他

日時 昭和 57 年 11 月 5 日(金)

会場 日本化学会講堂 (東京都千代田区神田駿河台) TEL (03)292-6161

定員 80 名 (受付順)

会費 会員ならびに協賛学協会会員 13,000 円, 非会員 19,000 円 (テキスト, 昼食を含む)

申込先 日本塗装技術協会 (東京都千代田区 神田 錦町 3-20 山京ビル) TEL (03)291-0538

講演内容 (1)塗装管理上のポイント (日本ペイント <株>日笠 明) (2)塗料と塗膜の新知識 (日本油脂 <株>萩原史巨) (3)各種塗装機器の上手な使い分け (岩田塗装機工業 <株>久能和俊) (4)塗料と塗膜の新しい評価法と試験機器の選択 (関西ペイント <株>二階堂紀雄) (5)補足講演と質疑応答 (全講師)