酸化鉄系無機顔料についての研究

浅岡 裕史

Hiroshi Asaoka

1. 研究を始めた動機

修士課程修了後、日本と米国の事業用（プロ）操縦士の資格を取得し就職活動中にご縁があって研究室に戻ってきた。当時、研究室では日本初の人工赤色無機顔料である「吹屋ベンガラ」の色彩についての研究がスタートするところであった。修士課程では、私は垂直磁化膜の開発を目的として、四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）と酸化コバルト（ CoO ）又は酸化ニッケル（ NiO ）の積層人工格子薄膜を真空蒸着装置によって作製し研究していた。「吹屋ベンガラ」の主成分が三二酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）であり、同じ酸化鉄ということもあって担当することとなった。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の色彩についての研究は1950年代より詳細になされており、粒子径や粒子形に依存するものであった。球状で粒子径が小さい（約100nm） $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は赤黄色を呈し、粒子径が大きくなるに伴い、暗赤色・紫色・暗紫色と変色する。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、硫酸鉄や硝酸鉄等を焼成することで得られるが、その焼成温度あるいは焼成時間の増加に伴い、粒成長し系統的に変色する。

ところで、「吹屋ベンガラ」は備中吹屋村（岡山県）にて1704年から製造が開始された。その製造方法は、銅鉍山から採掘された硫化鉄鉍からローハ（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を抽出した後に焼成するものであった。他の地方でもドライコベンガラといった各種ベンガラが製造されたが、「吹屋ベンガラ」の赤黄色が最も上質であったため日本全国で陶磁器、漆塗り、家屋への着色顔料としてのみならず、防錆剤や研磨剤とし

て使用された。陶工達が、「吹屋ベンガラ」を九谷焼に、「吹屋ローハ」を有田焼の赤絵に愛用したことから、いかに上質な赤黄色を呈していたかが理解できる。しかし、製造工程中に SO_x を排出する公害問題のため1965年に製造中止となり、現代は無公害法（湿式法）により球状で粒子径が約100nmの赤黄色無機顔料（主成分： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）が製造され市販されている。

しかし、今なお陶工達は「吹屋ベンガラ」の再現を切望している。そこで、「吹屋ベンガラ」の色彩およびその特性について研究したいと強く思うようになった。

2. 研究遂行上感じたこと

柿右衛門の赤絵に代表されるような陶磁器の赤上絵付けは、ベンガラと釉薬を良く混合した絵の具にて絵付けした後、820℃の高温で定着加熱する。しかし、通常赤黄色を呈する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は820℃で加熱すると暗赤色に変色する。ところが、柿右衛門の赤絵では、大別すると3種類の赤色を使い分けており、なかでも花鳥といった作品の最も重要なものに赤黄色を用いて重宝している。そこで、「吹屋ベンガラ」に高温加熱定着しても変色の起こらない特性があるのではないかと考えた。当然作品は釉薬中のベンガラの発色であるので、加熱時に起こるベンガラと釉薬の反応や、釉薬中でのベンガラの分散状態が大きく影響を及ぼしている。しかし、作品作製の詳細は陶工たちの一子相伝であり、これまで研究者は研究を厳密に遂行するための情報を知り得ることができなかった。そこで私はベンガラに焦点を絞って検討を行った。

現存する「吹屋ベンガラ」のキャラクターゼーションを行うことにより、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SiO_2 の微量成分が検出された。ともに、地中に多く含有されており製造工程中の混入は十分に考えられる。また、硫化鉄鉍に存在していたとも予想できる。しかし、主成分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数が縮んでおりEDX分析からAl元素が高分散していたことから、Al固溶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の仮説をたてた。学位論文をまとめ終わってみて、この仮説から研究が大きく展開したと感じられ非常に幸運であった。なにより、非常に多くの方々のご親切丁

2004年4月13日受付

岡山大学大学院 Venture Business Laboratory

(〒700-8530 岡山市津島中3-1-1) TEL 086-251-8107

< 著者紹介 >

平成7年岡山大学工学部精密応用化学科卒業、平成9年岡山大学大学院工学研究科精密応用化学専攻博士前期課程修了、平成16年岡山大学大学院自然科学研究科物質分子科学専攻博士後期課程修了、工学博士
専門：無機材料化学 主に酸化鉄系物質を扱い、新規機能性材料（顔料、磁性体薄膜、脱塩処理剤）の開発を研究している

Fig. 1 FE-SEM image of Fukiya Bengara

寧にご指導を賜ることが出来た事が最大の幸せであった。

3. 主な研究成果

赤色無機顔料は古代から壁画などに用いられてきたが、その需要は現在でも19万トンと有色顔料中第1位である。近年では、トラフィックペイントとしてアスファルトの着色や景観のために壁にも着色されている。作業の迅速化のために高温定着（800℃以上）が主流となっている。ここで問題となるのが定着によるベンガラの変色であり、変色の起こらない耐熱性を有したベンガラの開発が求められていた。その開発に成功したことが主な研究成果である。

きっかけとなった基礎実験は以下の通りである。従来法である固相法により作製されたAl固溶 α -Fe₂O₃の固溶域は高温であるほど広がるが、1100℃でもわずか5%であった。そこで固溶域の拡大を目的として新規合成法である錯体重合法を用いることによって、同じ1100℃にて12%のAl固溶に成功した。このことにより、作製時の焼成温度と時間だけでなく、Al固溶量によっても系統だった色彩の変化を見出すことを見出した。その色彩変化の大きな要因の一つは、Al固溶が加熱により引き起こされるベンガラの粒成長を顕著に抑制することであった。Fig. 1に吹屋ベンガラのSEM写真を示す。粒子径が約100nmの球状粒子であることがわかる。Fig. 2に1000℃の高温加熱で固溶量を変化させて作製した試料と吹屋ベン

Fig. 2 Color a^*b^* values : Fukiya Bengara and the prepared 0%, 5% and 10% Al substituted samples

ガラの測色結果を示す。横軸 a^* は赤色を示し縦軸の b^* は黄色を示す。 a^* 値と b^* 値が共に大きくなると鮮やかな赤黄色を呈していることになる。作製した試料は固溶量の増加に伴い赤黄色が鮮やかになり、10%固溶 α -Fe₂O₃は吹屋ベンガラとほぼ同等の色彩となった。それぞれの粒子径は0%固溶にて約2 μ m, 5%固溶にて約1 μ m, 10%固溶にて約180nmであった。

4. この研究の応用分野と今後の展開

黄色無機顔料（2PbCrO₄・PbSO₄）は赤色無機顔料に次いで需要があり、その色彩が有機顔料に匹敵するほど鮮やかであることから工事用車両やトラフィックペイント等に広く用いられている。しかし、労働安全衛生法の鉛中毒予防規則に規制されている化学物質であるため、無公害な代替材料の開発が急務となっている。鮮やかさに劣るものの代替材料の一つに α -FeOOHがあるが、300℃にて α -Fe₂O₃への相変態に伴い赤色に変色する。そこで、これまでに酸化鉄系無機顔料の光の吸収帯域の制御法も見出していたことから、高温定着加熱による変色の起こらない酸化鉄系黄色無機顔料の開発に取り組み始めた。様々な色彩の酸化鉄系無機顔料を作製できる可能性を秘めている。

文献リスト

- 1) 浅岡裕史, 草野圭弘, 中西 真, 藤井達生, 高田 潤: “吹屋ベンガラのキャラクターゼーションとFe₂O₃-Al₂O₃系赤色顔料の合成”, 粉体および粉末冶金, **50**, 1062-1067 (2003)
- 2) Asaoka, H., M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Y. Kusano and R. Murakami: “REPRODUCTION OF JAPANESE TRADITIONAL PIGMENT BASED ON IRON OXIDE POWDERS WITH YELLOWISH RED COLOR”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **712**, 435-440 (2002)
- 3) Asaoka H., M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Y. Kusano and R. Murakami: “THE INFLUENCE OF THE ADDITIONAL ELEMENT AND THE HEAT TEMPERATURE UPON TRADITIONAL RED PIGMENT”, Science for New Technology of Silicate Ceramics, **34**, 63-68 (2003)
- 4) 浅岡裕史, 中西 真, 藤井達生, 高田 潤: “赤色顔料「吹屋ベンガラ」のキャラクターゼーションと再現”, 近世日本における科学・技術の源流 - 「江戸のモノづくり」第3回国際シンポジウム, 145-148 (2003)

(学位取得は2004年3月, 岡山大学)