

ナノメートルサイズの酸化物の超微粒子は新しい発色材（顔料、カラー印刷用インク）として期待されている。本研究では、様々な金属酸化物等の微粒子を作製し、今までになかった発色の顔料開発を目的とした。昨年度は鉄、銅、マンガン、コバルトの各種酸化物微粒子を水熱合成により合成し、各微粒子の特性評価を行った。本年度は合成した酸化鉄の微粒子を用いて下絵付絵具用の顔料を作製する検討を行った。

### 1. はじめに

陶磁器、特に磁器製品に用いられる、もっとも一般的な下絵具は、呉須に代表される酸化コバルト系の藍色であるが、この他にも黒、緑、ピンク等の色の下絵具が存在する。しかしながら、下絵具は上絵具に比べ、色数が少なく、また彩度も劣っており、より色鮮やかで、様々な色調の下絵具用顔料が望まれている。

下絵具で利用可能な赤系顔料では、硫化セレンをジルコンで封入したものが有名であるが、有害性がある硫化セレンを使用しているために不安な点がある。

この他の赤系陶磁器下絵具は銅や金等の釉裏紅もあるが、焼成条件などによって発色が大きく影響され、安定な発色を得るのは難しい。

一方、ベンガラ等の酸化鉄は陶磁器上絵の赤（赤茶）系顔料として一般的で、発色が強く、安全であり、さらに安価であるという特徴を持っているが、1000℃以上の焼成によって、暗いこげ茶、または黒色に変色してしまうために、赤系の下絵具としては用いられていない（但し、こげ茶色や黒色の下絵具顔料としては広く用いられている）。

本研究では、赤系の酸化鉄をジルコン等

で包み込み、耐熱性、耐薬品性に優れる赤茶系の下絵付絵具用顔料の合成を試みた。

### 2. 実験方法

酸化鉄微粒子は、試薬の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 0.1mol/l 水溶液を原料として用いた。この溶液をガラス製容器に入れ密閉し、乾燥器を用いて、100℃で18時間加熱して、水熱合成（通常水熱合成）を行い、酸化鉄粒子を合成した。

得られた酸化鉄微粒子をオキシ塩化ジルコニウム8水和物水溶液と攪拌、混合した後に、シリカ源として水ガラスを加え、さらに pH 調整した後に、沈殿物を濾過、水洗、乾燥を行い、固形物を得た。この固形物を粉砕し、所定の温度で焼成した後に、さらに粉砕して酸処理を行って、試料を作製した。

得られた試料は、XRD、FE-SEMを用いて、構造や粒子形態等を評価した。また、この試料を下絵具として用い、発色の確認を行った。

### 3. 結果と考察

ジルコン・鉄系の顔料としては、ジルコニア、シリカ、鉄源に鉍化剤を混合し焼成して得られるコーラルピンク（ピンク顔料）

が有名である。

このジルコン・鉄系ピンク顔料の発色メカニズムはジルコン結晶格子中に  $\text{Fe}^{3+}$  のイオンを数%固溶させることにより発色させたもので、コーラルピンクという名前のおおり、薄いピンク色で、上絵の鉄赤に比べると発色は、強くない。

今回の研究では、上記のコーラルピンク顔料とは異なり、昨年度合成した 50~100 nm の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子をジルコンの結晶に封入させるために、発色自体は酸化鉄微粒子に依存されるので、従来のコーラルピンク顔料より強い発色の赤茶系ジルコン顔料が得られる可能性があるのではないかと考え実行した。

図1は今回の合成実験で用いた酸化鉄微粒子の TEM 写真で、50~100 nm 程度の大きさの球状粒子であることが解る。また、昨年 X 線回折結果から、この粒子はヘマタイトであることが解っている。図2は、今回用いた酸化鉄微粒子で、赤茶色である。

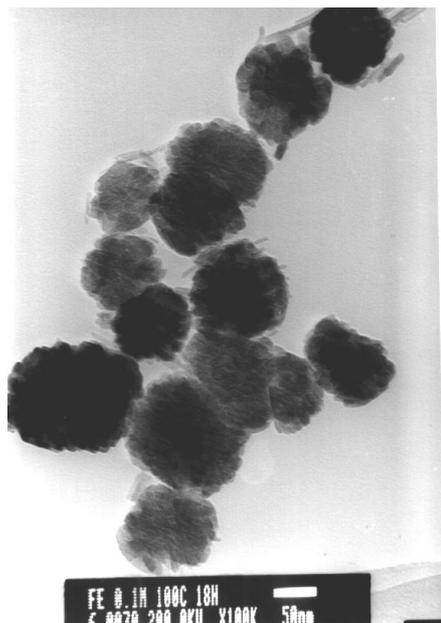


図1 酸化鉄微粒子の TEM 写真



図2 酸化鉄微粒子

この酸化鉄微粒子を用い、前記の実験方法で作製した試料を図3に示す。市販のベンガラ（酸化鉄）は、1300℃の焼成で、黒く変色しているが、今回作製した試料は、1300℃焼成でも、市販のベンガラのように黒く変色していない、しかしながら、900℃焼成の市販のベンガラと比べるとやや赤みが減り、茶色がかっている。



図3 作製した試料

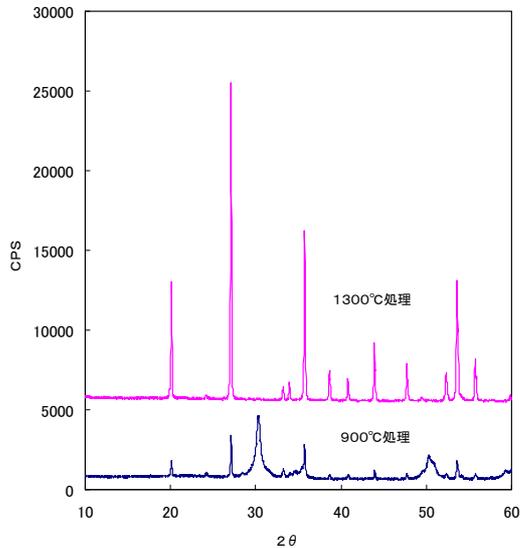


図4 作製した試料のX線回折結果

図4は、作製した試料のX線回折結果である。これから、ジルコン、ヘマタイトのピークが確認できる。また900°C処理をしたものは、バテライト（ジルコニア）のピークが確認され、ジルコンの生成が十分に進んでいないことが解るが、1300°C処理を行った試料では、バテライトのピークはなくなり、ジルコンの生成が進んでいることが解る。

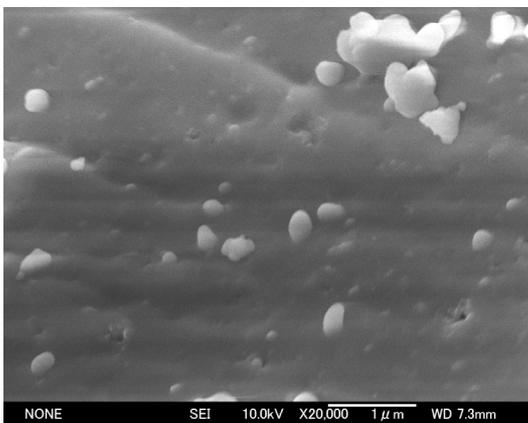


図5 作製した試料のFE-SEM写真

図5は作製した試料のFE-SEM写真である。この写真には、約100µm程度の白く光った粒子らしき物が、組織全体に分散している様子が分かるが、この粒子は酸化鉄微粒子であると思われる（これは後日、EDS等の元素分析で確認予定）。



図6 下絵具試験；1300°C酸化焼成（上から市販のベンガラ、900°C処理試料、1300°C処理試料）

図6は市販のベンガラ及び今回作製した試料（900°C処理、1300°C処理）を下絵具として使用し、1300°C酸化焼成した陶板（右半分を施釉）である。

市販のベンガラは、施釉部分、無釉部分

がともに黒く変色しているが、今回作製した試料は、市販のベンガラと比べると黒変色が押さえられて、茶色を呈している。また、900℃処理の試料が1300℃処理の試料より、彩度の低下（こげ茶色への変色）が少なくなっている。しかしながら、施釉部では900、1300℃処理の試料共に、発色が弱くなり、変色も大きくなっている。

このような施釉部での退色現象は、酸化鉄とジルコンの割合を変えたり、またジルコンの原料の組成比を変える等、作製条件を変えた試料でも同様に生じた。

還元焼成の場合は、酸化焼成よりも退色現象が大きく赤茶発色はしなかった。

#### 4. まとめ

酸化鉄の微粒子は  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 0.1mol/l 水溶液を原料として用いて、100℃で水熱合成を行い、酸化鉄粒子を合成した。得られた酸化鉄微粒子をオキシ塩化ジルコニウム8水和物水溶液と攪拌、混合した後に、水ガラスを加え、焼成して、試料を作製した。

作製した試料は、X線回折測定等の結果から、酸化鉄微粒子（ヘマタイト）がジルコン中に分散していることが解った。

この試料を陶磁器下絵具として使用した場合（1300℃酸化焼成）、無釉であれば、ある程度、茶色を呈していた。しかしながら、この絵具上に施釉した場合は、発色が弱くなり、変色も大きくなっている。

今後は、酸化鉄・ジルコン複合材料の作製条件を変えて、より発色が赤く、強く、さらに施釉しても退色が少ない顔料の開発を進める予定である。