

県産多孔性材残渣を用いた無機顔料の開発

化学食品部 ○高橋宏 竹田大樹

1. 目 的

石川県では、能登珪藻土や軽石など多孔性の材料が産出され、能登珪藻土はコンロや珪藻土れんがなど断熱製品の原料として、軽石は溶鉱炉の除滓剤や肥料用フィラー材などに利用されている。図1に示す断熱製品の加工工程で発生する削り粉や、軽石の精製時に発生する洗浄残は、毎月数トンレベルで廃棄されておりこれら多孔性材残渣の再利用策が求められている。

一方、石川県の伝統産業である九谷焼上絵材料のガラス粉は、鉛溶出基準対応のため無鉛化が進んでいる。無鉛化に伴い、金ナノ粒子を赤色顔料として利用した新規の赤絵具が開発されているが、金のコスト高が課題となっている。赤色顔料は需要が高い材料であるが、カドミウムレッド（硫セレン化カドミウム： $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ ）など毒劇物指定物質を含むものが多く、安価で安全な赤色顔料が求められている。赤色顔料の一つであるベンガラ（酸化鉄：ヘマタイト Fe_2O_3 ）は、安全で安価な材料であるが焼成など熱が加わる環境下では、酸化鉄粒子の凝集により黒色化する課題がある。

本研究では、多孔性材残渣に元の多孔性材が多く含まれていることに注目して、粒子中の細孔あるいは粒子表面の凹凸に酸化鉄粒子を取り込み、高温下での酸化鉄の凝集を防ぎ赤色の発色が維持される顔料の合成を検討した。



図1 多孔性材残渣
(左) 珪藻土れんが削り粉, (右) : 軽石洗浄残

2. 内 容

2.1 顔料の合成

合成は残渣に酸化鉄粉末を所定量混合する粉末混合法と、残渣に鉄系水溶液を含浸する水溶液含浸法の二種類の方法で行った。混合または含浸後、大気中 1000~1300℃/3 時間保持で焼成し合成物を得た。それぞれの合成物は、赤色の外観を有する粉末であった。図2に珪藻土れんが削り粉を使用し、酸化鉄濃度 10%, 1000℃/3 時間焼成して得た合成物のX線回折プロファイルを示す。その結果、珪藻土由来の酸化ケイ素（石英，クリストバライト）と、酸化鉄（ヘマタイト）のピークが確認できた。

2.2 顔料の評価

合成物の発色性評価は、九谷焼用の上絵具に調整して行った。上絵サンプルは、絵具中

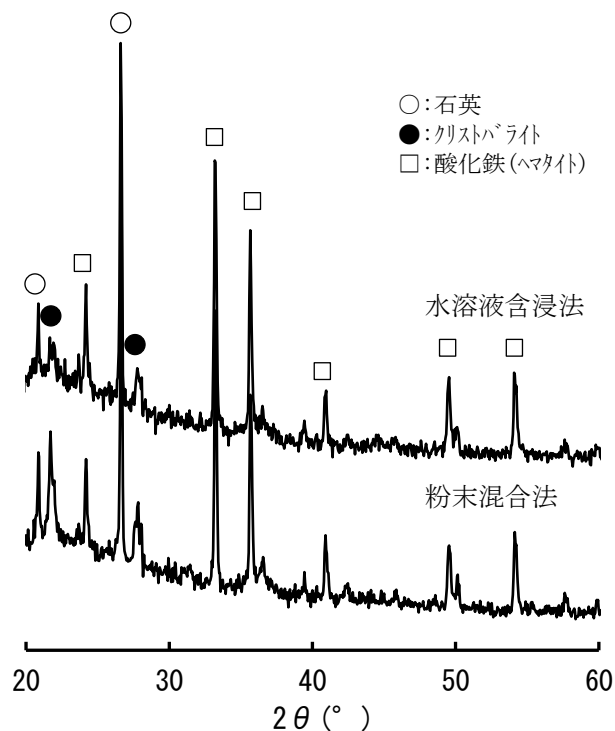


図2 合成した顔料のXRDプロファイル

表 1 合成顔料の発色評価

多孔性材残渣 アルミナゾルコート	珪藻土れんが削り粉 (酸化鉄5mass%, 1200℃焼成)			軽石洗浄残 (酸化鉄10mass%, 1200℃焼成)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
なし	48.5	13.4	13.4	47.5	11.3	9.6
あり	29.5	26.0	23.8	45.3	25.9	24.2

上絵条件：無鉛絵具、顔料10%添加、835℃/15分焼成

の顔料の分散性や透明感などの状態を確認し、測色計（L*a*b*表色系）で測定を行った。なお、本研究ではL*a*b*表色系において赤色成分a*値が20以上となることを目標とした。

粉末混合法で作製した合成物の発色は鉄イオン由来の黄色系となり、赤系顔料合成には不向きな方法であった。一方、水溶液含浸法で作製した合成物は赤系の発色がみられ、赤系顔料合成方法として有望な手法であった。なお、珪藻土れんが削り粉では酸化鉄濃度5mass%、軽石残渣では酸化鉄濃度10mass%の1200℃焼成の合成物が高いa*値を示したが、目標値20には届かなかった。目標達成に向けて作製した酸化鉄濃度20mass%以上の合成物の上絵発色は、茶系や黒系となり上絵焼成過程で酸化鉄の凝集の影響がみられたため、5～10mass%を中心に検討を行った。

水溶液含浸法では、合成物の酸化鉄濃度に関わらず水溶液溶質である塩化鉄の潮解性による合成の再現性低下が懸念され、潮解性防止対策が必須であった。そこで凝集防止と潮解性防止を目的に、焼成前の粒子表面へのアルミナゾルコーティングを検討した。アルミナゾルコーティングを施した結果、表1に示すように上絵発色評価で、a*値が目標値を達成することができた。

図3は本研究で合成した顔料を用いて試作した上絵サンプルである。合成時の酸化鉄濃度や、上絵具への顔料添加量を変えることにより発色調整が可能であった。

3. 結 果

県産多孔性材残渣を使用して、赤系顔料を開発した。残渣に鉄系水溶液を含浸させる水溶液含浸法が、赤系顔料合成に有効であった。珪藻土れんが削り粉では酸化鉄濃度5mass%、軽石洗浄残では酸化鉄濃度10mass%、アルミナゾルコーティングを施し、1200℃/3時間焼成で合成した顔料が、上絵発色評価で目標のa*値20以上を達成した。

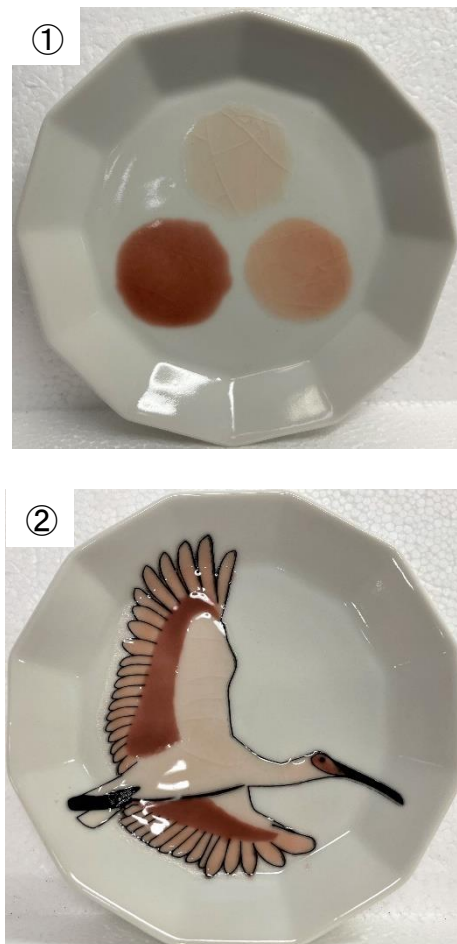


図3 軽石洗浄残使用顔料上絵サンプル

①色味試験サンプル

(左下) 顔料：酸化鉄濃度10%，上絵添加量：15%

(中上) 顔料：酸化鉄濃度5%，上絵添加量：10%

(右下) 顔料：酸化鉄濃度5%，上絵添加量：15%

②上絵試作サンプル