

県産多孔性材残渣を用いた無機顔料の開発

高橋宏* 竹田大樹*

石川県産出の多孔性材である能登珪藻土や軽石の残渣物の有効活用を目的に、これらの残渣と酸化鉄を組み合わせた赤系顔料の開発を行った。顔料を九谷焼上絵具に調整して発色評価を行い、 $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 値20以上を目標値とした。残渣粉末に鉄系水溶液を含浸させて合成した「水溶液含浸法」が顔料合成方法として有効であった。含浸後にアルミナゾルコートを実施すると顔料の発色向上に効果的であった。能登珪藻土残渣では酸化鉄濃度5 mass%相当、軽石残渣では酸化鉄濃度10 mass%相当の鉄系水溶液を含浸させ、アルミナゾルコート後1200 °Cで3時間焼成して得られた顔料が目標値の a^* 値20を達成した。

キーワード：能登珪藻土，軽石，多孔性材残渣，顔料

Development of Inorganic Pigments using Residues of Porous Raw Materials produced in Ishikawa Prefecture

TAKAHASHI Hiroshi and TAKEDA Daiki

To effectively utilize residues from Noto diatomaceous earth and pumice stone, which are porous materials produced in Ishikawa Prefecture, we developed a red pigment by combining the residues with iron oxide. The pigment was adjusted to Kutani ware overglaze color and evaluated for coloration, targeting an a^* value of 20 or higher using the $L^*a^*b^*$ color system. The aqueous solution impregnation method, in which the residue powder was impregnated with an aqueous iron solution, was effective as a pigment synthesis method. A post-impregnation alumina sol coating was effective in improving pigment coloration. The pigments obtained by impregnating Noto diatomaceous earth residue with an aqueous iron solution equivalent to 5 mass% iron oxide and pumice residue with an aqueous iron oxide solution equivalent to 10 mass% iron oxide, followed by firing at 1200 °C for 3 hours after the alumina sol coating, achieved the target a^* value of 20.

Keywords : Noto diatomaceous earth, pumice, porous material residue, pigment

1. 緒 言

石川県で産出する多孔性材料に、能登珪藻土や軽石がある。能登珪藻土は、コンロや断熱レンガの原料として能登地域の産業を支える重要な材料である。軽石は金沢市で産出し、溶鉱炉の除滓剤や肥料のフィラー材などに利用されている。珪藻土製品生産時に発生する削り粉や、軽石精製時の洗浄工程で発生する洗浄残は、月当たり数トンレベルで発生し大半が廃棄されている。地域資源の有効利用および環境負荷低減の観点から、これら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の上絵材料のガラス粉(フリット)は、無鉛化が進んでいる。無鉛化に伴い金ナノ粒子を色素とする新たな赤絵具が開発¹⁾されたが、金価格の高騰など供給における不安定要素

が課題となっている。

赤色は需要の高い色であるが、カドミウムレッド($CdS \cdot CdSe$)など、毒劇物指定物質を含むものが多いため、安価で安全な赤色顔料を求め広く研究^{2),3)}が行われている。酸化鉄(ヘマタイト: Fe_2O_3)は、安価で安全な赤色顔料であるが、焼成を伴う使用環境では粒子が凝集し、黒色化するという課題がある。

本研究では、多孔性材残渣に多孔性材が残存していることや、粘土鉱物が含まれていることに注目し、これらに酸化鉄粒子を取り込むことで、焼成過程における凝集防止と耐熱性向上を図り、酸化鉄の赤色発色を保持できる顔料の合成を検討した。

*化学食品部

2. 実験内容

2. 1 顔料の合成

2. 1. 1 粉末混合法および水溶液含浸法

顔料の合成には、珪藻土れんが削り加工時に発生する粉末(以降、珪藻土削り粉)と、軽石精製時に発生する洗浄残(以降、軽石残)を用いた。これら多孔性材残渣と所定量の酸化鉄粉末を磁製乳鉢でよく混合した。混合後、電気炉で大気中1000～1300℃、保持時間3時間で焼成し合成物を得た。この方法を「粉末混合法」と記述する。

珪藻土削り粉または軽石残に、所定の酸化鉄濃度となるように調整した塩化鉄水溶液を含浸した。80℃で12時間以上乾燥後、電気炉で大気中1000～1300℃、保持時間3時間で焼成し合成物を得た。この方法を「水溶液含浸法」と記述する。

2. 1. 2 アルミナゾルコート

水溶液含浸法に用いた鉄系水溶液溶質の塩化鉄は潮解性⁴⁾を有している。潮解による変質を防ぐため、含浸後は、デシケータなどで乾燥状態を保持するか、または速やかに焼成を行う必要がある。塩化鉄の潮解は顔料合成の再現性に問題が発生する可能性があるため、含浸後の粒子にコーティングを施し、潮解による変化を防止する方策を検討した。コート材は、熱的安定性

やコストを考慮して、本研究ではアルミナを選択した。アルミナ以外のコート材としてジルコニアも一部検討を行った。コーティングには、アルミナゾル(AS-200, 日産化学(株))およびジルコニアゾル(ZR-40BL, 日産化学(株))を用いた。図1に合成手順のフローを示す。

2. 2 顔料の評価

2. 2. 1 合成物の物性評価

出発物質および合成物は、X線回折装置(D2 PHASER, ブルカー・ジャパン(株))で結晶の同定、示差熱分析装置(TG8270, (株)リガク)で熱物性評価、更に簡易走査電子顕微鏡(S510, 日立製作所(株))、電界放出型電子線マイクロアナライザ(JXA-8530FPlus, 日本電子(株))で粒子の形態観察を行った。

2. 2. 2 上絵試料の作成と測色評価

顔料としての発色評価は、合成物を用いて九谷焼用上絵具に調整して行った。発色成分を含まない市販の透明無鉛白盛絵具に、合成物を5～15 mass%の割合で添加混合し発色評価用の上絵具とした。これに水と糊剤を加えて十分に粉碎混合し、筆塗りで磁器素地上に塗布した。塗布後12時間以上自然乾燥させ、電気炉で大気中835℃あるいは870℃で20分間保持の条件で焼成し上絵試料とした。

上絵試料は、分光色差計(NF555, 日本電色(株))で測色(L*a*b*表色系)を行った。手塗りで塗布しているため、絵具厚みの差による測色値のばらつきが発生することから、上絵の複数箇所を測定し平均した。本研究では、赤色の判断基準としてL*a*b*表色系におけるa*値を20以上とした。

3. 結果および考察

3. 1 合成した顔料の物性

粉末混合法および水溶液含浸法それぞれから作製した合成物(珪藻土削り粉使用、酸化鉄濃度10 mass%, 焼成温度1000℃)のX線回折プロファイルを図2に示す。どちらの合成物も、外観は赤色系の粉末であった。珪藻土は主に非晶質酸化ケイ素で構成されるが、合成により酸化ケイ素が結晶化し、結晶性酸化ケイ素の石英やトリジマイト、クリストバライトが検出された。また、酸化鉄(ヘマタイト)のピークも確認された。合成時の焼成により、酸化鉄と酸化ケイ素の複合物⁵⁾が形成されるのではないかと予想したが、鉄-ケイ素酸化

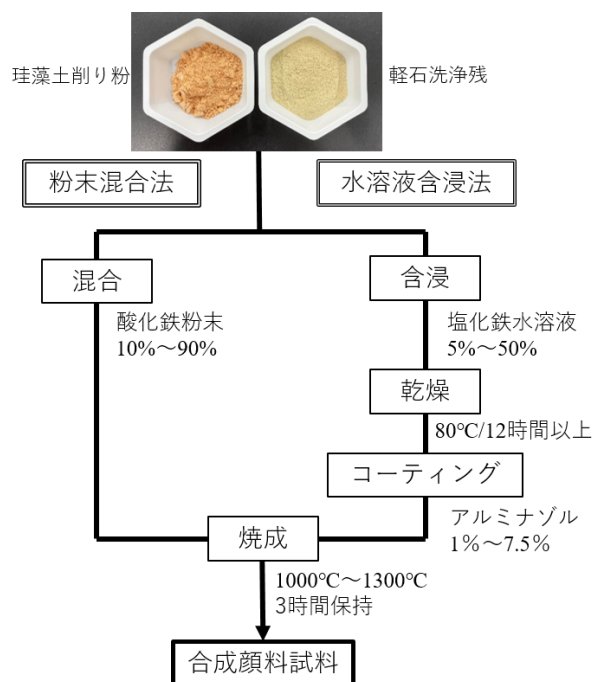


図1 顔料の合成フロー

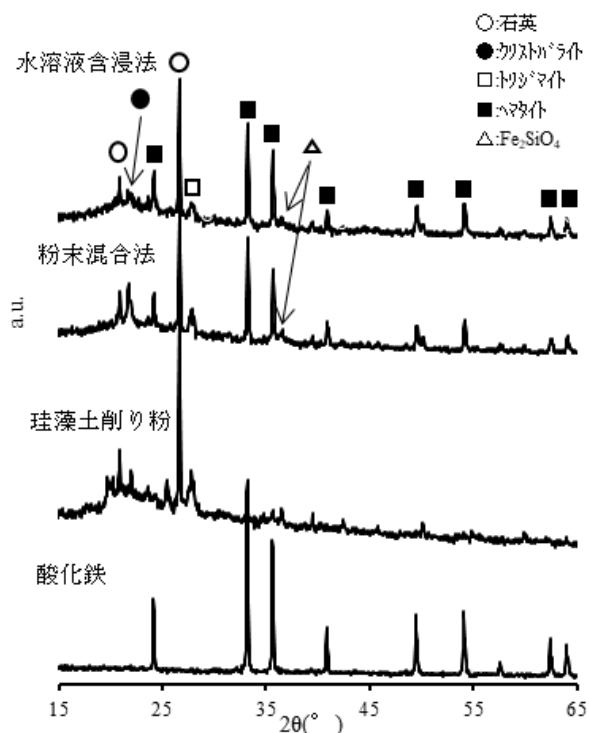


図2 合成物(珪藻土削り粉使用, 酸化鉄濃度10 mass%, 1000 °C/3h)のX線回折プロファイル

物(Fe_2SiO_4)は僅かであった。1300 °C焼成で作製した合成物は、外観が黒色の粉末であったが、鉄化合物としてはヘマタイトが観測され、酸化ケイ素と酸化鉄の反応よりも酸化鉄粒子の凝集が優勢であった。

水溶液含浸法から合成した場合も、プロファイルは粉末混合法の合成物とほぼ同様であり、結晶性酸化ケイ素およびヘマタイトのピークが観測され、塩化鉄が酸化されヘマタイトが形成されることが明らかとなった。また、僅かではあるが粉末混合法同様に鉄-ケイ素酸化物のピークも観測され、X線回折で

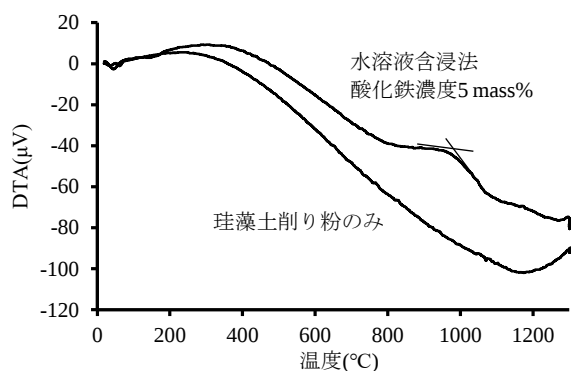


図3 DTA曲線
(測定条件:昇温速度5 °C/分, 測定雰囲気: 大気)

は、粉末混合法と水溶液含浸法の明確な差は判別できなかった。

次に、塩化鉄から酸化鉄への形成過程を調べるため、水溶液含浸法で作製した酸化鉄濃度5 mass%サンプルの差熱分析(DTA)を行ったので、その結果を図3に示す。発熱反応が800 °C付近から始まり、約980 °Cでピークに達し1100 °Cを越えたあたりで終了した。比較として測定した珪藻土削り粉のみでは、明確な吸発熱ピークが観測されないため、この発熱反応は塩化鉄から酸化鉄への酸化反応によるものと考えられる。これより、水溶液含浸法での顔料合成温度は1000 °C以上とした。

3. 2 合成した顔料の観察

図4に出発物質である珪藻土削り粉と、粉末混合法および水溶液含浸法から得られた合成物の電子顕微鏡

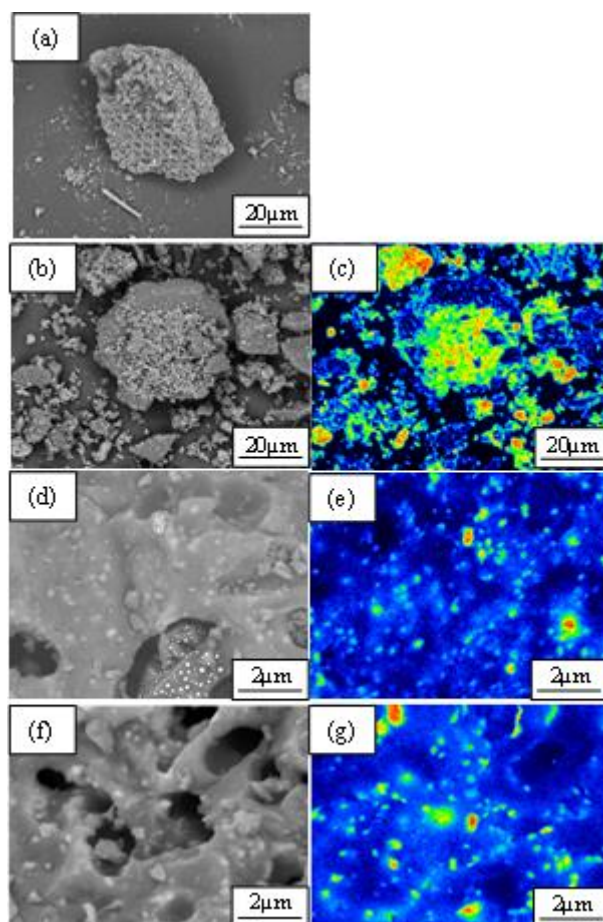


図4 珪藻土削り粉と合成顔料のSEM画像およびEPMAによるFe分布

- (a)珪藻土削り粉SEM,
- (b)粉末混合法SEM, (c)粉末混合法EPMA:Fe,
- (d)水溶液含浸法SEM, (e)水溶液含浸法EPMA:Fe,
- (f)水溶液含浸法(アルミナ/ルコート)SEM,
- (g)水溶液含浸法(アルミナ/ルコート)EPMA:Fe

(SEM)観察写真と電子線マイクロアナライザ(EPMA)によるFe成分の分布を示す。珪藻土削り粉(図4(a))は、珪藻土由来の細孔が観察され多孔性を有していた。

粉末混合法の合成物(図4(b))は粒子表面に微粒子の付着が確認され、Fe成分の分布の様子(図4(c))から、表面の微粒子は酸化鉄の粒子であると考えられた。

一方、水溶液含浸法の合成物(図4(d))は、微粒子が残渣粒子の細孔に入りこんだ状態ではなく、残渣粒子表面および細孔に一体化し取り込まれた状態であった。Fe成分の分布(図4(e))から、微粒子は鉄含有粒子であり分散状態であった。また、図4(f)および(g)に示すようにアルミナコートによる鉄含有粒子の状態の変化は見られず、分散状態は維持されていた。軽石残から作製した合成物も、珪藻土削り粉の場合と同様に酸化鉄粒子が分散して取り込まれている状態であった。

3. 3 上絵試料による発色評価

表1に、出発物質を珪藻土削り粉として、粉末混合法で酸化鉄濃度を10, 50, 90 mass%に調整し、焼成温度1000℃で合成した顔料の測色結果を示す。無鉛フリット2種(フリットA：標準焼成条件835℃/20分保持、フリットB：標準焼成条件870℃/20分保持)それぞれから上絵サンプルを作製した。表1に示すように、フリットAおよびBそれぞれの特徴がみられ、フリットAでは黒茶系の発色、フリットBでは黄系の発色となった。フリットA,Bの成分の違いによる焼成温度の差が、発色に影響していると考えられる。フリットAは、顔料に及ぼす熱的影響が小さいため、フリット中で残渣粒子表面に付着した酸化鉄が遊離して残留し、凝集したと考えられる。フリットBは、上絵焼成温度が高く、顔料がフリットガラス中へ溶解し鉄イオン由来の黄色

表1 粉末混合法で合成した顔料の測色結果

無鉛フリット 顔料の酸化鉄濃度	A	B
10	L*:65.3 a*: 8.5 b*: 9.4	L*:77.5 a*:-2.1 b*: 7.8
50	L*:46.6 a*:10.0 b*: 9.5	L*:68.6 a*:-1.9 b*:24.8
90	L*:28.9 a*:14.3 b*:11.7	L*:47.9 a*: 4.5 b*:34.5

顔料添加量:10 mass%

発色になったと考えられる。この傾向は、軽石残から合成した顔料でも同様の結果であり、珪藻土削り粉、軽石残ともに大きな差はなかった。さらに、顔料の合成温度が高いと黒色化するため、粉末混合法は赤系顔料の合成には不向きであると結論付けた。

水溶液含浸法で合成した場合、珪藻土削り粉使用では酸化鉄濃度5 mass%、軽石残使用では酸化鉄濃度10 mass%のそれぞれ焼成温度1200℃の合成物が、高いa*値を示したが目標値は達成しなかった。対策の一つとして酸化鉄の高濃度化を検討したが、酸化鉄濃度20 mass%以上では、上絵評価で黒色化傾向が確認された。これは塩化鉄の高濃度化により潮解の影響がより顕在化し、酸化鉄が不均一に形成されて、上絵焼成過程でそれら不均一な鉄分が合成物から遊離し、凝集したものと推測される。

塩化鉄の潮解防止と酸化鉄の分散性向上対策として、水溶液含浸後の粒子表面へのアルミナゾルコートを検討した。含浸後の粒子重量に対し、固形分換算で1, 3, 5, 7.5 mass%相当のアルミナゾルを混合し、80℃で12時間以上乾燥させた後焼成を行った。焼成温度は

表2 水溶液含浸法で合成した顔料の測色結果

焼成温度	珪藻土削り粉(酸化鉄濃度5mass%)		軽石残(酸化鉄濃度10mass%)	
	アルミナゾルコートなし	アルミナゾルコート5mass%	アルミナゾルコートなし	アルミナゾルコート7.5mass%
1000℃	L*:73.4 a*: 2.2 b*:12.3	L*:71.6 a*:2.7 b*:13.3	L*:54.3 a*:13.8 b*:12.7	L*:60.6 a*:15.8 b*:16.5
1150℃	L*:52.2 a*:19.0 b*:20.3	L*:53.6 a*:18.9 b*:22.1	L*:45.5 a*:15.3 b*:12.6	L*:49.4 a*:22.9 b*:21.4
1200℃	L*:44.1 a*:16.3 b*:15.6	L*:30.5 a*:26.9 b*:25.8	L*:47.5 a*:11.3 b*:9.6	L*:47.8 a*:23.3 b*:22.1

フリットA使用(上絵焼成温度835℃/20分), 顔料添加量10mass%

1000℃、1150℃、1200℃の3水準とした。表2にそれぞれの条件で合成した顔料の上絵サンプルの測色値を示す。珪藻土削り粉および軽石残どちらも、焼成温度1200℃で合成した顔料の赤色発色が最も高く、目標値 $a^* \geq 20$ を達成した。これは、コーティングにより塩化鉄の潮解を防いだことと、焼成により強固なアルミナ皮膜が形成され耐熱性が向上し、分散性が維持されたためであると考えられる。アルミナコート濃度は、使用した多孔性材残渣により異なり、珪藻土削り粉では濃度5 mass%，軽石残では濃度7.5 mass%が最適であった。図5にアルミナコート濃度を変化させた時のXRDプロファイルを示す。アルミナコート濃度を高くすると、合成時の焼成過程で酸化鉄の形成が阻害される傾

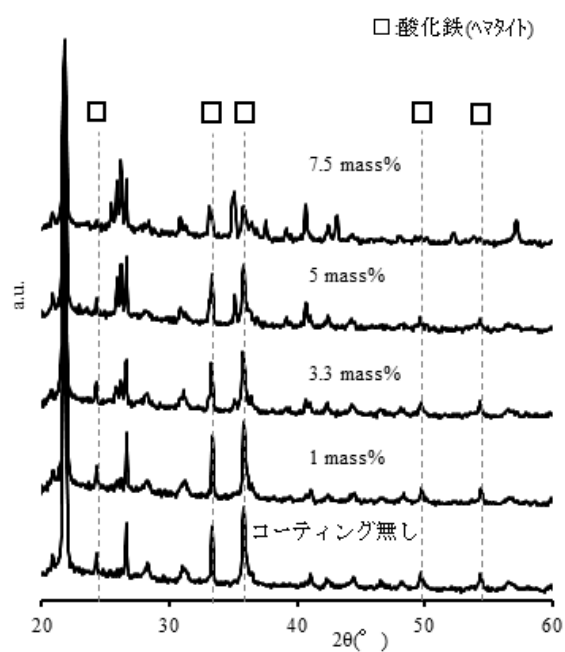


図5 アルミナコート濃度によるXRDプロファイルの変化
珪藻土削り粉使用，酸化鉄濃度5 mass%，
1200℃/3h焼成

向がみられ、多孔性材残渣と酸化鉄濃度に応じたアルミナコート濃度の最適化が必要であることが示された。一方でジルコニアゾルコートは、本研究では特筆すべき結果を得ることが出来なかったが、ジルコニウム材料は顔料研究^{6),7)}によく用いられる材料であるため、今後検討を行いたい。

3. 4 上絵試作品

開発した顔料の実用化に向けて、上絵試作品を作製した。上絵試作にあたり、石川県九谷焼技術研修所に発色に対して意見を求めたところ、目標を達成した顔料以外も高評価であったことから、表3①～⑥に示す顔料6種とフリットAを用いた上絵具を作製し上絵試作に供することとした。上絵の図柄は、九谷焼技術研修所から発色に合う図柄として提案のあった“トキ”を選定し転写紙を作製した。転写紙作製にあたり、軽石残使用の上絵具(表3④～⑥)がより明瞭な発色であったため、これらから印刷用インクを調整しスクリーン印刷で作製した。珪藻土削り粉使用の上絵具(表3①～③)については、線描きのみの転写紙を作製し、筆塗りで加飾し上絵試料を作製した。

図6に上絵試作品の外観を示す。上絵試作品の内、図上段の印刷1層で作製した転写紙は、インク濃度や絵具厚の検証が不十分であったため発色不足となった。図中段は転写紙の各色上に、手塗りでそれぞれインクを塗布し作製した試料である。上絵の発色は良好で厚盛ではあるが、上絵下の描画線を確認することができた。図下段の珪藻土削り粉使用の上絵は、図中段の試料と同様に良好な発色で上絵下の描画線も確認することができた。転写紙作製においては、インク濃度や印刷層数など最適化が必要な課題は残ったが、本研究で開発した顔料は、九谷焼上絵具の着色剤として十分な発色が得られることを確認した。

表3 上絵試作に使用した絵具調合と測色値

絵具番号	珪藻土削り粉使用			軽石残使用		
	①	②	③	④	⑤	⑥
顔料酸化鉄濃度(%)	5	5	5	5	5	10
アルミナゾルコーティング濃度(%)	7.5	7.5	5	7.5	7.5	7.5
上絵顔料添加量(%)	5	10	15	5	10	15
上絵測色値	L*:74.5 a*:4.3 b*:11.1	L*:64.3 a*:11.8 b*:20.0	L*:41.9 a*:22.7 b*:23.5	L*:77.4 a*:3.7 b*:8.6	L*:69.7 a*:12.3 b*:17.3	L*:47.1 a*:23.4 b*:20.4

すべて、フリットAを使用。



図6 上絵試作品の外観
 上段：転写紙のみ(軽石残使用顔料)、
 中段：転写紙＋絵具追加(軽石残使用顔料)、
 下段：線描きのみ転写紙
 ＋加飾(珪藻土削り粉使用顔料)

4. 結 言

県産多孔性材残渣（珪藻土削り粉，軽石残）を使用して顔料の開発を検討し，次の結果を得た。

- (1)多孔性材残渣に酸化鉄を組み合わせる方法として，2種の方法(粉末混合法，水溶液含浸法)を検討し，赤系顔料合成には，水溶液含浸法が有効であった。
- (2)水溶液含浸法において，含浸後にアルミナゾルコートを実施することにより，塩化鉄の潮解と凝集による黒色化を防ぐことが可能であった。

(3)珪藻土削り粉を用いた顔料合成では，酸化鉄濃度5 mass%，アルミナコート濃度5 mass%，1200 °C/3時間焼成で合成した顔料が，上絵評価(フリットA，835 °C/20分焼成)でL*a*b*表色系のa*値が目標値の20を達成し，赤系の発色が得られた。

(4)軽石残を用いた顔料合成では，酸化鉄濃度10 mass%，アルミナコート濃度7.5 mass%，1200 °C/3時間焼成で合成した顔料が，上絵評価(フリットA，835 °C/20分焼成)でL*a*b*表色系のa*値が目標値の20を達成し，赤系の発色が得られた。

(5)目標値を達成した顔料の他，多孔性材残渣特有の発色を示す顔料が見出され，九谷焼上絵具の発色剤として利用可能であった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，石川ライト工業(株)，(有)ミランティジャパン，石川県立九谷焼技術研修所職員各位に感謝します。

参考文献

- 1) 木村裕之．無鉛絵具の開発．石川県工業試験場研究報告．2004, no.53, p.67-70.
- 2) Takumi Nakajima, Hiroya Abe, Yoshikazu Suzuki. Effect of transition metal oxide addition on the tone of Bi₄V₂O₁₁-based red pigments. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2022, vol.130, no.2, p.236-242.
- 3) 國母優香，小川実紗，藤井達生，大倉利典，橋本英樹．アルカリホウケイ酸無鉛フリット/ヘマタイト混合焼成体の色彩に及ぼす微細構造の影響．色材協会誌, 2022, 95, p122-127.
- 4) 志田正二(編集代表)，化学辞典．森北出版(株), 1981, p.774.
- 5) 橋本健一．三成分系状態図．(社)窯業協会, 1981, p155.
- 6) Keiji Kusumoto. Synthesis of Bi₂O₃-ZrO₂ solid solutions for environment-friendly orange pigments. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, vol.125, no.5, p.396-398.
- 7) Masashi Shoyama, Kyoko Hashimoto, Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, Kanichi Kamiya. Iron-Zircon pigments prepared by the Sol-Gel method. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, vol.107, no.6, p.534-540.