

BIOX赤色顔料を用いた無鉛赤絵具

窯業系チーム	稲田 博文, 荒川 裕也, 岡崎 友紀, 高石 大吾, 田口 肇, 橋田 章三
京都美術工芸大学	横山 直範
工学院大学	橋本 英樹
岡山大学	中西 真, 藤井 達生
岡山大学・JST CREST	高田 潤
倉敷芸術科学大学	草野 圭弘

要 旨

ヘマタイト (α -Fe₂O₃) 粉末は美しい赤色を呈することから、古くから赤色顔料として広く使用されてきた。陶磁器業界ではヘマタイト赤色顔料のことをベンガラと呼び、和絵具の一種である赤絵に用いられる。我々は、鉄酸化細菌が作るチューブ状酸化鉄（バイオジナス酸化鉄: BIOX）を熱処理する簡単なプロセスから、市販されている高級グレードのベンガラと同程度の色鮮やかさを有し、市販品を上回る耐熱性を有する特徴的なベンガラが得られることを明らかとしている。そこで本研究では、BIOXを陶磁器用無鉛赤絵具に適用することを目的に実験を行った。その結果、京無鉛台ぐすりをフリットとして用いた場合に、BIOX由来ベンガラは市販高彩色ベンガラと同様良好な発色を示すことが明らかとなった。

1. はじめに

ヘマタイト粉末は美しい赤色を呈することから、古くから赤色顔料として広く使用されてきた。陶磁器用赤絵顔料として用いる場合、ヘマタイトを主成分とする顔料は通常ベンガラと呼ばれる。ベンガラを用いた加飾材に赤絵具がある。同絵具は、700~800°Cで熔融するガラス質のフリット中にベンガラ粉末が分散された構造をしている。一般的にヘマタイトは、熱処理により粒成長して色が黒色化する。赤絵具用顔料としてベンガラを用いる場合、鮮やかな黄赤色を呈すると同時に高い耐熱性を有する必要がある。

我々は、ベンガラの出発原料として鉄酸化細菌が作るチューブ状酸化鉄（バイオジナス酸化鉄: BIOX）に注目した。BIOXはナノ粒子の集合体、多孔質、非晶質、FeとOの他にSiとPを含む（Fe:Si:P = 73:22:5）ことを特徴とする酸化鉄である。BIOXを800°Cで加熱すると鉄成分は結晶化しヘマタイトに変化し、SiやP成分はFeと分離し非晶質相としてヘマタイト粒子の周囲を取り囲んだ状態になる^{1,2)}。焼成後の粉末の色調は市販高彩色ベンガラと同程度に高い値を示した。また、耐熱性の評価を行った結果、市販ベンガラの発色が黒色化するのに対して、BIOX由来ベンガラの色調はほとんど変化しなかった。ヘマタイト粒子を取り囲む非晶質相が

加熱による粒子の成長を抑制したために色調が変化しなかったと考えられる。そこで、本研究では優れた耐熱性を有するBIOX由来ベンガラを用いた陶磁器用無鉛赤絵具の作製を目的に研究を行ったので報告する。

2. 実験方法

BIOXを800°C、大気中で3時間加熱して、BIOX由来ベンガラを作製した。TEM像を図1（21ページ）に示す³⁾。無鉛フリットとして、京焼・清水焼の技法に適用可能な上絵具として開発した2種の透明フリットを用いた。これらは現在、京無鉛台ぐすり（Dフリット）及び京無鉛楽フリット（Rフリット）の名で市販されている。また、比較のため市販されている有鉛フリット（Lフリット）も用いて試験を行った。フリットの組成は下記の通り。

フリットの組成(含有モル量の多い順に表記)

Dフリット:

SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-K₂O-Li₂O-ZnO-Na₂O-BaO系

Rフリット:

SiO₂-B₂O₃-Li₂O-ZnO-Na₂O-K₂O-Al₂O₃系

Lフリット:

SiO₂-PbO-Li₂O-B₂O₃-CaO-Al₂O₃-ZrO₂系

バイオジナス酸化鉄由来ベンガラ(BIOX): 無鉛フ

フリットの質量比を1:10になるように調合し、前報告を参考に磁器に絵付けを行った⁴⁾。その後乾燥し、780℃で大気中10分加熱して加飾を行った。比較用に現在入手可能な高彩色ベンガラ (MC-55) 及び市販高純度ベンガラ (K-H) を用いて同様に試片を作製した。得られた試料の色彩を分光測色計にて、ベンガラとフリットの反応性を各種分析装置を用いて評価した。

3. 結果と考察

作製した各種磁器試片の外見写真を図2に示す。DフリットおよびLフリットはベンガラの種類によらず赤絵の発色を示した。一方、Rフリットでは茶色の発色を示した。なお、図中「BIOX/Dフリット」はベンガラにBIOXを用い、Dフリットを用いて加飾したことを意味する。作製した各種磁器試片の色彩を調べた結果を図3に示す。BIOX/Dフリットの色彩を調べたところ赤色発色を示し、 $L^* = 33.7$, $a^* = 34.8$, $b^* = 38.3$ (CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 表色系) であった。MC-55/Dフリット及びK-H/Dフリットと比べると a^* 値が僅かに低かったが、 L^* と b^* は同程度の値を示した。Lフリットにおいても同様の傾向であった。一方、BIOX/Rフリットの色彩を調べたところ赤色でなく、茶色系発色を示した。MC-55/Rフリット及びK-H/Dフリットも同様であった。

BIOX/Dフリット試片をFIBにて加工し、赤絵の断面をTEMで観察した (図4)。丸みを帯びたヘマタイト粒子に加えて、立方体型の形態をした粒子が観察された。組成分析及び電子線回折測定の結果から、この粒子は亜鉛フェライト ($ZnFe_2O_4$) の単結晶であることがわかった。STEM/EDS分析から、ガラスマトリックス中からも鉄が検出された。したがって、ヘマタイトがガラスに溶解し、その一部が亜鉛と反応してガラス中から亜鉛フェライト結晶が析出したと考えられる。

XRD測定の結果を図5に示す。Lフリットで加飾された磁器紙片からはヘマタイトのピークが検出された。Dフリットではヘマタイトと亜鉛フェライトが、Rフリットでは亜鉛フェライトが検出された。亜鉛フェライトは茶色系の色を示すことから、Rフリットを用いた磁器試片が茶色に発色したのは亜鉛フェライトの生成に起因すると考えられる。赤系に発色したLフリット試片とDフリット試片の色の違いは生成相や粒子径の違いによるものと考えられる。

以上のTEM観察とXRD測定の結果から、ヘマタイト

はフリットに溶解し、フリットに含まれる元素と反応することが明らかになった。ヘマタイトを溶かす能力はフリットの種類に依存すると考えられる。ヘマタイトに帰属されるピーク (図5●印) の強度から考えると、ヘマタイトを溶解させる能力は、Rフリット>Lフリット>Dフリットの順になると考えられる。

今回の実験で亜鉛フェライト単相であったRフリット試片においても、ベンガラの量を10%から20%に増やすことで、赤色を示すことを確認している。その試片ではヘマタイトと亜鉛フェライトの混相となる。亜鉛フェライトのピーク強度がヘマタイトに比べて強い場合にも赤色発色を示すことから、ヘマタイトの方が亜鉛フェライトよりも着色力が強いと考えられる。茶色系を示す亜鉛フェライトの存在は試片の色合いを黄色方向に変化させる効果があると予想される。

ヘマタイトの溶解の程度は焼成温度によっても変化する。焼成後に亜鉛フェライトのような発色性の結晶が生成するフリットでは、赤絵の色の精密な制御が難しくなり、実用に不向きである。したがって、ベンガラの発色を阻害しない赤絵に適したフリットの開発が必要である。現在、赤絵に適した無鉛フリットの研究開発を行っている。

BIOX由来ベンガラとDフリットで加飾した磁器試片を図6に示す。赤絵具の作製条件や焼成条件など種々のパラメーターを制御することで色鮮やかな黄赤色を発する赤絵が得られることが明らかになった。

4. まとめ

BIOX由来ベンガラを無鉛赤絵具用顔料として使用できることを明らかにした。複数のフリットとベンガラを用いた実験の結果から、無鉛フリットに含まれる亜鉛とベンガラの鉄が反応することで亜鉛フェライトが生成することを突き止め、フリットの組成が最終的な赤絵の発色に大きく寄与していることを明らかにした。

参考文献

- 1) H. Hashimoto, et al., Dyes Pigment. 95, 639 -643 (2012)
- 2) 高田潤,セラミックス,49,440-445(2014)
- 3) 稲田博文, et al.;日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム 公演予稿集, 2 P054(2014)
- 4) 稲田博文, et al.;京都市産業技術研究所研究報告,

No4, p 125 (2014)

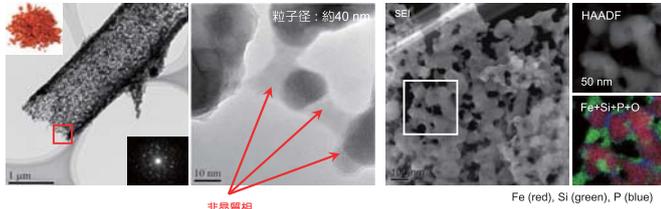


図1 BIOXを800°Cで加熱して得られたベンガラ

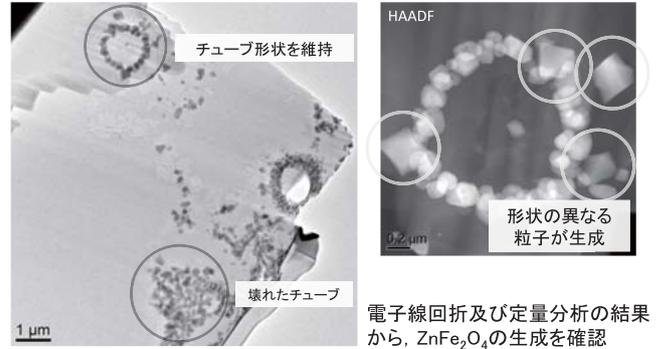


図4 BIOX由来ベンガラとDフリットから加飾された磁器試片断面のTEM像



図2 780°Cで焼成された各ピースの外観

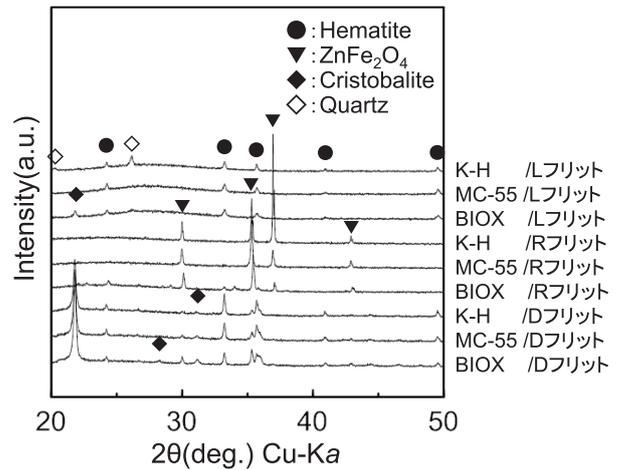


図5 各ピースのX線回折測定

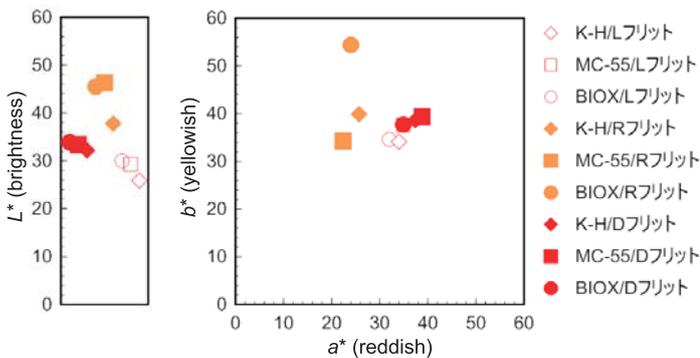


図3 各ピースの色彩測定



図6 BIOX/Dフリット 上絵試作品