

# 久志間切弁柄（鬼板）の材料科学的研究

高田 潤\*1

## I. はじめに

ベンガラとは、赤色酸化鉄の俗称であり、弁柄や紅柄とも書く。このベンガラは、科学的には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と記され、鉱物名をヘマタイトと呼ばれている。また、ベンガラは天然には赤鉄鉱として世界中で産出される。この酸化鉄は、古くは仏国ラスコーなどの洞窟壁画の赤絵具として、人類が最初に用いた顔料である。その後も現在に至るまで、ベンガラは陶磁器の赤色絵具、様々な建造物の赤色塗料顔料として広く用いられている。特に我が国では、8C初頭の飛鳥の高松塚古墳の女人壁画の赤色顔料として、柿右衛門様式の赤絵として知られている肥前・有田焼の上絵具として、また寺社の建物の赤色塗料用の顔料としても利用されている。現在では、製鉄プロセス中の副産物である塩化鉄などを原料として工業的に種々のベンガラが大量に製造されている。

筆者らは、1993年から現在に至るまで、種々の酸化鉄ベンガラについての材料科学的研究を推進し、様々な優れた成果を挙げている。代表的な研究には、「備中吹屋ベンガラのキャラクタリゼーションに基づく新規ベンガラの再現」と「古代遺跡出土ベンガラの材料科学的研究」である。これらのベンガラについては、従来は考古学的視点からの研究が主であり、材料科学的な取り扱いは全くなされていなかったため、伝統的・歴史的ベンガラの真の特徴は明らかではなかった。特に、江戸期1700年頃より重用されていた「備中吹屋ベンガラ」は、昭和40年頃に製造中止となったが、鮮やかな赤色を示すために現在でもこのベンガラの入手希望者は多く、再現が熱望されていた。筆者らは、現存する吹屋ベンガラの特徴を種々の最新鋭分析機器を駆使し材料科学的に明らかにした上で、Al置換に注目し作製方法を工夫することによって、現在のところ人工合成ベンガラの中で色調の最も優れたAl置換ベンガラを新規に開発し、吹屋ベンガラの再現に成功した。一方、遺跡出土ベンガラの研究では、遺跡が存在する地域によってベンガラの特徴が異なることを明らかにしつつある。

これらの背景から、沖縄においても特有のベンガラが作られていた可能性があるかと推察される。この可能性を検証するためには、沖縄産の様々な鉱物を原料としてベンガラを試作し、その特徴を材料科学的に明らかにする必要がある。H21年度に予備的な試みとして、首里城公園から沖縄産鬼板（おにいた）から作られたベンガラのキャラクタリゼーションを依頼され、加熱処理によって比較的美しい色のベンガラが得られることを示した。

H22年度は、前年度の研究をさらに進め、原料として鬼板（図1）および高師小僧（たかしこぞう、図2）の2種類に注目し、ベンガラ作製法とその色調について材料科学的に詳細に明らかにすることを目的とした。即ち、これらを様々な条件で加熱することによる生成相や色調の変化を検討し、他のベンガラと比較することによって、沖縄産ベンガラの特徴を明確にすることを試みた。

H22年度の注目すべき成果は、沖縄本島北部で採取した鬼板（図1）および高師小僧（図2）を900℃で加熱することによって、現在の市販赤色顔料を越える非常に美しい赤色のベンガラが得られることを初めて見出した点である。特に、沖縄産高師小僧の加熱材料は、従来の赤色顔料と比較して格段に色鮮やかな赤黄色を呈することを発見した点は特筆すべきである。

なお、H22年度の研究実施においては、当方より首里城公園事務局へ合計2回（H23年1月26日～1月27日および3月15日～17日）出向き、研究打ち合わせ並びに現地視察を行った。

\*1 岡山大学 大学院 自然科学研究科 教授



図1 沖縄産「鬼板」サンプル



図2 沖縄産「高師小僧」サンプル

## II. 沖縄産「鬼板」およびその加熱材のキャラクターゼーション

### II-1. 沖縄産「鬼板」のキャラクターゼーション

- (1) サンプル：沖縄県内で採取した鬼板原石（塊状、図3、図4）を粉砕し粉末状にしたものを供試材サンプルとした。
- (2) キャラクターゼーション方法  
結晶相の同定を X 線回折措置を用い、粒子形状・形態を走査型電子顕微鏡 SEM により、構成元素の分析を EDX により行った。また、熱分析を TG-DTA により調べた。
- (3) 結果
  - ① XRD による結晶相の同定(図5)： 鬼板の主構成相は鉱物名ゲータイト goethite と呼ばれる  $\alpha$  型水酸化鉄 ( $\alpha$ -FeOOH) である。それ以外に、雲母と石英が共存する。
  - ② EDX による構成元素分析(表1)： Fe 以外に、約 7%の Si と約 5%の Al が検出された。さらに、約 1.6%の P や K も認められた。
  - ③ 熱分析(図6)： 約 220°Cに吸熱ピークが見られ、同時に重量が大幅に減少することから、この温度付近で水酸化鉄  $\alpha$ -FeOOH が脱水し、鉱物名へマタイトの  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (いわゆる赤色ベンガラ) へ相転移するものと考えられる。



図3 沖縄産「鬼板」サンプル全体像



図4 沖縄産「鬼板」サンプル断面像

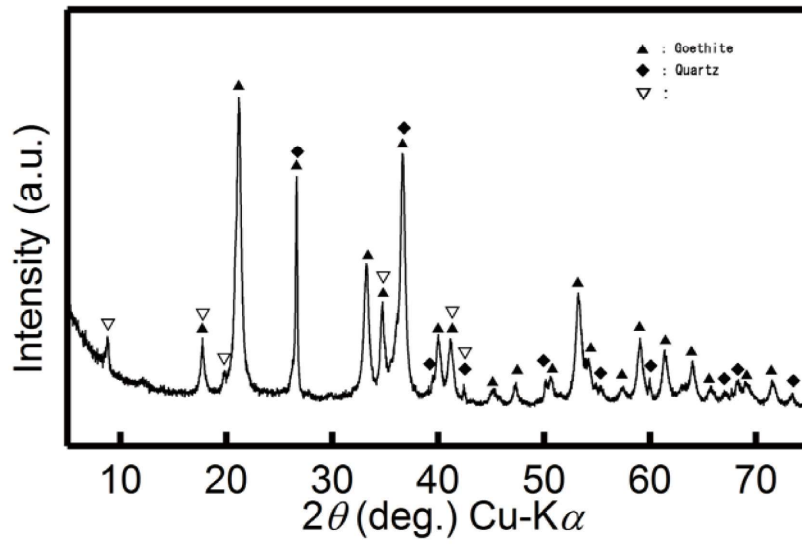


図5 鬼板サンプルの粉末X線回折図

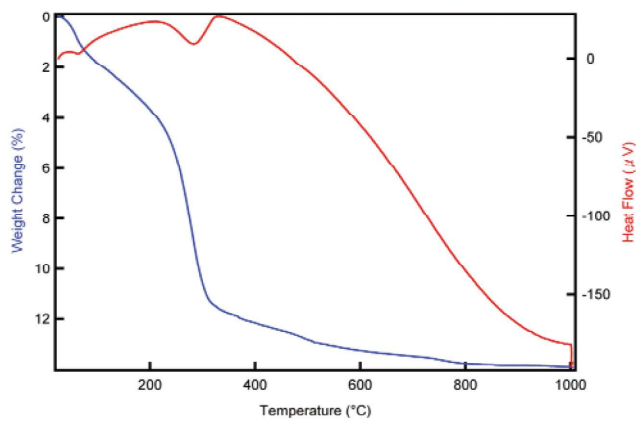


図6 鬼板サンプルの熱分析結果

元素	比率 (%)
F	0.9
Al	5.2
Si	6.9
P	1.6
K	1.7
Fe	83.7
計	100.0

表1 鬼板サンプルの元素比率

## II-2. 鬼板の加熱による変化

### (1) 加熱条件： 大気中による加熱

- ・温度：300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1,000°C、 ・時間：1 h
- ・温度：300, 500, 700, 900, 1,000°C、 ・時間：3 h
- ・温度：300, 500, 700, 900, 1,000°C、 ・時間 8 h

### (2) キャラクターゼーション方法

結晶相の同定をX線回折措置を用い、粒子形状・形態を走査型電子顕微鏡SEM観察および透過型電子顕微鏡TEMによる観察を行った。また、粉末の色調は分光測色計を用いて、可視光の反射率を測定し、 $L^*a^*b^*$ 表色系値(JIS Z 8729(1980))を得た。ここで、 $L^*a^*b^*$ 表色系では、明度を $L^*$ 、色相と彩度を示す色度を $a^*$ 、 $b^*$ で表す。 $a^*$ 、 $b^*$ の方向を示している。 $a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向を示しているのに対し、 $b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を示している。数値が大きくなるに従い色鮮やかになり、数値が小さくなるほどくすんだ色になる。

### (3) 結果

#### ① 結晶相の変化：XRD

- ・加熱温度の影響（各温度で1h加熱）（図7）： 300°Cで既にヘマタイトが生成し、水酸化鉄は消失している。加熱温度が高温になるほどヘマタイトの結晶性は良くなり、生成量が増加する。石英と雲母は全ての温度で存在している。

#### ② SEM観察(図8)：粒子形状変化の検討

- ・加熱温度の上昇に伴い、ヘマタイト粒子の凝集が顕著となる傾向が認められた。

#### ③ TEM観察(図9)：粒子形状・サイズ、生成相の種類、元素分析ほか

- ・ヘマタイト粒子：2種類の大きさ（大：約200nm，小：約30nm）。
- ・板状薄片粒子：大きさ1~2 $\mu\text{m}$ の板状粒子は雲母。

例えば、ムスコバイト muscovite  $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ が考えられる。

#### ④ 色調(図10)

- ・300~900°Cでは、加熱温度とともに、色調は良くなる。つまり、 $a^*$ 、 $b^*$ ともに増加。
- ・1000°Cでは、逆に色調は悪くなる。
- ・従って、鬼板加熱では、900°C加熱サンプルが最も色調が良いことが明らかとなった。

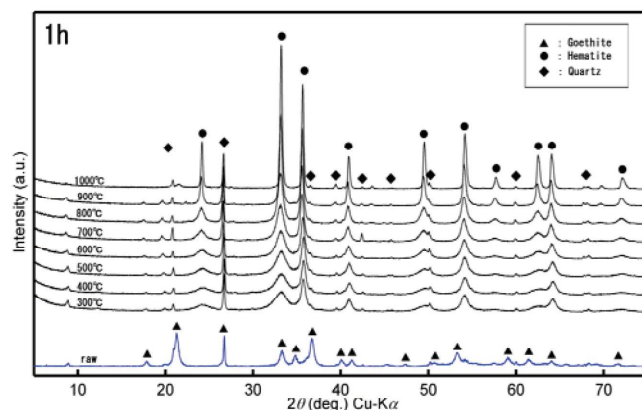


図7 種々の温度で加熱した鬼板サンプルのXRD図

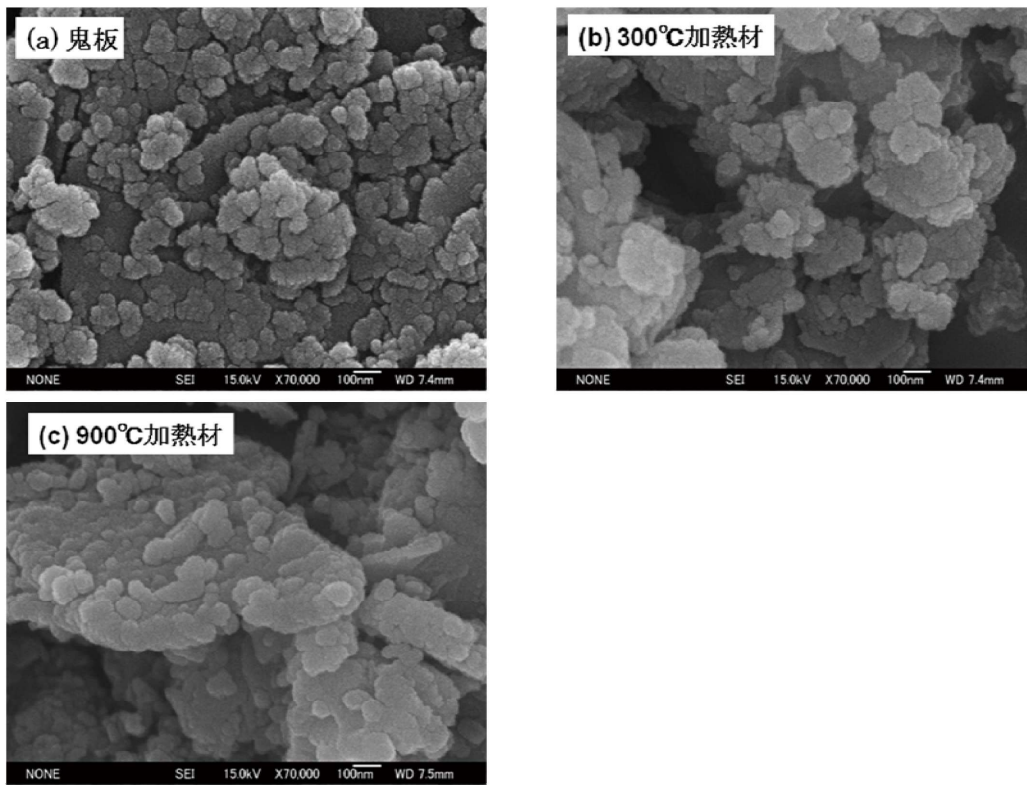


図8 SEM写真： (a) 鬼板鉍物 と (b) 300°C加熱材、(c) 900°C加熱材

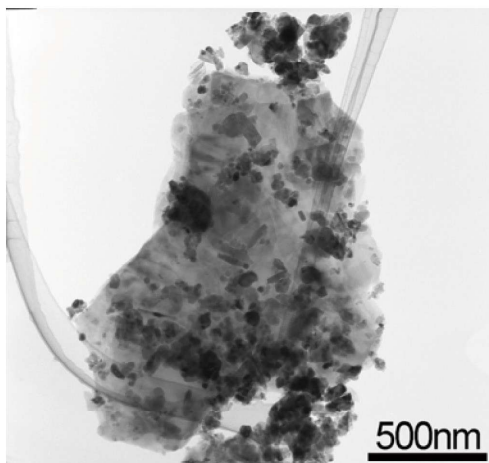


図9 鬼板サンプルのTEM像

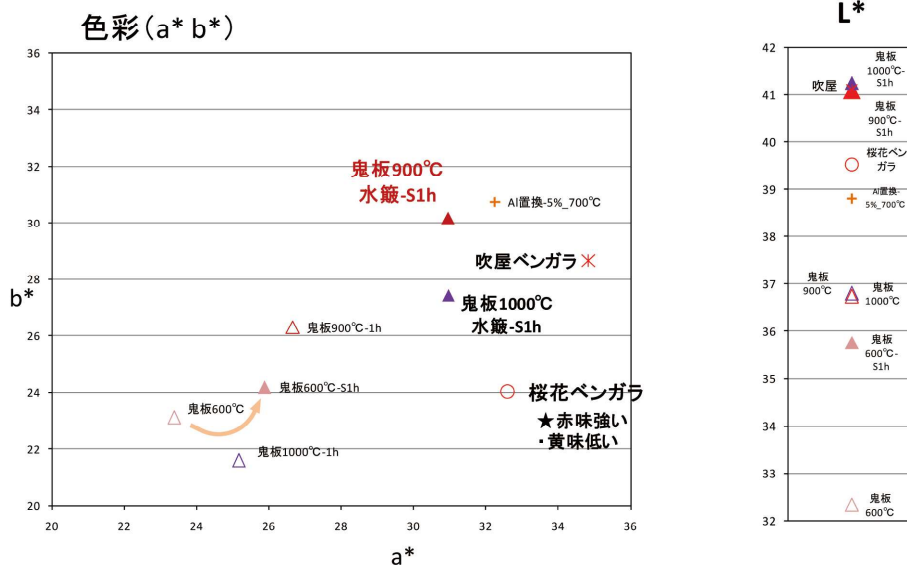


図10 沖縄産「鬼板」加熱材およびその水簸材の色調

### III. 沖縄産「鬼板」加熱材についての水簸効果

#### (1) 目的

水簸により小さい粒子が主となるサンプルを作成し、色調の変化を検討する

#### (2) 水簸方法

200ml の蒸留水に超音波 5 min 照射後、1 時間静置し、上澄みを吸引濾過。

#### (3) 結果

- ① XRD(図11) : 水簸により雲母のピーク消失し、除去できたと考えられる。特に、300 と 600°C の低温加熱材で顕著。
  - ② 色調(図10) : 水簸により、全ての加熱材で色調が大幅に向上。特に 900°C 加熱材では、(a\*,b\*) = (27、26) から (a\*,b\*) = (31, 30) まで変化した。驚くことに、この水簸材の色調は、我々のグループが吹屋ベンガラの再現を目指して開発した「5%Al置換 700°C 加熱材」の色調に匹敵するほど、極めて美しい色調であることが明らかになった。
- ・なお参考までに、現在の首里城で用いられている赤色ベンガラの「桜花ベンガラ」の色調は (a\*,b\*) = (33, 24) と赤色が非常に強く、黄色みが少ないのが特徴である。

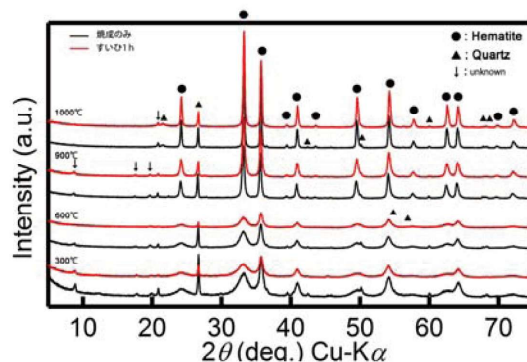


図11 鬼板加熱材の水簸効果：XRD 図

#### IV. 沖縄産「高師小僧」およびその加熱材のキャラクタリゼーション

##### (1) 目的

褐鉄鉱の一種として知られている高師小僧は、日本では広く各地域で見られ、古くから知られている。国内で有名なものは、愛知県豊橋地域での高師小僧であり、国の天然記念物に指定されている。水生植物などの茎の周辺に酸化鉄が沈着し、植物が枯れた後は中心が空洞となる結果筒状酸化鉄が残り、これを一般に高師小僧と呼んでいる。しかし、その形成プロセスなどは、未だ明らかではない。

沖縄でも一部の地区に高師小僧が存在している。本研究では、この沖縄産の高師小僧に加熱処理などを行って、ヘマタイト $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作ることが出来れば、赤色ベンガラとして有用である可能性を示すことができる。しかし、現在までこのような研究が全くなされていなかったため、詳細が全く解っていない。

そこで、本研究では、まず沖縄産高師小僧の特徴を様々な先端機器を駆使して材料科学的に明らかにすることから始めた。次いで、これを種々の温度で加熱することによって、生成相の変化や色調の変化を明らかにして、沖縄産ベンガラとしての可能性を検討することにした。

##### (2) 実験方法

###### A) サンプル

沖縄木島北部地区において、赤色と白色の高師小僧サンプル(図12)を採取した。ここで赤色と白色は高師小僧の表面の色である。

###### B) 加熱処理

採取した高師小僧サンプルの一部を次の条件で加熱し、構成相や色調変化を検討した。

- ・大気中、300~1100°Cの温度域で、1h加熱した。
- ・具体的には、300,400,500,600,700,800,900,1000、1100°Cである。

###### C) キャラクタリゼーション

XRD による結晶相の種類決定、SEM や TEM による粒子の形状やサイズの検討、EDX による構成元素の検討などを行った。

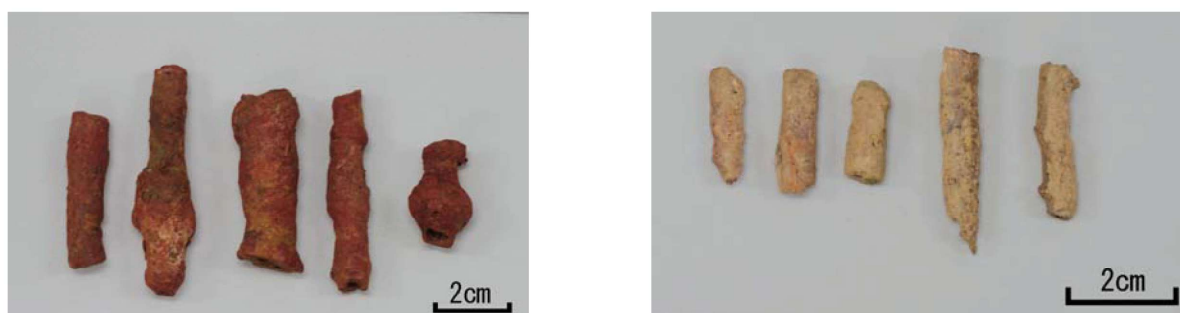


図12 沖縄産「高師小僧」： 赤色サンプル (左図) と白色サンプル (右図)

### (3) 結果

#### [1] 採取サンプル

- ・XRD 実験およびEDX 元素分析から、次のような特徴が見出された。

#### a) 赤色高師小僧

- ・XRD 解析(図13)：主構成相は、水酸化鉄 $\alpha$ -FeOOH と石英 Quartz、および雲母である。
- ・Fe 以外に、Si と Al がかなり含まれている。

$$\begin{array}{cccccc} \text{Fe} & : & \text{Si} & : & \text{Al} & : & \text{K} & : & \text{F} & : & \text{P} \\ = & 63.0 & : & 21.0 & : & 11.5 & : & 3.6 & : & 0.7 & : & 0.3 \end{array}$$

#### b) 白色高師小僧

- ・水洗により、黄色と赤色の縞模様が出現。
- ・XRD 解析(図13)：主構成相は、水酸化鉄 $\alpha$ -FeOOH と石英 Quartz 以外に、ヘマタイト $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれていることが大きな特徴である。
- ・また、石英の含有量は赤色高師小僧よりも少ないと推測される。
- ・Fe 以外に、Si と Al がかなり含まれているが、赤色高師小僧に比較して、Si と Al 含有量は少なく、相対的に鉄含有量が多いことが特徴である。

$$\begin{array}{cccccc} \text{Fe} & : & \text{S} & : & \text{Al} & : & \text{K} & : & \text{F} & : & \text{P} \\ = & 76.9 & : & 13.0 & : & 7.1 & : & 2.1 & : & 0.7 & : & 0.2 \end{array}$$

- 以下の加熱実験は、赤色の高師小僧について 300~1100°C で実施し、結晶相および色調の変化を検討した。

#### [2] 加熱による結晶相の変化：赤色の高師小僧

- ・XRD 解析(図14)：300°C 加熱で、 $\alpha$ -FeOOH はほぼ消失し、逆に超微細と推測される（ブロードな XRD ピーク） $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が出現する。
- ・約 700°C 以上で、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRD ピークが少しシャープになる。
- ・原石に含まれていた雲母は、900°C までは安定に存在するが、1000°C 以上で減少消失する。

#### [3] 加熱による色調変化(図15)：赤色の高師小僧

##### a) 原石：(a\*,b\*) = (19, 30)

- ・赤みが低く、黄色み強い。

##### b) 300°C < T < 900°C

- ・赤色が大きく増加：19→32・・・800°C と 900°C では同じ赤さ：a\*=30
- ・黄色味も増加：31→39

##### ★ 900°C：(a\*,b\*,L\*) = (32, 39, 49)・・・最も色鮮やか

- ・黄色み極めて強く、且つ輝度も高い
- ・従来の種々のベンガラとは全く異なる色調（鮮やかな黄赤色）

\*900°C 加熱材は、従来の桜花ベンガラ（赤色強く、黄色弱い）に比較して、赤色は同等だが、黄色みと輝度が遥かに高い。

$$\langle c f \rangle \text{桜花ベンガラ } (a^*, b^*, L^*) = (31, 22, 40)$$

- c)  $T > 1000^\circ\text{C}$
- ・色調が大きく低下
  - ・ $1100^\circ\text{C}$ では、 $(a^*, b^*, L^*) = (27, 30, 40)$

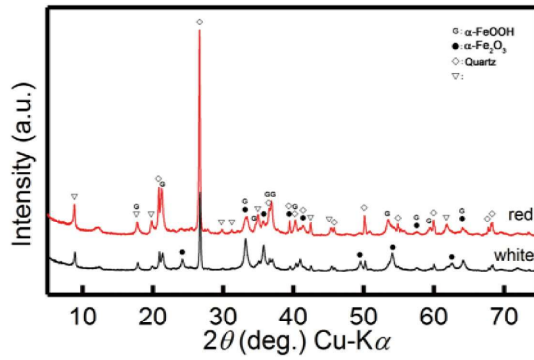


図1 3 沖縄産「高師小僧」原石のXRD図：赤色サンプルと白色サンプル

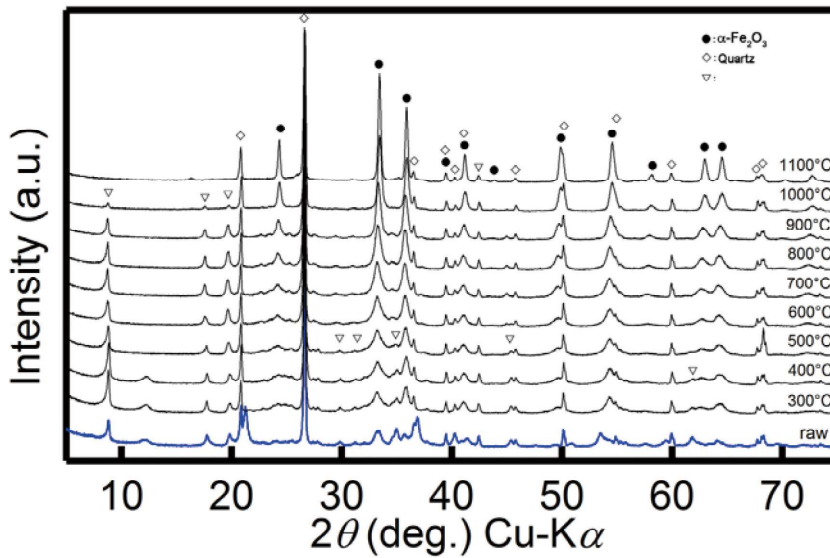


図1 4 種々の温度で加熱した高師小僧サンプルのXRD図

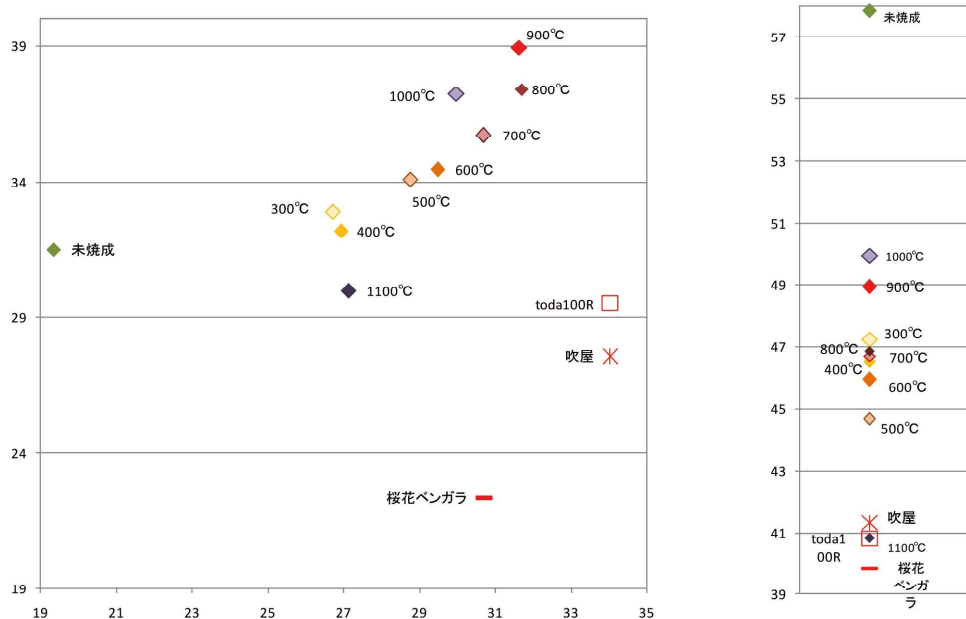


図 1 5 沖縄産「高師小僧」の加熱による色調変化

## V. まとめ

### (1) 鬼板

- ・ 原石は、主構成相が  $\alpha$ -FeOOH、石英と雲母。
- ・ 加熱によりヘマタイト（いわゆるベンガラ） $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される。石英と雲母は共存。
- ・ 色調は900°C加熱材が最も良い：(a\*, b\*) = (27, 26)。
- ・ 水簸により色調は向上する。
- ・ 特に、900°C加熱後水簸材では、(a\*, b\*) = (31, 30)を示し、現在人工合成ベンガラで最も美しい色調を示す「Al置換ベンガラ」に匹敵する。

### (2) 高師小僧

- ・ 原石は、主構成相が  $\alpha$ -FeOOH、石英と雲母。
- ・ 加熱によりヘマタイト $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される。石英と雲母は共存。
- ・ 900°C加熱材は(a\*, b\*, L\*) = (32, 39, 49)を示し、最も色調が優れている。
- ・ この加熱高師小僧の特徴は黄色み極めて強く、且つ輝度が非常に高い。

### (3) 総括

- ・ 鬼板も高師小僧も、加熱により色調は美しい黄赤色のベンガラとなる。
- ・ とりわけ、高師小僧900°C加熱材は、従来の桜花ベンガラ（赤色強く、黄色弱い）に比較して、赤色は同等だが、黄色みと輝度が遥かに高いという極めて特徴のあるベンガラであることを世界で初めて見出した。
- ・ 以上の結果は、非常に注目すべき成果であり、今後更なる研究が必要である。