



酸化鉄粉末サンプル。赤色系のものは α -酸化鉄(Ⅲ)(ヘマタイト)、黒色のものは酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)(マグネタイト)。右から2番目は γ -酸化鉄(Ⅲ)(マグヘマタイト)。3番目はヘマタイトだが、顔料用に不純物を添加しオレンジ色としている。5番目は水酸化鉄(ゲーサイト)。

塗料から先端機能材料まで 優れた特性が活用される 酸化鉄粉末

酸化鉄は、広い分野で欠かせない素材として活用されている。ナノレベルでの技術進化により、さらに機能性を拡大し、先端材料としての可能性も高い。工業用材料としての酸化鉄粉末の利用と、その最新の事情についてレポートする。

古く、身近に用いられてきた酸化鉄

鉄の酸化物である酸化鉄は、いわゆる「さび」を構成する成分でもある。自然界において、鉄は酸化鉄の形で豊富に存在している。そのため、酸化鉄は有史以前から人類に広く利用

●主な酸化鉄の種類

組成	化合物名	鉱物名	色
α - Fe_2O_3	α -酸化鉄(Ⅲ)	ヘマタイト	赤褐色
γ - Fe_2O_3	γ -酸化鉄(Ⅲ)	マグヘマタイト	赤褐色
Fe_3O_4	酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)	マグネタイト	黒
FeO	酸化鉄(Ⅱ)	ウスタイト	黒
$\text{FeO}(\text{OH})$	水酸化鉄(Ⅲ)	ゲーサイト	黄褐色

されてきた素材であった。日本においても、特に中世以降、「弁柄(べんがら)」の名で、顔料として身近に用いられてきた(「鉄の点景」参照)。

酸化鉄は、その構造(酸化数)によって、大きく「酸化鉄(Ⅱ)(組成式 FeO 、別名・酸化第一鉄)」、「酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)(Fe_3O_4)」、「酸化鉄(Ⅲ)(Fe_2O_3 、酸化第二鉄)」に分けられる。さらに、酸化鉄(Ⅲ)は α 、 β 、 γ 、 ϵ の4種に分類される。その性質もさまざまで、いわゆる「赤さび」の主成分でもあるヘマタイトは α -酸化鉄(Ⅲ)、鉄鍋などの表面に保護被膜として生成させる「黒さび」は酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)である。これらに加えて、鉄の水酸化物である水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_2$)なども、広義に「酸化鉄」として扱われることがある。

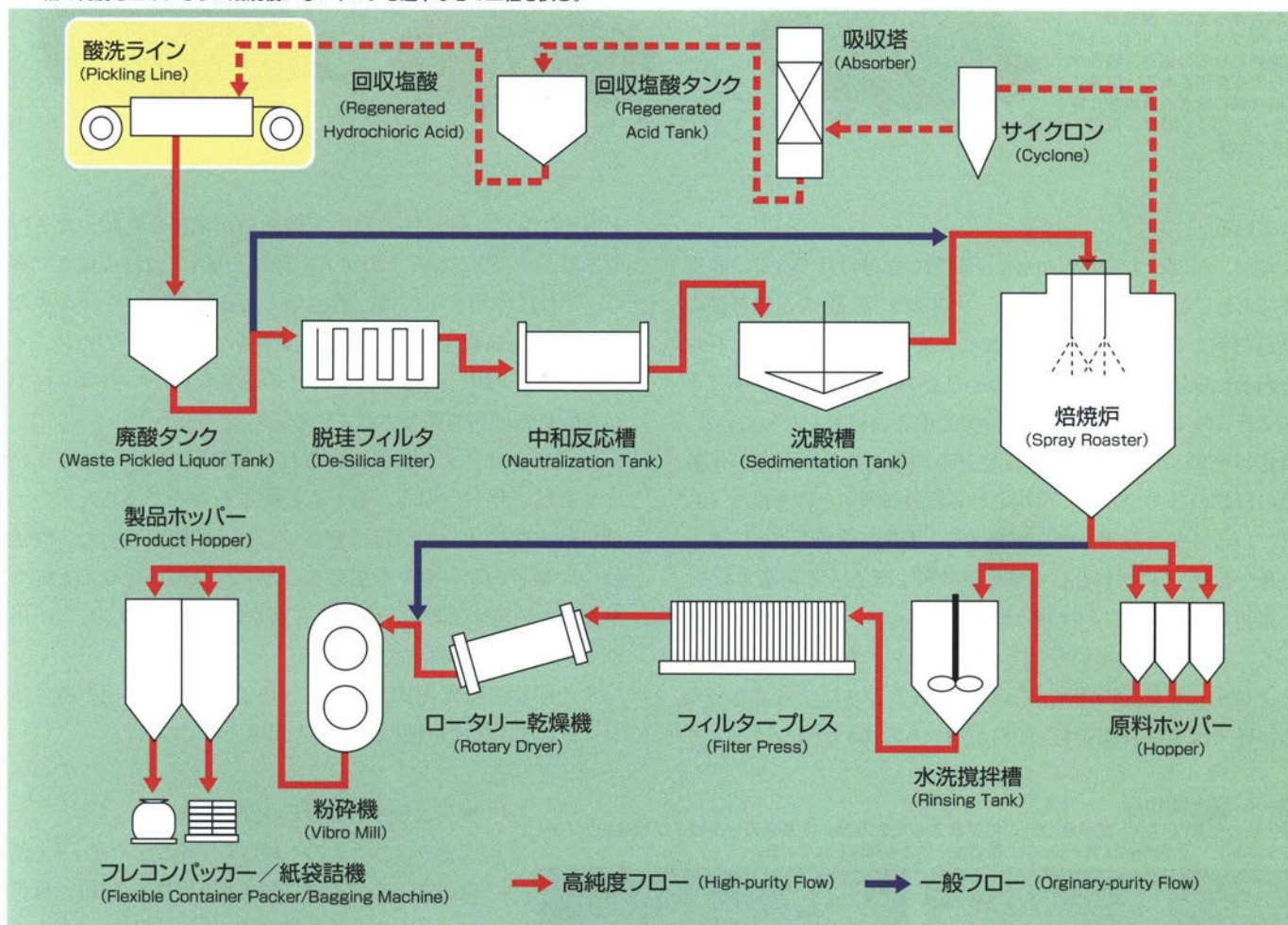
酸化鉄は今日においても、さまざまな分野で利用されている素材である。一部なお天然の鉱物として採取されているものもあるが、大部分は工業的に生産されている。

その製法は、大きく塩化鉄系と硫酸鉄系に分かれる。

鋼板製造の過程においては、でき上がった鋼板表面のさびを塩酸で洗浄・除去する。鉄さびを溶かしたその廃酸から、副産物として回収するのが塩化鉄系の主な生産法である。塩化鉄系の酸化鉄生産施設は、製鉄所に付随して設けられ、生産量としてはこれが主流を占める。

●酸化鉄製造工程(塩化鉄系)

塩化鉄系の酸化鉄製造工程。製鉄所の酸洗ラインから得られた廃酸を噴霧焙焼し、これを粉砕する。より高純度の酸化鉄を得るには、焙焼前に脱珪、中和、沈殿などの工程で純度を上げ、さらに焙焼後にもフィルタを通すなどの工程を挟む。



硫酸鉄系は積極的に鉄を硫酸に溶かし、酸化鉄を製造する方法である。また、酸化チタンを精製する際の副産物としても得られる。

純度が中程度以下の酸化鉄は、中国やその他NIEs諸国での生産量の伸張が著しい。しかし高機能材料として求められる高純度、高付加価値の酸化鉄の開発・生産においては、なお日本に優位性がある。

用途の分野、製法などが多岐にわたるため、酸化鉄すべての生産量についての統計資料は得難いが、経済産業省の「化学工業統計年報」によれば、酸化第二鉄のみで、日本国内で年間約16万1800トンが生産されている(2007年)。

酸化鉄の用途と新しい動き

▼顔料

顔料としての酸化鉄の利用は、歴史的にも古く、主用途の

ひとつにあげられる。現在、世界では年間30万～40万トンの酸化鉄が顔料用として使われているという。

酸化鉄(Ⅲ)系の色素は、ほぼ赤褐色から赤色を示す。黄色から褐色を呈する水酸化鉄とともに石器時代から塗料として広く用いられ、鉄系顔料の主流となっている。酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)、酸化鉄(Ⅱ)系の色素は、通常黒色となる。

それらの色調は、製造時の温度やpH、粉末の粒子径にも左右される。さらに酸化鉄以外の化学成分の配合により、ほぼ黄～赤～黒の範囲内で、さまざまな色調のものが生み出される。

有機顔料は、鮮やかで、より豊富な色調の合成が可能ではあるが、紫外線で退色する欠点をもつ。一方で、無機顔料である酸化鉄は耐熱・耐候性に優れるため、建築物の外壁の塗装、レンガの赤色などに、主に酸化鉄(Ⅲ)系顔料が広く用いられる。粒子が薄片状で光をよく反射する雲母状酸化鉄(MIO)を樹脂系バインダーで溶いたものは、長期にわたる耐食性に優れ、防錆塗料として鉄骨の建造物や造船に一般的に用いら

●顔料酸化鉄の色見本

酸化鉄の主な色調。α-酸化鉄(Ⅲ)(ヘマタイト)(左)は赤褐色から赤色。酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)(マグネタイト)(右)は黒色顔料としてのほか、磁性体としても多用される。広義には酸化鉄に含まれる水酸化鉄(ゲーサイト)(中)は、黄色～褐色を示す。



れている。

また、湿度による変質がなく、退色しないだけでなく、非毒性であることから、口紅(赤系)、マスカラ(黒系)など化粧品の着色材料としても一般に使われる。黄(水酸化鉄)と赤を混ぜ合わせ、少量の黒を合わせることで肌色系を表現することができるので、ファンデーションでも重要な材料となっている。酸化鉄顔料には紫外線を散乱させる機能もあり、現在、化粧品の役割のひとつとして重視される紫外線カットにも役立てられている。また近年、自ら調合する「手作り化粧品」も広まってきており、その材料として酸化鉄顔料を販売する企業もある。

最近適用が広がっている顔料用途として、印刷用インクがある。建築分野で用いられる化粧板やタイルなどの着色にインクジェット方式の印刷が広く使われるようになってきたため、従来は主に有機染料・顔料が用いられていたインクジェッ

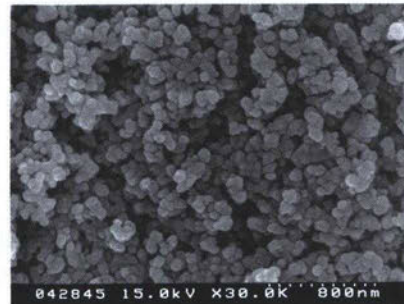
ト用インクに、耐候性の高い無機顔料が求められ始めたものである。インクジェットのノズル径は一般に0.2 μm程度であり、これに使用するには、着色剤である酸化鉄の粒径が少なくとも0.1 μm以下でなければ詰まりを生じる。このため、インクジェット用に使用できる粒径の小さな、かつ色調の鮮やかな酸化鉄顔料も開発されている。

一般にマゼンタ(赤)に用いられる顔料用ヘマタイトをそのまま微粒子化した場合、もともと鮮やかな赤であったものが黄色味の強いオレンジ色に変じてしまう問題があった。酸化鉄中に微量のマンガンを加えることで、微粒子化しても鮮やかな赤を発色する着色剤を得、これを用いたインクジェット用マゼンタインクも開発されている。

また印刷の特殊用途としては、偽造防止・認識用の磁性インクとして、高額紙幣の印刷にも利用されている。

●一般品と微粒子

酸化鉄の従来品(左)と微粒子(右)の電子顕微鏡比較写真。従来品の一次粒子は粒径約200nm(0.2 μm)だが、微粒子は数十nmで、径のばらつきも抑えられている。



●酸化鉄(Fe₂O₃)のグレードと特性の例

通常のソフトフェライト、ハードフェライト、顔料などに用いられる一般品では、Fe₂O₃(酸化鉄(Ⅲ))が98.0～99.0%程度の純度だが、高品位ソフトフェライトに用いられる高純度品では、これが99.3～99.4%程度まで高められている。現在、日本のメーカーでは高純度品の生産比率が増加しており、JFEケミカルでは年間3.6～3.8万トンの全生産量のうち、約1.9万トンが高純度品が占める。

	平均粒径 (μm)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cl (ppm)	SiO ₂ (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	主な用途
一般品	0.5～1.10	≥ 98.0	≤ 1500	≤ 120	≤ 450	≤ 200	一般ソフトフェライト、ハードフェライト、顔料
中純度品	0.5～0.95	≥ 99.1	≤ 1000	≤ 100	≤ 100	≤ 15	一般ソフトフェライト、顔料
高純度品	0.5～0.95	≥ 99.3	≤ 700	≤ 80	≤ 100	≤ 15	高品位ソフトフェライト、高透磁率材、低損失材
微粒酸化鉄	0.05～0.08	≥ 99.3	≤ 500	≤ 120	≤ 50	≤ 50	インクジェットプリンタ用顔料、電子部品成膜、医療用

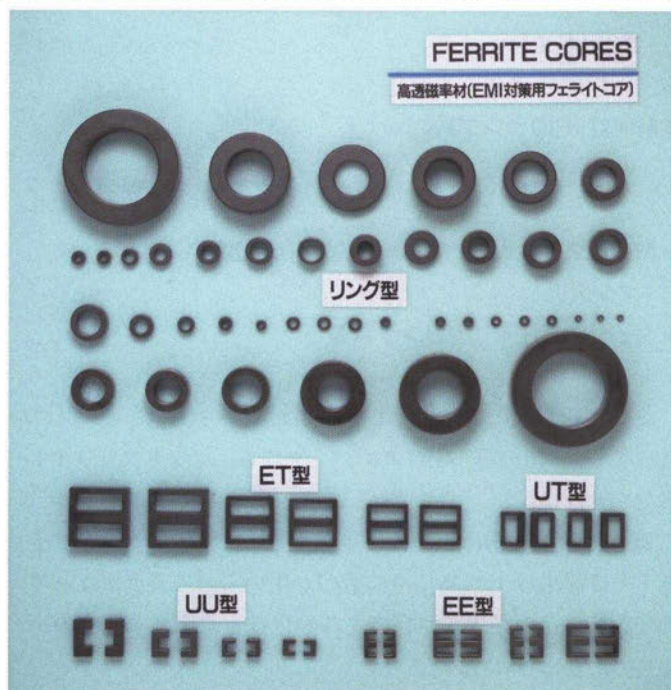
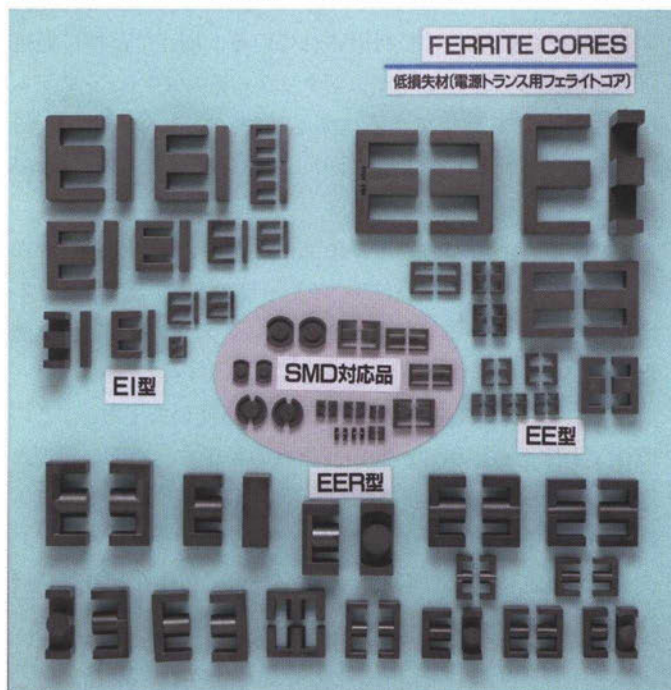
▼フェライトセラミックス

セラミックスの一種としてのフェライト(金属鉄の相としてのフェライトとは異なる)は、酸化鉄を含んだ化合物の結晶体で、磁性を示すものを指す。このフェライトは、戦前の日本において、東京工業大学の加藤与五郎博士、武井武博士によって発明、研究がなされた素材である。

セラミックスであるために薬品や温度などへの耐性が高く、また焼結前は粉末であるため自由な造形が可能であることから、磁性材料として、電子・電気機器を中心に、さまざまな分野で欠かせない存在として用いられている。フェ

●ソフトフェライトコアの製品例

家電製品その他に用いられる小型のフェライトコア。トランスやアダプタ、ノイズフィルタなど、用途や最終製品の形状に合わせて、さまざまな形のものが作られている。



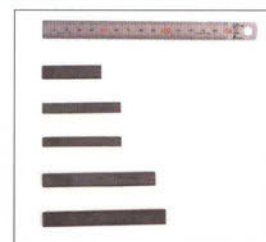
ライトは、酸化鉄に用途に応じた副原料を混合し、1000～1400℃の高温で焼結させて製造する。フェライトの主材料としての利用は、酸化鉄の工業利用の大きな割合を占める。

フェライトは、保磁力が大きい(硬磁性)ハードフェライトと、保磁力が小さく外部磁界が加わると磁石となり、外部磁界がなくなると磁力を失う(軟磁性)ソフトフェライトの2種に大別される。

ハードフェライトは、焼結後に電磁石などで着磁することで永久磁石となる。ネオジム磁石などの希土類磁石には劣るものの、比較的強い磁性をもち、しかもはるかに安価なのが特長である。そのため、永久磁石として、スピーカーやモーターの磁石など、さまざまな分野で用いられている。

ハードフェライト粉末は、かつて磁気テープに使用される磁性体として多用されていたが、記憶媒体としての磁気テープの衰退で、この用途は限られることとなった。しかしその一方で、ハードディスク・ドライブ(HDD)のディスク(プラッタ)記録面の材料として多く利用されるようになった。HDDの記録密度の飛躍的な上昇に伴い、その粒子の微細化、形状や配列の制御は大きな課題となっている。

また、プラスチックやゴムにハードフェライト粉末を練り込んだものは、「ボンド磁石」または「ゴム磁石」などと呼ばれ、ホ



(上)自動車のキーレスエントリ／スマートエントリ装置のアンテナとして用いられるソフトフェライト。

(左)産業機器用に用いられる大型のフェライトコア。

ワイトボードや家電製品のドアシールなどに使用されている。

一方、ソフトフェライトは、コイルやトランス、磁気ヘッドなどの磁心(コア)、磁気シールドなどとして、コンピュータやAV機器、通信機器、計測機器などに多用される。

使途のうち、旧来の代表例といえるのが、カラーテレビ／ディスプレイのブラウン管の根元を取り巻く「磁気ヨーク」である。これは発生する磁界によって、電子銃が発するビームをコントロールする役割を受け持つ。今日、主流となっている液晶やプラズマのディスプレイにも、インバータなどにソフトフェライトが使用されている。

一方で、ますます電気・電子装備の重要性が増している自動車でのソフトフェライトの使用箇所が増えつつある。使用部位ごとに列記すると以下のようなものである。

*パワーステアリング、ワイパー、ウィンカー、カーナビ、カー

オーディオなどの電装系

- ・DC/DCコンバータ (直流の電圧変換装置)
- ・DC/ACインバータ
- ・ノイズフィルタ など

***前照灯 (HID ランプ)**

- ・インバータ
- ・ノイズフィルタ など

***キーレスエントリ/スマートエントリ装置**

- ・アンテナ

***タイヤ空気圧モニタリング装置**

- ・センサコイル

また、新世代の自動車として利用が広がりつつあるハイブリッド・カー用のDC/DCコンバータにも、ソフトフェライトは欠かせない。

概して電子機器は小型高性能化が進んでおり、ソフトフェライトは従来以上に高品位のものが用いられるようになってきている。その結果、原料である酸化鉄もますます純度の高いものが要求されている。

▼その他の電子部品材料

近年は電子部品、特にコンデンサやインダクタなどのチップ内の膜材料としても、酸化鉄(酸化鉄(Ⅲ)や酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ))の微細粉末が用いられている。電子機器の小型化が進んだ結果、使用されるチップも、 $2.4 \times 2.4 \times 1.2\text{mm}$ から $1.0 \times 1.0 \times 0.5\text{mm}$ 、さらに $0.4 \times 0.4 \times 0.2\text{mm}$ と小型化されている。インダクタの場合、その内部に100層程度の膜を作るため、1層あたりの膜の厚みは約 $2\mu\text{m}$ となる。

このような極薄の膜を生成させるには、含まれる酸化鉄もナノサイズのものでなければならない。通常、顔料やフェライトの原材料として用いられる酸化鉄粉末は、粒径が $0.5 \sim 1.10\mu\text{m}$ 程度だが、電子部品用として、平均粒径が $0.05 \sim 0.08\mu\text{m}$ の微粒粉末も作られている。

また、微細な酸化鉄粒子を界面活性剤を使って有機溶剤中に拡散させた磁性流体も、利用が進んでいる素材である。これは液体でありながら磁性をもつため、形状に制約がなく、かつ熱を外に逃がしやすい特徴がある。こうした特性を生かし、HDDの流体軸受けや、スピーカーコイルなどに使用される。特にスピーカーは使用していると発熱し、その熱による変形で高音が出にくくなる問題があったが、磁性流体の使用でこれを防ぐことが可能である。

▼医療

酸化鉄の利用の中で現在、先端のものとして注目されているのが医療分野である。

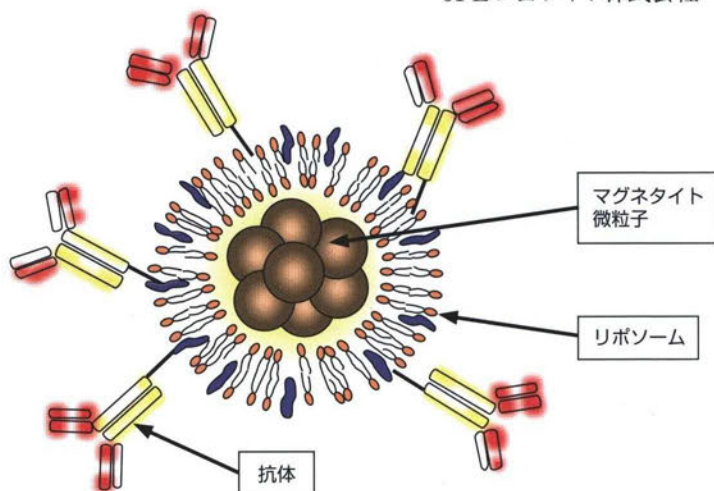
すでに酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)(マグネタイト)や γ -酸化鉄(Ⅲ)(マグヘマタイト)は、核磁気共鳴装置(MRI)を使用する際、コントラスト造影剤として利用されている。加えて、特に最近研究が進められているのが、ドラッグ・デリバリー・システム(DDS)における利用である。薬品にマグネタイトを合わせ、これを磁気で制御することにより、局所にピンポイントに薬品を輸送することが可能になる。

また、がん治療において、患部に熱を与えて熱に弱いがん細胞を減少させる温熱療法(ハイパーサーミア)で、酸化鉄が活用され始めている。酸化鉄(Ⅱ,Ⅲ)(マグネタイト)や γ -酸化鉄(Ⅲ)(マグヘマタイト)を患部にもっていき、それをターゲットにマイクロ波を照射して発熱させる使い方である。この場合、生体との親和性が低い酸化鉄の粒子を、患部に負担なく留まらせる方法が重要になる。その例として、マグネタイト粒子を、ヒトの歯や骨の構成材料でもあるハイドロキシアパタイトや、生体適合性の高いリポソームで覆うなどの材料研究も行われている。

これら医療分野での利用においては、主に $0.1\mu\text{m}$ 以下のナノサイズの酸化鉄粉末が利用される。ドラッグ・デリバリー・システムでは、複合粒子の大きさは $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 程度が好ましく、その中に含まれる酸化鉄粒子は $0.01\mu\text{m}$ 程度から、 $0.003 \sim 0.005\mu\text{m}$ ($3 \sim 5\text{nm}$)の極微細なものが求められる。また、単に粒径が小さいだけでは分散しづらいため、分散剤、界面活性剤などを使い分散性に優れた機能性材料の開発も進められている。

[取材・文＝川畑英毅]

取材協力・写真提供＝JFEケミカル株式会社、
JFEフェライト株式会社

**●マグネタイト微粒子の医療利用 (模式図)**

がん治療の温熱療法に用いられるマグネタイト製剤(AML)の例。直径 $0.01\mu\text{m}$ (10nm)のマグネタイト微粒子を粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ (100nm)程度のリポソームに封入、がん細胞特有の抗原に対する抗体を結合させたもの。