硫酸カルシウム半水塩の β 型 $\rightarrow\alpha$ 型転化 および準安定性について

瀬戸山克巳・坂田英明・関谷道雄

(工学院大学)

Transformation from β -form to α -form of Calcium Sulfate Hemihydrate and Its Meta-stability

By

Katsumi SETOYAMA, Hid eaki SAKATA and Michio SEKIYA

(Kogakuin University)

Despite of the marked difference in physical properties which are significant for practical purpose between α - and β -form of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, the fundamental correlation between these two has not been clarified yet.

From the fact¹⁾ that the solubility of $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ is larger than that of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ and from the investigation²⁾ which showed that $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ is meta-stable, namely, it does not hydrate in water at the temperature range of $84^\circ\sim 97^\circ\text{C}$, the possibility of the transformation from $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ to $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ is anticipated by means of holding $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ in water at this temperature range. From this point of view, the authors treated $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ hydrothermally at the temperature range of $84^\circ\sim 98^\circ\text{C}$ in order to cause transformation reaction from β -form to α -form and to prepare reaction products at different steps of transformation. The rate of this transformation was determined by measuring the characteristic exothermic peak of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ which appeared in the vicinity of 220°C in D.T.A. Moreover, in connection with this experiment, the result obtained on the meta-stability of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ in water is also reported.

The results are summerized as follows:

1) The transformation to $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ did not occure when single $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ was treated hydrothermally. However, when $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ was added as seed to $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, the transformation proceeded after an induction period, but at the same time, the hydration of hemihydrate to dihydrate started after an induction period thereof, and afterwards the transformation reaction was extinguished. In this experiment in which 10 wt-% of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ was added as seed, the transformation attained a maximum rate of 20%.

2) It was indicated that $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ is not so-called meta-stable in water at the temperature of $84^\circ\sim 97^\circ\text{C}$ but hydrates after an induction period, depending on the treatment temperature and time. In this experiments, the relation between the temperature of water $Y(^{\circ}\text{C})$ and treatment time required to hydrate completely $X(\text{hr})$ was represented as

$$Y = 81.33 + 5.34 \log X \quad (84 \leq Y < 98).$$

[Received Nov. 5, 1968]

1. 緒 言

硫酸カルシウム半水塩のいわゆる α 型と β 型間には、よく知られているように、実用上重要な意義を有する物理的性質に著しい相違があるが、その由来する本質的な相関性についてはまだ明らかでない。硫酸カルシウム半水塩のこの α と β 型の両相は、その生成過程の相違のために、 α 型の方が β 型に比較して溶解度が小さく¹⁾、また不活性である。他方、 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の平衡に関し

て、平衡上の準安定相である半水塩を水中において、 $84^\circ\sim 97^\circ\text{C}$ に保持したとき、水和せず、いわゆる準安定であることが村上によって提示され²⁾、これは化学石膏の製造などに関連して重要な知見となっている。このようなことから β 型半水塩を上記の準安定温度領域の液相中に保持することにより、再結晶化を経て α 型に転化し得る可能性を推定し、そのような過程における種々の段階の転化状態を解析することにより、 α 型と β 型間の相関

性を追究することを本研究の最終目的とした。なお、硫酸カルシウム半水塩の α 型 $\rightarrow$ β 型転化については、例えば摩擦によってこの転化が起ることが考えられているが^{3)~6)}、 β 型 $\rightarrow$ α 型転化についての研究はこれまでなされていない。

さらに、この過程において前提とした $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 系の平衡に関して、硫酸カルシウム半水塩の準安定性について、前記目的の実験に付随して得られた新しい結果についても報告する。

2. 実 験

2.1 供試試料

試料は和光純薬社製の試薬1級の硫酸カルシウム2水塩(結晶水 20.87%)を出発物質とし、これから α と β 型の半水塩を次のように調製した。すなわち、 α 型半水塩は、原料2水塩1部に対して0.15%コハク酸ソーダ水溶液3部を加え、 $125\pm 1^\circ\text{C}$ で3時間オートクレーブ中で水熱処理し、これを熱間濾過、洗浄、乾燥した。 β 型半水塩は、原料2水塩を恒温乾燥器中で 130°C で恒量になるまで乾燥脱水し、次いで硝酸カルシウム飽和水溶液を入れたデシケーター中(25°C , r.h. 50%)で48時間熟成したのち、 40°C で乾燥して調製した。得られた試料の結晶水分と水和水分は、 α 型ではそれぞれ6.26%と18.76%、 β 型では6.38%と18.76%で、いずれも理論値(6.21%と18.62%)に近似しており、ほぼ純粋な半水塩であることを示した。また示差熱分析による試験からも、代表的 α 型と β 型半水塩であることを確かめられた。

2.2 実験方法

硫酸カルシウム半水塩試料を容量300ccの3口フラスコに装入して、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ に調節した恒温水槽中に浸漬し所定の温度にならしめたのち、純水をあらかじめ同じ所定温度にならしめたものを導管により注入し、250~260 rpmの速度で攪拌する。フラスコ中の試料のスラリー濃度は16.6%とした。種々の時間間隔で処理物を同恒温水槽中に浸漬した密閉ガラス・フィルター中に吸引濾過して採取し、それに導管を用いて同温度の熱水と、つづいて熱無水アルコールを注入して洗浄し固定する。得られた生成物は結晶水の定量、D.T.A., X線解析、光学顕微鏡によって検討した。

実験は β 型硫酸カルシウム半水塩単味の場合と、 β 型半水塩に種として10%の α 型半水塩を添加した場合についておこない、温度を硫酸カルシウム半水塩の液相中準安定領域とされている $84^\circ\sim 98^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて常圧水熱処理した。 $\beta\rightarrow\alpha$ 型転化の尺度としては、D.T.A.における半水塩の脱水吸熱ピークにつづいて起る α 型の特性発熱ピークの高さによった。その定量は α 型と β 型半水塩の標準混合物を調整し、それらのD.T.A.

のピークの高さと α 型と β 型の含有率とについて検量線を求めて処理試料の転化率を定量した。またX線解析による定量では、半水塩をベースにして2水塩、II型無水塩を混合した標準試料について、2水塩については(020)面、半水塩は(110)面、II型無水塩は(002)面についての回折線強度から検量線を求め、これを用いて処理試料の組成分析を行なった。

3. 結果と考察

3.1 硫酸カルシウム半水塩の β 型 $\rightarrow$ α 型転化

3.1.1 β 型硫酸カルシウム半水塩のみを常圧水熱処理した場合 β 型硫酸カルシウム半水塩を 87.5°C と 96.5°C において5時間常圧水熱処理したもののD.T.A.線図を図-1に示した。この図に見られるように、この場合は 220°C 付近に発現すべき α 型半水塩の特性発熱ピークは認められず、原試料から変化していない。しかも 87.5°C では、 150°C 付近において2水塩の存在を示す吸熱ピークが生じて来て、水和してゆくことが認められる。すなわち、 β 型半水塩単味の場合は β 型 $\rightarrow$ α 型転化は全く起らず、またこれ以上期待できなかった。

(a) untreated; (b) treated at 87.5°C for 5 hrs.
(c) treated at 96.5°C for 5 hrs.

Fig. 1. D.T.A. curves of hydrothermally treated $\beta\text{-CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sample weight 0.3 g, Standard sample II CaSO_4 0.3 g, Heating rate $5.0^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2 β 型硫酸カルシウム半水塩に種として α 型半水塩を添加して常圧水熱処理した場合 β 型硫酸カルシウム半水塩に種として α 型半水塩を10%(重量で)混合したものについて、 $84.0, 86.0, 88.5, 92.7, 98.0^\circ\text{C}$ の各温度において水熱処理したもののD.T.A.線図の一部を図-2, 3, 4に示した。また表-1は β 型 $\rightarrow$ α 型の転化率を定量した結果を、図-5は水熱処理にともなう結晶水分変化を、図-6は水熱処理生成物の顕微鏡写真の一部を示すものである。

84°C では、図-2に見られるようにD.T.A.により

僅かに α 型へ転化する様子が見られるが、定量的にはほとんど表わすことができない程度である。一方、この温度では1時間の水熱処理で水和を示す吸熱ピークが150°C付近に出現し、以後時間とともにこのピークは急速に増大することが見られる。この水和程度は図-5のa線に見られる通りで、D.T.A.図と相応している。92.7°Cでは(図-3)、5時間の処理によって11% (種を差引いて、以下同じ) の α 型への転化が認められるが、以後時間とともに転化率は減少する。一方、10時間処理

Fig. 2. D.T.A. curves of hydrothermally treated β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ mixed with 10 wt% of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ as seed.

Fig. 3. D.T.A. curves of hydrothermally treated β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ mixed with 10 wt% of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ as seed.

Fig. 4. D.T.A. curves of hydrothermally treated β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ mixed with 10 wt% of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ as seed.

Fig. 5. Correlation between treatment time and combined water of the treated sample.

Table 1. Rate of transformation of $\beta \rightarrow \alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ by hydrothermal treatment.
Slurry concentration 16.6%, Stirring 250~260 rpm, Seed of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 10 wt%

Treat-ment temp. (°C)	Treat-ment time (hr)	Rate of trans-formation (%)	Treat-ment temp. (°C)	Treat-ment time (hr)	Rate of trans-formation (%)
84.0	1/3	0	92.7	5	11
	2/3	0		10	8
	1	0		20	4.6
	3	0		30	0
86.0	1/3	0	98.0	40	0
	2/3	0		60	0
	1	4.6		10	8
	2	0		20	8
88.5	4	0		40	11
	7	0		60	19
	2.5	4.6		80	8
	5	0		100	4.6
	7.5	0			
	10	0			
	15	0			
	20	0			

によって水和が始まり、以後時間とともに増大する。この水和程度は図-5のd線に示した通りである。86.0、88.5°Cの温度でも、これに準じて相応した結果を示した。次に98°Cでは(図-4)、60時間の水熱処理によって19%の転化率を示し最大となる。一方、10時間処理によって水和の始まるのが認められるが、100時間後にもこのピークの大きさはほとんど変化しない。しかし、結晶水量は図-5のe線に見られるように、約40時間処理後からむしろ僅かながら減少するのが認められる。このことから98°Cにおける水熱処理試料中には2水塩とⅡ型無水塩を生成共含することがわかる。この98°Cでの処理物のX線回折図からそれらの含有量を定量した結果は表-2に示す通りである。表-2より、2水塩は40時間までは増加するが、以後は減少する傾向にあり、これに対してⅡ型無水塩は時間とともに増大する。

Table 2. Content of components and combined water of the samples hydrothermally treated at 98°C.

Treatment time(hr)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)	Ⅱ CaSO_4 (%)	Combined water (%)
10	1.3	1.0	6.47
20	2.6	1.6	6.45
30	6.2	1.7	6.66
40	8.3	2.2	6.42
60	7.6	2.7	6.45
80	6.2	4.8	6.28
100	6.4	5.6	6.25

Content of components was determined based on the X-ray diffraction intensity of the pattern of (200) plane for $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (110) plane for $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and (002) plane for Ⅱ CaSO_4 . Geigerflex X-ray diffractometer, Target Cu, Filter Ni, 30 kVP, 12 mA.

これらの結果より、 β 型半水塩は α 型半水塩の種を添加すると誘導期間を経て α 型への転化が起る。低温ほどその誘導期間は短く、したがって転化は早く起る。しかし、同時に時間の経過とともに2水塩への水和が誘導期間ののち始まり、そのため β 型 $\rightarrow$ α 型転化の程度は高温の方が大きくなり、本実験条件では最大約20%転化された。

この転化を、硫酸カルシウム各相の溶解度¹⁾を参照して考察すると、液相中において高溶解度の β 型半水塩が溶解して、低溶解度の α 型半水塩が晶出すると考えられるが、その溶解一過飽和の過程が α 型半水塩晶出の誘導期間となり、半水塩の準安定温度範囲内で、低温ほど溶解度差が大きい事実からこの誘導期間は低温ほど短く、 α 型への転化は早く起ることになる。また水和が起ると α 型半水塩の量も減少するわけで、転化率減少の現象となって現われることになる。実験結果はこれらを裏書きしている。図-6の顕微鏡写真例では、処理時間の経過によって2水塩の生成が見られる。また、 β 型 $\rightarrow$ α 型転化は α 型半水塩の新しい核の発生により生成するよりも、種として添加した α 型半水塩が発達してゆくように見られ、これは β 型半水塩単味でなく α 型半水塩の種添

加によりはじめて転化の起った実験結果を証示している。

(a) untreated.

(b) treated, 84°C, 2 hrs.

(c) treated, 98°C, 60 hrs.

(d) treated, 98°C, 100 hrs.

Fig. 6. Photomicrographs of hydrothermally treated samples of β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ mixed with 10 wt% of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ as seed. Fig. 7. Correlation between treatment temperature and time required for $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ to hydrate unto $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ under the hydrothermal condition.

3.2 硫酸カルシウム半水塩の準安定性

前節の実験結果からすでに見られるように、硫酸カルシウム半水塩は 84°C 以上の水中において、98°C の場合を除いて、誘導期間を経て水和することが認められた。その水和は低温ほど早く始まり、かつ急速に進行する（図-2,3,4,5）。98°C になると、逆にⅡ型無水塩への転移が始まる。図-5 に示された結果から、これらの温度において半水塩が完全に水和するまでの時間を推算し（すなわち、図-5 において各温度の水和速度曲線から

補外法により 2 水塩の理論結晶水値 (20.92%) に達するまでの時間を求め)、その相関関係を図示すると図-7 のようになる。この直線は液相温度を $Y(^{\circ}\text{C})$ 、水和が完結するまでの時間を $X(\text{hr})$ とすれば、本実験条件では

$$Y = 81.33 + 5.34 \log X \quad (84 \leq Y < 98)$$

で表わすことができる。すなわち、硫酸カルシウム半水塩は水中では従来のいわゆる準安定とされた温度領域において平衡上は安定でなく、動的に変化しながら、誘導期間を経て水和が起り、その水和が完了する時間と液相温度は対数関数で表わされる。

4. 総 括

β 型硫酸カルシウム半水塩は水中における準安定温度領域 (84~97°C) に保持することにより、 α 型への転化の可能性を推定し、そのような過程における種々の転化生成物を調製する目的で実験をおこなった結果を総括すると、

(1) 硫酸カルシウム半水塩の β 型 $\rightarrow$ α 型転化は、 α 型半水塩の種を用いることにより進行するが、誘導期間を経て水和が始まり転化反応は消滅する。本実験では最大転化率 20% であった。したがって硫酸カルシウム半水塩の β 型 $\rightarrow$ α 型転化は系としては存在するが、同時に水和が進行してくるので、実用上はできない。

(2) 本実験のように攪拌をともなった水中では、84~97°C の温度領域において硫酸カルシウム半水塩はいわゆる準安定ではなく、温度と時間の関数として動的に変化しながら誘導期間を経て 2 水塩へ水和する。水和反応が完結するまでの時間 (X, hr) と液相温度 ($Y, ^{\circ}\text{C}$) との関係は本実験条件では、

$$Y = 81.33 + 5.34 \log X \quad (84 \leq Y < 98)$$

で表わされる。

文 献

- 1) K.K. Kelly, J.C. Southard, C.T. Anderson, Bur. Mines. Tech. Paper No. 625 (1941).
- 2) 村上恵一, 石膏 No. 3, 8 (1951).
- 3) J.J. Eberl, A.R. Ingram, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1061 (1949).
- 4) 関谷道雄, 石膏石灰研講演, 昭和 35 年 10 月.
- 5) 関谷道雄, 瀬戸山克巳, 石膏石灰学会講演, 昭和 40 年 11 月.
- 6) Hans Lehmann, *Tonind. Ztg.* **91** [1] 6-12 (1967). (11/5/1968 受付)