炭酸カルシウム六水和物とその脱水物の形態制御

小嶋芳行・遠藤典秀・安江 任・荒井康夫

日本大学理工学部工業化学科, 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

Morphological Controls of Calcium Carbonate Hexahydrate and Its Dehydrating Substance

Yoshiyuki KOJIMA, Norihide ENDO, Tamotsu YASUE and Yasuo ARAI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

[Received August 14, 1995; Accepted September 14, 1995]

The morphological control of calcium carbonate hexahydrate and its dehydrate was investigated. Synthetic calcium carbonates were characterized by means of X-ray diffraction pattern, thermal analysis (TG-DTA), infrared spectrum and scanning electron microscopic observation. The hexahydrate was synthesized by aging amorphous calcium carbonate which formed by adding aqueous ammonia into calcium hydrogen carbonate solution at 0–9°C. The crystal shape and particle size of the hexahydrate were remarkably affected by synthetic conditions such as temperature (0–9°C), calcium ion concentration ($2.94\text{--}11.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and stirring speed (150–250 rpm). For example, the particle size of hexahydrate having hexagonal platelike crystals was controlled to approximately 5–25 μm below 3°C. The hexahydrate unstable above room temperature was easily changed to spherical vaterite at 30–60°C and to needlelike aragonite above 90°C by dipping the hexahydrate in water at 30–100°C. Moreover, an amorphous calcium carbonate hydrate containing 5 % methoxyl group in skeleton structure of original hexagonal platelike particles was formed by dipping the hexahydrate in methanol for 1 min. This compound was converted to hexagonal platelike calcite by heating at 300°C.

Key-words : Calcium carbonate hexahydrate, Calcium carbonate, Dehydration, Hexagonal platelike crystal, Morphological control

1. 緒 言

炭酸カルシウムには無水和物と水和物が存在し、無水和物は六方晶のカルサイト、斜方晶のアラゴナイト及び六方晶のパテライトの3種がある。これらの無水和物は紙、ゴム、プラスチックなどの無機フィラーとして工業的に広く利用されている。これに対して、水和物には0.65水和物、六方晶の一水和物、1.5水和物（非晶質炭酸カルシウム）、単斜晶の六水和物の4種類の存在が報告されている¹⁾。

著者らは炭酸カルシウムの形態制御に関する一連の研究を行っており^{2)~5)}、とくに炭酸カルシウム水和物については、不安定な非晶質炭酸カルシウム水和物 ($\text{CaCO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$) を $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ 系水溶液反応によって合成し⁴⁾、これを出発物質として低温の水中あるいは所

定濃度の MgCl_2 溶液中に浸漬することによって炭酸カルシウム六水和物及び炭酸カルシウム一水和物が得られることを既に報告した⁵⁾。炭酸カルシウム六水和物はグリーンランド⁶⁾及び深海⁷⁾などの低温度の地域で存在が確認されている。また、この六水和物の合成については古くから行われており^{8)~12)}、室温以下の低温度で水酸化カルシウムとサッカロースの混合溶液への二酸化炭素の吹き込み^{8)~10)}、¹³⁾及びカルシウム塩と炭酸塩との反応時にリン酸塩又は水酸化物などの添加剤を加える方法¹¹⁾、¹²⁾、¹⁴⁾などがある。また、一部高圧下の中水中でカルサイトから六水和物に転移するとの報告も見られる¹⁵⁾。この六水和物は一部の水分子が、水素結合¹⁾、¹⁶⁾しているため非常に不安定であり、室温以上で容易に脱水する。この不安定性を利用することにより粒径、形状の均一な各種炭酸カルシウム無水和物の単一相に脱水させることも可能と考えられる。

そこで、本研究では炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を添加する簡便な方法によって合成される六水和物の形状に及ぼす温度、過飽和度及びかくはん速度などの各種条件の影響、また、六水和物の脱水により得られた無水和物あるいは非晶質炭酸カルシウムの形態制御について検討を行った。

2. 試料及び実験方法

2.1 試 料

炭酸カルシウム六水和物の合成は炭酸カルシウム（関東化学製1級試薬）懸濁液に鈴木商館製二酸化炭素（純度99.9%）を吹き込み、沝過することによって炭酸水素カルシウム溶液を調製し、これにアンモニア水（含有アンモニア28%）を添加することにより炭酸カルシウム六水和物を合成した。また、この六水和物の結晶水の脱水については関東化学製特級試薬であるメタノール（純度99.6%）を純水で希釈した溶液中で行った。

2.2 実験方法

六水和物の合成は、まず恒温槽内で2°Cに保持した2 mass%炭酸カルシウム懸濁液（3 dm³）を240 rpmでかくはんしながら二酸化炭素を流量1 dm³/minで吹き込み、ガラスフィルター（G5）で沝過し、純水で希釈して濃度 $2.94\text{--}11.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ （初期過飽和度20~80）の

炭酸水素カルシウム溶液を調製した。この溶液を所定温度(0~20°C)に保持後、150~250 rpm でかくはんしながら14.8N アンモニア水を体積比200/10となるように添加すると、白色のゲル状物質が生成する。これを所定時間(1~40 min) かくはんして六水和物を合成した。なお、このときの六水和物の生成過程はカルシウムイオン電極を用いて検討を行った。

六水和物の脱水については、0~100°Cの純水に浸漬させる方法、ロータリーポンプを使用して 10^{-3} Pa 程度に圧力を保持しながら雰囲気温度を0~80°Cに保持する方法及び水で希釈した10~99 vol%のメタノール溶液に浸漬させる方法によって行った。また、それぞれの保持時間は1~120 min 程度とした。なお、過飽和度は炭酸カルシウム(カルサイト)の溶解度(C_s)に対する炭酸水素カルシウム溶液濃度(C_i)の割合を表し、 $(C_i - C_s)/C_s$ で算出した²⁾。炭酸水素カルシウム溶液濃度は指示薬としてNN 希釈粉末を用いたEDTA キレート滴定法により求めた。得られた生成物のキャラクタリゼーションはX線回折、熱分析、赤外吸収スペクトル、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)などを用いて検討を行った。

また、生成物に混入したメトキシル基の定量は熱分析において230°C付近に見られる発熱ピークに起因する減量から算出した¹⁷⁾。更に、六角板状非晶質炭酸カルシウムを加熱することによってカルサイトに脱水させるために、六角板状非晶質炭酸カルシウムを電気炉中で300°Cに1 min 保持した。

3. 実験結果及び考察

3.1 炭酸カルシウム六水和物の生成過程

六水和物の合成、構造^{1),16)}及び結合水の結合状態¹⁸⁾などについては既に報告されているが、その生成過程についてはほとんど解明されていない¹⁴⁾。そこで、六水和物の生成過程を観察するため、本研究では炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を添加し、生成したゲル状物質から六水和物が生成する過程をカルシウムイオン電極及び光学顕微鏡を用いて以下検討を行った。

図1は炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を添加したときの母液中の Ca^{2+} イオン濃度変化について示したものである。(a)は温度、及び(b)は過飽和度を変化させた場合の結果である。反応初期で Ca^{2+} イオン濃度が急速に低下するのは、炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を添加するとpHが11程度に上昇し、ゲル状物質が生成するためである。なお、このゲル状物質を吸引ろ過すると微細粉末が得られ、X線回折、赤外吸収スペクトル及び熱分析から、非晶質炭酸カルシウム($\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, ACC)であることが確認された。その後、 Ca^{2+} イオン濃度は $3.4 \sim 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度で平衡となるが、この平衡時間は温度及び過飽和度が高くなるほど短くなる傾向が見られる。このACCを更に熟成すると、ふたたび Ca^{2+} イオン濃度は $1.5 \sim 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度まで低下するが、これは溶解度の高いACCから各種炭酸カルシウムに

Fig. 1. Change in calcium ion concentration by adding aqueous ammonia into calcium hydrogen carbonate solution.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Stirring: 200 rpm.

- (a) Supersaturation degree: 60, Temperature(°C): ○ 0, ● 9, □ 20,
(b) Temperature: 0°C, Supersaturation degree: ○ 40, ● 50, □ 70.

結晶化するためである。なお、9°C以下では六水和物、20°Cではカルサイトの生成が確認された。このACCから各種炭酸カルシウムに結晶化するまでの時間は過飽和度が高くなるほど遅延される傾向が見られる。たとえば、0°C、過飽和度40ではこの時間は5 min程度であるが、過飽和度80では7.5 min程度である。

天然にも六水和物は存在するが、カルサイト懸濁液を0°Cの低温恒温水槽中で3 d かくはんしても六水和物の生成は確認されなかった。このように、六水和物を短時間で生成させるには、反応初期にゲル状のACCを生成させることが有効である。

ACCから六水和物への結晶化過程の光学顕微鏡写真を図2に示す。過飽和度60, 0°Cの条件において炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を急速に添加すると反応初期において急激にpHは上昇し、ゲル状のACCが析出する(a)。このACCは時間の経過に伴い順次溶解し、六角板状の六水和物が生成する((b),(c))。30 min後では六角板状六水和物の単一相を得ることができる(d)。なお、添加するアンモニア水濃度が低く、混合後の溶液のpHが8.5以下ではACCの生成及び各種炭酸カルシウム結晶の析出は見られなかった。

3.2 炭酸カルシウム六水和物の生成領域

ACCから六水和物への結晶化に及ぼす温度の影響について示したのが図3である。反応初期ではいずれの温度においてもACCが生成し、その後六水和物も少量生成する。しかし、これらの混合物は温度15°C以上の母液中ではすみやかに無水和物のバテライトとカルサイトに脱水する。これに対して、温度が10°C以下の母液中では順次

Fig. 2. Formation process of calcium carbonate hexahydrate.
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm,
 Time(min): (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 40.

Fig. 3. Effect of temperature and aging time on crystallization of calcium carbonate hexahydrate from amorphous calcium carbonate hydrate.
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm.

ACC から六水和物に変化し、しかも長時間にわたり六水和物を安定に保持することができる。これはカルサイトと六水和物の溶解度曲線が10°C付近で交差することに一致する^{13),19)}。すなわち、六水和物の安定性は母液の温度により著しく影響されることが明らかとなった。

これまで六水和物の合成に関する研究は行われているが、その形状制御などについては見当たらない。そこで、六水和物の形状に及ぼす温度、過飽和度及びかくはん速度の影響について詳細に検討し、顕微鏡観察などの実験結果から模式的に示したのが図4である。なお、合成時のかくはん速度を速くすることによりゲル状ACCの保持時間を調節することが可能である。温度3°C以下では六水和物の形状は六角板状結晶の単一相であるが、6°C付近では板状結晶と柱状結晶の混合となる。このような、六角板状六水

Fig. 4. Schematic illustration for controls of crystal shape and particle size of calcium carbonate hexahydrate.
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Time: 40 min.

和物の生成は NH_4^+ の存在が起因しており²⁾, NH_4^+ の代わりに NaOH 溶液を添加した場合には、板状のものは得られない。更に、9°Cでは柱状結晶の単一相となるが、かくはん速度が遅くなると縦方向への結晶成長が見られ柱状結晶となることが明らかとなった。一方、六水和物の粒径は過飽和度が低く、またかくはん速度が速いほど小さくなる傾向が見られる。このことは図1からも明らかのようにACCから六水和物への析出時間が短くなるためであると推察される。このように、合成温度を3°C以下とし、 Ca^{2+} イオン濃度（過飽和度）及びかくはん速度などの条件を変化させることにより六角板状六水和物の合成が可能であり、その粒径を約5~25 μm までに制御できることが明らかとなった。

得られた六角板状及び柱状結晶の六水和物のX線回折から、温度9°Cで得られた柱状六水和物は(310)面が発達し、JCPDSカードに記載されているデータと比較して類

Fig. 5. Dehydration process of calcium carbonate hexahydrate in water at 30°C.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm, (a) Original, Dipping time(min): (b) 1, (c) 3, (d) 4.

似している²⁰⁾。これに対して、温度 0°C で得られた板状六水和物では(002)面の回折強度が鋭くなる。以上の結果より、図 4 に見られる板状結晶は a 軸、柱状結晶は c 軸方向に成長し、配向性が見られる¹⁶⁾。

3.3 炭酸カルシウム六水和物の脱水による炭酸カルシウムの生成

六水和物は低温域で安定であるため室温付近では順次無水和物に脱水し、結晶化する。そこで、六水和物の 30°C の水中浸漬下での脱水過程を光学顕微鏡写真で示したのが図 5 である。(a) は水中浸漬前の六水和物であり、これを 30°C の水中に 1 min 程度浸漬させると速やかに脱水が開始し、結晶内に球状バテライトの生成が見られる(b)。浸漬時間が長くなるとこの球状バテライトの生成が結晶全体に広がる(c)。更に、4 min 後には母結晶をも破壊して完全にバテライトに脱水する(d)。これより、30°C の水中では六水和物は脱水してバテライトに変化する。しかし、ACC を水中に浸漬すると、得られる炭酸カルシウムの結晶形態は温度によって異なるため⁵⁾、同様に六水和物についても浸漬する水温を変化させた。

所定温度 (0~100°C) の水中に六水和物を浸漬させて得られた無水和物の結晶形態について示したのが図 6 である。10°C 以下の水中では脱水が起こらず、六水和物は安定であるが、30~60°C では脱水し、おもにバテライトとなる。更に、温度 60°C 以上になるとアラゴナイトの生成も見られるようになり、温度の上昇に伴いその割合は増大し、90°C 程度ではほぼ単一相となる。このようにして得られた無水和物のそれぞれの結晶形態の SEM 写真を図 7 に示す。40°C では 3 μm 程度の球状バテライトの均一な結晶であるが(a)、60°C で得られたバテライトは板状結晶の

Fig. 6. Effect of temperature on modification of calcium carbonate formed by dipping calcium carbonate hexahydrate into water.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm, Dipping time: 10 min, $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weight ratio: 500/1.25.

凝集体となる(b)。一方、(c),(d) は 80°C で得られたアラゴナイトであり、熟成 10 min 程度では六水和物の形状を保持した長径 4 μm × 短径 0.4 μm 程度の針状結晶の凝集体である。しかし、60 min 程度熟成すると長径 8 μm × 短径 0.6 μm 程度の均一な針状結晶に成長し、単一分散化する。このように、六水和物が不安定で脱水しやすいことを利用し、水中に浸漬することにより均一なカルサイト及びアラゴナイトを合成できることが明らかとなった。なお、六水和物を水中に浸漬させ安定相であるカルサイトの単一相に脱水させることは温度、pH を変化させても困難であった。

3.4 炭酸カルシウム六水和物から非晶質炭酸カルシウムの生成

炭酸カルシウム六水和物の結晶構造はカルシウムイオン

Fig. 7. Modification of calcium carbonate formed by dipping calcium carbonate hexahydrate into water. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/ $15\text{N NH}_4\text{OH}$ volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C , Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm, Temperature($^\circ\text{C}$): (a) 40, (b) 60, (c), (d) 80, Aging time(min): (a)–(c) 10, (d) 60.

が1個の炭酸基と結合し、1個の炭酸カルシウムイオン対は18個の水分子に囲まれている。そのうち6個がカルシウムイオンに配位し、8個が炭酸基と、4個が水分子と水素結合している^{1),16)}。また、熱分析(TG-DTA)の結果からも 40°C 程度で脱水が開始することからこの結合は非常に弱いと推察される。そこで、本研究で得られた六水和物の形状を活用し、板状炭酸カルシウムの紙などへの無機フィラーとして利用するためには結晶水を母結晶を保持したまま脱水させることが必要である。この脱水には、減圧下で加熱する方法、メタノール溶液中に浸漬する方法などが考えられる。

10^{-3} Pa程度の減圧下で六角板状六水和物を加熱脱水したときの結晶水の脱水率変化について示したのが図8である。減圧下の温度が 0°C の場合では、結晶水の脱水は全く

Fig. 8. Effect of temperature on dehydration rate of crystal water of calcium carbonate hexahydrate under reduced pressure. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/ $15\text{N NH}_4\text{OH}$ volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C , Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm, Reduced pressure: 10^{-3} Pa, Temperature($^\circ\text{C}$): ▲ 0, △ 10, ● 50, ○ 75.

見られない。 10°C の場合では、60 min 後においても脱水率は10%程度であるが、 50°C では45 min 程度で脱水率75%程度で平衡となる。この脱水過程をX線回折より検討すると、脱水率の増大に伴い六水和物の回折強度は順次低下する。そして、脱水率75%ではその回折ピークが見られなくなり、ブロードとなる。すなわち、六水和物を減圧下で脱水することによりふたたびその前駆体であるACCが生成する。しかし、 75°C 以上の温度雰囲気中での減圧脱水では、45 min 程度で脱水率100%となりACCを経由せず直接バテライトが生成する。なお、この方法により生成したACCは $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH}$ 系水溶液反応によって生成したものより安定であり、室温中で2d程度放置しても脱水による結晶化は見られない。

つぎに、メタノール溶液中での六水和物の脱水について検討を行った。メタノール濃度20~99 vol%の溶液に六水和物を浸漬させると、90 vol%以上でACCの生成が観察されたが、それ以下ではぼうすい状あるいは凝集体のバテライトが得られた。なお、99 vol%メタノール溶液中の六水和物の脱水率は1 min 程度で75%程度に達し、その後平衡となる。このように、減圧下あるいはメタノール浸漬で六水和物をACCに脱水することが可能であるが、その脱水速度はメタノール溶液中に浸漬させるほうが著しく促進する。次に、減圧下及びメタノール浸漬で得られたACCのSEM写真を図9に示す。減圧脱水物の表面には結晶水が結晶内部から揮散したと推察される無数の亀裂を観察することができる。これに対して、メタノール浸漬物の結晶表面には亀裂は見られない。なお、両者とも脱水による母結晶の収縮は確認できなかった。

図10は2方法によって得られたACCの熱分析曲線を示

Fig. 9. Crystal shape of amorphous calcium carbonate hydrate formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm.
(a) ACC formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate in reduced pressure, Temperature: 50°C, Time: 50 min.
(b) ACC formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate in 99% methanol, Temperature: 20°C, Time: 10 min.

Fig. 10. Thermal decomposition of two kinds of amorphous calcium carbonate formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200rpm, Heating rate: 20°C/min.
(a) ACC formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate in reduced pressure, Temperature: 50°C, Time: 50 min.
(b) ACC formed by dehydrating calcium carbonate hexahydrate in 99% methanol, Temperature: 20°C, Time: 10 min.

したものである。減圧脱水物では、300°C付近にACCの特徴的な結晶化に起因する発熱ピークが観察される⁴⁾。一方、メタノール浸漬物では230°Cと265°C付近に減量を伴う2本の発熱ピークが観察された。これは、 $\text{CaO}-\text{OCH}_3$ 結合の分解により発生した H_2 及び CO の酸化による発熱に起因するものと推察される¹⁷⁾。すなわち、メタノール溶液中で六水和物を脱水させると水分子とメタノールとの置換が起こり、それがメトキシ基($-\text{OCH}_3$)として Ca^{2+} と結合し、母結晶の形がい構造を保持しているもの

Fig. 11. Crystal shape of calcite formed by heating amorphous calcium carbonate hydrate. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution/15N NH_4OH volume ratio: 200/10, Temperature: 0°C, Supersaturation degree: 60, Stirring: 200 rpm, Dipping time of calcium carbonate hexahydrate in 99% methanol: 10 min, Heating temperature: 300°C (1 min).

と考えられる。なお、このACC中のメトキシ基の含有量は5 mass%程度であった。更に、赤外吸収スペクトルを用いて両方法によって得られたACCの比較を行った。減圧脱水によって得られたACCでは1400 cm^{-1} 付近の CO_3^{2-} 伸縮振動に起因する吸収スペクトルが2分裂し、鋭くなっている。しかし、メタノール浸漬では2891、2832 cm^{-1} 付近にメトキシ基のC-H伸縮振動、1015 cm^{-1} 付近にはC-O伸縮振動が確認された。

メタノール浸漬によって得られたACCを150°Cで加熱すると非晶質状態を保持するが、300°C加熱物ではカルサイトとなる。すなわち、メトキシ基の分解、燃焼直後に結晶化することから、このACCは結晶構造内に取り込まれたメトキシ基により構造が安定化すると推察された。このとき得られたカルサイトのSEM写真を図11に示す。得られたカルサイトは焼成前の六角板状ACCの形状を保持している。すなわち、六角板状ACCを焼成することにより、六角板状のカルサイトが得られ、特に紙などへの無機フィラーとして有効であると考えられる。

一方、メトキシ基を含有した板状ACCをpH 12.3程度のアンモニア水中に浸漬させるとふたたび板状六水和物に戻ることが確認された。これより、ACCの形がい構造をもとにして結晶水の可逆的な交換を行えることが明らかとなった。

4. むすび

炭酸カルシウム六水和物の合成とその脱水物の形態制御について検討を行った。炭酸カルシウム六水和物の生成過程についても詳細に検討した。炭酸水素カルシウム溶液にアンモニア水を添加すると非晶質炭酸カルシウム($\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, ACC)が生成する。このACCは温度、過飽和度が低いほど母液中で安定である。

六水和物の形状は温度、過飽和度及びかくはん速度などの合成条件により異なる。六角板状結晶は3°C以下、柱状は9~10°Cの範囲で単一相として得られるが、中間の6°C程度ではそれぞれの混合であった。一方、過飽和度が高く、かくはん速度が遅いほど粒径は大きくなる傾向が見ら

れた。

六水和物は非常に不安定であり、室温中で保持しても容易に分解し、無水和物に脱水する。水中に六水和物を浸漬させると、水温により脱水して得られる炭酸カルシウムの形態は異なり、30~60°Cの範囲では主にバテライト、60°C以上になるとアラゴナイトの生成が見られ、90°C以上で単一相となった。その形状はバテライトが3 μm 程度の球状又は板状結晶の凝集体、アラゴナイトが長径4 μm × 短径0.4 μm 程度の針状結晶であった。なお、得られたバテライト及びアラゴナイトの結晶粒径は均一であった。

六角板状六水和物の結晶形状を保持したまま安定な脱水物とすることについて検討を行った。10⁻³ Pa 程度の減圧下で温度を40~60°Cに保持すると脱水物はX線回折ピークの見られないACCであった。しかし、75°C以上では直接バテライトに脱水した。一方、メタノール溶液中に浸漬させた場合では、99 vol%以上のメタノール溶液中では1 min 程度でACCに脱水した。2方法で得られた六角板状ACCをSEMで観察すると、減圧脱水物では結晶表面に亀裂が見られたが、メタノール浸漬物では一部の5%程度のメトキシル基がCa²⁺と結合するため亀裂は見られなかった。この六角板状ACCを加熱すると300°C程度で六角板状結晶を保持したカルサイトとなる。

炭酸カルシウム六水和物を出発物質として各種方法により脱水させることにより、均一な球状バテライト、針状アラゴナイト及び板状カルサイトを得ることができ、無機フィラーとしての利用が期待される。

謝 辞 実験に当たり、熱心に協力した日本大学理工学部学生・高嶋広美君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 荒井康夫, 安江 任, 石膏と石灰, No. 170, 25-35 (1981).
- 2) 小嶋芳行, 佐渡友明子, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1145-53 (1992).
- 3) 安江 任, 小嶋芳行, 東條小百合, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 249, 3-12 (1994).
- 4) 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1145-52 (1993).
- 5) 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1128-36 (1994).
- 6) H. Pauly, *Arctic*, **16**, 263-64 (1963).
- 7) J. H. F. Jansen, C. F. Woensdregt, M. J. Kooistra and S. J. von der Geast, *Geology*, **5**, 245-48 (1987).
- 8) J. E. Mackenzie, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2409-17 (1923).
- 9) G. Dorfmeuller, *Dtsch. Zuckerindustr.*, **65**, 75-89 (1940).
- 10) J. Hume and B. Topley, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2932-34 (1926).
- 11) J. Johnston, H. E. Merwin and E. D. Williamson, *Am. J. Sci.*, **33**, 471-512 (1916).
- 12) F. Krauss and W. Schriever, *Z. Anorg. Chem.*, **188**, 259-73 (1930).
- 13) J. G. Slack, *Water Res.*, **14**, 799-804 (1980).
- 14) J. R. Clarkson, T. J. Price and C. A. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 243-49 (1992).
- 15) 八木健彦, 日本結晶成長学会誌, **8**, 166-72 (1981).
- 16) B. Dickens and W. E. Brown, *Inorg. Chem.*, **9**, 480-86 (1970).
- 17) 安江 任, 間宮 晶, 福島 貴, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 198, 3-10 (1985).
- 18) L. Brecevic and A. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **47**, 668-73 (1993).
- 19) 石膏石灰学会編, “石膏石灰ハンドブック”, 技報堂出版 (1991) p. 30.
- 20) JCPDS, “Powder Diffraction File, Inorganic”, No. 37-416 (1975).