球形炭酸カルシウム（バテライト）の生成と 水中におけるカルサイトへの転移*

山 口 喬** 村 川 和 則***

Preparation of Spherical CaCO_3 (Vaterite) Powder and Transition to Calcite in Water

by

Takashi YAMAGUCHI and Kazunori MURAKAWA

(Faculty of Engineering, Keio University, Yokohama)

The precipitation conditions for obtaining spherical particles of one-phase vaterite have been determined, and the effects of additives during precipitation and transition on the transition isotherms have been studied with the spherical powders obtained with different precipitants such as Na_2CO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

The transition from vaterite to calcite in water media is characterized by abrupt appearance of calcite particles having well-developed crystal habits. Summarizing the experimental data, it is proposed that the dissolution-precipitation mechanism is operative in the transition, in which dissolution process is probably a rate-determining step.

(Received Mar. 3, 1981)

キー・ワード：球形炭酸カルシウム，転移，粉体

1 結 言

流動特性や研摩特性などの点で工業材料として有用な球形粉体の調整方法についてはこれまでいくつかの^{1)~8)}報告がある。炭酸カルシウムについては界面重合法、⁹⁾濃厚溶液法およびゲル法などによって球形粒子が調整され、その結晶形はすべてバテライトである。バテライトは常温・常圧では準安定相で、水が存在しなければ比較的安定であるが、¹⁰⁾500℃付近でカルサイトに移¹¹⁾転する。RaoらはX線回折によりこの転移反応を解析し、活性化エネルギーが85~95 kcal/molであることを報告している。宮田らは、¹²⁾界面重合法によって調製したバテライトの水中におけるカルサイトへの転移を調べ、転移が固相反応によって進行することを予想している。

本研究では、水溶液反応によってバテライト単一相よりなる球形炭酸カルシウムを得る条件を決定し、水中におけるカルサイトへの転移速度を種々の条件下で測定した。さらに転移速度に影響を与える因子を調べ転移の機構を提案した。

2 試料および実験方法

2・1 球形炭酸カルシウムの調製

CaCl_2 水溶液に Na_2CO_3 水溶液を加えて、バテライト単相よりなる球状炭酸カルシウムを得るための最適条件を Table I に示すように決定した。添加時間が0というのは、沈殿剤を一時に加えることである。表中には、検討を行った各条件の範囲を示してある。沈殿剤として、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いたときにも、Table I に示すのと同じ条件でバテライト単相が得られた。

このようにして得られたバテライト型炭酸カルシウム粒子の平均粒径は、沈殿剤を $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ としたと

Table I. Conditions for obtaining one-phase vaterite particles.

Parameters	Optimum conditions	Range of conditions studied
Temperature (°C)	25	0-60
$\text{CO}_3/\text{Ca}^{2+}$	1	0.5-2
$[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{CaCl}_2]$	5	1-10
Time of addition (min)	0	0-30

Concentration of CaCl_2 ($[\text{CaCl}_2]$) is fixed at 0.2 mol/l
Amount of CaCl_2 solution; 1200 ml

* 原稿受理 昭和56年3月3日

** 正 会 員 慶応義塾大学理工学部 横浜市港北区日吉

*** 慶応義塾大学理工学部 横浜市港北区日吉

きは $2.6\mu\text{m}$, Na_2CO_3 としたときは $7.5\mu\text{m}$ であった。なお, K_2CO_3 を用いた場合には約15%のカルサイト相が混入していた。

Fig. 1 に空气中で加熱したときの DTA 曲線を示す。400~500℃における発熱ピークがバテライトからカルサイトへの転移によるものである。¹²⁾ 沈殿剤として Na_2CO_3 を用いた試料 B では転移温度が低く、ピークはシャープである。沈殿剤中の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ が増加するにつれて転移温度は高くなり、同時にピークがブロードになる。アルカリイオンを全く含まない試料 A ではとくにこの傾向が著しい。参考のために沈殿剤として K_2CO_3 を用いて得られた試料 C についての結果も示した。

Fig. 1. Effects of precipitant on DTA curves of vaterite particles, heated in air at $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, B; Na_2CO_3 , C; K_2CO_3 . A/B is the molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ to Na_2CO_3 .

2.2 実験方法

試料 1.0 g をイオン交換水 10 ml とともに外径 12 cm の試験管に入れてよくかく拌し、恒温槽中で所定の温度—時間条件で加熱した。取り出した試料は、ろ過、アセトン洗浄を行った後、 50°C で乾燥した。

バテライトからカルサイトへの転移率 α を X 線回折により、次に示す Rao¹²⁾ の方法を用いて求めた。

$$\alpha = \frac{I_{104\cdot\text{C}}}{I_{110\cdot\text{V}} + I_{112\cdot\text{V}} + I_{104\cdot\text{C}} + I_{114\cdot\text{V}}}$$

ここで、 I は X 線回折強度、添字 V と C はそれぞれ、バテライトとカルサイトを示す。

3 結果

3.1 転移速度に及ぼす温度の影響

Fig. 2 に $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を沈殿剤として得られた試料 (以下 A とする) の種々の温度における等温転移曲線を示す。転移率は転移の初期を除けば、時間に対してほぼ直線的に増加している。誘導期間は認められない。なお、図には示していないが、 K_2CO_3 を沈殿剤として用いた場合には、わずかに転移速度が減少した。

Fig. 2. Effect of temperature on the vaterite-calcite transition. Precipitant; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

SEM 観察によれば、完全にカルサイトに転移した試料では球形粒子は認められなかった。これについては 4.4 節で述べる。

3.2 転移速度に及ぼす沈殿剤の影響

Fig. 3 は沈殿剤中の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 比の影響を示したものである。これより、転移速度は Na_2CO_3 水溶液を用いて得られた試料が最も小さく、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ が増加するにつれて大きくなる。この転移速度のちがいは、主としてバテライト粒子の大きさ、結晶性、ナトリウム含有量などが関係しているものと考えられる。

3.3 転移速度に及ぼす添加物の影響

バテライトを調整する際の添加物と、転移の際の添

Fig. 3. Effect of precipitant composition on the transition at 80°C . See Fig. 1 for keys.

Fig. 4. Effects of additives on the transition at 80°C . Precipitant; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. 1; no additive, Additives in preparation (10wt. %), 2; sorbitol, 3; ethylene glycol, 4; Carbowax, Reaction media, 5; 50vol. % ethylene glycol, 6; ethylene glycol.

加物の影響を検討した。主な結果を Fig. 4 に示す。なお、ここでは、すべて $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を沈殿剤として用いている。

ベテライトを調製する際にソルビトールを添加しても転移は全く変化しなかった。しかしながら、エチレングリコールおよびカーボワックスを添加して得た試料では転移がおそくなった。これは添加物が試料表面に吸着して、転移の初期に保護膜として働いているためと考えられる。この結果を参照して、試料を水に不溶の CAP^{*1} で表面処理したところ、80℃、10 h の加熱でも転移は全く認められなかった。

Sr^{2+} , Ba^{2+} および Mg^{2+} が転移に及ぼす影響を調べることはできなかった。これは転移によって、カルサイトではなくアラゴナイトが得られたためである。ちなみに、Bischoff¹³⁾ らは MgCl_2 あるいは SrCl_2 水溶液中でベテライトを加熱するとアラゴナイトが生成することを報告している。

転移を行う媒体を水-エチレングリコール混合溶液 (50 vol %) およびエチレングリコールのみとした場合には、転移速度が減少すること、および水が存在しない場合には、この温度では転移が全く進行しないことが図からわかる。これは、媒体へのベテライトの溶解度が低下したためと理解される。

4 考 察

転移速度および転移の機構を理解するために、媒体の pH 変化と、ナトリウムの溶出に注目して解析を行い、さらに SEM による観察を行った。

4・1 転移に伴う pH の変化

Fig. 5 に転移に伴う媒体の pH 変化と、試料 B 中のナトリウム含有量の変化を示す。いずれの試料においても、加熱直後に pH が急激に増加する。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を沈殿剤として得た試料 A ではそれ以後は一定であるのに対して、 Na_2CO_3 を沈殿剤として得た試料 B では、pH の増加量は大きく、転移の進行に伴って pH が増加し続けている。転移の進行に伴ってナトリウム含有量が減少していることから、pH の増加はナトリウムの溶出によるものと説明される。

Fig. 5. Time variations of pH and Na-content in vaterite during transition. Precipitant, A; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, B; Na_2CO_3 .

4・2 転移に及ぼす pH の影響

転移速度が pH によって影響されることが前節の結果から予想されたので、このことを調べるために、緩衝溶液を用いて転移速度を測定した結果を Fig. 6 に示す。いずれの試料においても、pH が高い方が転移が遅い。これは炭酸カルシウムの溶解速度が pH の増加によって減少することによるものと思われる。

Fig. 6. Effect of pH on the transition at 80°C. See Fig. 5 for keys. Dashed lines; not buffered.

4・3 試料の溶解速度

沈殿剤による試料の結晶性を検討するために、塩酸水溶液 (pH=3) への溶解速度 (25℃) を pH の変化を追跡することによって比較した結果、単位面積あたりの初期の溶解速度は試料 A の方が約 20% 大きいことがわかった。これと前節の結果とを併せると、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いて得た試料 A の方が大きな転移速度を示すのは必ずしも粒径が小さいことのみ依存しているの

Fig. 7. Typical SEM's of (a) starting vaterite and (b) partially transformed vaterite. Precipitant; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. (b); heated for 1 h at 80°C in water.

*1 Cellulose acetate phthalate

ではないことが示された。また、DTA における発熱ピークからも、 Na_2CO_3 を沈殿剤として得た試料より結晶性が低いことが予想され、上述の結果と矛盾しない。

4・4 SEM による観察

Fig. 7 に転移に伴う粒子形態の変化の一例を示す。出発試料である球状粒子は細かい微結晶の集合であることがわかる (Fig. 7 (a))。転移が進行すると、表面の凹凸が著しくなると同時に、カルサイトに特有な晶癖をもった粒子が認められる (Fig. 7 (b))。

Fig. 8 は、出発試料（バテライト）およびいくつかの転移率に対してカルサイトの粒度分布を約 200 個のデータから求めた結果を示す。これから、転移率の増加につれて大きいカルサイト粒子の数が増すこと、および転移初期においても、出発試料粒子とほぼ同じ大きさをもつカルサイト粒子が存在することがわかる。加熱条件の異なる多くの試料について同様の観察を行った結果、微細なカルサイト粒子は認められなかった。以上を総合すると、ここで調べたバテライト-カルサイト転移においては、カルサイト粒子がバテライト粒子上に成長するのではないことがわかる。なお、試料 A から得られたカルサイト粒子が試料 B からのものに比べて小さいのは、加熱時間が短いことによるものであろう。

Fig. 8. Size distributions of (a) vaterite and (b)-(d) calcite obtained at different stages of transition.

Open rectangles; A [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$], shaded rectangles; B [Na_2CO_3]. Heated at 80°C for, (b) A; 20min ($\alpha=0.15$), B; 1h ($\alpha=0.10$), (c) A; 40min ($\alpha=0.50$), B; 3h ($\alpha=0.30$), (d) A; 1h ($\alpha=0.92$), B; 5h ($\alpha=0.52$).

4・5 転移の機構

水中におけるバテライト-カルサイト転移は、次に示す事実から、固体反応ではなく溶解析出反応によって進行することが推測された。

(1) 転移初期においても微小なカルサイト粒子は認められず、カルサイトは晶癖をもつ (Fig. 7 (b), 8)。

(2) 試料 B ではナトリウム含有量が転移の進行に伴って減少してくる (Fig. 5)。

(3) バテライト粒子の侵食が明りょうである (Fig. 7(b))。

(4) 転移速度が媒体中の pH に依存する (Fig. 6)。

(5) 転移速度が媒体中の水の含有量の減少によって低下する (Fig. 4)。

溶解析出反応の律速過程としては、(a)バテライトの溶解、(b)カルサイトの核生成、(c)カルサイトの成長、および(d)核生成-成長が考えられる。転移に際してあらかじめカルサイト粒子を 5~10%核として加えておいても転移速度が全く変化しなかったことから、(b)と(d)は捨てられる。転移に及ぼすいろいろの条件の影響をまとめてみると、バテライトの溶解を促すと思われる条件下ではすべて転移速度が大きかったことから、(a)の溶解過程が律速であろう。なお(c)の成長過程が律速であるとする考えを否定する積極的な情報は得られなかったが、この過程が律速段階であるとする、実験結果をうまく説明できない。

5 総 括

沈殿反応により球形炭酸カルシウム（バテライト）を得るための条件を決定し、水中におけるカルサイトへの転移を調べた。転移は沈殿剤、表面処理、液の pH などに影響されることがわかった。また、転移は溶解過程を律速段階とする溶解析出反応であると推定された。

本研究の遂行に際しては株式会社ライオンのご協力を戴いた。ここに記して厚く感謝します。

(昭和55年11月26日 第18回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 西田誠男, 大久保利長, 鶴田康生, 公開特許公報, 53-14195
- 2) 小石真純, 角田光雄, 粉体の表面化学, 227 (1975) 日刊工業新聞社
- 3) 滝山栄一郎, 粉体と工業, 5, No. 7, 27 (1973).
- 4) 天城康雄, 化学と工業, 25, No. 7, 494 (1972).
Miura, M., Y. Nagakane, and S. Masaki, J. Sci. Hiroshima Univ., ser A, 19, 513 (1956).
- 5) Miura, M., Y. Tsuchiya, and Y. Murakami, ibid., ser. A, 26, 151 (1963).
- 5) Suito, E., and K. Takiyama, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 38, 88 (1956).

- 6) Morgan, P. W., and E. L. Witt Becker, J. Polymer Sci., **40**, 289 (1959).
- 7) 中原佳子, 宮田謙一, 日化, **1976**, 1525 (1976).
- 8) 宮田謙一, 中原佳子, 日化, **1976**, 732 (1976).
- 9) 宮田謙一, 多沢敏夫, 中原佳子, 日化, **1976**, 736 (1976).
- 10) 榎本隆光, 田中享次, 川本博美, 公開特許公報, **14**, 719 (1965).
- 11) Schwartz, A., D. Eckert, J. O'Connell, and K. Francis, Mat. Res. Bull., **6**, 1341 (1971).
- 12) Rao, M. S., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1414 (1973).
- 13) Bischoff, J. L., Amer. J. Sci., **266**, 80 (1968).
- 14) Berner, R. A., and J. W. Morse, Amer. J. Sci., **274**, 108 (1974).

書 評

“Microstructural Science Volume 8”

(Proceedings of the Twelfth Annual Technical Meeting of the International Metallographic Society)

Donald W. Stevens, George F. Vander Voort, and James L. McCall (著)

(1980年, Elsevier Scientific Publishing Co. 発刊, 235×160mm, 400ページ, Dfl.133)

この本は国際金属顕微鏡組織 (Metallography) 学会 (IMS) の第12回年会のプロシーディングスである。メタログラフィとは元来光学顕微鏡による組織観察を指す言葉であったが、現在では、単なる光学顕微鏡観察に加えて画像処理装置を付加した組織の定量化や、走査型、透過型電子顕微鏡やオージェ電子分析による表面局所などまでも含む広い意味をもつようになってきており、この本に報告されている内容もこれらの新しい手法によるものが多い。

内容は結晶粒界ぜい性、状態図決定、薄膜の表面酸化、破面観察、機械部品の欠陥の原因調査、摩擦、エロージョン、海洋での腐敗、焼結、複合材料の組織、黒鉛化、画像処理による組織の定量化、組織観察技術の改良、など多岐にわたっている。全論文の約半数は表面の元素分析技術の利用による材料学的な研究に関するもので占められている。昨今の装置の進歩、発展は目ざましいものがあり、材料の性質や欠陥の原因が超微視的な手法により、構造、組成、結晶方位などを調べることにより解明された例は多い。本書にしめされた多くの新しい手法による研究から、読者が何らかのヒントを得る可能性は大きいと思われる。

巻末に IMF の組織写真コンクールの結果が載っており、日本人の入賞者の名も見える。入選写真がこの本に載せてないのはおかしい気がする。

参考までに各章の題目を示しておく。

- Metallographic Characterization of Surfaces : I
- Metallographic Characterization of Surfaces : II
- Structure-Property-Behavior Correlations : I, Influence of Structure
- Structure-Property-Behavior Correlations : II, Failure Analysis
- Structure-Property-Behavior Correlations : III, Quantifying Structure
- Metallographic Methods

(京都大学工学部 新宮秀夫)