

氏 名	金 治 幸 雄 かな じ ゆき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 305 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	バテライト型炭酸カルシウムに関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はバテライト型炭酸カルシウムの生成条件ならびに性状に関し研究し、その工業的応用の基礎を明らかにした結果をまとめたもので、緒論、二編、総括および結論からなっている。

緒論では本研究の目的ならびに要旨をのべている。すなわち、沈降性炭酸カルシウムをはじめ従来工業的に造られてきた合成炭酸カルシウムは最も安定な結晶系のカルサイト型であるが、バテライト型の合成が純粋な状態で出来れば、その物性からみて新しい用途が期待できるとし、著者はこの研究に着手したのである。

第一編はバテライト型炭酸カルシウムの生成条件について検討し、その機構を推論したものであり、三章からなっている。

まず、第一章において、バテライト型炭酸カルシウムは塩化カルシウム—アルカリ金属炭酸塩系濃厚水溶液反応によってのみ得られることを見出し、濃度、温度、時間、混合比、攪拌、濾過、洗浄、保存などの諸条件を詳細に検討した結果をまとめている。

第二章は濃厚水溶液反応による炭酸カルシウムの生成機構を論じたものである。第一章に述べられた研究により、バテライト型炭酸カルシウムがゲル状物を経て生成することを認めた。そこで反応両原液を静かに接触させて、その界面に生ずる透明な膜状物について研究した。すなわち、その生成域、膜の電気伝導度、液間起電力、熱変化、界面膜の組成などを検討し、さらに界面膜ならびにそれからの生成物に対してX線回折、赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル、N.M.R. スペクトルなどの方法を用いて解析しその構造の検討を行なっている。これらの結果を総合し界面膜の生成ならびに膜中での変化についてつぎのような推察を行なうことができた。両原液が接触するとその界面に電位差が生じ、それを打ち消す方向に水、イオンの配向が生じ層状構造が界面に生成する。ついで、この配向により電位差が少なくなるため、水、イオンの配向がくずれ、これより中間生成物である複塩、またはバテライトが生ずる。そしてこの変化過程において水がその構造維持の上に重要な役割をしていることを認めている。

上記のゲル状物より直接にバテライトが生ずることもあるが、条件によって中間生成複塩を経てバテライト生成が見られる。

第三章はこの中間生成複塩について追求した結果をまとめたものである。 $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系濃厚水溶液の場合、安定な $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ のほか、不安定な多種の複塩が生成することを認め、これらが分解してバテライトが生ずることを明らかにしている。しかし、これらの複塩を経て生成するバテライト中には安定な複塩が混在したり、また複塩の分解条件によってはカルサイト、アラゴナイトが混入する可能性があるので、複塩生成の阻止、あるいは分解の条件を、バテライト合成条件の中に繰入れる必要があることを述べている。

第二編はバテライト型炭酸カルシウムの性状を検討し、その結果に基づいてその用途に対する展望を論じたもので二章よりなっている。

第一章ではバテライトの性状をしらべた結果をまとめている。すなわち、電子顕微鏡により、生成状態そのままでは径 $1\sim 2\mu$ の紡錘形の二次凝集粒子であるが、粉砕すれば容易に径が十分の一以下にあること、真比重は $2.50\sim 2.60$ で他の結晶型のものより小さいこと、ジータ電位が大きいこと、 400°C 付近でカルサイトへ転移（転移熱は $1\sim 2\text{Kcal/mol}$ ）の発熱、活性化エネルギーは $50\sim 60\text{Kcal/mol}$ ）することなどを認め、摩擦係数は小さいが、それをさらに小さくするために金属石ケンなどの界面性剤の添加は効果があり、しかも転移の活性化エネルギーが増大することを見出している。

第二章では、第一章で得られた諸物性に基づいて、バテライト型炭酸カルシウムについて将来考えられるべき用途を論じたものである。軽質性に加えてジータ電位が大きいことよりプラスチック、塗料、ゴムなどの諸工業への応用の可能性を指摘している。

最後に本研究全体をまとめて総括し、結論としている。

論文審査の結果の要旨

この論文はバテライト型炭酸カルシウムの生成条件ならびに性状に関し研究し、その工業的応用の基礎を明らかにしたものである。

沈降性炭酸カルシウムをはじめ従来工業的に造られてきた合成炭酸カルシウムは最も安定な結晶型であるカルサイトであるが、バテライト型の合成が純粋な状態で可能であれば、軽質性が期待でき新しい用途を開きうるとし、この研究が行なわれたのである。著者はカルサイト型が比較的稀薄な水溶液反応で造られるのに対し、濃厚水溶液反応の条件を採ることによりバテライト型が生成することを発見し、その生成の条件を基礎的に検討し、機構を明らかにしてその条件を確実なものとし、さらに応用面の基礎となる物性を明らかにしている。

まず、第一編で生成の条件と機構について論じている。すなわち、塩化カルシウム—アルカリ金属炭酸塩の濃厚水溶液系の反応条件を詳細に検討し、バテライト溶液生成の最適条件を求め、その際にゲル状物あるいは条件によってはゲル状物より生ずる中間生成複塩を経てバテライトが生成することを認めた。さらに、これらゲル状物および中間生成複塩の物理化学的性状を電気化学的な方法、X線、赤外線、N.M.R.などを用いる諸法により明らかにし、バテライト生成の主要因としてゲル状物の水、イオンの配向を指

摘している。この事は濃厚水溶液反応の機構として全く新しい考え方であり、将来この方面の研究に対し多くの示唆をあたえるものである。

ついで第二編でバテライト型炭酸カルシウムの物性を真比重およびジータ電位の測定、電子顕微鏡的観察、カルサイトへの転移の温度、熱、活性化エネルギーなどの測定を行ない明らかにしている。さらにこれらの物性に基づいてプラスチック、塗料、ゴムなどの諸工業への新しい応用の可能性を指摘している。

以上要するに、この論文はバテライト型炭酸カルシウムの生成ならびにその性状に関し基礎的に研究したものであり、その生成に必要な濃厚水溶液の進行機構を物理化学的な方法を種々組み合わせることにより明確にしたものである。さらにその物性に関しても新しい事実を明らかにし将来の応用に対し基礎をあたえており、学術上、工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値のあるものと認める。