

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5966186号  
(P5966186)

(45) 発行日 平成28年8月10日(2016.8.10)

(24) 登録日 平成28年7月15日(2016.7.15)

(51) Int. Cl. F I  
**C 3 O B 29/10 (2006.01)** C 3 O B 29/10  
**C 3 O B 7/08 (2006.01)** C 3 O B 7/08  
**C O 1 F 11/18 (2006.01)** C O 1 F 11/18 G

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-556915 (P2012-556915)	(73) 特許権者	504174180 国立大学法人高知大学 高知県高知市曙町二丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成24年2月8日(2012.2.8)	(73) 特許権者	504194878 国立研究開発法人海洋研究開発機構 神奈川県横須賀市夏島町2番地15
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/052878	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(87) 国際公開番号	W02012/108473	(74) 代理人	100129757 弁理士 植木 久彦
(87) 国際公開日	平成24年8月16日(2012.8.16)	(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
審査請求日	平成27年1月23日(2015.1.23)	(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
(31) 優先権主張番号	特願2011-25329 (P2011-25329)		
(32) 優先日	平成23年2月8日(2011.2.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルサイト単結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルサイト単結晶を製造するための方法であって、  
 pHが7.0以上、8.0以下である濃度2M以上の硝酸アンモニウム水溶液に、4g/L以上、16g/L以下の割合で原料炭酸カルシウムを混合して原料混合液とする工程；

原料混合液を125℃以上に加熱する工程；

次いで、原料混合液を80r/min以上、300r/min以下の攪拌速度で攪拌しつつ、0.5℃/hr以上、10℃/hr以下の冷却速度で徐冷する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

粒子径が100μm以上、1.5mm以下のカルサイト単結晶を得るためのものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

上記徐冷工程後、さらに原料混合液を125℃以上に加熱する第二加熱工程を含む請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

上記第二加熱工程後、原料混合液を80r/min以上、300r/min以下の攪拌速度で攪拌しつつ、0.5℃/hr以上、10℃/hr以下の冷却速度で徐冷する第二徐冷工程を含む請求項3に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

原料炭酸カルシウムの少なくとも一部として、粒子径が  $100\ \mu\text{m}$  以上のカルサイト単結晶を用いる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、適度に微細なカルサイト単結晶を容易に大量生産できる方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

カルサイトは炭酸カルシウムの結晶であり、鉱物として方解石ともいわれる。純粋なカルサイトは透明であるが、不純物を含み色を有するものは大理石とも呼ばれ、構造材料などとして利用されている。また、複屈折を起こすことから、無色透明なものは光学材料として利用される。

## 【0003】

カルサイトが有するその他の特異な性質としては、応力を受けると、その応力の大きさに応じて単結晶が双晶に変化することが挙げられる。かかる性質を利用して、特許文献 1 に記載の技術では、カルサイトにより被測定対象物が受けた応力の履歴を測定している。

## 【0004】

具体的には、例えば地震などによりコンクリート構造物に大きな力が負荷されたとしても、破壊に至らず変形するにとどまった後に外力が開放されて変形が回復した場合には、負荷された力の大きさや分布は正確に分からない。そこで、コンクリートなどにカルサイトを混入させておけば、その構造物が受けた力に応じて単結晶が双晶に変化するため、構造物から採取された試料中に含まれるカルサイトの結晶を観察し、双晶の間隔を測定することにより負荷された力を推定することが可能になる。

## 【0005】

以上のように利用価値の高いカルサイトであるが、天然のものには様々なものがあり、所望の用途に応じた種類のもが大量に得られるとは限らないため、カルサイトは人工的にも製造されている。

## 【0006】

例えば本発明者らは、カルサイト単結晶の製造方法を開発して特許出願している（特許文献 2）。この方法では、縦長のオートクレーブの下部に原料の屑カルサイト結晶を置き、上部にカルサイトの種結晶を吊るし、その間に対流制御板をおいた上でオートクレーブの下部を上部より高温に加熱し、その温度を保持する。その結果、高温であるオートクレーブ下部ではより多くのカルサイトが溶解し、膨張して比重の小さくなった溶液は対流制御板の穴を通してより低温のオートクレーブ上部へと熱対流により移動する。しかし上部はより低温であることから、過剰に溶解していたカルサイトが析出する。次いで、冷却されて比重が増加した溶液はオートクレーブの下部へ戻る。このような熱対流による物質移動により種結晶が成長する。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2008 - 286689 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 259094 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

上述したように、カルサイトの単結晶は応力センサーなどに利用可能なものであり、その製造方法も検討されている。

## 【0009】

10

20

30

40

50

しかし、上記特許文献2の技術は光学材料（光学素子材料）として用いられるカルサイト単結晶を製造するためのものであることから、より大きな結晶を得ることが目的とされており、応力センサーなどに用いられる微細なカルサイト単結晶の製造には不向きである。一方、応力センサーに利用する場合、カルサイト単結晶があまりに微細であり過ぎると構造物などから結晶を見出し難くなる上に、負荷された応力に応じて双晶の間隔が決まるところ、検出下限が高くなり、測定可能領域が小さくなってしまう。また、構造物中から見出し易くするためにカルサイト単結晶の配合量を増やしたり、或いはカルサイト単結晶を大きなものにする、構造物の強度が低下するという問題が生じる。

【0010】

そこで本発明は、適度に微細なカルサイト単結晶を容易に大量生産できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、適度に微細なカルサイト単結晶を得る条件は非常に厳しく、例えば、原料である炭酸カルシウムの量や溶媒水溶液のpHがわずかに異なるだけで、単結晶が得られなくなったり、収率が極端に低下することが明らかとなった。そこで条件を種々検討したところ、溶媒となる水溶液の種類、濃度、pH、原料炭酸カルシウムと溶媒水溶液の量比、加熱温度などを適切に規定すれば、上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成した。

【0012】

本発明に係るカルサイト単結晶の製造方法は、pHが7.0以上、8.0以下である濃度2M以上の硝酸アンモニウム水溶液に、4g/L以上、16g/L以下の割合で原料炭酸カルシウムを混合して原料混合液とする工程；原料混合液を125℃以上に加熱する工程；次いで、原料混合液を徐冷する工程を含むことを特徴とする。

【0013】

本発明方法は、特に粒子径が100μm以上、1.5mm以下のカルサイト単結晶を製造するために適している。粒子径がこの範囲のカルサイト単結晶は、応力センサーとして有効に利用でき、また、本発明方法は、かかるカルサイト単結晶の製造に適するものである。

【0014】

本発明方法においては、少なくとも徐冷工程において原料混合液を攪拌することが好ましい。本発明者らの知見によれば、適度な範囲でカルサイト単結晶をできる限り均一に成長させるには、特に原料混合液を加熱した後の冷却条件が重要であり、かかる冷却条件が原料混合液全体に対して均一に付与されることが好ましいので、少なくとも徐冷工程で攪拌することが好ましい。また、当該攪拌速度としては80r/min以上、300r/min以下が好適である。本発明者らの知見によれば、徐冷時における原料混合液の攪拌速度が速過ぎても遅過ぎても得られる単結晶径が過剰に小さくなる傾向がある一方で、攪拌速度を上記範囲にすれば、適度な粒子径のカルサイト単結晶が得られる。

【0015】

上記徐冷工程（第一徐冷工程）の後には、さらに原料混合液を125℃以上に加熱する第二加熱工程と、次いで、原料混合液を徐冷する第二徐冷工程を実施することが好ましい。これら工程を実施することで、カルサイト単結晶の径を適度な範囲でより大きくすることが可能になる。

【0016】

また、同様の目的で、原料炭酸カルシウムの少なくとも一部として、粒子径が100μm以上のカルサイト単結晶を用いることも好ましい。かかるカルサイト単結晶であれば、加熱工程により一般的な炭酸カルシウムが完全に溶解しても残存し易く、続く徐冷工程で再結晶の核となり、より良質で適度な大きさの結晶がより確実に生成するようになり得る。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 7 】

微細なカルサイト単結晶を構造材料などに混合して応力センサーに利用する場合、その径が大き過ぎると構造物などの強度が低下してしまうので、粒子径でいえば1.5 mm以下のものが好適である。一方、小さ過ぎるカルサイト単結晶は構造物試料などから見出し難くなり、また、負荷された応力に応じて双晶の間隔が決まるところ、検出下限が高くなり、測定可能領域が小さくなってしまう。よって、応力センサー用のカルサイト単結晶は微細なものが良いとはいっても、利便性の点からその小ささには限界がある。

## 【 0 0 1 8 】

従来、カルサイト単結晶は、その特異な光学特性から光学材料としての利用が志向されていたので、より大きな結晶を得るための条件が検討されており、応力センサー用のものを製造するための技術はなかった。一方、本発明方法によれば、応力センサーに利用可能な適度に微細なカルサイト単結晶を容易に大量生産できる。よって本発明は、カルサイト単結晶の応力センサーとしての利用を産業上利用可能にするものとして、非常に有用である。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明方法で得られたカルサイト単結晶の拡大写真である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 0 】

以下、本発明方法を実施の順番に従って説明する。

20

## 【 0 0 2 1 】

## ( 1 ) 原料混合液の調製工程

本発明方法では、原料混合液を調製するための溶液として硝酸アンモニウム水溶液を用いる。ここで用いる溶液は、高温でカルサイトを溶解でき、且つ低温でカルサイトを析出させる性質をもつ必要がある。純水などは、高温でもカルサイトの溶解度が低いため使用できない。また、グルタミン酸アンモニウム水溶液などは、高温でカルサイトを多量に溶解できるものの、低温になってもカルサイトを析出させないので使用できない。硝酸アンモニウム水溶液は、上記の目的に非常に適している。

## 【 0 0 2 2 】

硝酸アンモニウム水溶液の濃度は、使用する炭酸カルシウムの相対量などに応じて適宜調整すればよいが、例えば、2 M以上、5 M以下とすることができる。当該濃度が2 M以上であれば、適度に微細なカルサイト単結晶が十分に得られる。一方、上限は特に制限されないが、当該濃度が高過ぎると必要となる硝酸アンモニウムの量が増え、コストの点から好ましくないので、5 M以下が好ましい。当該濃度としては、3 M以上がより好ましい。

30

## 【 0 0 2 3 】

硝酸アンモニウム水溶液のpHとしては、7.0以上、8.0以下が好適である。当該pHが8.0を超える場合、カルサイトの単結晶は得られず、過剰に細かな粒子からなる微粉末が大量に析出したり、或いは、結晶が得られても、光透性の低いものとなる。一方、当該pHが7.0未満である場合、単結晶は得られるが、生じた単結晶は小さなものであり、また、収率も低い。それに対して、当該pHを7.0以上、8.0以下に調整すれば、適度な粒子径のカルサイト単結晶を収率良く製造することができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

硝酸アンモニウム水溶液のpHの調整は、常法に従えばよい。例えば、硝酸アンモニウム水溶液のpHは、通常、5程度であるので、アンモニアを適量添加してpHを調整すればよい。

## 【 0 0 2 5 】

本発明方法では、上記の硝酸アンモニウム水溶液に原料炭酸カルシウムを混合し、原料混合液とする。

## 【 0 0 2 6 】

50

原料である炭酸カルシウムとしては、市販の超微細な炭酸カルシウム粉末を用いればよい。しかし、粒子径が比較的大きな単結晶が必要である場合には、適度な粒子径のカルサイト単結晶自体を原料炭酸カルシウムとして用いることができる。径の大きな粒子は小さな粒子と比較して溶解し難いので、適度な粒子径のカルサイト単結晶は、超微細なカルサイト単結晶である市販の炭酸カルシウム粉末よりも溶解し難く、次の加熱工程で完全に溶解することなく残留すれば再結晶の核となることができるので、より大きな単結晶が得られる。

**【 0 0 2 7 】**

かかる原料カルサイト単結晶の粒子径としては100 μm以上が好適である。当該径が100 μm以上であれば、加熱工程を経ても単結晶が残存し易く、続く徐冷工程で再結晶の核となり、より良質で適度な大きさの結晶がより確実に生成するようになり得る。一方、当該径が大き過ぎると、最終的に得られる単結晶の径が応力センサーに適するものよりも大きくなるおそれがあり得るので、当該径としては1.2 mm以下が好ましい。なお、生成物に過剰に粗大な単結晶が含まれていても、生産効率が問題にならない範囲である限り、篩分けなどにより除外できるので問題はない。

10

**【 0 0 2 8 】**

原料炭酸カルシウムとして超微細な炭酸カルシウム粉末と適度な粒子径のカルサイト単結晶を併用する場合には、超微細な炭酸カルシウム粉末に対するカルサイト単結晶の割合を質量基準で0.5倍以上とすることが好ましい。当該割合が0.5倍以上であれば、より良質で適度な大きさの結晶が得られるという効果がより確実に発揮される。一方、全ての原料炭酸カルシウムをカルサイト単結晶にしてもよいが、それではコストの問題があるので、上記割合としては5倍以下が好ましい。

20

**【 0 0 2 9 】**

硝酸アンモニウム水溶液に対する原料炭酸カルシウムの割合としては、4 g/L以上、16 g/L以下とすることが好ましい。硝酸アンモニウム水溶液の濃度にも依存するが、当該割合が上記範囲内である場合には、適度な大きさのカルサイト単結晶が良好な収率でより確実に得られる。当該割合としては、5.0 g/L以上がより好ましく、また、6.0 g/L以下がより好ましく、5.75 g/L以下がさらに好ましく、5.5 g/L以下が特に好ましい。また、硝酸アンモニウム水溶液と炭酸カルシウムの混合液の温度を200 程度まで高められる場合には、上記割合をさらに高めてもよい。このような場合には、当該濃度としては10 g/L以上がより好ましく、12 g/L以上がさらに好ましく、また、16 g/L以下がより好ましく、15 g/L以下がさらに好ましい。

30

**【 0 0 3 0 】**

なお、炭酸カルシウムの水溶性は比較的低いが、この時点においては完全に溶解させる必要はなく、分散液の状態でよい。

**【 0 0 3 1 】****( 2 ) 第一加熱工程**

次に、上記で得られた原料混合液を125 以上に加熱する。

**【 0 0 3 2 】**

当該設定最高温度としては、140 以上がより好ましい。但し、当該温度をさらに上げて結果は変わらず、また、温度が上がるほどより高性能な密閉容器が必要となるので、当該温度としては250 以下が好ましく、200 以下がより好ましく、180 以下がさらに好ましい。但し、十分な性能をもつ密閉容器を用いる場合には、当該温度としては160 以上がより好ましく、180 以上がさらに好ましく、190 以上が特に好ましく、また、240 以下がより好ましく、220 以下がさらに好ましく、210 以下が特に好ましい。

40

**【 0 0 3 3 】**

加熱手段は適宜選択すればよいが、原料混合液の沸点以上に加熱する機会が多いので、オートクレーブなどの密閉容器を用いることが好ましい。

**【 0 0 3 4 】**

50

当該工程においては、原料混合液における温度ムラを抑制するために攪拌することが好ましい。また、急激に温度を上げると温度ムラが生じるおそれがあるため、昇温速度を20 /分以下とすることが好ましい。一方、昇温速度が遅すぎると効率が悪いことから、昇温速度としては5 /分以上が好ましい。実際には、オートクレーブの大きさなどにより適宜調整すればよい。

#### 【0035】

当該工程では、原料炭酸カルシウムのうち少なくとも微細な粉末を完全に溶解することが、高品質なカルサイト単結晶を得るために重要である。よって、溶媒水溶液の量や原料炭酸カルシウムの割合などにもよるが、設定した最高温度で2時間以上保持することが好ましい。一方、保持時間が長過ぎると、例えば原料炭酸カルシウムの一部としてカルサイト単結晶を用いる場合には、カルサイト単結晶が完全に溶解してしまうとその効果が発揮できないので、15時間以下とすることが好ましい。当該保持時間としては、4時間以上がより好ましく、5時間以上がさらに好ましく、また、12時間以下がより好ましく、10時間以下がさらに好ましい。

10

#### 【0036】

##### (3) 第一徐冷工程

次に、加熱した原料混合液を徐冷する。原料混合液を高温から徐冷することにより、微細でありながら応力センサーとして適度に大きなカルサイト結晶を得ることができる。冷却速度は適宜調整すればよいが、10 /hr以下が好ましい。10 /hr以下であれば、微細といえるものでありながら比較的大きなカルサイト単結晶をより確実に得ることができる。一方、当該冷却速度が遅すぎると効率が悪くなることから、0.5 /hr以上が好ましい。なお、ここで「X /hrの冷却速度」とは、温度を1時間当たりX 低下させる速度をいうものとする。

20

#### 【0037】

当該工程においては、原料混合液を攪拌することが好ましい。本発明者らの実験的知見によれば、徐冷工程における攪拌速度を適切に制御することにより、得られるカルサイト単結晶の大きさを適度な範囲でより大きなものとするのが可能になる。より詳しくは、当該攪拌速度が遅過ぎても早過ぎても析出するカルサイト単結晶の径は小さくなる傾向にあるが、当該攪拌速度が80r/min以上、300r/min以下であれば、適度な範囲でカルサイト単結晶の径をより大きくすることが可能になる。

30

#### 【0038】

冷却は、原料混合液の温度が常温となるまでとすればよいが、後述する第二加熱工程を行う場合には、70 以上、120 以下程度とすることもできる。

#### 【0039】

##### (4) 単離工程

得られたカルサイト単結晶は、常法により単離することができる。例えば、析出したカルサイト単結晶を濾過や遠心分離などにより分離した上で、冷水などで洗浄した後、乾燥すればよい。

#### 【0040】

また、得られたカルサイト単結晶を分級して応力センサーとしてより適切な粒子径のものとしてもよい。分級は、篩分けなどの常法を用いることができる。

40

#### 【0041】

本発明方法の目的化合物であるカルサイト単結晶の粒子径としては、100 μm以上、1.5 mm以下が好適である。100 μm以上であれば、構造材料に配合して応力センサーとした場合においても、試料中から見出し易く、また、応力の基準となる双晶間隔を測定し易い。また、粒子径が1.5 mm以下であれば、同目的に利用する場合でも、構造物などの強度を過剰に貶めない。当該粒子径としては、150 μm以上がより好ましく、200 μm以上がさらに好ましく、250 μm以上が特に好ましく、また、1.2 mm以下がより好ましく、1.0 mm以下がさらに好ましい。

#### 【0042】

50

但し、後述する第二加熱工程を実施する場合には、かかる単離工程は行わず、上記の第一徐冷工程の原料混合液をそのまま第二加熱工程に付せばよい。

【0043】

(5) 第二加熱工程

本工程と後続する第二徐冷工程は、いったん得られたカルサイト単結晶をさらに大きくするためのものである。

【0044】

本工程では、上記第一加熱工程と第一徐冷工程を経た混合液を再び125 以上に加熱する。

【0045】

加熱速度や設定最高温度などは、上記第一加熱工程と同様にすることができる。但し本工程の目的は、第一徐冷工程で析出したカルサイト単結晶のうち、粒子径が比較的小さなカルサイト単結晶を溶解する一方で、比較的大きなカルサイト単結晶は完全に溶解させずに残して再結晶の核とすることによってより大きな結晶を得ることにあるので、カルサイト単結晶が完全に溶解しない範囲で加熱速度、設定最高温度、保持時間などを調整することが好ましい。具体的な条件は、小規模の予備実験などで決定すればよい。

【0046】

(6) 第二徐冷工程

本工程は、上記第二加熱工程で得られた原料混合液を冷却し、残留したカルサイト単結晶を成長させ、適度な範囲でより大きな結晶を得るためのものである。具体的な条件は、第一徐冷工程と同様のものとすることができる。

【0047】

本工程に続いて、上記単離工程を実施して、カルサイト単結晶を単離すればよい。

【0048】

以上で説明した本発明方法によれば、適度に微細なカルサイト単結晶を容易に大量生産できる。より具体的には、粒子径が100 μm以上、1.5 mm以下のカルサイト単結晶を効率的に製造できる。

【0049】

上記のカルサイト単結晶は、応力マーカーとして有用である。即ち、本発明に係るカルサイト単結晶を構造材料などに混合して構造物とすれば、例えば地震などにより応力が加えられた場合、試料を採取し、その中のカルサイト単結晶を採取して、応力の負荷により単結晶から変化した双晶の間隔を測定することにより、その構造物に負荷された最大応力を見積もることができる。また、粒子径が100 μm以上のカルサイト単結晶あれば、試料中から見出し易いので、必要以上に構造材料などに配合することはなく、構造物などの強度を低下させる可能性は小さい。また、粒子径が1.5 mm以下であれば、同じく構造物の強度を低下させる可能性が小さい。よって、本発明方法で製造されたカルサイト単結晶は応力マーカーとして非常に有用であり、また、本発明方法は、かかるカルサイト単結晶を大量かつ容易に製造できる点で産業上の利用価値が高い。

【0050】

本願は、2011年2月8日に出願された日本国特許出願第2011-25329号に基づく優先権の利益を主張するものである。2011年2月8日に出願された日本国特許出願第2011-25329号の明細書の全内容が、本願に参考文献として援用される。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0052】

実施例1 pHの検討

5 M硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより、pHが4.74、6.51、7.50、8.50、9.40、10.00の水溶液を調製し、各溶液に炭酸カルシウム粉末を5 g/Lの割合で混合した後、40 mLを80 mL容のテフロン（登録商標）製の容器に入れ、小型オートクレーブで内部温が160 になるまで15分かけて加熱し、160 で7時間保持した。次いで、冷却速度5 /hrで20 まで冷却した後、生じた析出物を目視で観察した。なお、上記処理中、オートクレーブ自体を18 r/minで回転させることにより混合液を攪拌した。

【0053】

その結果、pHが9.40以上の場合、過剰に微細な単結晶が析出したのみであり、適度な大きさの単結晶は得られなかった。

10

【0054】

また、pHが8.50の場合、最高粒子径が350 μm程度の結晶が得られたものの、エッジが丸みを帯び、特定の結晶面を有していない透明性の低いものであった。

【0055】

さらに、pHが6.51以下の場合、単結晶は得られたものの、最高粒子径が200 μm程度と径が小さくなり、析出量も3.1 gと減少した。

【0056】

一方、pHが7.50の場合、最高粒子径が350 μm程度の単結晶粒子が多数得られた。得られた単結晶粒子を濾別し、乾燥した上で秤量したところ、収量3.6 g、収率72%であった。

20

【0057】

以上の結果により、溶液のpHとしては7.0以上、8.0以下が好適であると結論付けた。

【0058】

実施例2 原料混合液における硝酸アンモニウム水溶液濃度の検討

2 M、3 M、4 Mおよび5 Mの各硝酸アンモニウム水溶液に、アンモニアを適量添加することによりpHを7.50に調節し、各水溶液へ炭酸カルシウム粉末を5 g/Lの割合で混合した後、上記実施例1と同様の条件で加熱し、徐冷した。得られた単結晶を、開口径が150, 250, 355, 500, 710および1000 μmの標準篩で篩分けし、メジアン径を求めた。

30

【0059】

その結果、得られた単結晶のメジアン径は、それぞれ90 μm、150 μm、200 μmおよび140 μmであった。かかるデータから相対値として判断する限り、硝酸アンモニウム水溶液の濃度が3 M以上、5 M以下である場合に良好な結果が得られた。しかし、硝酸アンモニウム水溶液の濃度が3 M以下の場合であっても、原料混合液における炭酸カルシウム粉末の割合を4.5 g/L以下とすることにより良好な結果が得られることが分かった。従って、原料混合液における硝酸アンモニウムの濃度としては2 M以上、5 M以下が好適であることが明らかとされた。

【0060】

実施例3 加熱温度の検討

40

5 M硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより、そのpHを7.50に調節し、炭酸カルシウム粉末を5 g/Lの割合で混合した後、内容積が1400 mLのオートクレーブを用い、原料混合液を250 r/minで攪拌しながら上記実施例1と同様の条件で加熱し、徐冷した。その結果、生じた単結晶は、テフロン容器の内壁に付着しつつ成長していた。

【0061】

次いで、設定最高温度を160 から130 に低下させて同様の実験を行ったが、結果に変化は見られなかった。

【0062】

しかし、設定最高温度を120 に低下させたところ、過剰に微細な結晶が浮遊して得

50

られた。

【 0 0 6 3 】

以上の結果より、原料混合液は、いったん 1 2 5 ℃ 以上に加熱する必要があると結論付けた。

【 0 0 6 4 】

実施例 4 冷却速度の検討

5 M 硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより、その pH を 7 . 5 0 に調節し、炭酸カルシウム粉末を 5 g / L の割合で混合した後、冷却速度を 5 ℃ / h r から 2 . 5 ℃ / h r に変更した以外は上記実施例 1 と同様の条件で再結晶を行った。その結果、全ての生成物は容器内壁や攪拌子に付着して成長し、メジアン径は 1 7 0 μ m から 2 3 0 μ m になった。

10

【 0 0 6 5 】

徐冷温度をさらに 1 ℃ / h r としたところ、メジアン径は 2 4 0 μ m となり、5 0 0 μ m 以上の大きさの単結晶もわずかではあるが生成するようになった。

【 0 0 6 6 】

以上の結果より、冷却速度は 2 . 5 ℃ / h r 以下が特に好適であることが明らかとなった。

【 0 0 6 7 】

実施例 5 攪拌速度の検討

5 M 硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより pH を 7 . 5 0 に調節し、炭酸カルシウム粉末を 5 g / L の割合で混合した後、攪拌速度を 5 0 r / m i n 、 1 0 0 r / m i n 、 2 5 0 r / m i n または 4 0 0 r / m i n に変更した以外は上記実施例 1 と同様の条件で再結晶を行った。

20

【 0 0 6 8 】

その結果、攪拌速度が 4 0 0 r / m i n の場合では浮遊している単結晶の量が増加した。また、各単結晶のメジアン径は、1 2 0 μ m 、 1 7 5 μ m 、 1 7 0 μ m 、 1 0 5 μ m であった。

【 0 0 6 9 】

以上の結果より、攪拌速度としては 8 0 r / m i n 以上、3 0 0 r / m i n 以下が好適であると結論付けた。

30

【 0 0 7 0 】

実施例 6 原料混合液における炭酸カルシウム粉末の割合の検討

5 M 硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより pH を 7 . 5 0 に調節し、原料混合液における炭酸カルシウム粉末の割合を、5 g / L 、 5 . 2 5 g / L 、 5 . 5 g / L または 5 . 7 5 g / L とし、設定最高温度を 1 4 5 ℃ 、 1 5 5 ℃ 、 1 6 5 ℃ または 1 7 5 ℃ とし、冷却速度を 2 . 5 ℃ / h r とした以外は上記実施例 1 と同様の条件で再結晶を行った。なお、上記割合を高くするほど設定最高温度を高めたのは、炭酸カルシウム粉末の確実な溶解のためである。得られた各単結晶のメジアン径を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

40

		炭酸カルシウムの割合(g/L)			
		5.00	5.25	5.50	5.75
温度	145℃	188 μ m	212 μ m		
	155℃	184 μ m		190 μ m	
	165℃			235 μ m	
	175℃			235 μ m	210 μ m

【 0 0 7 2 】

上記結果のとおり、原料混合液における炭酸カルシウム粉末の割合を 5 . 5 g / L とし

50

た場合には、そのメジアン径は235  $\mu\text{m}$ となり、また、335  $\mu\text{m}$ 以上の単結晶量も増加した。

【0073】

実施例7 再加熱処理

炭酸カルシウム単結晶を応力センサーとして用いる場合、以上の実験で得られた粒子径よりも、もう少し大きくてもよい。そこで、粗大にならない程度で粒子径を大きくする条件を検討した。

【0074】

上記実施例1の条件において、設定最高温度を165 とし、いったん冷却速度2.5 / hrで110 または90 まで徐冷した後、再度15分かけて165 まで加熱し、7時間保持してから常温まで冷却速度2.5 / hrで徐冷した。

【0075】

再加熱せずに得られたカルサイト単結晶のメジアン径は230  $\mu\text{m}$ であったが、110 または90 まで徐冷した後に再加熱した場合のメジアン径は、それぞれ320  $\mu\text{m}$ 、340  $\mu\text{m}$ と大きくなった。かかる結果より、加熱後にいったん冷却して適度に再加熱すれば、より大きな結晶が得られることが明らかにされた。その理由としては、再加熱により比較的小さな結晶は完全に溶解するが、大きな結晶は残るため、その状態から徐冷を開始することによってより大きな結晶に成長させることが可能になることによると考えられる。

【0076】

実施例8 カルサイト単結晶の原料としての利用

さらに、原料として市販の炭酸カルシウム粉末に加えてカルサイト単結晶を用いることにより、徐冷を開始する時点で微細な炭酸カルシウム粉末を全て溶解させた上でカルサイト単結晶が残る条件を設定し、その条件から徐冷を開始することを考えた。

【0077】

まず、5M硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することによりpHを7.50に調節し、当該水溶液(1050 mL)に炭酸カルシウム粉末(5.25 g)を加えた。当該原料混合液における炭酸カルシウム粉末の割合は5 g/Lである。当該原料混合液を用い、設定最高温度を130 にした以外は上記実施例1と同様の条件で再結晶を行った。さらに、原料炭酸カルシウムとして、市販の炭酸カルシウム粉末に加えて径が250  $\mu\text{m}$ から355  $\mu\text{m}$ のカルサイト単結晶を用いて、同様に再結晶を行った。なお、設定最高温度を130 としたのは、1回目の加熱でカルサイト単結晶が完全に溶解しないようにするためである。使用した原料炭酸カルシウムと得られた単結晶のメジアン径を表2に示す。

【0078】

【表2】

実験番号	原料CaCO <sub>3</sub> (質量比)		原料混合液におけるCaCO <sub>3</sub> の割合	メジアン径
	単結晶	粉末		
1	0	100	5.00g/L	120 $\mu\text{m}$
2	8	12	5.00g/L	150 $\mu\text{m}$
3	8	13	5.25g/L	200 $\mu\text{m}$
4	8	14	5.50g/L	225 $\mu\text{m}$
5	8	16	6.00g/L	250 $\mu\text{m}$

【0079】

実験番号1~2においては、多くの結晶はオートクレーブ中の容器の内壁に付着して生成していた。一方、実験番号3~5においては、ほとんどの結晶は浮遊した状態にあった。また、浮遊している結晶は、結晶面が発達しておらず、自形を有さない丸みを帯びた形であり(図1)、構造体材料などに混入して用いる圧力センサーとして適するものといえる。さらに、実験番号3~5では、メジアン径が増加しており、かかる態様の効果を実証

するものとなっている。以上の結果より、原料炭酸カルシウムとしてカルサイト単結晶を用いて再加熱を行うに当たり、1回目の加熱処理で当該単結晶が残るようにすれば、最終的に得られる結晶の径を増大できることが明らかとなった。

【0080】

実施例9 加熱温度と冷却速度の検討

5 M硝酸アンモニウム水溶液にアンモニアを適量添加することにより、pHが7.50の水溶液を調製した。当該水溶液に炭酸カルシウム粉末を15 g/Lの割合で混合した後、45 mLを内容積90 mL容のテフロン内張りオートクレーブに入れた。内部温度が200 になるまで15分かけて加熱し、200 で7時間保持した。次いで、冷却速度1 /hr、2.5 /hrまたは5 /hrで20 まで冷却した。

10

【0081】

その結果、冷却速度が5 /hrのとき、得られたカルサイト単結晶のメジアン径は280 μmとなり、2.5 /hrのときのメジアン径は345 μmとなった。また、冷却速度が1 /hrのときのメジアン径は290 μmとなり、応力センサーなどとして極めて利用価値の高いカルサイト単結晶が得られた。また、加熱温度を高めることにより原料炭酸カルシウムの濃度を高めることができ、より一層効率的な製造が可能となった。

【0082】

実施例10 原料炭酸カルシウム濃度の検討

上記実施例9において、冷却速度を2.5 /hrとした上で、原料炭酸カルシウム濃度を5.5 g/L、7 g/L、10 g/L、15 g/L、16 g/Lまたは17 g/Lに

20

変化させ、同様の実験を行った。

【0083】

その結果、原料炭酸カルシウム濃度が16 g/L以下において、メジアン径が280 ~ 345 μmのカルサイト単結晶が得られた。また、当然のことながら、原料炭酸カルシウムの濃度が高いほど、目的物であるカルサイト単結晶が比較的大量に得られた。

【0084】

一方、原料炭酸カルシウム濃度を17 g/Lとした場合、メジアン径の測定限界である250 μm以上のカルサイト単結晶は析出せず、得られたものは微細な粉末状の結晶であった。その理由としては、おそらく原料炭酸カルシウムが200 では溶解しきれず、残留したためであると考えられる。

30

【 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 柳澤 和道  
高知県高知市曙町2丁目5番1号 国立大学法人高知大学内
- (72)発明者 坂口 有人  
神奈川県横須賀市夏島町2番地15 独立行政法人海洋研究開発機構内
- (72)発明者 阪口 秀  
神奈川県横須賀市夏島町2番地15 独立行政法人海洋研究開発機構内

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開平01-028298(JP,A)  
平野真一、余語利信、菊田浩一、米田康人、光学素子用カルサイト単結晶の水熱育成と評価、旭硝子財団研究報告、日本、1992年、Vol.61、p1-16

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| C30B | 29/10 |
| C01F | 11/18 |
| C30B | 7/08  |