研 究

HIP を用いたコーラルサンド粉末の雰囲気制御焼結

藤川 隆男^{☆1}, 真鍋 康夫^{☆1}, 染谷 慎一^{☆2}^{☆1}(株)神戸製鋼所, 機械エンジニアリングカンパニー, 〒676-8670 高砂市荒井町新浜 2-3-1.^{☆2}マリーンバイオ(株), 〒101-0036 東京都千代田区神田北乗物町 1 番地.

Atmosphere Controlled Sintering of Coral Sand Powders by Hot Isostatic Pressing

Takao Fujikawa^{☆1}, Yasuo Manabe^{☆1} and Shinichi Someya^{☆2}^{☆1}Machinery & Engineering Company, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Shinham Arai-cho, Takasago 676-8670.^{☆2}Marine Bio Co. Ltd., 1 Kitanorimono-cho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0036.

Received September 22, 2004

SYNOPSIS

Coral sand (coral fossil sand), the main ingredient of which is calcium carbonate, is a kind of naturally found materials in the bottom of the sea near the coral islands like Okinawa. While marbles derived from coral sand as a metamorphic rock are produced in Taiwan. Producing marbles artificially by sintering has been very difficult, because calcium carbonate decomposes at high temperatures and changes to calcium oxide, generating gaseous carbon dioxide. The only method which can consolidate calcium carbonate powder has been the encapsulation HIP method in which a green powder body is encapsulated in a metal can and subjected to a high pressure and high temperature condition. This method, however, is not practical to be utilized for commercial production, because the encapsulation technology requires a lot of skill, expensive materials and equipment. In this study, the possibility of full densification of calcium carbonate powder by capsule-free HIP'ing without capsule was investigated by using a coral sand powder as a sample material. And further the mechanical properties of the obtained dense sintered compact were evaluated for the application to tiles.

KEY WORDS

HIP, CIP, calcium carbonate, coral sand, sintering

1 緒 言

CaCO_3 を主成分とするコーラルサンド(サンゴ化石砂)は, さんご礁のある沖縄等の海底に多量に存在する天然資源である. 一方, 地中で固化したものは変成して台湾等で大理石として産出し, タイルなどの形態で建築物の内装あるいは外装材料, あるいは彫像などの装飾品の材料として用いられている. 一方, 主成分である CaCO_3 は, 大気中で加熱すると熱分解して CO_2 を放出し CaO になってしまうため, CaCO_3 のまま高密度に焼結して天然大理石との同等品を得ることは通常の方法では不可能であった. このため, 大気圧下で CaCO_3 が熱分解を始める $550\sim 600^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼結させるために, 第 3 成分として LiF を添加する方法¹⁾, コーラル系の原料粉末の粒度調整をしてホットプレス法により $600\sim 650^\circ\text{C}$ で焼結する方法^{2,3)} などが提案されている.

Wyllie らが白金容器中に CaCO_3 を封入して加圧・加熱する実験により作成した温度圧力状態図⁴⁾(Fig.1)から明らかなよう

Fig.1 Projection of the system $\text{CaO}-\text{CaCO}_3$ by P. J. Wyllie et al.

に、カプセルHIP法を用いれば、容易に CaCO_3 の熱分解を抑制して高密度化を達成することが可能である。しかし、この方法では、カプセルの使用に伴う製造コストの問題から、工業的に利用することは困難と思われる。本研究では、高価なカプセルを用いずに、 CO_2 分圧の制御を行いつつ、成形体をそのままHIP法により焼結する方法について実験的検討を行い、処理条件と得られた焼結体の密度、構成相等についての評価を行った。得られた焼結体については、カプセル法により製造された焼結体から求めた真密度値と比較して相対密度を求めた。さらに、大形の焼結体からは圧縮試験片およびJISに規定されるタイルの強度評価用試験片を作製して、強度特性を測定して、JISに規定されるタイルに要求される強度特性の観点から評価を行った。

2 実験方法

2.1 焼結条件

原料粉末には、沖縄産のコーラルサンドおよび比較用に市

販の CaCO_3 粉試薬特級(和光純薬製)を使用した。使用したコーラルサンドの化学成分の分析結果をTable 1に示す。6~7%の MgCO_3 のほかに有機成分が3.5%程度含まれていることが判る。また粒度分布の測定結果をFig.2に示す。コーラルサンドは粉碎処理を行ってメッシュ(#325)をパスしたものをを用いており、その平均粒径は $6.2\mu\text{m}$ で、粉碎工程を経ていることもあって分布はブロードである。一方、 CaCO_3 試薬では平均粒径は $10.80\mu\text{m}$ でほぼコーラルサンドに近いが、製造方法の影響でシャープな分布を示しているのが特徴である。なお粒子の形状は、Fig.3に示した原料粉末粒子のSEM写真から判るように、コーラルサンドでは細かい一次粒子が凝集した形態であるが、 CaCO_3 試薬では液相からの再析出により生成したものであり自形が認められる。

成形焼結の実験手順をFig.4に示す。

なお、Table 1から明らかなように、コーラルサンドは有機成分を約3.5%含んでおり、大きな焼結体を製造する際には、有機成分の熱分解が焼結現象に影響することが危惧されるた

Table 1 Results of chemical analysis of coral sand used in this study (wt%).

CaCO_3	MgCO_3	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	K_2O	Cr_2O_3	MnO	Organics
89.3	6.40	0.40	0.18	0.10	0.07	0.06	0.01	<0.01	<0.01	3.46

Fig.2 Particle size distributions of (a) coral sand and (b) reagent class CaCO_3 .

(a)

(b)

Fig.3 SEM micrographs of starting powders. (a) coral sand and (b) reagent class CaCO_3 .

Fig.4 Experimental procedure for property evaluation.

め、この有機成分を除去するために大気中で粉末原料の焼成処理を行うこととした。このための処理温度を決めるため、原料粉末については、熱天秤を用いて昇温過程における重量変化の測定(TG)を行った。強度評価用の大形焼結体の製作においては、このTGの結果から設定した温度(550°C)で熱処理を行った粉末を成形・焼結の出発原料とした。

処理条件による密度や組織の際を調査するためのサンプルは、金型成形法により、圧力40MPaで30×10×6mmの直方体に成形した後、CIP装置で200MPaの圧力で再加圧処理を行った。

焼結には、成形体サンプルをアルミナ粉末もしくはCaCO₃試薬粉末の詰め粉中に埋設した状態で、蓋付きのアルミナルツボの中に配置して、モリブデンヒータ使用のHIP装置の中に入れ、アルゴンガスで加圧しつつ加熱することにより行った。焼結条件は1000°C、100MPa、保持時間1h、昇温速度400°C/hを標準とし、温度は1000~1200°C、圧力は2, 10, 100, 200MPaの範囲で変化させて、焼結条件が密度とCaCO₃の熱分解に与える影響を調査することとした。なお、保持時間の影響については標準条件の1000°C、100MPaについて5hまで伸ばした条件でその影響をみることにした。焼結条件検討用のサンプルについては、X線回折法による結晶相の同定、アルキメデス法による密度の測定、SEMによる微細組織の観察を行った。なお、強度等の機械的な特性の評価用のサンプルは、この焼結条件の検討結果に基づいて、温度と圧力を2段階で変化させる2段階焼結法により作製することとした。

2.2 コーラルサンド焼結体の機械的特性の測定

以上の焼結条件の検討結果に基づいて、2段階焼結法を適用し

Fig.5 Appearance of bending test jig and specimen.

て機械的特性の評価を行った。強度評価用のサンプルについては、大気中550°Cで熱処理して有機成分を焼き飛ばした粉末を原料として用いた。圧縮試験用サンプルには、CIP法によりφ25×70mmの円柱状に成形した後に旋盤を用いてφ20mmに加工したものを、また、曲げ試験用には、圧力40MPaで65×65×20mmに金型成形した後、さらに200MPaでCIP法により再加圧処理したものをを用いた。焼結後、圧縮試験用サンプルについては、さらに旋盤によりφ15×60mmに加工して試験に供した。また、曲げ試験用の試験片については、タイルに関するJIS規格JIS A 5209にしたがって、58×56×10mmの焼結体を平面研削加工して厚さ7mmとして試験に供した。Fig.5に曲げ試験の治具および試験片の写真を示す。試験条件は、下側スパン45mm、負荷速度0.5mm/minの3点曲げである。JIS規格に従い、試験片と治具の間には厚さ3mmのゴムシートを挟みこんでいる。

3 実験結果および考察

3.1 焼結条件と密度、CaCO₃の分解抑制効果についての実験結果

コーラルサンド粉とCaCO₃試薬粉の成形体について、焼結の条件の検討を行った時の処理条件、焼結体の、密度、CaOの生成状況をTable 2に示す。また、一部の焼結条件により作成したコーラルサンド粉焼結体のSEMによる組織写真をFig.6に示す。

コーラルサンド粉焼結体の密度は、圧力が高いほど高い傾向が認められ、最も密度が高かったサンプルは1000°C、200MPa、1hで焼結したもので、2.39g/cm³であった。強度等の機械的性質には気孔率が影響することから、密度を真密度に対する相対密度で評価することが好ましい。しかし、コーラルサンドは前述のように有機物のほかにMgCO₃を含んでおり、かつCaCO₃と固溶体を形成するため理論的に真密度を求めることが困難なため、別途、白金をカプセルに用いた方法で気孔を含まない焼結体を作製して真密度を求めた。このようにして作製した焼結体がほぼ真密度であることは焼結体を鏡面研磨して顕微鏡観察により気孔がないことを確認することにより

Table 2 Experimental conditions and resultant densities and CaO/CaCO₃ ratio by X-ray diffraction for coral sand and reagent class CaCO₃.

No.	Sintering Conditions			Experimental results			
	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (h)	Coral sand		Reagent CaCO ₃	
				CaO/CaCO ₃ (%)	Density (g/cm ³)	CaO/CaCO ₃ (%)	Density (g/cm ³)
1	1000	2.0	1	0	2.21	0	2.18
2	1000	10.0	1	3.0	2.20	0	2.30
3	1000	100.0	1	20.5	2.36	0	2.33
4	1000	200.0	1	6.0	2.39	0	2.33
5	1100	2.0	1	90.7	2.14	—	—
6	1100	10.0	1	3.2	2.34	1.8	2.33
7	1200	20.0	1	12.1	2.03	2.5	2.33
8	1000	10.0	5	115.0	2.18	—	2.04
9	1100 +1000	10.0 +100.0	1 1	0	2.60	0	2.18

Fig.6 SEM micrographs of fractured surface of sintered specimens made of coral sand at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C.

行った。この結果、真密度は2.72 g/cm³となった。この値を真密度とすると、2.39 g/cm³は、相対密度で87.9%となる。

Fig.6の組織写真からも、結晶の粒界に気孔が残存していることが判る。気孔の形状が丸みをもちかつ細長いことから、内部に気体が閉じ込められていたことを推察させる。温度については1100°C、1200°Cでは1000°Cより密度が低い傾向が認められた。これはCaCO₃の熱分解に関係しているものと推察される。また、焼結温度が高くなるとともに粒成長が進むことも判るが、その傾向は1100°Cから1200°Cの間で顕著で1200°Cでは結晶粒径は約30μmである。

一方、CaCO₃試薬粉の場合にも、コーラルサンド粉の場合と同様に圧力が高いほど密度も高くなる傾向は認められたものの密度値としては2.33 g/cm³(相対密度86.3%)以上は得ることができなかった。焼結温度の焼結密度に対する影響については1000°C、1100°C、1200°Cで密度の差は認められなかった。

1000°C、1100°C、1hで焼結したサンプルの破面の組織写真をFig.7に示す。コーラルサンドの場合と異なり、結晶粒子がある程度の大きさまで凝集するような形で焼結した後は、それ以上に緻密化する段階には進まず、上記の密度値で焼結現象は停止するものと思われる。この現象は、原料粉末が微細粒子を含まないという粒度分布および粒子形状が結晶自形の表面積の小さい形状をしていることによるものと推察される。CaCO₃試薬の焼結温度の影響についてのコーラルサンドとの傾向の差異は、次に述べる熱分解現象の差異にも依存しているものと思われる。

熱分解する材料の分解量の評価は、重量変化により行うことが実際的であるが、本研究で対象とするコーラルサンド粉が有機物成分を含んでおり、加熱するとこの有機物成分の分解も含まれるために、CaCO₃が熱分解してCaOに変化することによる重量変化のみを評価することは困難である。このた

Fig.7 SEM micrographs of fractured surface of sintered specimens made of reagent class CaCO_3 (a) at 1000 °C, 100 MPa, 1 h and (b) 1100 °C, 100 MPa, 1 h.

め、本研究では、便宜的にX線回折法での CaCO_3 (Calcite)および CaO (Lime)の特徴的な回折線のピーク強度値の比を用いて評価を行うこととした。Table 3において $\text{CaO}/\text{CaCO}_3(\%)$ で示した数値がこの値である。具体的には、Calciteについては(104)面からの回折線($2\theta=29.4^\circ$, $d=3.035\text{ \AA}$, $[\text{CuK}\alpha]$)を、またLimeについては(200)面からの回折線($2\theta=37.3^\circ$, $d=2.089\text{ \AA}$, $[\text{CuK}\alpha]$)の強度を測定して算出した。なお、原料としたコーラルサンド粉ではAragoniteのX線回折ピークが認められたが、焼結後のサンプルでは完全にCalciteに相転移しておりAragoniteの回折ピークは認められなかった。

前述のように成形体サンプルは、アルミナ粉もしくは CaCO_3 試薬粉を詰め粉とし完全に埋設した状態としたが、焼結条件によっては、この詰め粉自体が一部焼結して成形体サンプルが局部的に雰囲気ガスに暴露された状態となった場合もあり、詰め粉による雰囲気ガスの制御が全ての実験で同等には作用していなかったと思われる。なお、詰め粉がアルミナ粉の場合には、 CO_2 が成形体から発生して成形体周囲に保護雰囲気形成されるので、不可避免的に成形体の局所的な熱分解が生じる。一方、試薬の CaCO_3 粉の場合には、詰め粉が優先的に熱分解して保護雰囲気が形成され、アルミナ粉より好ましいことが判明した。いずれにしても、コーラルサンド焼結体の場合には、圧力が低く温度が高いほど熱分解が顕著になる傾向が認められ、この傾向は密度値の傾向にほぼ対応している。

Fig.8 SEM micrograph of fractured surface of coral sand specimen prepared by two stage sintering process.

さらに、 CaCO_3 試薬粉の焼結体の場合には、コーラルサンドの場合と比較して、熱分解しにくいという結果となった。1100 °Cあるいは1200 °Cまで焼結温度を上げると熱分解を生じてはいるが、1000 °Cで保持時間が1 hの場合には、いずれのサンプルでもLimeの回折線は観察されず、ほとんど熱分解を生じていない。 CaCO_3 成形体の場合には、詰め粉も100% CaCO_3 試薬粉で、詰め粉の充填密度は低いものの焼結しにくいことが影響しているものと推察された。ただし、同じ1000 °Cでも保持時間を5 hのように長くすると、密度の測定結果に見られるように熱分解が進むようであり、X線回折用のサンプルを旨く作製することも困難な状況であった。

以上の密度および CaO の生成状況の確認結果から、温度1000 °C程度で、保持時間1 h程度であれば、詰め粉に CaCO_3 試薬粉を用いることにより、成形体の周囲に詰め粉の一部の熱分解して発生する CO_2 の保護雰囲気が形成され、成形体の熱分解を効果的に抑制できること、およびある程度緻密な焼結体を製作できることが確認された。

コーラルサンド粉の焼結および熱分解の抑制については上述の知見がえられたが、タイル等の強度部材に使用するには、前記の 2.39 g/cm^3 の密度では不十分であると推察され、強度評価用の焼結体の作製には、さらに高密度化するために、Table 2に示したNo.1～No.8の各条件での結果から、No.9に示した条件による2段焼結を行った。その結果、焼結体の密度は、焼結条件検討用の小さな焼結体および大形の焼結体でも、ほぼ同じ 2.60 g/cm^3 (相対密度95.5%)が得られた。Fig.8に破面の組織のSEM写真を示す。緻密化に伴って粒成長も進んでいるが、高密度化により破壊が粒界破壊と粒内破壊が混在する状態となっていることが判る。ただ、白金をカプセルに用いてHIP処理では、1000 °C, 100 MPa, 1 hの条件で、前述のように

Table 3 Density, Vicker's hardness, compressive strength and compressive elastic coefficient of compression test sample ($\phi 15 \times 60\text{ mm}$).

Density (g/cm^3)	Vicker's hardness [Hv] (GPa)	Compressive strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)
2.60	1.76	191	72.8

Fig.9 SEM micrograph of polished surface of coral sand specimen.

ほぼ真密度の無気孔の焼結体が得られるにもかかわらず、2段焼結法では、真密度の焼結体は得ることはできなかった。

この2段焼結法による緻密化のメカニズムについては、現状では不明なところが多い。通常 HIP 処理で2段焼結法を適用する場合は、一段目の焼結で成形体を閉気孔状態の焼結体とした後、高圧の2段目の焼結で残留する気孔を圧力により押し潰すという考え方であり、窒化ケイ素などへの適用でその効果が知られている。ただし、この場合には、最終的に得られた焼結体はほとんど無気孔であり、本研究のように気孔が残ることはまれである。本研究での2段焼結の条件、Table 2のNo.9に示した条件は、同TableのNo.6での焼結の後、No.3での処理を行ったのと同じように見えるが、別々に処理を行っても緻密化はされない。このことから、10MPa、1100℃での1段目の焼結により、相対密度85%程度まで緻密化した時点で、コーラルサンド粉末粒子の表面が一部熱分解してCaOを含むガラス相が生成して閉気孔に近い状態となり、気孔内部にCO₂ガスが閉じ込められた状態となり、2段目の100MPaへの加圧によってこの気孔が縮小し、冷却過程では、CaOとこのCO₂ガスが結合して、体積収縮するとともに気孔の体積が増大したものと推測される。

3.2 強度評価用の焼結体の製作と得られた焼結体の強度特性

Table 3に、圧縮試験用に作成したφ15×60mmの円柱状の試験片について測定した密度、ピッカース硬度、圧縮強度お

よび縦弾性係数の値を示す。本研究では、天然大理石の代替を一つの目的としており、天然大理石については、密度2.71 g/cm³、代表的な圧縮強度は94～183 MPaとされている。Table 3に示した本研究で作製した焼結体の密度は若干低い値となっているが、強度的には天然の大理石以上の数値が得られている。これは天然の大理石では結晶粒が大きなものでは1mmを越えるにもかかわらず、本研究では焼結により製造しているため、結晶粒が30～50 μmと小さいためと推察される。焼結体の研磨面のSEM写真をFig.9に示す。真密度には到達していなために、結晶粒界面に残存する気孔と思われるピットが散見される。ピッカース硬度については天然の大理石の値は不明であるが、焼結により製造される酸化物系のセラミックス等と比較するとかなり小さな値となった。

Table 4に、タイルを模した板状試験片の曲げ強度の測定結果を示す。JIS規格JIS A 5209によれば、タイルの強度は幅1cm当りの曲げ破断荷重で示すことになっており、内装タイルの床用の場合で12N/cm以上、壁用では60N/cm以上、最も強度の要求される外装の床用タイルでは120N/cm以上となっている。今回試験数が2と少なかったものの、平均値で125N/cmとこのJISの床用タイルの基準をほぼ満足することが確認された。

4 結 言

沖縄に産出するコーラルサンド粉を粉砕した粉末を原料として、詰め粉法によるCO₂ガス雰囲気制御焼結をHIP装置を用いて行うことにより、以下の結果を得た。

- (1) コーラルサンド粉末成形体に、CaCO₃試薬粉を詰め粉に用いたカプセルフリーHIP焼結法を適用することにより、成形体成分のCaCO₃の熱分解が抑制されて、CaCO₃を主成分とする焼結体が得られることが、実証された。
- (2) コーラルサンド粉を粉砕して作製した粉末成形体では、焼結の条件によっては、2.60 g/cm³(相対密度95.5%)のかなり高密度の焼結体が得られることが判明した。
- (3) 58×56×t10mmの板状の焼結体を作製して、JIS A 5209に規定された陶磁器質タイルの評価方法により曲げ強度を測定し、JISで規定する床用タイルの要求値120N/cm以上の強度が得られることが実証された。

天然大理石の代替を目的とするには、まだ色ムラの発生防

Table 4 Results of bending test for tile-shape specimens of coral sand according to JIS A 5209.

No.	Fracture load (kN)	Bending strength (MPa)	Fracture load per width of 1 cm (N/cm)
1	1.366	33.3	120
2	1.495	35.9	130
Ave.	1.417	34.3	125

止を含む色調の調整などの課題が残ってはいるものの、天然大理石に相当する強度特性を有する人造大理石の工業的な生産が比較的安価な雰囲気制御HIP法で実施可能なことが示された。

文 献

- 1) T.Shirakami, S.Hara and K.Urabe: "Liquids Formation during Pressureless Sintering of Calcite Doped with Lithium Fluoride", J. Ceam. Soc. J., 101(2002)1053-1057.
- 2) M.Komatsu and Y.Yamamoto: "Synthesized Coral", Ceramics, 28(1993)37-43.
- 3) H.Mimura, M.Komatsu, T.Sato and Y.Yamamoto: "Calcium Carbonate Hardened Body with Translucency and Its Manufacturing Method", Japanese Laid Open Patent, 63-291842.
- 4) P.J.Wyllie and A.L.Boettcher: Am. J. Sci. Schairer Volume, Vol. 267-A(1969)p489-508.