

廃塗料から回収した酸化チタンの用途開発
 ~ 放電プラズマ焼結法による廃塗料回収酸化チタンの焼結 ~

金属分析室 小林正和
 柏工業団地協同組合 勢友会

The Application of Titania(TiO₂) Powders which Regenerated from Paint Wastes
 ~ The S·P·S·M¹⁾ Sintered Compacts Made of Titania PowderswhichRecovered from PaintWastes ~
 1) Spark Plasma Sintering Method
 Msakazu KOBAYASHIandSEIYUKAI

廃塗料回収酸化チタン粉末を放電プラズマ焼結法を用いて固化成形することにより、工業材料としての用途を見出すことを目的に実験を行った。予備焼結から温度条件を絞り込み、密度、硬さの評価試験の結果、焼結温度 900℃、圧力 34.3MPa、時間 19 分で密度 3.99、ビッカース硬さ 998 の焼結体を得た。

1. はじめに

酸化チタン (TiO₂) は、塗装用顔料として多く使われるが、塗装工程で約 60 ~ 70 % がダレや飛散によって廃棄される。そこで廃塗料から酸化チタンを回収して、再生酸化チタンを再利用する検討がなされている。

酸化チタンは、結晶構造から正方晶系のルチル型とアナターゼ型および斜方晶系のブルカイト型に分類される。ルチル型の酸化チタンは、塗装用、化粧用顔料として多く使われ、アナターゼ型の酸化チタンは光触媒作用があることから、抗菌剤などに多く使われる。

廃塗料から回収された、再生酸化チタンは、ルチル型であるが、再生プロセスで鉄分や酸化鉄を添加するためにやや黄色みを帯びており、顔料としての利用が不相当であることから、他用途への利用開発が求められている。

本研究は、共同研究者から供与された再生酸化チタン粉末を放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: 以下 SPS) 法を用いて、固化成形することにより、工業用材料としての用途開発を目的として、与粉末の最適焼結条件 (温度・時間・圧力) を密度、硬さ試験の評価試験から見出すための実験を行ったものである。

2. 実験方法及び装置

2.1 装置

実験に用いた SPS 装置は、住友石炭(株)製 SPA

- 1030 型である。この装置の特徴は、圧粉粒子間に直接直流パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に利用することで、従来法に比べて短時間、低温度で焼結を可能とする。SPS 基本構成図を図 1 に焼結型、パンチ等を写真 1 に示す。

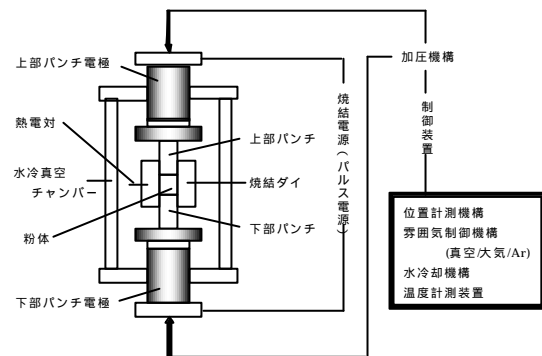


図 1 SPS 基本構成図



写真 1 焼結ダイ・パンチ・スペーサ

2.2 使用粉末
2.2.1 成分分析

使用粉末の成分分析値を表1に示す。

表1 回収酸化チタンの成分値(%)

TiO ₂	C	Fe	Si	Al	V	Mg
91.8	0.061	0.29	0.89	2.66	0.03	0.17

2.2.2 粒度分布測定

粒度分布の測定は、レーザ回折式装置(マルバース社製: マスターサイザ - MAM5004 型)を用いた。測定値を表2に示す。

表2 粒度分布測定値(平均粒径 μm)

	D(V,0.1)	D(V,0.5)	D(V,0.9)
平均	0.24	0.42	2.29

2.3 焼結

2.3.1 予備焼結

焼結条件は、温度、時間および圧力が重要な因子となる。これらの条件選定は、粉末の物性及び文献等を参考にすが、すべての条件を一義的に選定できないので、使用粉末を一定条件下(ここでは圧力・時間一定)で焼結を試み、温度変化に伴う粉末の収縮、膨張の変位量をグラフ化することによって、焼結条件を絞り込んだ。粉体の収縮・膨張変位量を図2に示す。

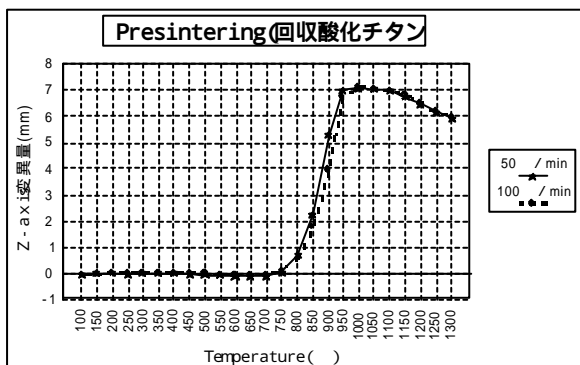


図2 回収酸化チタンの収縮・膨張変位量

2.4 焼結体の密度測定

焼結体の性質は、含まれている空隙の状況によって著しい影響を受け、機械的性質に大きく影響を及ぼすと共に焼結体の品位決定に重要である。密度測定は、試料に流動パラフィン塗布した後、アルキメデス法によって次式から求めた。

$$\text{見掛け密度} = W1 / (W2 - W3)$$

W1 : 試料の空気中での重量(g)

W2 : 試料に流動パラフィンを塗布した後の重量(g)
W3 : W2を水中で量った重量(g)

相対密度 = (見掛け密度 / 理論密度) × 100 %
回収酸化チタンの見掛け密度測定値を表3, 純酸化チタンの密度を表4に示す。

表3 回収酸化チタンの見掛け密度

加圧 /	900	1000	1100	1200
34.3MPa	3.99	3.88	3.76	3.64

表4 純酸化チタン(ルチル型)の密度

加圧 /	900	1000	1100	1200
34.3MPa	4.04	4.10	4.11	4.13

2.5 硬さ測定

機械的特性を調べるために各条件下で焼結を行った試料を、マイクロビッカース硬さ計で任意箇所を測定した。回収酸化チタンの硬さを表5, 純酸化チタンの硬さを表6に示す。

表5 回収酸化チタンの硬さ Hv(0.5)

加圧 /	900	1000	1100	1200
34.3MPa	998	771	743	638

表6 純酸化チタン(ルチル型)の硬さ Hv(0.5)

加圧 /	900	1000	1100	1200
34.3MPa	780	744	741	732

3. まとめ

予備焼結の結果から、焼結温度範囲を 900 , 1000 , 1100 , 1200 の4条件。焼結時間 19 分、加圧 34.3Mpa で焼結を行った結果、焼結温度 900 で見掛け密度 3.99, 硬さ 998 を得た。

また、焼結温度が上がるほど見掛け密度、硬さは低くなった。一般的に金属の氧化物系(ジルコニア、アルミナ、酸化チタン等)のセラミックスは、SPS 法で焼結した場合、温度が高いほど密度が大きくなることが報告されている。回収酸化チタンは逆の値を示すが、このことは含有する不純物の影響であると考えられるが明確な実証は得られなかった。

比較参考に純酸化チタンを回収酸化チタンと同じ条件で焼結し、密度と硬さを測定した。

今後の課題として、粉末冶金法ではあまり用いられないが、焼結体に鉄粉等を混ぜ導電性を持たせた試料を作ること、放電加工などの精密加工が可能になれば工業用材料としての用途開発が可能である。