



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

廃棄ガラス繊維強化プラスチックと粘土を混合・焼成した高強度多孔質セラミックスの応用(第I報)

| | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木之下, 広幸, 安井, 賢太郎, 湯地, 敏史, 岡村, 好美, 境, 健太郎, 瀬崎, 満弘, Sezaki, Mitsuhiro メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10458/5584 |

廃棄ガラス繊維強化プラスチックと粘土を混合・焼成した 高強度多孔質セラミックスの応用 (第 I 報)

木之下 広幸^{a)}・安井 賢太郎^{b)}・湯地 敏史^{c)}

岡村 好美^{d)}・境 健太郎^{e)}・瀬崎 満弘^{f)}

Applications of High Strength Porous Ceramics by Mixing Clay and Crushed Waste GFRP before Firing the Mixture

Hiroyuki KINOSHITA, Kentaro YASUI, Toshifumi YUJI,
Yoshimi OKAMURA, Kentaro SAKAI, Mitsuhiro SEZAKI

Abstract

To recycle glass fiber reinforced plastic (GFRP) discarded as industrial waste, we have proposed a process that produces porous glass fiber-reinforced ceramics by mixing clay and crushed waste glass fiber-reinforced plastic (GFRP) before the mixture is fired. This study was aimed at the development of a pavement block with high water absorbency and greening material with moss that can moderate the heat island phenomenon, as well as a tile with an air cleaning function and turbid filtering material that can decrease the environmental pollution by exploiting the porous ceramic properties. In the first place, the ceramic properties, such as the porosity, strength, water absorption and thermal conductivity are clarified. In the next place, the outlines for ceramic products in which we attempt to develop are introduced individually, and the function and performance of those are also exhibited. It is expected that the ceramics made from waste GFRP and clay could be used as various environmental harmony materials.

Keywords: Recycling, Ceramic, Waste GFRP, Pavement block, Greening material, Reduction of radiant heat, Filtration of turbid water

1. はじめに

著者らは、廃棄ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) のほとんどが埋立て処分され、環境汚染や埋立地の不足が懸念されていることから、廃棄 GFRP に含まれるガラス繊維を有効利用する方法として、廃棄 GFRP を粉砕し、粘土と混合・焼成することにより、ガラス繊維強化多孔質セラミックスを製造する方法を提案した (特許第 5167520 号)。

これまでに、この製造方法で得られるセラミックスの強度特性^{1)~2)}を明らかにするとともに、粘土と廃棄 GFRP の混合比を決定し、目標の強度を得ることのできる材料設計手法を確立した³⁾。また、セラミックスの化学成分分析、浸漬液の pH 値の測定、耐酸性試験などを行い、その環境

適合性についても明らかにしてきた³⁾。従来、粘土を母材とする多孔質セラミックスは強度が低いためその用途は限られていたが、本製造方法により得られるガラス繊維強化多孔質セラミックスは高い強度を有することから、土木建築部材などにも適用することができるものと考えられる。一方、近年ではヒートアイランド現象の対策と大気・水質汚染対策も喫緊の課題となった。

このような状況から、廃棄 GFRP の有効利用、ヒートアイランド現象の緩和、ならびに大気・水質汚染の低減を目的として、本研究のセラミックスの軽量、高強度、高吸水性、および低熱伝導などの材料特性を活かし、図 1 に記載の(1)日射熱による表面温度の上昇を低減できる舗装用ブロックあるいは建築物用タイル、(2) 建築物の屋上緑化などに用いることを意図したコケ緑化基盤、(3)NOx などの有害ガスを吸着・除去できる大気浄化用セラミックス、(4) 汚水や濁水等を濾過できる水質浄化用セラミックス、からなる環境調和型セラミックスの開発を目指した。

本研究の分野は機械工学、土木工学、表面工学、および農学などの複数の領域からなることから、学部間の垣根を超えた研究グループを形成し、各テーマに取り組むこととした。

a) 工学教育研究部助教

b) 工学部教育研究支援技術センター技術職員

c) 教育文化学部准教授

d) 教育文化学部教授

e) 産学・地域連携センター准教授

f) 工学教育研究部准教授

本報告は第一報として、粘土と廃棄 GFRP を混合・焼成することにより得られるセラミックスの気孔率、吸水率、強度および熱伝導などの材料特性に関する主な特徴を示す。また、これらの材料特性を具体的にどのように活かして、環境調和型セラミックスを開発しようとしているのか、その概要について報告する。

2. セラミックスの製造方法および主な材料特性

2.1 セラミックスの製造方法

図 2(a), (b)はセラミックスの原料として用いた宮崎県産の粘土および GFRP を示す。GFRP にはガラス繊維を 40% (mass%) 含有するポリアミド樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチック社製, レニー) を用いた例を示している。図 1(c)は GFRP に含まれるガラス繊維の様相を示す。この樹脂には直径 10 μm 以下の微細なガラス繊維が混合されている。試験片は以下の手順で作製する。

- (1) 粘土は乾燥後に粉砕し、0.5mm の目開きを持つふるいにかけて原料として用いる。GFRP は液体窒素に浸して冷却した後にカッターミル (大阪ケミカル社製: 型式 ABS-W) を用いて粉砕し、同様に 0.5mm の目開きを持つふるいにかけて原料として用いる。
- (2) 粉砕した粘土と GFRP を所定の混合比で混合する。GFRP の混合率は、粘土と GFRP を併せた全原料の 0% ~60% (mass%) とする。
- (3) 精密万能試験機 (島津製作所製 AG-X50kN) を用いて常温にて 5~10MPa の圧力をかけて試料を成型する。
- (4) 成型した試験片を電気炉 (共栄電気炉製作所製 KY-4N) を用いて酸化雰囲気中で焼成する。試験片の焼成条件は、1000℃まで 100℃/h で加熱、1000℃で 1 時間保持、とする。冷却条件は炉冷とする。

なお、本研究に用いた粘土の焼成温度域は 900~1200℃、ガラス繊維の熔融温度は 1150℃程度である。粘土と GFRP の混合物を 900℃で焼成することにより作製したセラミックスは、母材 (粘土) の強度が低く、舗装用ブロックの強度の要件を満たさない。従って、セラミックスの焼成温度条件は 1000~1150℃となるが、焼成温度は低い方が低コストになることから、本研究ではセラミックスの焼成温度を 1000℃としている。

2.2 セラミックスの主な材料特性

図 3 は粘土と粉砕した GFRP を混合・焼成することにより作製したセラミックスとその表面組織の一例を示す。粘土マトリックス中には、焼成過程において樹脂が分解されることにより生じた空孔と残留するガラス繊維が確認できる。GFRP に含まれていた微細なガラス繊維の一部は、焼結されてより大きな粒状になっている。また、空孔の中に焼結されたガラス繊維が残留しているなどの特徴が見られる。

図 4 は水銀圧入法によって得られたセラミックスの細

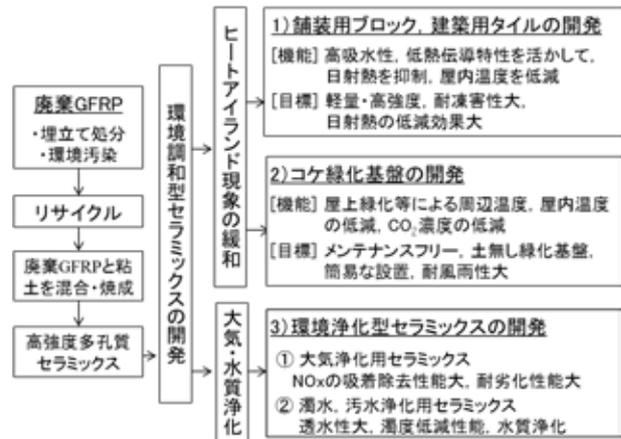


図 1. 廃棄 GFRP を再利用した環境調和型セラミックスの開発

表 1. 粘土, GFRP および試験片の化学成分の組成

| Component | Clay (mass %) | Inorganic matter included in GFRP (mass %) | Ceramics made from clay and GFRP (mass %) | | |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|------|------|
| | | | Mixing ratio of GFRP | | |
| | | | 10% | 20% | 30% |
| SiO ₂ | 65.8 | 45.5 | 65.5 | 64.6 | 63.6 |
| Al ₂ O ₃ | 21.9 | 11.9 | 21.3 | 21.2 | 20.7 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.79 | 2.38 | 4.62 | 4.53 | 4.46 |
| K ₂ O | 3.37 | 0.19 | 3.21 | 2.98 | 2.79 |
| MgO | 1.67 | 0.83 | 1.61 | 1.46 | 1.38 |
| CaO | 1.31 | 37.1 | 2.61 | 4.07 | 5.93 |
| TiO ₂ | 0.87 | 1.00 | 0.84 | 0.87 | 0.85 |



図 2. 試験片に用いた原材料, (a) 粘土, (b) 粉砕した GFRP, (c) GFRP に含まれているガラス繊維

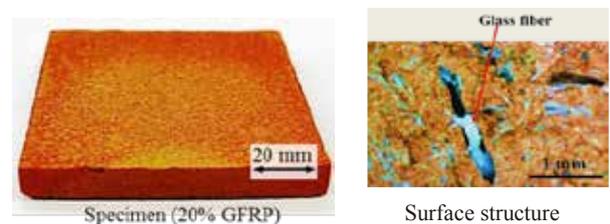


図 3. セラミックス試験片およびその表面組織

孔分布を示す。粘土のみから作製した試験片は数マイクロメートル以下の細孔を多く持つ。一方、粘土と GFRP を混合・焼成した試験片は、GFRP の混合率が増加するにつれて空孔が大きくなり、数十マイクロメートルから数百マイ

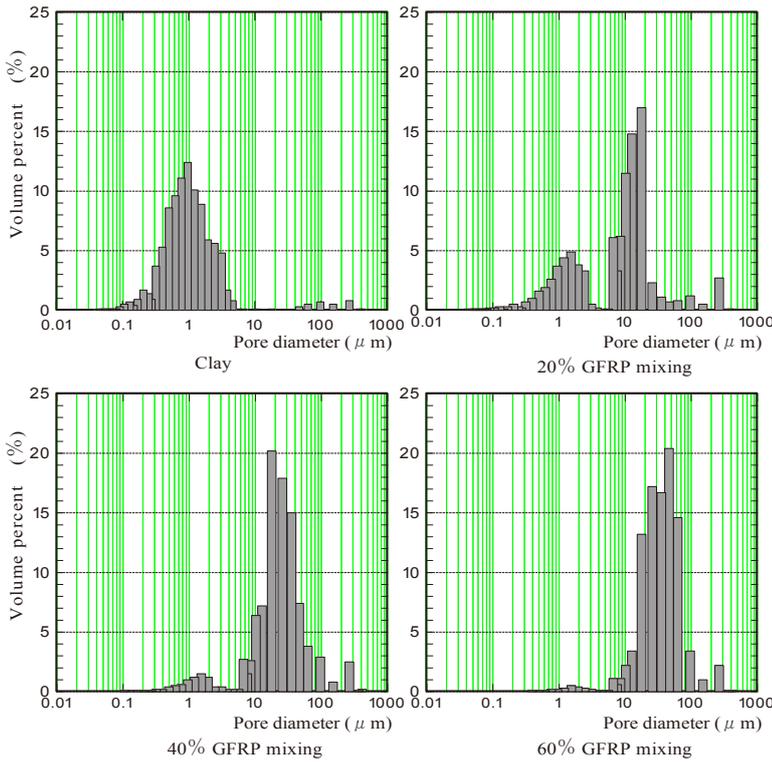


図4. 試験片の細孔分布

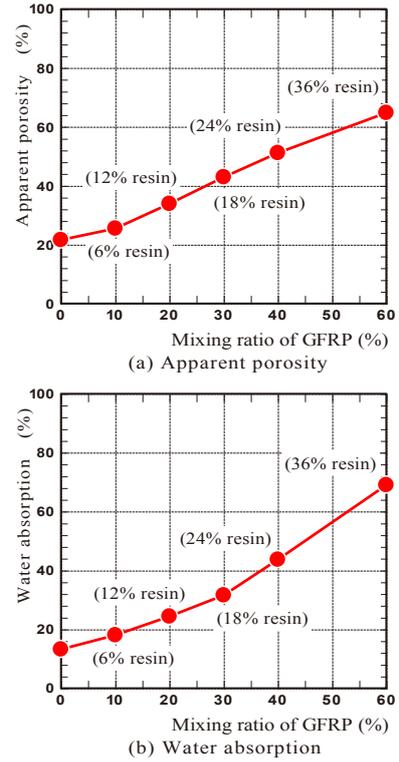


図5. 試験片のみかけの気孔率および吸水率

クロメートルの細孔を多く持つ。

図5はセラミックスの見かけの気孔率および吸水率を示す。セラミックスの気孔率および吸水率は、GFRPの混合率が増加するにつれて高くなる。普通れんがの吸水率は15%以下であるので、1000℃で焼成したセラミックスは高い吸水性を有することがわかる。

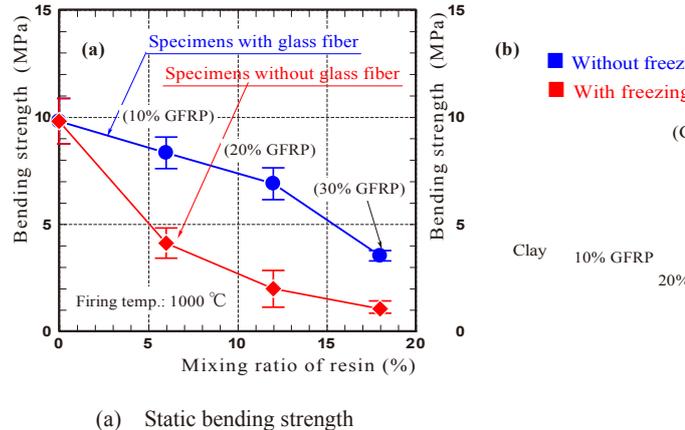
3. 日射熱による表面温度の上昇を抑制可能な舗装用ブロック、建築物用タイルの開発

3.1 セラミックスの曲げ強度

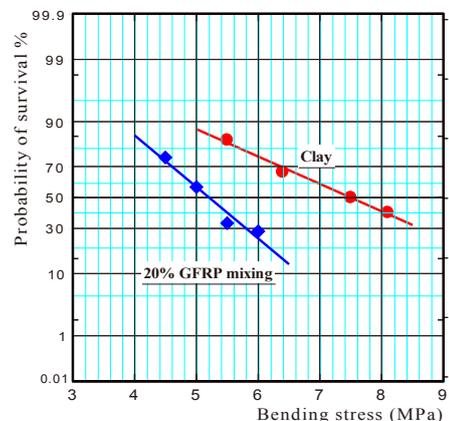
図6(a)はセラミックス試験片の静的な曲げ強度を示す。図中には粘土とガラス繊維を含まないPA樹脂を混合・焼成したセラミックスの曲げ強度も示す。グラフの横軸は、曲げ強度に及ぼすガラス繊維の影響について検討するために、樹脂の混合率を表す。本研究ではガラス繊維を40%含有するGFRPを用いているので、粘土に10%のGFRPを混合した場合には樹脂の混合率は6%となる。プロット点は5つの試験片についての曲げ強度の平均値を表し、エラーバーは標準偏差を表す。

粘土とGFRPを混合・焼成したセラミックスの曲げ強度は、粘土とガラス繊維を含まない樹脂を混合・焼成したセラミックスの曲げ強度よりも相対的に高いことから、粘土マトリックスがガラス繊維により強化されていることがわかる。

舗装用ブロックに求められる曲げ強度は歩行者用で3MPa、車道用で5MPa以上⁴⁾である。粘土とガラス繊維



(a) Static bending strength



(b) Fatigue strength

図6. セラミックス試験片の曲げ強度

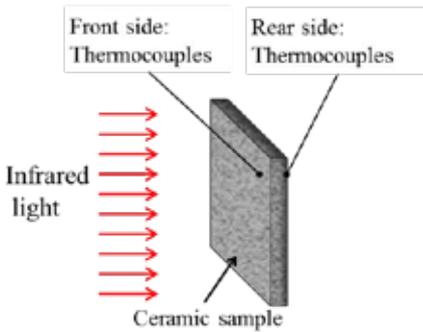


図 7. 輻射熱による試験片の表面温度変化の測定

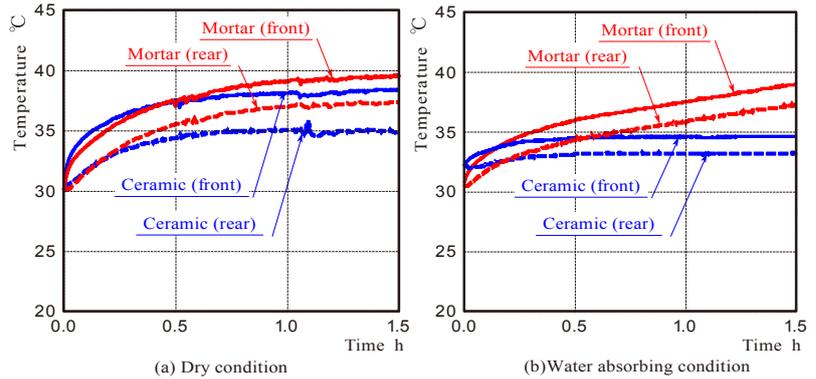


図 8. セラミックス試験片とモルタル試験片の表面に赤外光を照射した場合の表面と裏面の温度変化

を含まない樹脂を混合・焼成したセラミックスは、これらの曲げ強度の要件を満たさないが、粘土と GFRP を混合・焼成したセラミックスは、GFRP の混合率が約 20% 以下の条件で歩行者用ブロックの曲げ強度の要件を満たす。

図 6(b)は粘土のみから作製した試験片、および粘土に 20% の GFRP を混合・焼成した試験片の繰返し数 $N=10^5$ 回における時間疲労強度を示す。なお、疲労試験は静的曲げ試験と同じ治具を用いて、20Hz で四点曲げ試験を行っている。疲労試験装置には島津サーボパルサー4880 型を用いた。試験片の寸法は、幅 20mm、長さ 70mm、厚さ約 12mm、試験片の本数は各 4~6 本である。

図6(b)は正規確率目盛上に、各曲げ応力に対する試験片の未破壊確率をプロットしたものである。試験片の未破壊確率 P は、試験片の個数を n 、未破壊試験片の個数を m とすると、 $P=m/(n+1)$ により求めている。したがって、破壊した試験片が1つもなくとも、未破壊確率は100%にはならないことに注意を要する。

図 6(b)から、粘土のみから作製した試験片、および粘土に 20% の GFRP を混合・焼成した試験片の両方ともに、繰返し曲げによる疲労強度は静的な曲げ強度よりも低くなっている。この強度の低下は、組織内にある空孔周辺、あるいはき裂先端に応力が繰返し作用することにより、徐々にき裂が進展したことが原因であると考えられる。

3.2 輻射熱による表面温度上昇の抑制効果

図 7 はセラミックスの輻射熱による表面温度上昇の抑制効果について検討するために行った実験の概要を示す。本実験では、セラミックス試験片およびモルタル試験片の表面にハロゲンヒータ(商品名:ミニハロゲンヒータ DX, 型式 4616) を用いて光を照射し、それぞれの表面温度変化を測定した。

実験は暗室で行い、光度 15cd、照度 162lx の光を試験片の表面に照射した。セラミックス試験片には、粘土に 20% の GFRP を混合・焼成した試験片を用いた。モルタル試験片は水と普通ポルトランドセメントと細骨材を質量比で 1 : 2 : 4 に調合した試験片を用いた。セラミックス試験片

およびモルタル試験片の寸法は両方とも縦 100 mm、横 100 mm、厚さ約 15mm である。

輻射熱による温度変化の測定には、80℃で 24h 以上乾燥した試験片と、蒸発熱による温度低減効果について検討するために、吸水させた試験片を用いた。実験に用いたセラミックス試験片の吸水率は 15%、モルタル試験片の吸水率は 4% である。

図 8 はセラミックス試験片およびモルタル試験片の表面に、ハロゲンヒータを用いて光を照射した場合の温度変化を示す。図 8(a)は乾燥させた試験片を用いた場合、図 8(b)は吸水させた試験片を用いた場合を示す。

乾燥させた試験片を用いた場合では、セラミックスの表面温度はモルタルの表面温度よりもわずかに低く、吸水させた試験片を用いた場合では、セラミックスの表面温度はモルタルの表面温度よりも著しく低くなっている。これは水を多く含むセラミックスの蒸発熱が大きいことが理由として考えられる。

図 9 はモルタル試験片の熱伝導率に対するセラミックスの熱伝導率の比を示す。試験片の熱伝導率は熱線法を用いて測定した。粘土と GFRP を混合・焼成したセラミックスの熱伝導率はモルタルの熱伝導率よりも著しく低いことがわかる。この熱伝導特性から、本研究のセラミックスを建築物用タイルとして用いることで、夏季の屋内温度の低減を図ることができるものと考えられる。

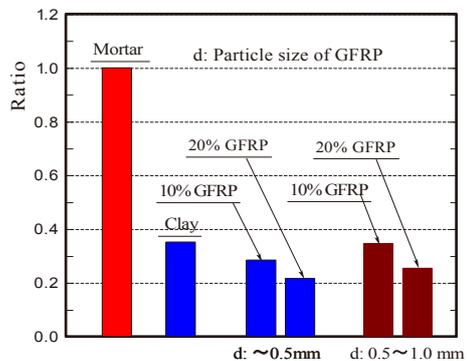


図 9. 各試験片の熱伝導率の比較

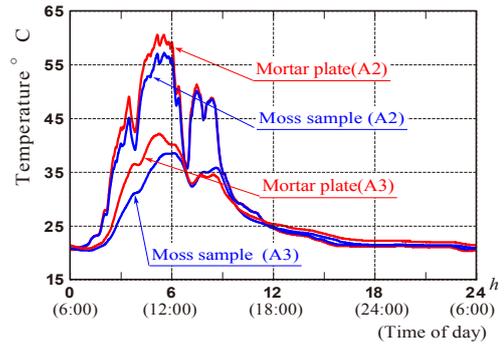
4. コケによる緑化基盤の開発

本研究では屋上緑化が可能な緑化基盤の開発を目指し、廃棄 GFRP を再利用した高吸水性セラミックスに直にコケを活着させた緑化基盤の開発を行った (特願 2011-165251)。図 10 は粘土と GFRP を混合・焼成したセラミックスにコケを活着させた緑化基盤^{5), 6)}の一例を示す。

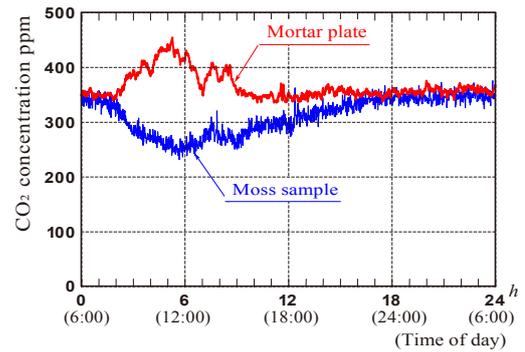
図 11 はコケ緑化基盤の周辺温度と CO₂ 濃度の測定方法の概要を示す。本実験では図に示す寸法のボックスを 2 セット作製し、一方のボックス内にコケ緑化基盤を、もう一方のボックス内にコケを持たないモルタル板を設置して、A2, A3 位置の空気温度と A1 位置の CO₂ 濃度を測定した。

図 12(a)はコケ緑化基盤の周辺温度の測定結果を示す。コケ緑化基盤を設置したボックス内の A2 および A3 位置の温度はモルタル板を設置したボックス内の温度よりも明らかに低いことが確認できる。

図 12(b)は緑化ボックス内の CO₂ 濃度の測定結果を示す。コケ緑化基盤を設置したボックス内の CO₂ 濃度は、モルタル板を設置したボックス内の CO₂ 濃度よりも昼間において著しく低くなっている。これはコケの光合成により、CO₂ 濃度が低くなったものと考えられる。

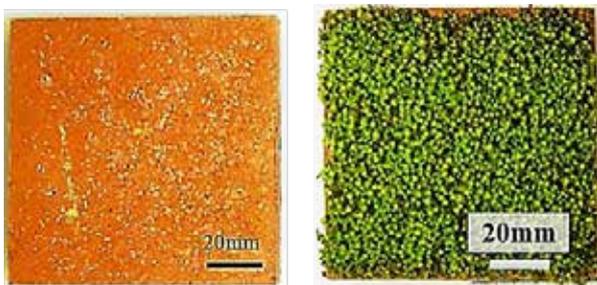


(a) Atmospheric temperature around moss and mortar samples



(b) Variation of CO₂ concentration

図12. コケ緑化基盤周辺温度とCO₂濃度の測定結果



(a) Ceramic base material (b) Moss samples

図10. コケ緑化基盤の一例

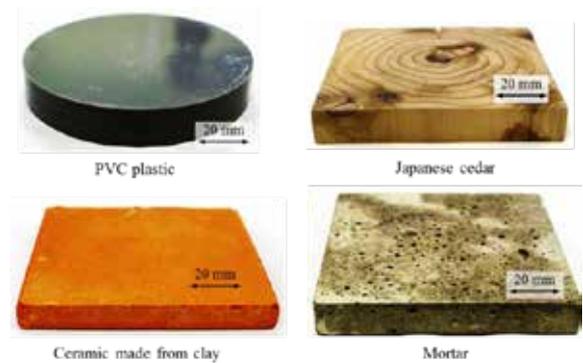


図 13. NO₂ 吸着試験に用いた各種試験片

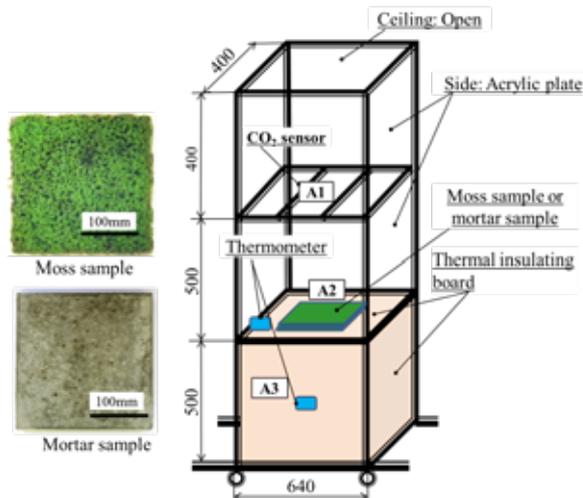


図11. コケ緑化基盤周辺温度とCO₂濃度の測定方法

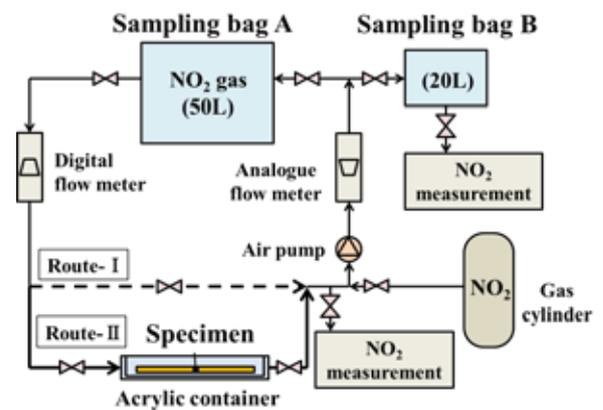


図 14. NO₂ 吸着試験装置の概略図

5. 大気浄化用セラミックスの開発

近年、コンクリートなどの表面に酸化チタン膜を形成し、紫外線光触媒の作用を利用して有害ガスを分解・除去する方法が注目されている。酸化チタン膜を担持する基板は、耐熱性に優れると共に、NO_xガスなどが吸着しやすい多孔質材が適していると考えられている。

本研究のセラミックスは耐熱性に優れ、気孔率も高い。また、セラミックスには光触媒材料を焼結や蒸着などの様々な方法で担持できるものと考えられる。したがって、NO_xガス等の吸着性が良い場合(15)は、酸化チタン膜を担持する基板として期待できる。

本研究のセラミックスは粘土を母材(15)として、まず、様々な素材の中で粘土が0.10g製したセラミックスがNO₂ガスの吸着性に優れているかどうかを検討した。

図13はNO₂ガスの吸着試験に用いた各種素材を示す。試験片には、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金、PVCプラスチック、宮崎県産の杉材、粘土質セラミックス、およびモルタルを用いた。なお、紙面の都合で金属試験片は示していない(試験片の形状・寸法等については文献7を参照のこと)。

図14はNO₂ガスの吸着試験装置の概要を示す。NO₂ガスの吸着試験は、Route-IIのcockを開くことによって、サンプリングバックA内の約10ppmのNO₂ガスを試験片を納めたコンテナ内に通すことにより行った。NO₂ガスの流量は0.5 L/minである。コンテナを通過したNO₂ガスはサンプリングバックBに貯蔵し、試験開始から10分後のサンプリングバックB内のNO₂ガスの濃度を測定した。

図15は各種試験片の単位質量当たりおよび単位体積当たりのNO₂濃度の低減量を示す。杉、モルタル、および粘土質セラミックスのNO₂濃度低減量は、単位質量当たりおよび単位体積当たりのどちらにおいても、金属およびプラスチックよりも大きくなっている。杉、モルタルおよび粘土質セラミックスはいずれも多孔質材であることから、多孔質材がNO₂ガスの吸着性に優れていることが確認できる。ここで、粘土質セラミックスのNO₂濃度の低減量は、単位体積当たりでは最も大きく、単位質量当たりでも杉を除くと最も高い。これらの結果から、粘土質セラミックスは各種素材の中で、光触媒材料を担持してNO₂ガスを吸着除去する素材として期待できるものと考えられる。

6. 水質浄化用セラミックスの開発

本研究の気孔率の高いセラミックスは開気孔を有するので透水性がある。また、セラミックスの気孔率および細孔径は、粘土とGFRPの混合比、GFRPの粉碎粒度および焼成温度を変えることによって制御できる。本研究はこれらを利用して、様々な大きさからなる水中の懸濁物質や有機物が吸着されやすい細孔分布を持つセラミックスを作製し、濁水や汚水等の濾過材として用いることを目指

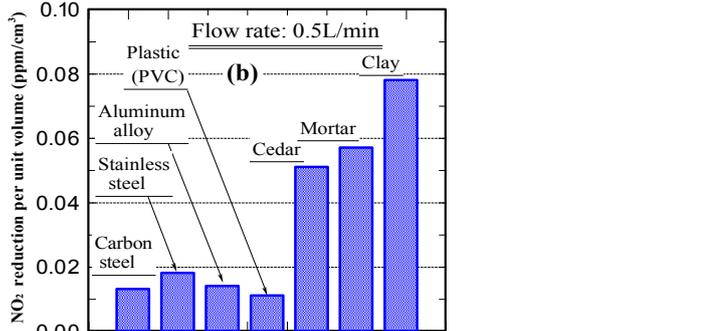
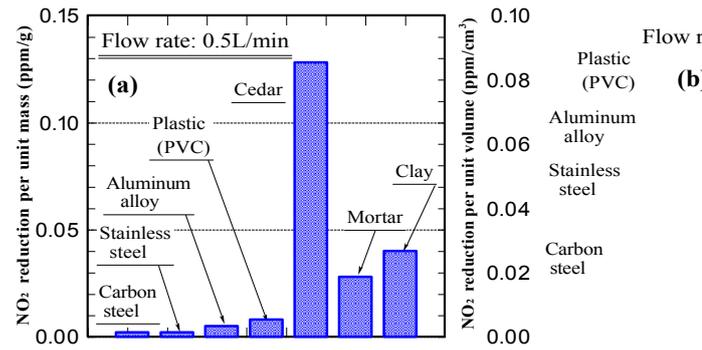


図15 NO₂低減量の比較

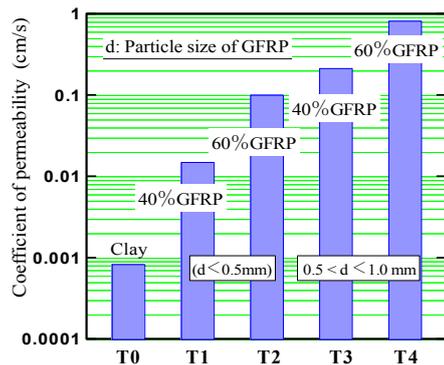


図16. 試験片の透水係数

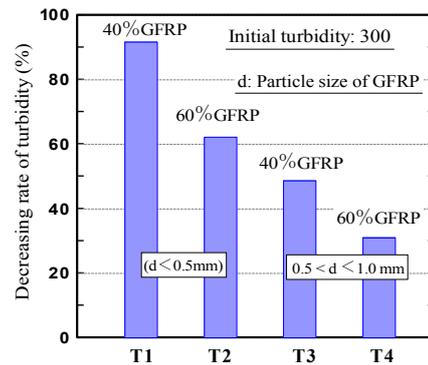


図17. 試験片の濁度低減率

すものである。

これまでに、気孔率および細孔径の異なる数種類の濾過試験片を作製し、透水試験およびカオリンを含む模擬濁水の濾過試験を行った。

図16は各種試験片の透水係数を示す。実験にはGFRPの

混合率および粒度を変えて作製した5種類の試験片を用いている。GFRPの粒度は、0.5mm以下と0.5～1.0mmの2種類としている。これらはふるいにかけることにより選別している。

粘土のみから作製した試験片はほとんど水を通さないが、粘土にGFRPを混合・焼成した試験片はいずれも透水性を示している。参考として、透水性インターロッキングブロックの透水係数 (1×10^{-2} [cm/s]以上) と比較すると、T1～T4試験片の透水係数はこの値を満たしており、比較的良好に水を通す材料であることがわかる。

図17は各試験片を用いて、初期濁度300度のカオリン粉末を含んだ模擬濁水100mLを濾過した場合の濁度低減率を示す。試験片の濁度低減率は、T1試験片が最も高く、T4試験片が最も低くなっている。図4にはGFRPの粒度が0.5～1.0mmの場合の試験片の細孔分布は示していないが、カオリンの粒径（約20 μ m以下）よりも小さな細孔を多く有している試験片ほど濁度低減率が高くなったものと考えられる。

最後に、組織内の細孔を小さくするほど、濁度低減率は高くなると考えられるが、その一方で透水性は悪くなる。濾過材としては、透水性が高く、濁度低減率も高い材料が望まれる。したがって、本研究は両方の性能が高い材料の開発を目指している。本実験では、T2試験片が濁度低減率が高く、透水性も比較的高い。

本研究は科学研究費補助金（基盤研究(C) 24560106）、および公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業（JKA 26-130）の支援を受けて行いました。ここに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 木之下広幸 他, 廃棄ガラス繊維強化プラスチックを再利用した高強度多孔質タイルの開発, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.76, No.771 (2010), pp.1507-1513.
- 2) Kinoshita H., et al., Development of high-strength porous tiles produced by recycling glass fibers in waste GFRP - Influence of particle size of GFRP on properties of tiles-, *J. JSEM*, Vol.11, No.3 (2011), pp. 241-248.
- 3) Kinoshita H., et al., Production and Material Properties of Ceramic From Waste Glass Fiber Reinforced Plastic, *Journal of Environment and Engineering*, Vol. 8, No.1 (2013), pp. 27-40.
- 4) Architectural Institute of Japan ed.: *Japanese Architectural Standard Specification JASS 7 Masonry Work* (2009), pp. 329-343.
- 5) 木之下広幸 他, 廃棄 GFRP を再利用した高強度多孔質セラミック基盤材とコケからなる緑化プラントの開発, 日本実験力学学会誌, Vol.13, No.1 (2013), pp.100-106.
- 6) 木之下広幸 他, 廃棄 GFRP を再利用したコケ緑化基盤材の耐風性の向上, 日本実験力学学会誌, Vol.13, No.4 (2013), pp.380-386.
- 7) 木之下広幸 他, 粘土と廃棄 GFRP の混合物を焼成した多孔質セラミックスの NO₂ 吸着除去性能, 日本機械学会第 24 回環境工学総合シンポジウム 2014, pp.111-114.