

## 廃棄 GFRP を再利用した高強度多孔質タイルの開発 — タイルの特性に及ぼす GFRP の粒度の影響 —

木之下 広幸\*, 中園 健文\*\*, 小山田 正幸\*\*, 湯地 敏史\*\*\*, 安東 崇裕\*\*\*\*

池田 清彦\*\*\*\*, 海津 浩一\*\*\*\*\*, 小林 太一\*\*\*\*\*, 福山 華子\*\*\*\*\*, 川崎 久光\*\*\*\*\*

### Development of High-Strength Porous Tiles Produced by Recycling Glass Fibers in Waste GFRP

#### — Influence of Particle Size of GFRP on Properties of Tiles —

Hiroyuki KINOSHITA, Takefumi NAKAZONO, Masayuki OYAMADA, Toshifumi YUJI,  
Takahiro ANDO, Kiyohiko IKEDA, Koichi KAIZU, Taichi KOBAYASHI,  
Hanako FUKUYAMA and Hisamitsu KAWASAKI

As a recycling technique for the waste GFRP, authors have proposed the manufacturing process of the porous glass fiber reinforced tile by mixing the clay and the crushed waste GFRP and by firing the mixture. In this paper, the influence of the particle size of GFRP on properties of tiles produced by the proposed process was investigated. First, several types of tiles were produced by changing the particle size of the crushed GFRP, the mixing ratio of the GFRP and clay, and the firing temperatures. Then the density, water absorption and bending strength of the specimens were examined by the experiment. From obtained results, it was found that the bending strength of tiles was higher, as the particle size of the GFRP was smaller, and that the effect the particle size of the GFRP on bending strength of tiles was bigger, as the firing temperature was higher. It was also found that the mixing ratio of the GFRP and clay and the firing temperature greatly affected the water absorption of tiles, and the particle size of the GFRP was not effective for the water absorption. It was demonstrated that tiles with both the high strength and water absorption could be made when GFRP with the particle size of 1 mm or less was used and the firing temperature was over 1000 degrees.

**Key words:** High Polymer Materials, Ceramics, Composite Material, Recycling, Clay, GFRP, Sintered Materials

#### 1. 緒言

近年、地球環境への配慮、ならびに限りある資源の有効利用の観点から、廃棄プラスチックの減量化を図るとともに、それらを有効に利用することが求められている<sup>1)</sup>。この要求に応えて、日本ではマテリアルリサイクル法、ケミカルリサイクル法、およびサーマルリサイクル法<sup>2)</sup>により廃棄プラスチックの処理が行われるようになり、廃棄プラスチックの有効利用率は近年、増加の傾向にある<sup>3)</sup>。

しかしながら、廃棄ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)は、プラスチック中にガラス繊維を含むため既存のリサイクル方法を適用して処理することが難しく、その多くが産業廃棄物として埋立て処分されている。そのため、廃棄 GFRP の環境汚染と

埋立地の不足が懸念されており、廃棄 GFRP の有効利用の方法や環境への負荷が抑えられる処分方法の開発が強く望まれている。

著者らはこれまでに、廃棄 GFRP の処理ならびに廃棄 GFRP に含まれるガラス繊維の有効利用を目的に、粘土に粉碎した GFRP を混合して焼成することにより、プラスチック母体を分解し、残留するガラス繊維により強化された高強度多孔質セラミックスを製造する方法を提案してきた<sup>4), 5)</sup>。この廃棄 GFRP を再利用したセラミックス製造方法には、ガラス繊維を再利用して粘土を母材とする新たな複合材料を作製できるという長所の他に、次のような特徴も挙げられる。

第1に、ガラス繊維を粘土マトリックスの強化材として用いることを意図しているため、特に再生処理の困難なガラス繊維の含有率の高い GFRP の処理に適している。

第2に、ガラス繊維入り樹脂には非常に多くの種類があるが、樹脂はほとんどが粘土の焼成温度(約 900°C から 1200°C の範囲)よりも低い温度で熱分解されることから、この方法は基本的には廃棄 GFRP の種類を問わないと言える。

第3に、GFRP に使用されているガラス繊維は、元々は石や砂を主原料として作られており、その主成分は SiO<sub>2</sub> で、粘土の主成分と同じである。また、その他に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や K<sub>2</sub>O 等も含む<sup>6)</sup>

原稿受付 2011年4月1日

\* 正会員 宮崎大学工学部 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

\*\* 宮崎大学農学部 (同上)

\*\*\* 宮崎大学教育文化学部 (同上)

\*\*\*\* 宮崎大学工学部 (同上)

\*\*\*\*\* 正会員 兵庫県立大学大学院 (〒671-2280 姫路市書写 2167)

\*\*\*\*\* みやざき TLO (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

\*\*\*\*\* 日本グラントカバー株式会社 (〒881-0113 宮崎県西都市大字下三財 8066)

が, これらの組成も粘土の組成と非常によく類似している. このことから, 粘土とガラス繊維の焼結体は自然環境になじみやすい材料と考えられる. また焼結体が不要になった場合には, 細かく粉砕することにより再びセラミックス製品の原料として用いることができると考えられる. すなわち, 粘土とガラス繊維の焼結体は, 循環再生可能な材料と言える.

第4に, 廃棄 GFRP には粒径が  $10\mu\text{m}$  程度の非常に細かいガラス繊維が含まれている場合もある. 人間を含む多くの動物がこのようなガラス繊維を吸い込むと健康被害を起こす恐れがあり, GFRP を廃棄するには粉じん化しないように処理すべきである. 本手法では, 細かいガラス繊維が GFRP 中に含まれている場合も粘土とガラス繊維を焼結することにより, その粉じん化を抑えることができる.

本手法は, 粘土を母材とした多孔質で軽量かつ強度の高い複合材が得られる<sup>5)</sup>ことから, 具体的な製品像として, 路盤材や緑化基盤材などが考えられる. 本手法はこのように優れた多くの特徴を持つことから, 実用化の暁には廃棄 GFRP の処理に対して有用な方法となる可能性があり, その可能性について調査・検討していくことの意義は大きいと考えている. しかし, 本手法を実用化するためにはいくつか課題もある. 製造方法に関しては, 廃棄 GFRP の粉砕方法, 多種多様な廃棄 GFRP に含まれるガラス繊維の含有率の特定方法などが課題である. 製品に関しては, 粘土と GFRP の混合率や焼成温度の条件によって変わる複合材の特性を明らかにすることが必要である. そして, そのようなデータをもとに本手法による材料設計法を確立する必要がある.

本手法により作製される複合材の特性を明らかにするにあたって, まず粘土と混合する廃棄 GFRP の粒度をどれくらいの大きさにすればよいかという問題がある. GFRP は一般に高硬度であるために, 細かく粉砕するには非常にコストと時間が必要である. したがって, コストの観点からは, GFRP の粒度はできるだけ大きい方がよい. しかし, 粘土と粉砕した廃棄 GFRP の混合物を常圧で焼成すると, プラスチック成分が分解されることにより粘土マトリックス中に空孔が生成されるので, 廃棄 GFRP の粒度が大きすぎると強度のある焼結体は得られない. すなわち, この手法では廃棄 GFRP の粒度が焼結体の強度等の特性に非常に大きな影響を及ぼすと考えられる. したがって, 本手法では GFRP の粒度と焼結体の特性との関係を明らかにすることがきわめて重要である.

そこで本研究では, 粉砕した GFRP の粒度, 粘土と GFRP の混合率, および焼成温度を変えることにより数種類のタイルを作製した. そしてそれらの密度, 曲げ強度および吸水率を比較することにより GFRP の粒度がタイルの特性に及ぼす影響について検討した. それらの結果を報告する.

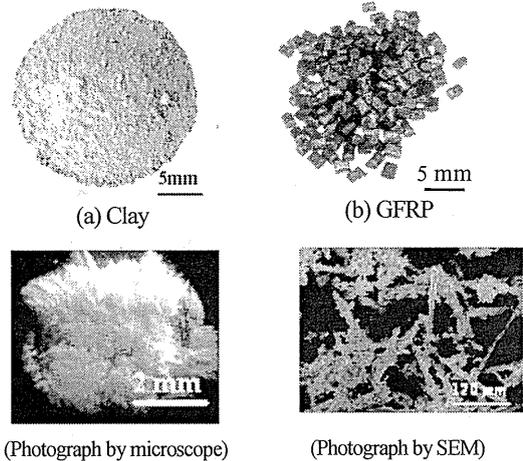
## 2. 実験方法

### 2.1 タイルの素材とその成分

Fig.1 は, タイルの原料として用いた粘土および廃棄プラスチック材として用いたガラス繊維入りポリアミド樹脂からなる

Table1 Compositions of clay and GFRP

Clay		Inorganic matter of glass fiber etc. included in GFRP	
Composition	Mass %	Composition	Mass %
SiO <sub>2</sub>	51.1	SiO <sub>2</sub>	47.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.57	CaO	15.0
K <sub>2</sub> O	2.77	K <sub>2</sub> O	4.97
MgO	1.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14
CaO	1.08	MgO	0.90



(c) Glass fibers included in GFRP

Fig.1 Clay and GFRP used for specimens

ペレット(商品名 Reny, 三菱エンジニアリングプラスチック社製)を示している. Fig.1(a)の粘土は, 宮崎県産の粘土で, レンガ, ブロック等の原料として用いられているものである. Fig.1(b)のガラス繊維入りポリアミド樹脂からなるペレットはガラス繊維等の無機物を 40%含有しており, 自動車部品等に使用されている材料である. Fig.1(c)は, このペレット中に含まれているガラス繊維の様相について調査するために, ペレット材を焼成し, 焼成後に残されたガラス繊維を実体顕微鏡および SEM により観察した結果を示している. 同図は左側が実体顕微鏡写真, 右側が SEM 写真である. この写真から, ポリアミド樹脂中には, 非常に細い(直径  $10\mu\text{m}$  程度)繊維が束ねられた状態で混合されていることがわかる.

本研究では, これらの粘土およびガラス繊維入りポリアミド樹脂を後に述べる所定の粒径に粉砕して用いた. 今後, このポリアミド樹脂に含まれる繊維状無機物を単純にガラス繊維と呼ぶことにする.

Table 1 は, 粘土およびガラス繊維入りポリアミド樹脂を約  $750^{\circ}\text{C}$  で焼成した後に残った化学成分の組成を示している. 化学成分の組成は, 蛍光 X 線分析装置(リガク社製: 型式 SYSTEM3270E)を用いて, 試料中の元素を調べることにより推定した. この表から, ガラス繊維入りポリアミド樹脂を酸化焼成した場合には, プラスチック成分は分解し, ガラス繊維等の無機物のみが固体として残ることがわかる. また, 粘土およびガラス繊維の主成分はともに SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり, 両者の成分

は類似していることが確認できる。なお、この場合のように GFRP の焼成後に炭化物が残らない場合には、樹脂中に含まれるガラス繊維の含有率を焼成前後の質量差から推定可能であることがわかる。

## 2. 2 タイルの種類とその作製方法

本研究では、粘土と混合する GFRP の粒度を粒径によって、S サイズ( $d$ : 粒径[mm],  $d \leq 0.5$ ), M サイズ( $0.5 < d \leq 1.0$ ), および L サイズ( $1.0 \leq d < 2.0$ ) の 3 種類に分類した。なお、GFRP の粒度は次の理由から決定した。まず、GFRP を細かく粉砕しようとするほど、粉砕機のカッターの摩耗が激しくなるとともにカッターの破損が生じた。このような状況から、粒径が 0.5mm よりも小さい GFRP の試料を準備するのは困難であった。また、まずは GFRP の粒径と粘土 (母材) の粒径がほぼ同じ場合のタイルの特性を検討しておくことが重要であると考え、GFRP の最小粒径を 0.5mm 以下とした。GFRP の最大粒径については、予備実験を行った結果から、粒径が 3.0mm 程度の場合には GFRP と粘土の混合物を固形化したタイルとして作成できなかった。そのため、GFRP の最大粒径は 2mm 以下とした。以上から、GFRP の粒径が粘土の粒径とほぼ同じ場合を基準として、2mm 以下の範囲で粒度を 3 種類に分類し、タイルの特性に及ぼす GFRP の粒度の影響を検討することとした。

また、粘土に対する GFRP の混合率を 0%, 20%, 40%, および 60% とし、Table 2 に示すように GFRP の粒度および混合率を変えることにより計 10 種類の試験片を作製した。なお、GFRP はアブソルートミル (大阪ケミカル社製: 型式 ABS-W) を用いて粉砕し、ふるいにかけることによりそれぞれの粒度に分別した。Fig.2 は各粒度に粉砕した GFRP の様相を示している。この写真に示すように、GFRP の粒度を変えてもその大きさ以外には特に違いは見られない。

粘土は 80°C で約 24 時間乾燥した後、GFRP と同様にアブソルートミルを用いて粉砕し、全ての試験片において 0.5mm 以下の粒度のものを用いた。以上の粉砕した粘土および GFRP を用いて、以下の手順および条件でタイルを作製した。

- ① 粘土および GFRP を所定の混合比で混合する。粘土と GFRP の混合物の質量は 15 g とする。そして成型しやすくするため、約 8% の水を加えて混練する。
- ② 混練した試料を金型に投入する。次に、金型をオートグラフ (島津製作所製: 型式 AG-X50kN) にセットし、常温にて 9.8MPa の圧力で 1 分間保持することにより成型する。成型した試験片の寸法は、幅 20mm、長さ 70mm で、厚さは粘土と GFRP の混合比により異なり、約 6mm から 10mm である。
- ③ 成型した試験片を電気炉 (共栄電気炉製作所製: 型式 KY-4N) により焼成する。試験片の焼成温度は 900°C、1000°C および 1100°C の 3 通りとする。試験片の加熱は約 100°C/h とし、焼成温度 (最高温度) では 1 時間保持する。また、試験片の冷却は炉冷とする。なお、試験片の焼成温度は、本研究で用いた粘土の焼成温度域がおおよそ 900°C から 1200°C であること、および 1200°C 以上からガラス繊維の一部が熔融し始めることを考慮して、900°C、1000°C、1100°C とした。

Table 2 Types of specimens

No.	Particle Size of GFRP : $d$ (mm)		Content of GFRP (mass %)
T0	—		Clay 100 %
T1	S size	$d \leq 0.5$	20% (Resin 12% and glass fibers 8%)
T2			40% (Resin 24% and glass fibers 16%)
T3			60% (Resin 36% and glass fibers 24%)
T4	M size	$0.5 < d \leq 1.0$	20% (Resin 12% and glass fibers 8%)
T5			40% (Resin 24% and glass fibers 16%)
T6			60% (Resin 36% and glass fibers 24%)
T7	L size	$1.0 \leq d < 2.0$	20% (Resin 12% and glass fibers 8%)
T8			40% (Resin 24% and glass fibers 16%)
T9			60% (Resin 36% and glass fibers 24%)

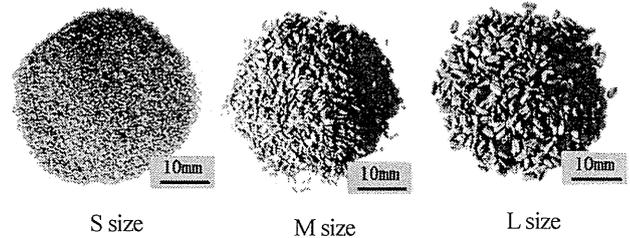


Fig.2 Crushed GFRP

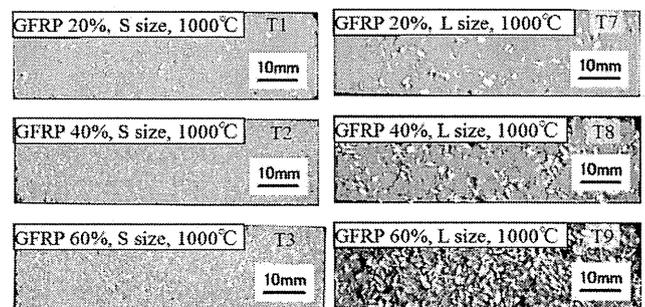


Fig.3 Examples of specimens

## 2. 3 4点曲げ試験

試験片の曲げ強度について検討するために 4 点曲げ試験を行った。4 点曲げ試験は、前述のオートグラフを用いて、試験片に 0.5mm/min の速度で荷重を加えることにより行った。そして、各試験片の最大荷重から次式を用いて最大曲げ応力を算出し、その曲げ強度とした。

$$\sigma_f = \frac{3P(L-a)}{2bh^2} \quad (1)$$

ここで、 $P$  は最大荷重、 $L$  は下部支点間距離、 $a$  は上部荷重点間距離、 $b$  は試験片の幅、 $h$  は試験片の厚さである。

## 2. 4 試験片の吸水率の測定

本手法で得られるタイルは多孔質な特性を持つので、粘土のみから作られているレンガやブロックなどより吸水性が著しく

高いことが明らかになっている<sup>5)</sup>。GFRP の粒度がタイルの特徴である高い吸水性にどのような影響を及ぼすかを明らかにするために、本研究でも試験片の吸水率を次の手順で測定した。まず試験片を 24 時間以上乾燥器に入れた後にその質量を測定した。次に、試験片を約 20°C の静水中の水面下約 10cm の位置に 24 時間以上置き、その後湿った布で表面の水滴を拭き取って質量を測定した。そして、次式から吸水率を算出した。

$$Absorption = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

ここで、 $m_0$  は乾燥時の試験片の質量、 $m$  は吸水後の試験片の質量である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 試験片表面の観察

Fig.3 は 1000°C で焼成した試験片の外観写真を示している。紙面の都合により一部の試験片しか示していない。写真からわかるように、GFRP の粒度が S サイズ (粒径  $d \leq 0.5$ ) の試験片では、粘土マトリックス中に残留するガラス繊維が白い斑点として観察され、GFRP の粒度が L サイズ ( $1.0 \leq d < 2.0$ ) の試験片では、粒状のガラス繊維が観察される。これらの試験片は、GFRP の混合率が高いほど、また GFRP の粒度が大きいほど表面が粗くなる特徴がある。これは、GFRP の混合率が高いほど樹脂が分解した後に残る空孔が多いこと、GFRP の粒度が大きいほど大きな空孔が生成されることなどの理由によると思われる。

Fig.4 は、試験片の組織を SEM により観察した結果の一例を示している。これらの写真からわかるように、SEM による観察では、粘土組織とガラス繊維の組織に明確な違いが認められないため、それらを区別することは大変難しい。そのため、SEM 写真は、粘土マトリックス中に残留しているガラス繊維の状況が明確な写真のみを示している。これらの写真から、粘土マトリックス中に残留するガラス繊維と、その周囲に樹脂が分解されたことにより生じたと思われる空孔の状況がわかる。また、

GFRP の粒度が S サイズの場合では、ガラス繊維の周囲の空孔は小さく、GFRP の粒度が L サイズの場合では大変大きいことがわかる。

Fig.5 は、900°C および 1100°C で焼成した試験片表面の実体顕微鏡写真を示している。SEM 写真と同様に、粘土マトリックス中に残留する棒状のガラス繊維と樹脂が分解した後と思われる空孔が観察される。この粘土マトリックス中に残留するガラス繊維に関して、Fig.1 に示したようにポリアミド樹脂中には非常に細いガラス繊維が混合されていたので、それらが焼結されることにより棒状の塊になったものと思われる。このことから、粘土と粉砕した GFRP を混合して焼成することによりガラス繊維の粉じん化を抑制できるものと考えられる。

GFRP の粒度が試験片の組織に及ぼす影響について検討すると、GFRP の粒度が S サイズでその混合率が 20% の試験片に関しては、ガラス繊維が粘土マトリックス中に埋め込まれた状態で残留しており、試験片の組織には大きな空孔は観察されない。ただし、焼成温度が 900°C の試験片と 1100°C の試験片の比較から、焼成温度が 900°C の試験片には非常に小さな空孔が多数存

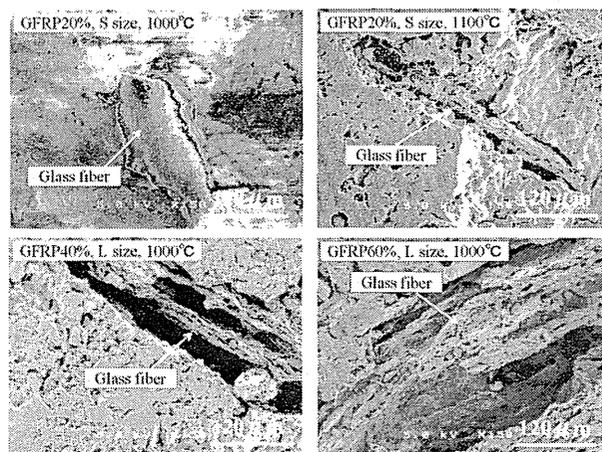


Fig.4 SEM photographs of specimens

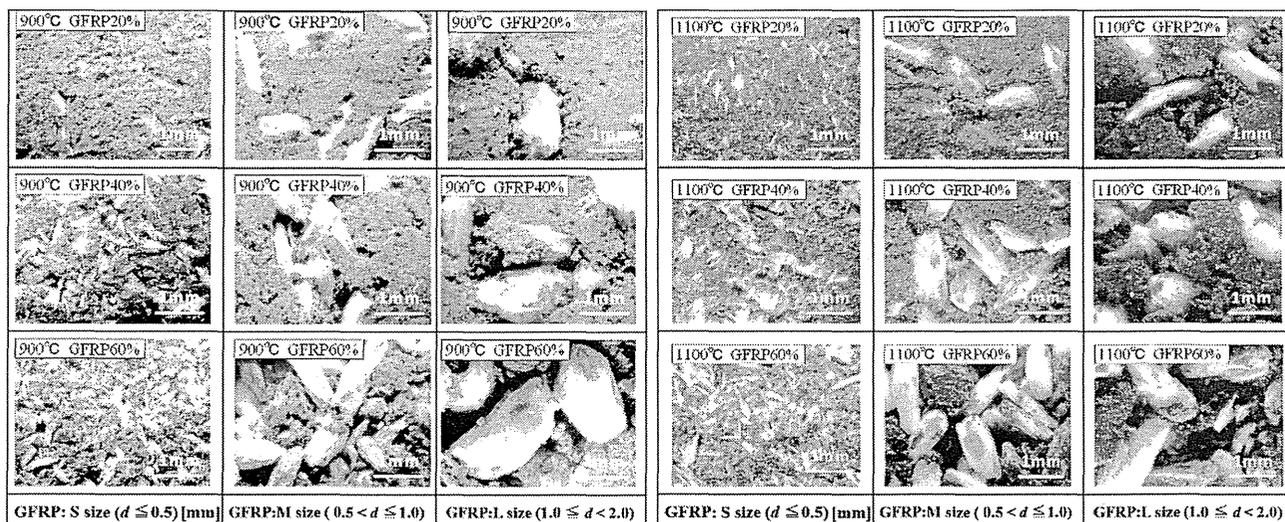


Fig.5 Photographs of specimens

在していることがわかる。

一方、GFRPの粒度がMサイズおよびLサイズの試験片に関しては、GFRPの粒度がより大きいために、残留するガラス繊維の周囲に樹脂が分解した後と思われる明確な空孔が観察される。この空孔は、GFRPの粒度が大きくなるにつれて大きくなり、GFRPの混合率が高いほど多くなる特徴があり、GFRPの混合率が60%の試験片は、ガラス繊維の周囲に多くの空孔があるために、粘土マトリックスが非常に粗な状態であることがわかる。また、GFRPの粒度がLサイズの試験片では、GFRPの混合率が低い20%の試験片においても、ガラス繊維の周囲に大きな空孔があるだけでなく、粘土マトリックス中のガラス繊維とガラス繊維との間に割れや亀裂のような空孔も観察される。

3.2 試験片の密度

Fig.6は、各焼成温度における試験片の密度とGFRPの混合率の関係を示している。各試験片の密度は、いずれの粒度の場合もGFRPの混合率が増加するにつれて低くなり、焼成温度が高くなるにつれて高くなる特徴がある。これらの理由は、それぞれ、GFRPの混合率が増加するにつれて樹脂が分解することにより試験片内部に多くの空孔が生成されること、高温で焼成するほど組織が焼きしまること、によると考えられる。

GFRPの粒度が同じ試験片に関して、密度と焼成温度の関係についてみると、GFRPの混合率が20%の場合には焼成温度が高いほど試験片の密度は高い。しかし、GFRPの混合率が40%以上では、焼成温度によらず試験片の密度はほとんど同じになる特徴がある。

試験片の密度とGFRPの粒度の関係についてみると、いずれの焼成温度においても、GFRPの混合率が増加するにつれてGFRPの粒度が大きい試験片ほどその密度は低くなる特徴がある。このことは、GFRPの粒度が大きいほど組織内に大きな空孔が生成されるために、試験片が焼きしまり難くなるためと考えられる。ただし、GFRPの粒度の違いによる試験片の密度差は最大でも200 kg/m<sup>3</sup>程度である。また、焼成温度が異なっても、粒度の違いによる試験片の密度差はあまり変わらないという特徴がある。

3.3 試験片の曲げ強度

Fig.4に示したように、粘土マトリックス中に残留するガラス繊維の周囲には空孔が形成されているので、本研究で作製した試験片において、ガラス繊維が粘土マトリックスを強化しているかは不明である。そこで、Table 2に示す試験片の曲げ強度を検討する前に、少なくともGFRPの粒度がSサイズの試験片は、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を示しておく。

Fig.7は、粘土にガラス繊維を含まない0.5mm以下の粉末状ポリアミド樹脂のみを混合して焼成することにより、ガラス繊維を含まない多孔質な試験片を作製し、それらとガラス繊維入り試験片(GFRPの粒度がSサイズの試験片)との曲げ強度を比較したものである。試験片の曲げ強度は、4点曲げ試験を行うことにより求めている。また、4点曲げ試験は各5本ずつ行い、図中の●などの印は曲げ強度の平均値を表し、エラーバーは標準偏差を表している。

なお、Fig.7は試験片の曲げ強度をポリアミド樹脂の混合率を基準にして比較しているため、横軸はGFRPの混合率ではなくポリアミド樹脂の混合率としている。また、ポリアミド樹脂の混合率は12%および24%となっているが、これは粘土にGFRPをそれぞれ20%および40%混合した時のポリアミド樹脂の混合率を表している。GFRPの混合率が60%のガラス繊維入り試験片と比較の対象となるポリアミド樹脂の混合率が36%のガラス繊維無し試験片は強度を持たないためタイルとして作製できていない。そのため、ポリアミド樹脂の混合率が24%までのガラス繊維無し試験片とガラス繊維入り試験片の曲げ強度を比較している。

GFRPの粒度がSサイズの試験片のみについて曲げ強度に及ぼすガラス繊維の効果を検討した理由は、ポリアミド樹脂をGFRPと同じように粒度を変えて粉砕することができなかったからである。本研究では、粉末状ポリアミド樹脂を三菱エンジニアリングプラスチック社から直接提供していただき、それを0.5mm以下のふるいにかけて試料として用いている。

Fig.7から、いずれの焼成温度の場合もガラス繊維入り試験片の方がガラス繊維無し試験片よりも曲げ強度は高い。この結果

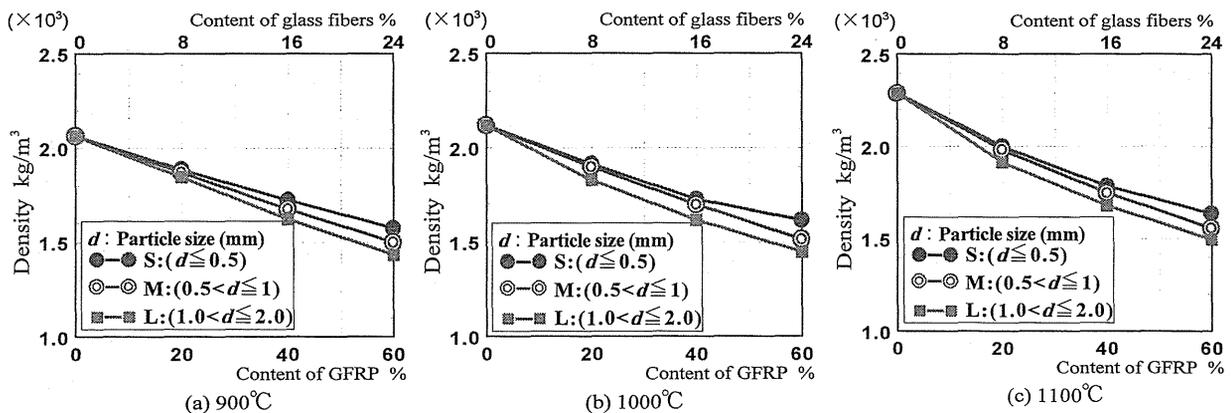


Fig.6 Density of specimens

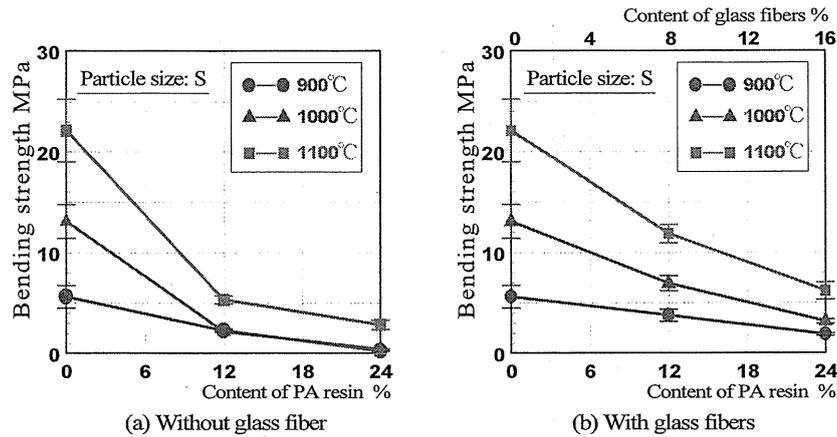


Fig.7 Comparison of maximum bending strength of specimens without glass fiber and with glass fibers

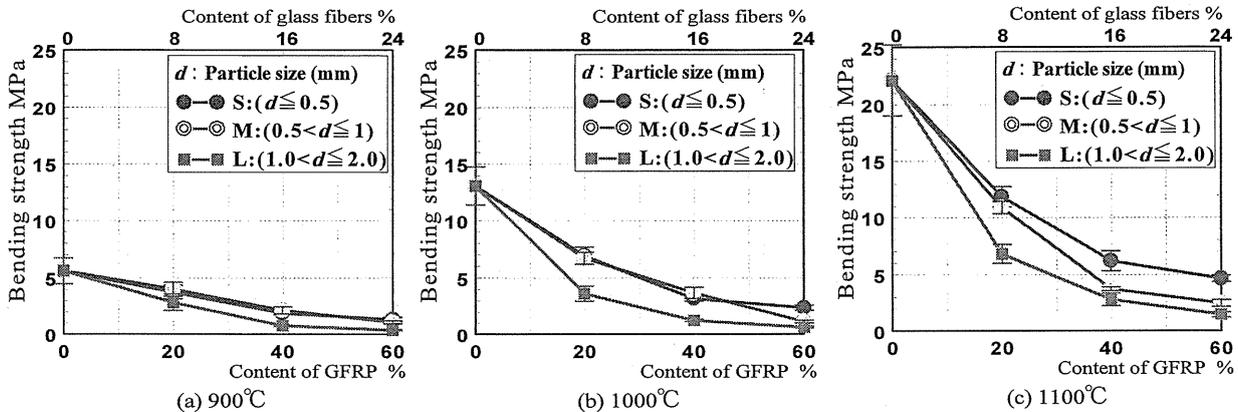


Fig.8 Maximum bending strength of specimens

から、GFRPの粒度がSサイズの場合には、ガラス繊維により粘土マトリックスが強化されていることがわかる。

Fig.8は、Table 2に示す試験片の曲げ強度を示している。各試験片の曲げ強度は、GFRPの粒度に関わらず、GFRPの混合率が増加するにつれて低くなり、焼成温度が高くなるにつれて高くなる特徴がある。したがって試験片の曲げ強度は、GFRPの混合率および焼成温度に対して密度と同じように変化することがわかる。

試験片の曲げ強度とGFRPの粒度の関係についてみると、焼成温度が900°Cおよび1000°Cの場合では、GFRPの粒度がSサイズとMサイズの試験片の曲げ強度は同等で、GFRPの粒度がLサイズの試験片の曲げ強度は、他の試験片の曲げ強度よりも低くなっている。このGFRPの粒度がLサイズの試験片とSサイズおよびMサイズの試験片との強度差は、焼成温度が900°Cの場合よりも1000°Cの場合の方が大きくなっている。焼成温度が1100°Cの場合では、GFRPの粒度に依存して試験片の曲げ強度は明確に異なり、GFRPの粒度が小さいほど試験片の曲げ強度は高くなっている。

以上の4点曲げ試験の結果から、GFRPの粒度が小さいほど試験片の曲げ強度は高くなると考えられる。そして、GFRPの粒度が試験片の曲げ強度に及ぼす影響は焼成温度が高いほど大きくなると考えられる。なお、GFRPの粒度が小さいほど試験

片の曲げ強度が高くなる理由は、試験片の密度が高いこと、およびGFRPの粒度が大きいほど試験片内部に大きな空孔が生成され、応力集中により粘土マトリックスが破壊しやすくなることが考えられる。また、焼成温度が高いほどGFRPの粒度が試験片の曲げ強度に及ぼす影響が大きい理由は、粘土マトリックスの強度が高くなり、組織内部の空孔の大きさに試験片の強度がより強く影響を受けるためと考えている。

次に、強度面から、本研究の手法により作製される複合材の製品への適用の可能性について検討する。緒言で述べたように具体的な製品像として、路盤材や緑化基盤材が考えられる。これらの製品に類似したものにインターロッキングブロック<sup>7)</sup>があり、高い曲げ強度が要求されるため、日本建築学会において強度が定められている(JASS規格)。それによると、普通タイプ、植生用タイプ、透水性タイプの曲げ強度はそれぞれ、5MPa以上、4MPa以上、3MPa以上となっている。本研究で作製した試験片については、焼成温度が900°Cの試験片はこれらの曲げ強度を満足していないが、焼成温度が1000°C以上では、GFRPの粒度がMサイズの試験片の一部とSサイズの試験片の多くがこれらの曲げ強度を満足している。このことから、GFRPの粒度をMサイズ以下にすることにより、高い曲げ強度を必要とする製品としても適用できると言える。焼成温度1000°C、GFRPの粒度がMサイズであれば、実用化はそれほど難しくないと考

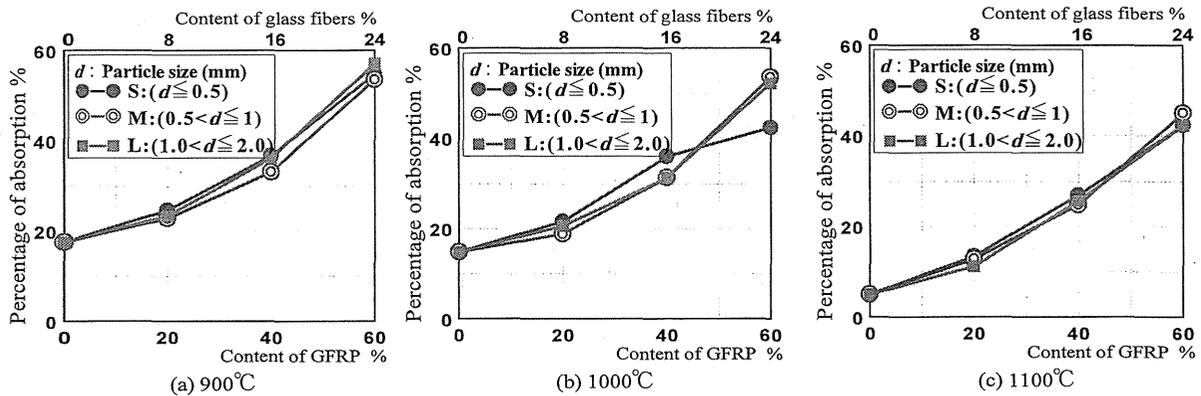


Fig.9 Water absorption of specimens

えられる。

以上の結果から、本手法による焼結体の曲げ強度は、GFRPの混合率ならびに焼成温度とともに、GFRPの粒度によっても変わることがわかった。このことから、製品の強度設計においては、GFRPの粉碎に要するコストや焼成費などを考慮して、これらの条件を適切に決定することが重要になると考えられる。例えば、GFRPの硬度が高いために細かく粉碎するのが困難な場合には、その粒度を大きくして混合率を低くする、あるいは焼成温度を高くするなどの条件設定が必要となると考えられる。今後、このような材料設計の手法を確立することが課題である。

### 3.4 試験片の吸水率

Fig.9は各試験片の吸水率を示している。試験片の吸水率は、いずれの粒度の場合もGFRPの混合率および焼成温度に対して密度変化とは反対の傾向を示し、GFRPの混合率が増加するにつれて高くなり、焼成温度が高くなるにつれて低くなる。この理由もGFRPの混合率が増加するにつれて樹脂の分解後により多くの空孔が生成されること、高温で焼成するほど組織が焼きしまることにより、試験片内部の空孔が減少することによると考えられる。

試験片の吸水率とGFRPの粒度の関係についてみると、焼成温度が同じ場合では、試験片の吸水率はほとんど同じである。この理由については、Fig.6から、試験片の密度はGFRPの粒度に依存して変わるが、この程度の密度の違いでは、吸水率に明確な違いは現れないものと考えられる。以上から、試験片の吸水率に及ぼすGFRPの粒度の影響は小さく、試験片の吸水率には、GFRPの混合率と焼成温度が大きく影響を及ぼすことがわかった。

### 3.5 タイルの曲げ強度に関する考察

本手法では、粘土とGFRPの粒子を混合して複合材を作製することから、粘土中のGFRPの混合率に対するタイルの曲げ強度を推定できることが望まれる。この粘土中のGFRPの混合率とは、具体的には粘土に対する樹脂とガラス繊維の混合率の合計である。

Fig.7およびFig.8に示すように、本研究で得られたタイルの曲げ強度は樹脂の混合率あるいはGFRPの混合率の増加と共に大きく低下する。曲げ強度が低下する原因は、これまで述べてきたようにGFRP中に含まれる樹脂が分解することにより粘土

マトリックス中に空孔が生成されるためである。その一方で、粘土マトリックス中に残留するガラス繊維は、曲げ強度の低下を抑える効果をもたらしている。

これらのことから、粘土に樹脂のみを混合して作製したタイルの曲げ強度を基準として、粘土にGFRPの粒子を混合して作製したタイルの曲げ強度を検討することとし、樹脂の混合率とタイルの曲げ強度との関係が、GFRPの粒度ならびに焼成温度によってどのように変化するかについて考察する。

セラミックス材の曲げ強度は、気孔率の増加とともに指数関数的に低下することが多い。このような場合、その曲げ強度と気孔率の関係は次式によって表される<sup>8)</sup>。

$$\sigma_b = \sigma_0 \cdot \exp(\alpha \rho) \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_b$ はセラミックス材の曲げ強度、 $\alpha$ は定数、 $\rho$ は気孔率、 $\sigma_0$ は $\rho=0$ における曲げ強度を表す。

本研究のタイルの曲げ強度も樹脂の混合率あるいはGFRPの混合率の増加とともに指数関数的に低下する傾向にある。これは樹脂の混合率が増加するにつれて空孔が増加するためと考えられる。このことから、タイルの曲げ強度と樹脂の混合率の関係をセラミックス材の曲げ強度と気孔率の関係と同じ形式で表すことができるものと仮定する。すなわち、Eq.(3)において、 $\sigma_b$ をタイルの曲げ強度、 $\sigma_0$ を $\rho=0$ (粘土100%)におけるタイルの曲げ強度、 $\alpha$ を定数、 $\rho$ を樹脂の混合率とする。この仮定が成り立つ場合には、両辺の自然対数をとることにより、樹脂の混合率 $\rho$ とタイルの曲げ強度 $\sigma_b$ の自然対数との関係は一次式で表され、直線の傾きが $\alpha$ となる。

Fig.10は、樹脂の混合率 $\rho$ に対するタイルの曲げ強度 $\sigma_b$ の自然対数値をプロットした図を示している。図中の●などの印がそのプロット点を表し、直線はそれらの回帰直線を表している。またTable 3は、回帰直線の傾き $\alpha$ の値を示している。これらの図から、粘土に樹脂のみを混合して作製したタイル、および粘土にGFRPの粒子を混合して作製したタイルのいずれも、樹脂の混合率 $\rho$ とタイルの曲げ強度 $\sigma_b$ の自然対数の値にはほぼ線形関係があることがわかる。したがって、直線の傾き $\alpha$ の値が既知であれば、粘土100%のタイルの曲げ強度と樹脂の混合率から、任意のGFRPの混合率に対してタイルの曲げ強度を推定可能であると考えられる。なお、 $\alpha$ の値は次の手順で求めること

Table 3 Values of  $\alpha$ 

	Particle size of PA resin	Particle size of GFRP		
	S size	S size	M size	L size
900°C	-13.0	-4.2	-4.7	-8.1
1000°C	-13.5	-5.0	-6.7	-8.6
1100°C	-8.2	-4.5	-6.4	-7.6

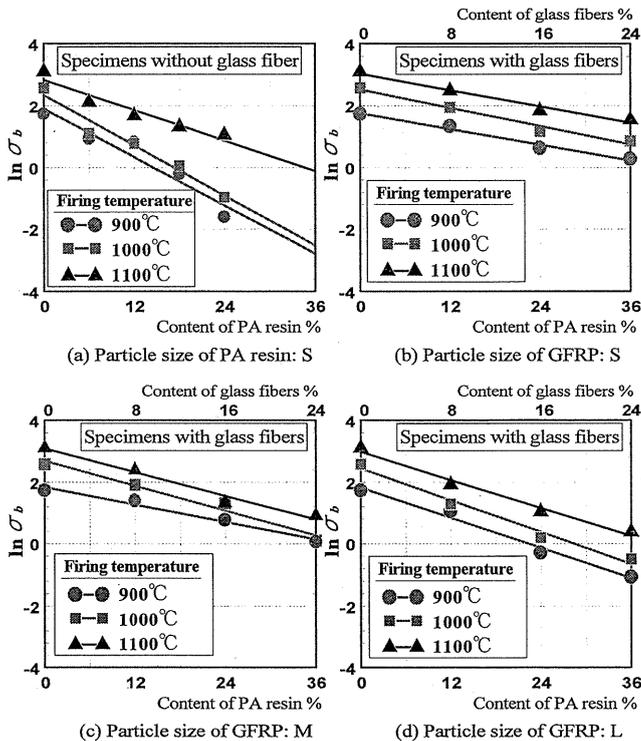


Fig.10 Bending strength of specimens versus content of PA resin

ができる。まず GFRP の強熱減量試験を行うことによりガラス繊維と樹脂の比率を調べておく。次に、粘土に GFRP を 20% 程度の混合率で混合してタイルを作製する。そして、そのタイルの曲げ強度と粘土 100% のタイルの曲げ強度から  $\alpha$  の値を知ることができる。

Fig.10 において各直線の傾きから、 $\alpha$  の値は GFRP の粒度が同じ場合では焼成温度によらずほぼ一定である。そして、GFRP の粒度が大きくなるにつれて  $\alpha$  の値は小さくなる。すなわち、GFRP の粒度が大きくなるにつれて樹脂の混合率の増加とともに曲げ強度の低下が大きくなる。

#### 4. 結言

本研究では、粘土と粉砕した GFRP を混合して焼成することにより多孔質なガラス繊維入りタイルを製造する方法を用いて、粉砕した GFRP の粒度、粘土と GFRP の混合率、および焼成温度を変えることにより数種類のタイルを作製した。そして、これらの密度、曲げ強度および吸水率を比較することにより GFRP の粒度がタイルの特性に及ぼす影響について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) GFRP の粒度が大きい試験片ほど GFRP の混合率が增加するにつれてその密度は低くなるのがわかった。
- 2) 焼成温度が 900°C から 1100°C の場合では、GFRP の粒度が小さいほど試験片の曲げ強度は高い。また、GFRP の粒度が試験片の曲げ強度に及ぼす影響は焼成温度が高いほど大きくなることがわかった。
- 3) GFRP の粒度が S サイズ、M サイズ、および L サイズの試験片の吸水率は、焼成温度が同じ場合では同等である。この結果から、試験片の吸水率には、GFRP の混合率と焼成温度が大きく影響を及ぼし、GFRP の粒度の影響は小さいことがわかった。
- 4) タイルの曲げ強度  $\sigma_b$  は、定数  $\alpha$ 、樹脂の混合率  $\rho$ 、 $\rho=0$  における曲げ強度  $\sigma_0$  を用いた次式によって推定できることがわかった。

$$\sigma_b = \sigma_0 \cdot \exp(\alpha \rho)$$

最後に、本研究の一部は、宮崎大学の共同研究支援経費によることを記して感謝の意を表します。また、樹脂をご提供していただきました三菱エンジニアリングプラスチックス社に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Ministry of the Environment: Annual Report on the Environment and the Sound Material-Cycle Society in Japan 2010 (2010), 1-82.
- 2) Nagaoka, T.: Value-Added Recycling of Disposal Plastics, *Journal of the JSTP*, 49-566 (2008), 175-179.
- 3) Plastic Waste Management Institute, An Introduction to Plastic Recycling in Japan 2009, (online), ([http://www.pwmi.or.jp/ei/plastic\\_recycling\\_2009.pdf](http://www.pwmi.or.jp/ei/plastic_recycling_2009.pdf)).
- 4) Kinoshita, H., Kaizu, K. and Ikeda, K., Japanese Patent Pending: 2010-100497.
- 5) Kinoshita H., Kaizu K., Takeda T., Miyagi H., Kawamura R., Ikeda K.: Development of High Strength Porous Tile by Recycling of Waste Glass Fiber Reinforced Plastics (in Japanese), *Trans. of the Japan Society of Mech. Eng., Series A*, 76-771(2010), 1507-1513.
- 6) Nittobo Boseki Co. Ltd.: NITTOBO GLASS FIBER NOTE 107, (online), (<http://www.nittobo.co.jp/business/glassfibe-r/about/pdf/zairyo.pdf>).
- 7) Architectural Institute of Japan ed.: *Japanese Architectural Standard Specification JASS 7 Masonry Work* (2009), 329-343.
- 8) Japan Society for the Promotion of Science ed.: *Zairyo Systemgaku* (in Japanese), Kyoritsu shuppan Co., Ltd. (1997), 149-152.