

廃棄ガラス繊維強化プラスチックをリサイクルした
環境調和機能を有するセラミックスの開発

2019年 3月

安田 雄祐

目 次

第1章 序論	1
1.1 緒 言	1
第2章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの材料特性.....	4
2.1 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの原材料.....	4
2.2 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの作製方法.....	5
2.3 材料特性の測定項目.....	7
2.3.1 見掛け気孔率の測定.....	7
2.3.2 吸水率の測定.....	8
2.3.3 熱伝導率の測定.....	9
2.3.4 セラミックスの曲げ試験.....	10
2.3.5 セラミックスの圧縮試験.....	12
2.4 材料特性の測定結果.....	13
2.4.1 セラミックの密度, 見掛けの気孔率および吸水率.....	13
2.4.2 セラミックスの熱伝導率.....	16
2.4.3 セラミックスの曲げ強度.....	17
2.4.4 セラミックスの圧縮強度.....	20
第3章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの輻射熱による表面および裏面 温度上昇の低減性能についての検討.....	21
3.1 輻射熱による表面および裏面温度変化の測定.....	21
3.2 乾燥状態の表面および裏面温度変化.....	23
3.3 飽和吸水状態の試料の表面および裏面の温度変化.....	24
3.4 水の蒸発により試料から奪われる熱量の考察.....	26
3.5 蒸発熱による試料の温度変化の有限要素解析.....	28
第4章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスのゲリラ豪雨による路面冠水 対策用の透水性舗装ブロックの開発	32
4.1 セラミックスの透水試験.....	32
4.2 セラミックスの表面観察.....	34
4.3 樹脂混合率による曲げ強度の比較.....	35
4.4 セラミックスの透水性の評価.....	37
4.5 セラミックスの細孔分布.....	40
4.6 透水性舗装ブロックの作製条件の決定.....	42
第5章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの再利用方法の検討.....	43
5.1 粘土と GFRP からなるセラミックスを再利用したセラミックスの作製方法.....	43
5.2 GFRP/粘土セラミックスの粉末と粘土からなる再利用セラミックスの材料特性.....	47
第6章 結 言	49

参考文献	51
謝 辭	52

第1章 序論

1.1 緒言

プラスチック製品の強度を高めるために使用される材料の中に、ガラス繊維強化プラスチック（Glass Fiber Reinforced Plastic : GFRP）がある。GFRPは、比剛性、強度、および不燃性を改善するための補強材としてガラス繊維が添加されたプラスチックである。GFRPはヘルメットや自動車の車体、小型船舶のボディとして使用されている。GFRPを射出成型によって成型した場合、製品となる部分のほかにスプルーやランナーといった製品とならない不要な部分が生じてしまう。これら不要な部分の廃棄 GFRP は、既存のリサイクル方法（マテリアルリサイクル法、ケミカルリサイクル法、サーマルリサイクル法）を適用して再利用することが難しく、現在はほとんどが産業廃棄物として埋立処分されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら、埋立処分地の不足や埋立地の環境汚染、また GFRP に含まれる 10 μm 以下のガラス繊維の飛散による人体への健康被害が懸念されており、廃棄 GFRP を再利用する有効的な手段の検討が求められている。

このような状況から、これまでに廃棄 GFRP の有効利用を目的として粘土と粉砕した廃棄 GFRP を混合し焼成することによりガラス繊維で強化された多孔質なセラミックス（ガラス繊維強化多孔質セラミックス）を作製する手法が提案されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。この手法の特徴は、熱可塑性プラスチックおよび熱硬化性プラスチックを母材とした両方の GFRP に用いることができる。また GFRP に含まれる微細なガラス繊維は、焼成過程においてガラス繊維同士あるいはガラス繊維と母材である粘土と焼結するため、ガラス繊維の粉じん化を抑えることができるというメリットがある。さらに、セラミックス内にガラス繊維が残留することで極めて高い気孔率を有し、吸水性や透水性に優れたセラミックスを作製することが可能となる。

一方で、廃棄物を用いた製品開発では、廃棄物の収集や洗浄、減容化などの費用が掛か

るため、バージン材を用いた時よりも製造コストが高くなる。そのため、幅広い用途や利用価値が求められる。本研究では、作製したガラス繊維強化多孔質セラミックスの応用に関して環境問題に焦点を当て環境調和機能を有するセラミックスとしての有効利用法の検討を行った。具体的には、ヒートアイランド現象対策用の舗装ブロックへの適用及びゲリラ豪雨による路面冠水の対策用の透水性舗装ブロックへの適用に関して検討した。

まず、GFRP の種類の違いによるセラミックスの材料特性の相違について検討するために GFRP に含まれるガラス繊維の質量割合の異なる材料（40%あるいは 60%）を用いて、焼成温度の条件や GFRP の粉碎粒度を変えることにより様々なセラミックスを作製し、それらの密度、気孔率、吸水率、曲げおよび圧縮強度、熱伝導率などの材料特性について検討を行った。

次に、近年夏季のヒートアイランド現象への対策が強く望まれており、その対策の手法として保水性舗装ブロックの路面や建築物の屋上への適用が挙げられる。本研究ではガラス繊維強化多孔質セラミックスを舗装ブロックへの適用を検討するために、セラミックスの輻射熱による表面温度上昇の低減効果について検討を行った。これはガラス繊維強化多孔質セラミックスの多孔質かつ高吸水な性質を利用して建築物の屋上温度や路面温度の輻射熱による上昇を低減することを目指した。また、試料の寸法、形状、吸水容量によって輻射熱による温度上昇の低減効果が異なってくるため、定量的に推察する手法の開発が望まれる。本研究では有限要素解析を用いることにより輻射熱による温度上昇を定量的に推定することが可能な手法を提案した。

一方で、夏季のゲリラ豪雨による路面冠水への対策も強く望まれている。本研究ではガラス繊維強化多孔質セラミックスの多孔性を利用することによって排水性の高い舗装ブロックの開発を目指した。ここでは作製条件の異なる数種類のセラミックスを作製し、各条件で作製したセラミックスの透水性について検討を行うことで透水性舗装ブロックへ適用可能な作製条件を明確にした。

最後に、ガラス繊維強化多孔質セラミックスを再利用する手法について検討を行った。
本論文では以上のことに関して報告する。

第2章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの材料特性

2.1 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの原材料

ガラス繊維強化多孔質セラミックスの原材料を図 2.1 に示す. 図 2.1(a)は宮崎県産の珪藻粘土を乾燥し粉砕したものである. 粉砕した粘土の粒径を調整するために, 目開きが 0.5 mm のふるいに通した. 図 2.1(b)にはポリアミド樹脂を母材とした GFRP (三菱エンジニアリングプラスチック社製, 商品名: レニー) の樹脂ペレットを粉砕したものを示す. GFRP に含まれるガラス繊維の量は 40%(mass%), 60% (mass%) のものを使用した.

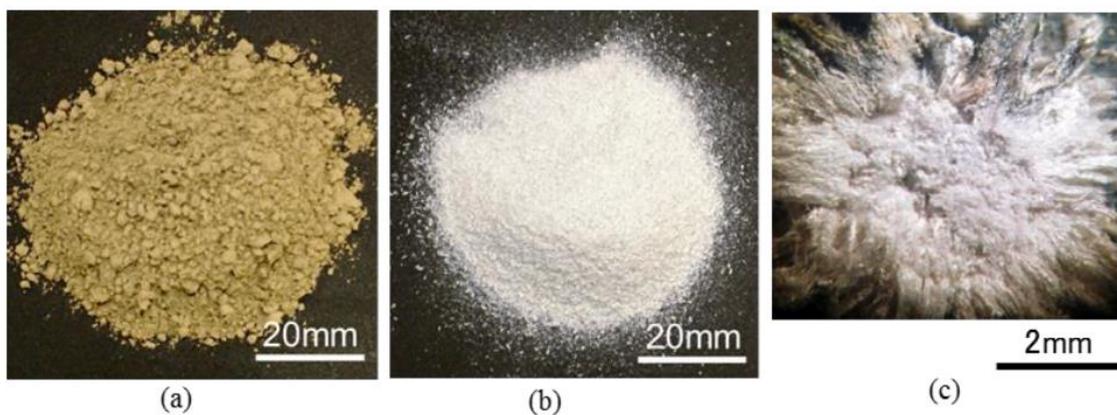


Figure 2.1 (a)Clay, (b)GFRP (containing 40% glass fiber), (c)Glass fiber

2.2 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの作製方法

セラミックスの作製方法を以下に示す。また作製方法の概略図を図 2.2 に示す。

- (1) GFRP と粘土をロータリーミル（大阪ケミカル社製，New Power Mill PM-2005）を用いて粉砕し，粘土は 0.5 mm の目開きを持つふるいにかけて粒径の調整を行った。粉砕した GFRP は 0.5 mm，1.0 mm，1.4 mm の目開きを持つふるいにかけて，粒径を調節した。
- (2) 全質量割合で 0~60%の粉砕した GFRP を粘土と混合した。
- (3) 金型に混合物を入れ，5 MPa または 10 MPa の圧縮圧力で圧縮成型した。ここで，試験内容により試験片の形状が異なるため，目的の試験片を作製には数種類の金型を用いた。
- (4) 得られた成型試料を電気炉（共栄電気炉製作所製，KY-4N）を用いて，焼成温度 1000°C または 1100°C まで 100°C/h の酸化雰囲気中で焼成した。次に焼成温度で 1 時間保持しその後炉内で室温まで冷却した。

試験項目別に異なる形状の試験片を用意し，曲げ試験用に長さ 70mm，幅 20mm，厚さ 5-10mm の試験片，圧縮試験用に長さ約 35mm，直径 14mm の円筒形試験片，透水試験用に厚さ 10mm，直径 44mm 以下の円板型試験片を作製した。図 2.3 に試験片の例を示す。

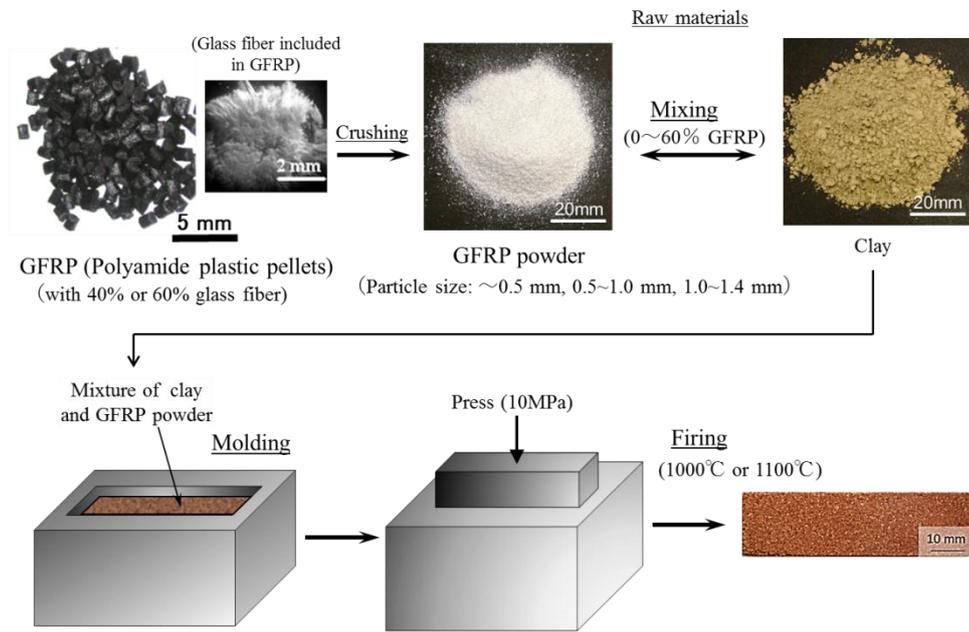


Figure 2.2 Schematic illustration of specimens manufacturing method

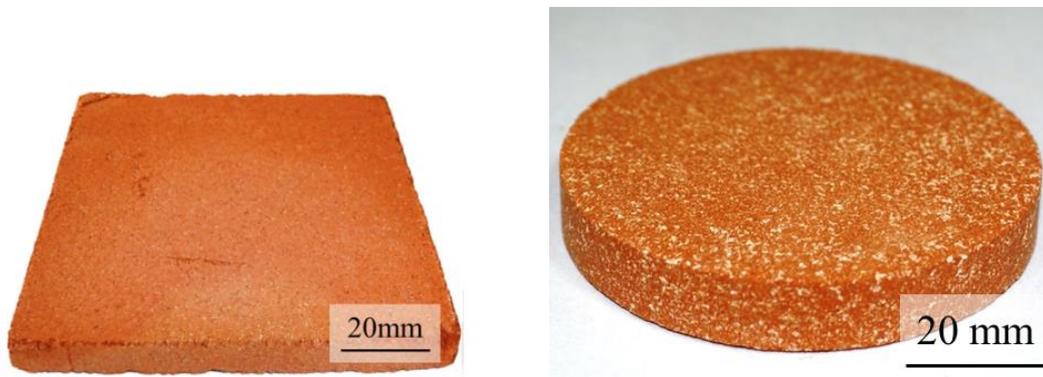


Figure 2.3 Examples of ceramic specimens

2.3 材料特性の測定項目

2.3.1 見掛け気孔率の測定

作製したガラス繊維強化多孔質セラミックスの試験片について、見掛けの気孔率を測定した。試験方法は JIS R 2205 に基づいて行った。さらに、いくつかの試料について、水銀ポロシメーター (Auto Pore IV 9500, Micromeritics Instrument Corporation, USA) を用いて細孔分布を測定した。

2.3.2 吸水率の測定

作製したセラミックスの吸水率を測定するために、セラミック試験片を 40℃以上で 24 時間以上乾燥させ、その後、セラミック試験片の質量を計測することにより試験片の乾燥質量を求めた。その後、20℃の水に 24 時間浸し、吸水質量を計測した。これらの質量の値を用いて式(2-1)から吸水率を求めた。

$$A_w = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times \frac{1}{S} \times 100 \quad (\%) \quad (2-1)$$

ここで、 A_w は吸水率、 W_1 は乾燥質量、 W_3 は吸水質量、 S は水の比重である。

2.3.3 熱伝導率の測定

一部の条件で作製した試料に関しては熱伝導率の測定を行った。熱伝導率の測定は JIS R2251-1 の熱線法に準じた方法で測定した。比較に用いた試料は粘土のみで作製したセラミックス、粘土と GFRP からなるセラミックス (GFRP の混合率 : 10%, 20%), モルタル材である。試料のサイズは一辺が 105 mm, 厚さが 32~37 mm のものを利用した。

2.3.4 セラミックスの曲げ試験

本研究で作製したセラミックスの曲げ強度を検討するために、4点曲げ試験を行った。試験に用いた試験片の寸法は、長さ 70 mm、幅 20 mm、厚さ約 5~8 mm である。試験片の厚さは GFRP の混合率によって異なる。試験には精密万能試験機（島津製作所社製：AG-X50kN）を用いて行い、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で負荷を加えた。最大荷重を曲げ応力として測定した。最大曲げ応力の算出には以下の式(2-2)を用いた。

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

ただし

$$\sigma_f = \frac{M_{max}}{Z} \quad (2-3)$$

$$M_{max} = \frac{P(L-a)}{4} \quad (2-4)$$

$$Z = \frac{1}{6}bh^2 \quad (2-5)$$

ここで

σ_f : 最大曲げ応力 (MPa)

M_{max} : 最大曲げモーメント (N・m)

Z : 断面係数

P : 最大荷重 (N)

a : 上部支点間距離 (m)

L : 下部支点間距離 (m)

b : 試験片の幅 (m)

h : 試験片の厚さ (m)

本研究では, $a = 10 \times 10^{-3}[\text{m}]$, $L = 26 \times 10^{-3}[\text{m}]$ とした. 4点曲げ試験の概略図は図 2.4 に示す.

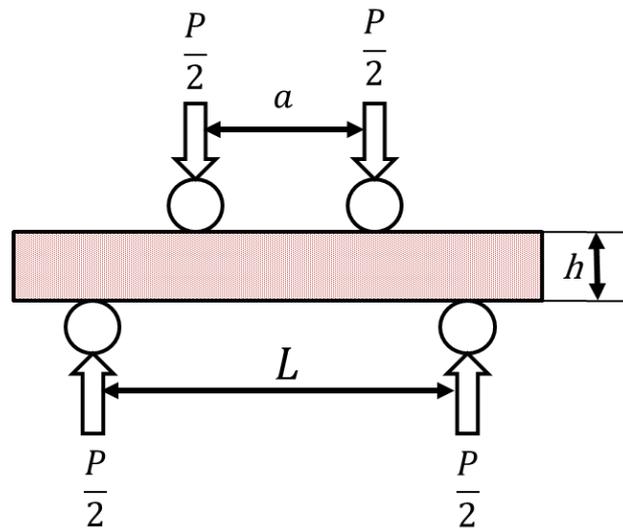


Figure 2.4 Schematic illustration of four-point bending test

2.3.5 セラミックスの圧縮試験

圧縮試験には、直径 14 mm、長さ約 28 mm の中実円柱状のものを用いた。試験機には万能試験機（島津製作所社製：AG-X50kN）を使用し、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で試験片を圧縮することで試験を行った。この試験で得られた最大圧縮荷重を圧縮強度とした。

図 2.5 には圧縮試験に用いた試験片の外観を示す。圧縮強度は以下の式(2-3)を用いて算出した。

$$\sigma_p = \frac{F}{A} \quad (2-3)$$

σ_p : 圧縮強度 (MPa)

F : 最大圧縮荷重 (N)

A : 試験片の断面積 (m^2)



Figure 2.5 Appearance of the compression test specimen

2.4 材料特性の測定結果

2.4.1 セラミックの密度，見掛けの気孔率および吸水率

図 2.6 には，粘土と GFRP からなるセラミックスの密度を示す．また図 2.7 にはセラミックスの見掛けの気孔率を示す．焼成温度が 1000℃及び 1100℃の場合，GFRP の混合率を増加させると，セラミックの密度は減少する．逆に，GFRP の混合率を増加させると気孔率も増加した．これは，GFRP の混合率を増加させると GFRP に含まれる樹脂量が増加し，焼成時に樹脂成分が分解されることにより，セラミックの構造内に多くの空孔が発生したためである．図 2.7 に示した結果は，40%~60%のガラス繊維を含む GFRP を粘土と混合することにより気孔率が 50%以上のセラミックスを作製することができることを示している．

セラミックスの吸水率を図 2.8 に示す．吸水率に関しては，気孔率の変化と同様の変化をしていることが分かる．これはセラミックス内に水を含むことが可能な空孔の割合が増加したためである．粘土のみから作製したセラミックスは，1000℃の場合約 15%程度であるが，GFRP と粘土からなるセラミックスはそれ以上の高い吸水性を示すことが分かる．1100℃の場合，1000℃よりも高い温度での焼成となるので，焼き締りの影響から気孔率，吸水率ともに 1000℃で焼成した場合に比べ低くなることが分かる．

図 2.9 にはセラミックスの見掛けの気孔率と樹脂混合率との関係を示す．混合物を 1000℃で焼成したとき，セラミックスの気孔率は GFRP の粒径に関わらず樹脂混合率の関数としてほぼ直線的に増加した．混合物を 1100℃で焼成した場合，樹脂混合率が高くなるほどセラミックスの気孔率は増加するが，ガラス繊維の含有率が高い GFRP の場合，樹脂混合率が高くなると減少した．これはガラス繊維間の焼結工程が進んだためだと考える．

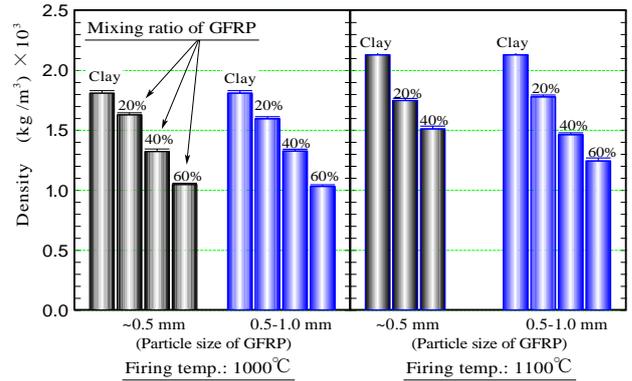
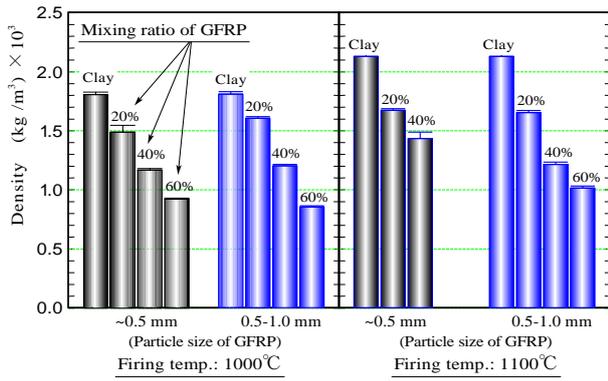


Figure 2.6 Ceramic densities

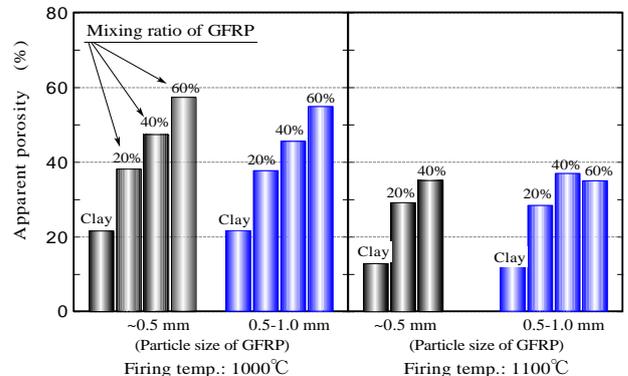
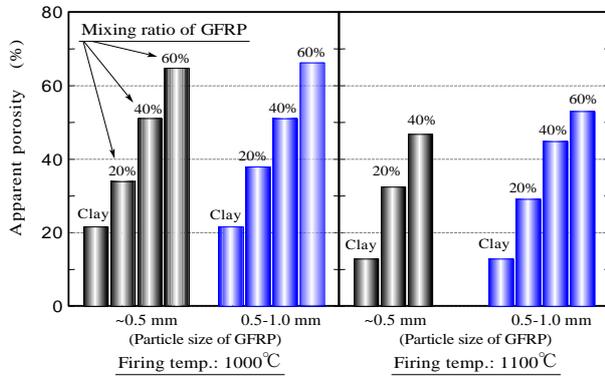


Figure 2.7 Apparent porosities

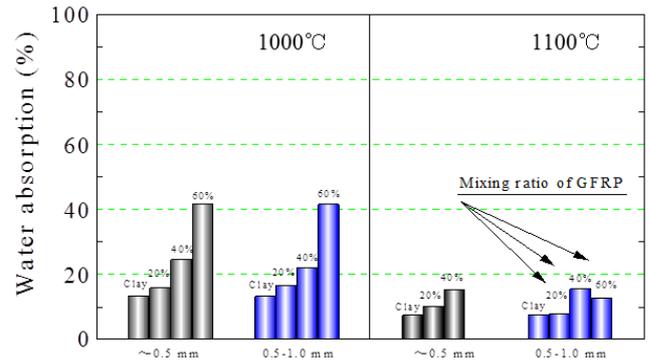
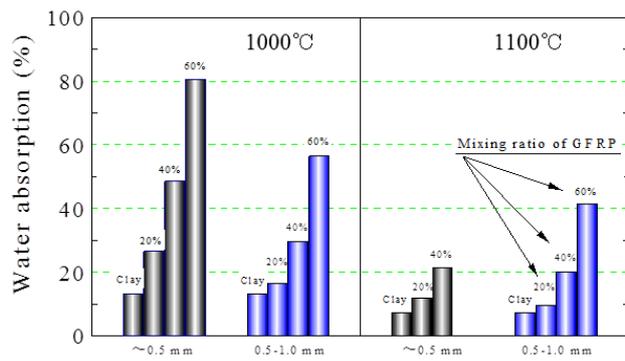


Figure 2.8 Ceramic water absorptions

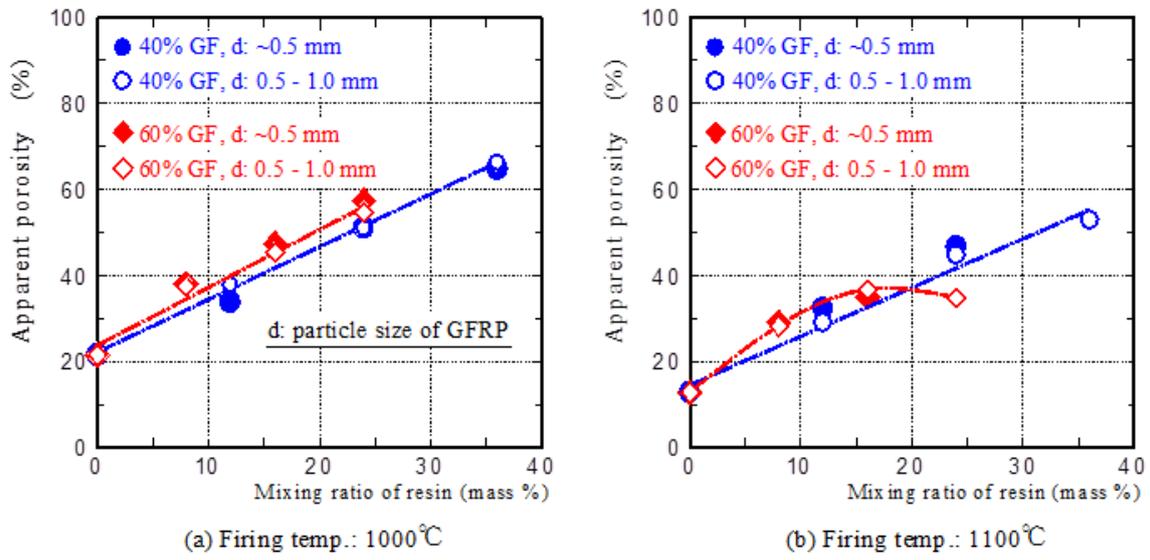


Figure 2.9 Relation between apparent porosity and resin mixing ratio of ceramics

2.4.2 セラミックスの熱伝導率

図 2.10 にはガラス繊維を 40%含有した GFRP と粘土からなるセラミックスの熱伝導率を示す。モルタル試料の熱伝導率は、粘土のみからなるセラミック試料のもののほとんど 2 倍である。粘土のみからなるセラミックの熱伝導率は GFRP と粘土からなるセラミックス試料のものよりも高かった。GFRP と粘土からなるセラミックス試料の熱伝導率は、GFRP の混合率を増やすと下がった。モルタル試料の密度 22%で、粘土のみからなるセラミック試料とほとんど同じである。粘土と 10%または 20%GFRP を混合したセラミックス試料は、それぞれ 30%または 40%の気孔率を有する。モルタル試料は化学組成が異なるために粘土のみからなるセラミックよりも熱伝導率が高く示されたと考えられる。粘土と GFRP からなるセラミックスの熱伝導率は、セラミックスの気孔率が高いために、粘土のみからなるセラミックよりも低くなった。

したがって、粘土と GFRP からなるセラミックスは、屋上や外壁のタイルとして使用したとしたら、夏季の屋内温度の上昇を抑制することが期待できる。

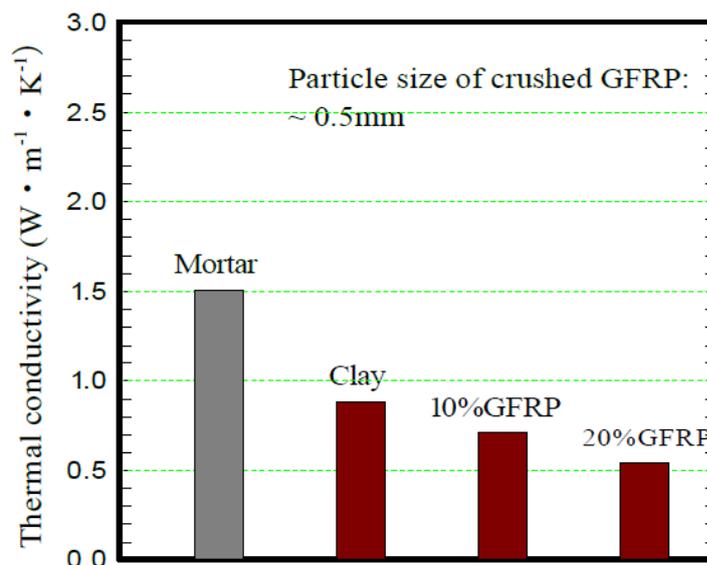


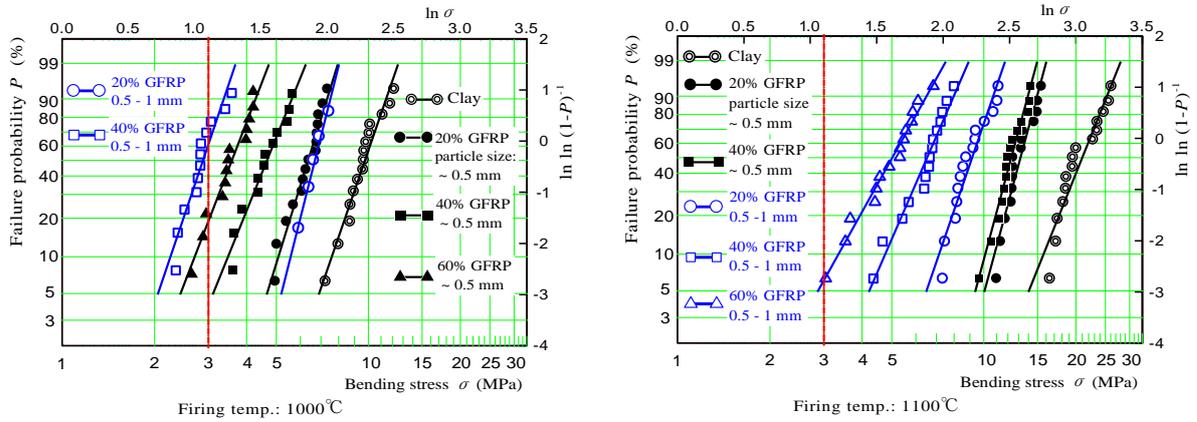
Figure 2.10 Thermal conductivity of ceramics

2.4.3 セラミックスの曲げ強度

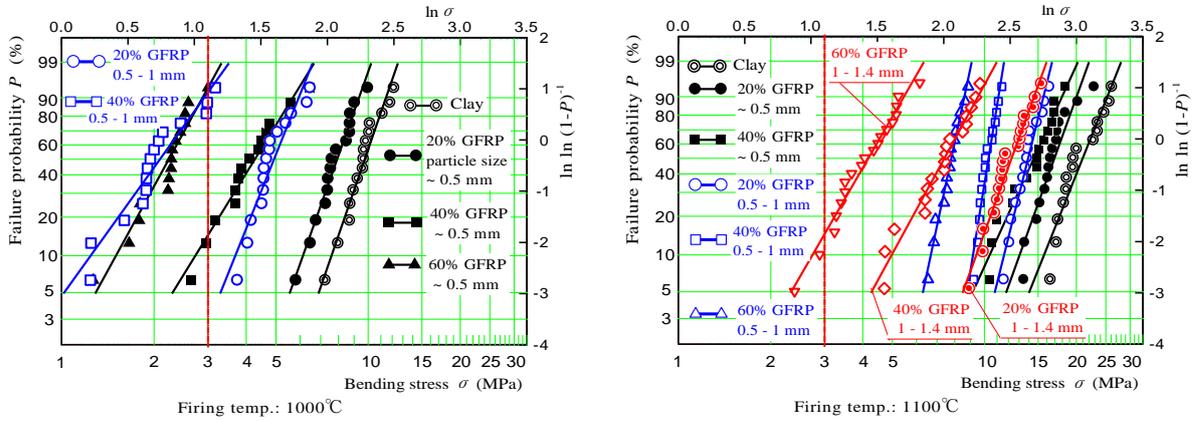
図 2.11 (a), (b) には 40%または 60%ガラス繊維を含有した GFRP と粘土からなるセラミックスの曲げ強度のワイブル分布を示す。x 軸は曲げ強度の対数であり、y 軸は試験片の累積破壊確率 P を示す。この結果から、1000°C~1100°Cの焼成温度範囲で GFRP の混合率を増加させると、曲げ強度は大きく減少し、また GFRP の粒径の拡大とともに減少することが示された。これは、GFRP の混合率が増加するにつれて気孔率も増加し、セラミックスの内部に生成された空孔にて応力集中が起きるためである。

焼成温度が 1000°Cの場合、ガラス繊維を 40%含有する GFRP を用いたセラミックスと 60%含有する GFRP を用いたセラミックスの曲げ強度を比較すると、両者に明確な差はない。しかし、焼成温度が 1100°Cの場合、ガラス繊維を 60%含有した GFRP を用いたセラミックスの曲げ強度はガラス繊維を 40%含有する GFRP を用いたセラミックスの曲げ強度よりも相対的に高かった。

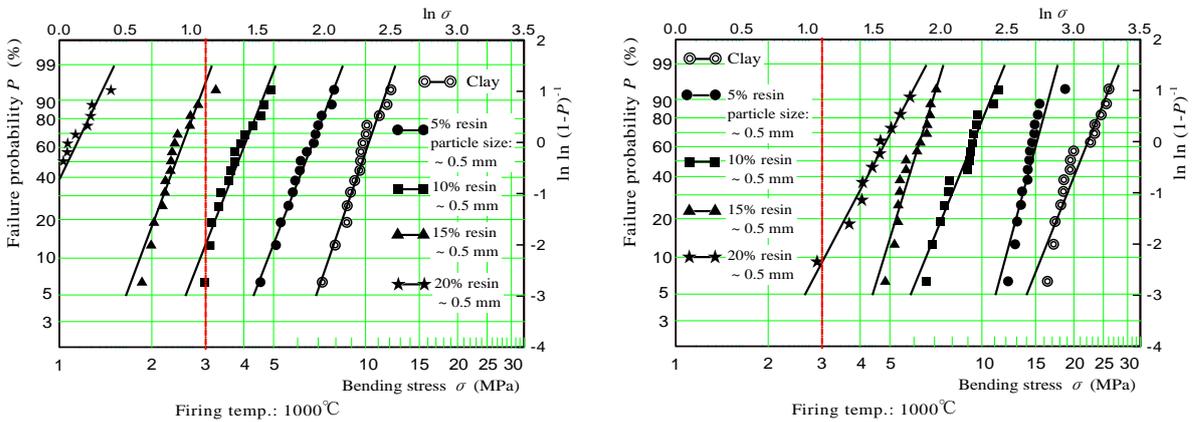
図 2.11 (c) は、ガラス繊維を含まない粘土と PA 樹脂で作られた多孔質セラミックスの曲げ強度を示す。このグラフから 0.5 mm 以下の粒径の PA 樹脂のみを使用し作製したセラミックスの曲げ強度が低いため、0.5 mm 以上の粒径を持つ PA 樹脂を用いた試験片を作製することは難しいことを示している。40%または 60%ガラス繊維を含む GFRP と粘土を 10%の混合率で混合した場合、樹脂の混合率はそれぞれ 6%および 4%である。これを考慮すると、ガラス繊維のない PA 樹脂を用いた多孔質セラミックスは、一般に GFRP を用いたセラミックスに比べて強度が比較的低いことがわかる。ガラス繊維を含まない樹脂と粘土を混合して多孔質セラミックスを作製した場合、樹脂の最大混合率は多くとも 20%程度であった。GFRP を使用すると、図 2.9 に示すように、それよりも高い樹脂混合率で多孔質セラミックスを作製することが可能である。この強度の低下が抑えられた要因としては、繊維複合材料の特徴である架橋効果⁽⁸⁾によるものであると考える。



(a) Ceramics made from clay and GFRP containing 40% glass fiber



(b) Ceramics made from clay and GFRP containing 60% glass finer



(c) Ceramics made from clay and resin

Figure 2.11 Bending strength of ceramics made from clay and GFRP

図 2.12 は、GFRP またはガラス繊維のない PA 樹脂を使用して作製したセラミックスの曲げの比強度を示す。x 軸は樹脂の混合率を表す。その結果、ガラス繊維を含むセラミックスの比強度は、ガラス繊維を含まない多孔質セラミックスの比強度よりも相対的に高くなった。このことから、GFRP を用いて作製したセラミックスは、内部に残留したガラス繊維によって強化されたことがわかる。以上のことから、GFRP と粘土を混合し焼成することにより、セラミックの構造がガラス繊維で強化されるので、非常に高い気孔率を有するセラミックを作製することができる。これは廃棄 GFRP を原料として多孔質セラミックを作製する大きな利点となる。ここで、ガラス繊維によるセラミックの強化の要因として、空孔内に存在するガラス繊維の架橋効果によるものだと考える。

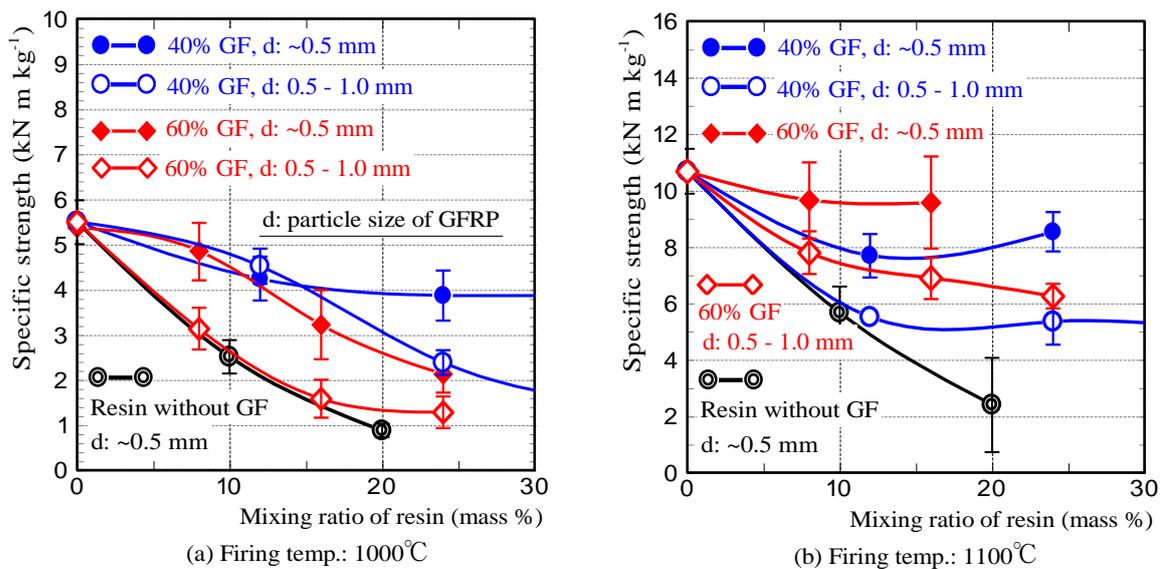


Figure 2.12 Specific strength of ceramics

2.4.4 セラミックスの圧縮強度

図 2.13 は GFRP と粘土からなるセラミックスの圧縮強度を示す。圧縮強度は、GFRP の混合率を増加させると曲げ強度が低下することと同じ理由で、GFRP の混合率が増加すると低下する。

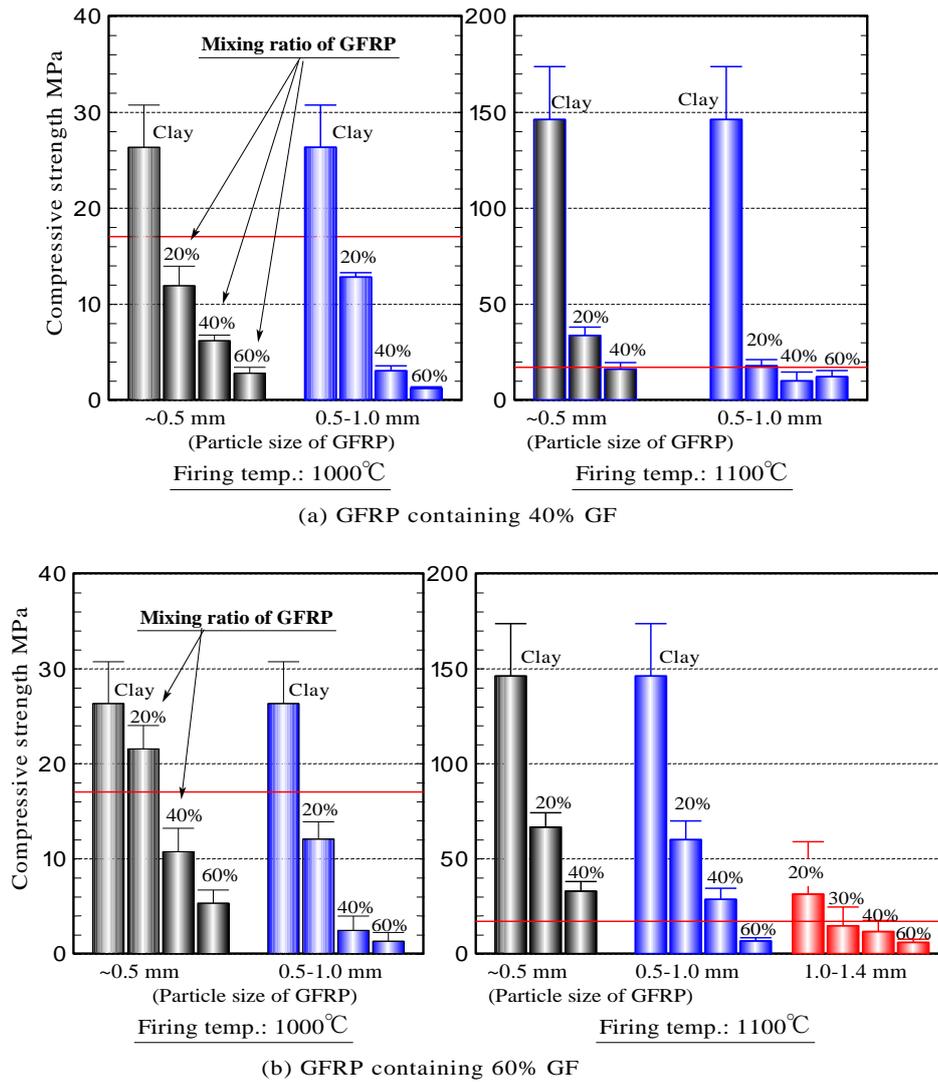


Figure 2.13 compressive strength of ceramics made from clay and GFRP

第3章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの輻射熱による表面および裏面温度上昇の低減性能についての検討

3.1 輻射熱による表面および裏面温度変化の測定

夏季の都市部におけるヒートアイランド現象の原因の一つとして、輻射熱による路面の温度上昇がある。この問題への対策として路面への打ち水があるが、これまでの研究より保水性の良い路面でなければ水の蒸発熱による効果が薄くなってしまいう問題がある⁽⁹⁾⁽¹³⁾。著者らはガラス繊維強化多孔質セラミックスの高強度、多孔質かつ高吸水性な性質に注目し、夏季のヒートアイランド現象への対策を目的とした保水性舗装ブロックの開発を目的に、ガラス繊維強化多孔質セラミックスの保水性舗装ブロックへの適用を検討した。

まず、輻射熱による表面温度上昇を検討するために、モルタル材、粘土のみで作製したセラミック（clay セラミックと表記）、GFRP の混合率が 20%となるように粘土と混合し作製したセラミック（本文では 20%GFRP セラミックと表記）を試料として用いた。試料の形状は 1 辺が 100 mm の正方形断面に厚さが 10 mm のタイル状のものを使用した。セラミックス試料の作製は基本的に 2.2 節の作製方法に準じて行ったが、成型圧力を 5 MPa とした。使用した GFRP はガラス繊維を 40%含有した PA 樹脂のもので、粒径を 0.5 mm 以下とし、粘土のみで作製したセラミックと同時に 1000°C で焼成した。図 3.1 に試験片の写真を示す。この試料を用いて試料の表面にハロゲンランプの光を照射し、時間経過に伴う試料の表面温度と裏面温度を測定した。試料の状態は、40°C で 24 時間乾燥させた乾燥状態のものと、4 時間煮沸吸水させた後に水が室温になるまで 12 時間静置した飽和吸水状態の試料を用いた。なお、飽和吸水状態の試料を用いて照射実験を行うときは、試料の質量変化も同時に測定できるように質量計の上に試料を乗せ、時間経過に伴う表面温度および裏面温度変化と試料の質量変化を測定した。各試料の質量は、乾燥質量はモルタル材が 204g, clay セラミックが 185g, 20%GFRP セラミックが 164g である。また、それぞれの試料の吸水率はモルタル材が 6%以下, clay セラミックが 13%, 20%GFRP セラミックは 26%であった。飽和吸水時に含んだ水の量は、モルタル材が 12g, clay セラミックが 24g, 20%GFRP セラミッ

クが 44g であった.

照射実験はハロゲンランプ以外の光の影響がないように暗室で行った. ハロゲンランプの光の光度と照度をマルチ環境測定器 (LM-8102, 中国) を用いて測定し, 試料毎に照射する光度と照度を 1845cd, 19910lx とした. 照射実験の概略図を図 3.1 に示す.

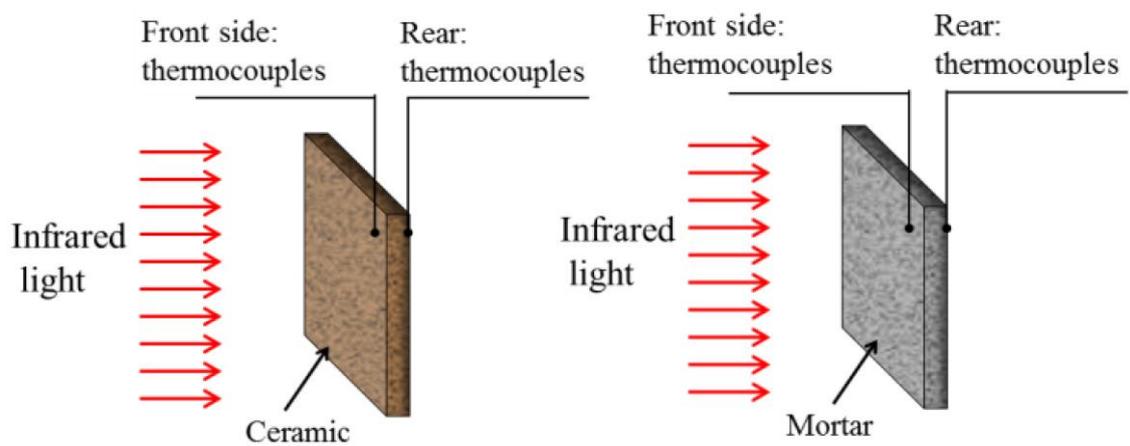


Figure 3.1 Schematic illustration of infrared light irradiation experiment

3.2 乾燥状態の表面および裏面温度変化

図 3.2 には乾燥状態の試料の表面にハロゲンランプの光を照射したときの表面と裏面の温度変化を示す。x 軸と y 軸はそれぞれ照射経過時間と温度変化を示している。乾燥状態では表面温度の変化仕方に大きな違いは見られなかった。裏面の温度変化に関しては、20%GFRP セラミック試料の温度が clay セラミックと同じ変化となった。対照的に、モルタル試料の裏面温度は他 2 種類のものより高くなった。これは、図 2.10 に示した試料の熱伝導率の違いにより裏面の温度に影響したと考える。このことから、乾燥状態においては従来の舗装ブロックの材料となるモルタルよりも効果的に輻射熱による表面温度の上昇を抑制することはできないが、屋根のタイルや屋外の壁面のタイルとして使用した場合、セラミックスの断熱性により屋内の温度上昇を低減できる。

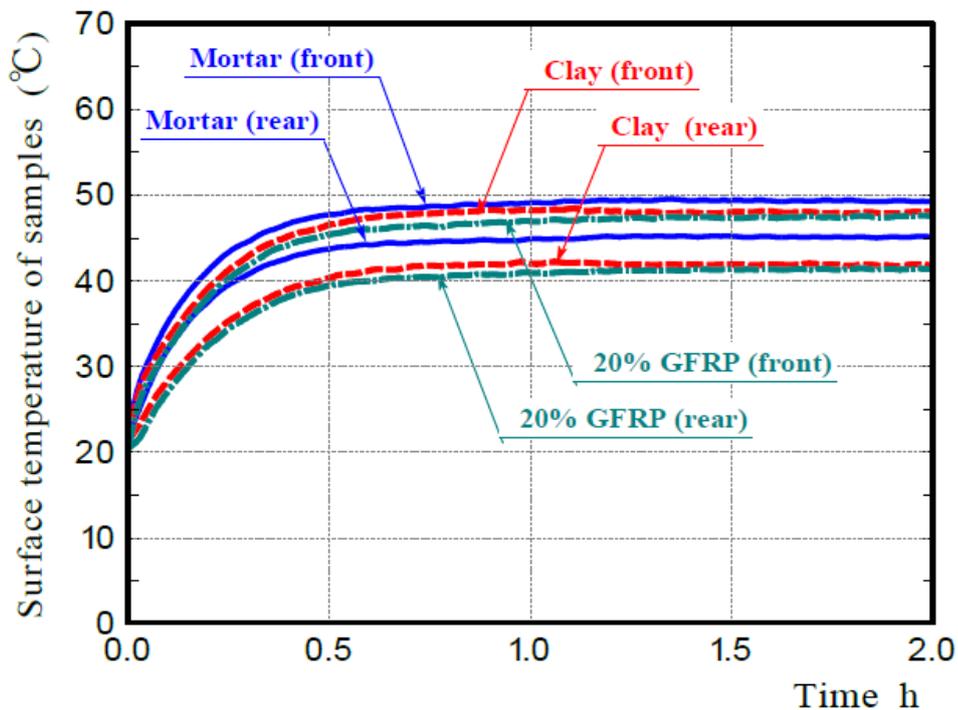


Figure 3.2 Temperature changes of specimens front and rear surface in dry condition

3.3 飽和吸水状態の試料の表面および裏面の温度変化

図 3.3 は飽和吸水状態の試料に光を照射した場合の表面および裏面温度変化を示したものである。x 軸は経過時間, y 軸は温度変化である。モルタル材の表面と裏面の温度変化は、約 2 時間後にほぼ一定となった。また、温度が一定となった時の値は乾燥状態の温度とほぼ等しくなった。

一方で、2 種類のセラミック試料の温度変化はモルタル材とは異なる温度変化を示した。clay セラミックの表面と裏面の温度は開始直後の 0.5 時間だけ急激に上昇したが、その後約 2 時間一定の低温で維持された。表面と裏面の温度は再度上昇し、約 6 時間後にほぼ一定となった。同様に 20%GFRP セラミック試料の表面と裏面の温度も 0.5 時間急激に上昇したが、その後ほぼ一定の低温で約 4 時間維持された。表面と裏面の温度は再び上昇し、約 10 時間後にほぼ一定となった。最終的に、すべての試料の表面温度はほぼ等しくなり、その温度は乾燥試料の最終的な温度に等しかった。

これらの結果は、吸水した試料からの蒸発熱による輻射熱低減効果を明確にしている。十分に吸水した 20%GFRP セラミックは、輻射熱による温度上昇をかなり長い時間にわたって抑制することが可能であることも同様に明らかにした。この結果から、ガラス繊維強化多孔質セラミックはヒートアイランド現象対策用の舗装ブロック材として使用できると考える。

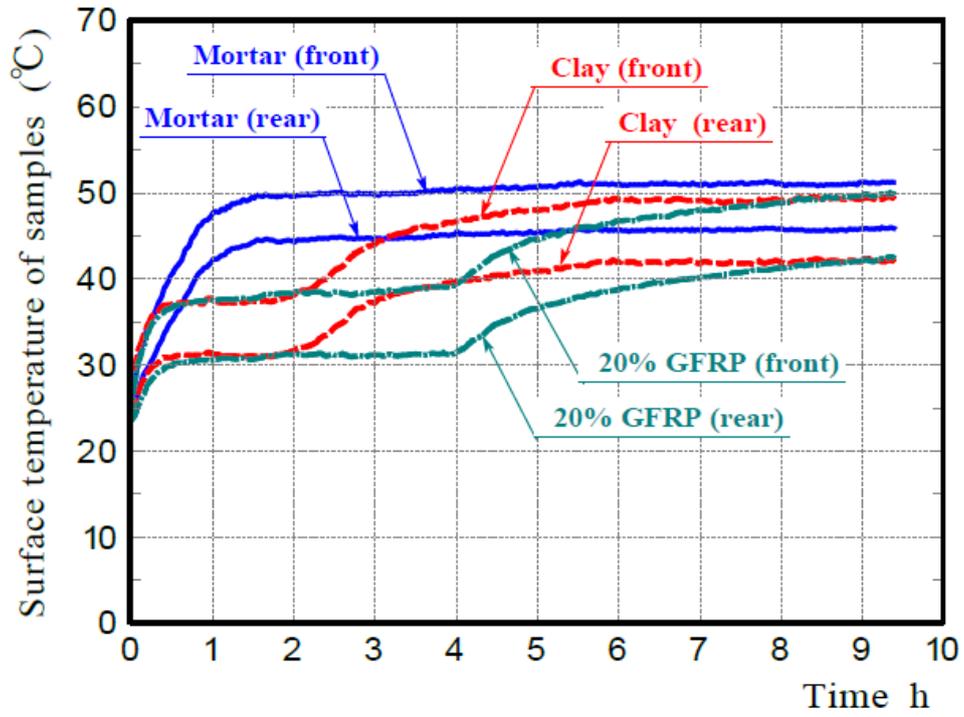


Figure 3.3 Temperature changes of specimens front and rear surface in water absorbed condition

3.4 水の蒸発により試料から奪われる熱量の考察

輻射熱による試料の温度変化は、赤外光を照射したときの乾燥試料と比較して、吸水した試料の表面温度変化を特定の時間低減することを示した。温度の低下は試料が吸収した水に作用する蒸発熱によって発生すると考えられる。図 3.4 (a) は吸水状態の試料に光を照射したときの累積蒸発量を示す。ここで、温度低減効果の大きい 20%GFRP セラミックから蒸発した水の量が一番多いことが分かる。この結果は、より多く水を含む試料から、より多くの水が蒸発することを確認できる。

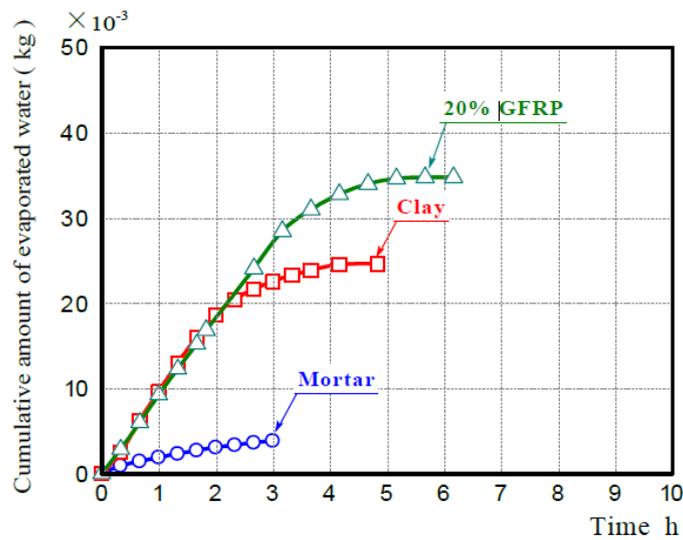
図 3.4 (b) は各試料に関する水の蒸発率と水の蒸発によって試料から吸収された単位時間当たりの熱量を示す。ここで、各試料の水の蒸発率は図 3.4 (a) の各曲線の傾きを示す。水の蒸発によって試料から吸収された単位時間当たりの熱量は、次のようにして得られた。

単位質量あたりの水の蒸発熱は $2452\sim 2380$ kJ/kg ($20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$)⁽¹²⁾である。この温度範囲では、熱量は大きく変化しない。したがって、質量あたりの蒸発熱を 2400 の一定値に固定した。この値を使用することによって、試料から蒸発した水の蒸発量を知ると水の蒸発によって試料から吸収された熱量を推定することができる。我々は、各試料の水の蒸発率と単位質量あたりの水の蒸発熱を掛け合わせることによって、水の蒸発により各試料から吸収された単位時間当たりの熱量を推定した。

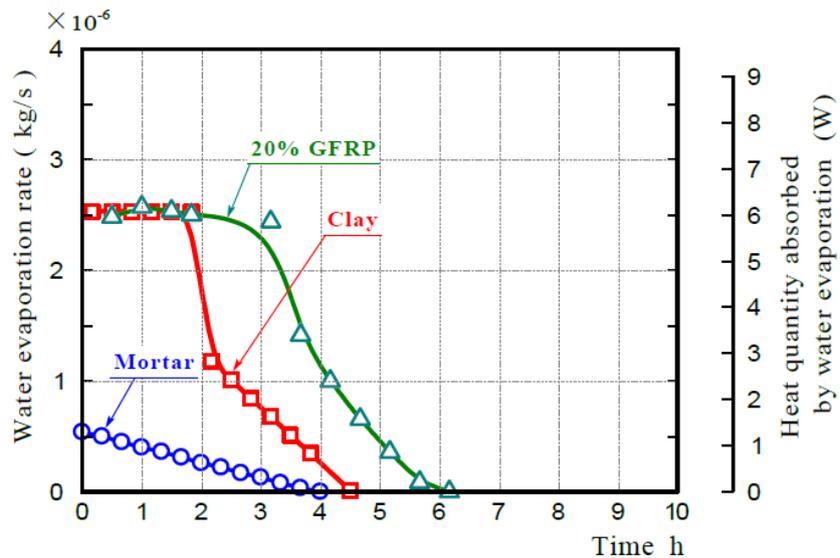
モルタル試料の水の蒸発速度はセラミック試料と比べて非常に小さく、試料に照射したとき徐々に減少する。試料から吸収された熱量も小さく、時間とともに徐々に減少した。したがって、水を吸収したモルタル試料の温度は、乾燥したモルタル試料の温度よりもわずかにゆっくり上昇すると考えられる。高い吸水容量のセラミック試料に関しては、20%GFRP セラミック試料と clay セラミック試料は、赤外光を照射した初期段階でほぼ同じ水の蒸発速度を示し、蒸発速度はそれぞれ約 2 時間及び 4 時間一定であった。これは特定の熱量が限られた時間にわたって試料から吸収されたためである。したがって、各セラミック試料表面は、特定の時間ほぼ一定の低温にたもたれた。温度がほぼ一定に保たれた後、

試料中の水が蒸発によって失われたので、表面温度は再度緩やかに上昇した。

次に、図 3.4 (b) から、20%GFRP セラミック試料の表面が一定の低温のままであった期間が、clay セラミック試料の約 2 倍であった理由を説明する。この期間は試料に含まれる水の量に依存し、高い吸水率を持つ材料は長期間輻射熱による温度上昇を制限できる。時間の経過に伴う水の蒸発によって試料から吸収される熱量の差は、実験的に確認される。



(a)



(b)

Figure 3.4 Cumulative amount of evaporated water, water evaporation rare and heat quantity absorbed by water evaporation

3.5 蒸発熱による試料の温度変化の有限要素解析

乾燥試料と飽和吸水させた試料に赤外光を照射したときの温度変化を測定し、蒸発熱により飽和吸水させたセラミックスの輻射熱低減効果を確認した。しかし、材料設計にあたっては、試料に含まれる水の量に応じた輻射熱低減効果があるため、任意の吸水能力を有するセラミックスの蒸発熱による輻射熱低減効果を定量的に評価することが望ましい。温度低減効果は実験的に確認されているが、保水性舗装ブロックの蒸発熱による温度低減効果を予測する一般的な方法は見当たらない。そこで保水性舗装ブロックの蒸発熱による温度低減能力を正確に予測する方法の確立が必要である。我々は有限要素解析を行い吸水した試料の蒸発熱による温度低減効果を推定することを目指した。

図 3.5 は 2 次元 FEM モデルを示す。表 3 に解析条件を示す。有限要素解析にはマーク/メントットコードを使用した。FEM モデルは、実験に使用した試料の断面に対応している。線 AB 及び CD は、それぞれ試料の前面と背面を示す。AB, BC, CD, DA において、空気と試料間の熱移動による均一な熱流束 Q_2 と AB において、輻射熱による均一な熱流束 Q_1 を割り当てた。さらに、AB, BC, CD, DA に水の蒸発による熱流束 Q_3 を割り当てた。熱流束 Q_3 は、各試料から吸収された単位時間当たりの熱量をすべての試料の表面積で割ることによって近似した。ここで、水の蒸発による熱流束 Q_3 の割り当てについては、地中に埋められた実際の舗装ブロックを想定すると、試料の表面上に限って分布させるべきである。この FEM 解析においては、すべての試料表面が空気にさらされる為、すべての試料表面に熱流束を設定する。

図 3.6 及び図 3.7 は、それぞれ FEM 解析による時間に対する表面の温度変化と試料の温度分布を示す。水を吸水した試料に赤外光を照射してから 10 時間後の温度分布を示す。試料についての暫時の表面温度変化は、FEM モデルの接点 P での温度変化を示す。FEM 解析から得られた各試料の温度は、図 3.2 および図 3.3 の実験結果と同様に時間的に変化する。FEM を用いて熱解析を行うことで、試料から蒸発した水の割合を測定することによる任意

の水の吸水容量と大きさを有するセラミック試料の蒸発熱による表面温度の低減効果を推定することができると考えられる。

Table 3.1 FEM analysis condition

	Mortar	Clay	20% GFRP
Density (kg m^{-3})	2042	1851	1642
Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1.5	0.88	0.54
Specific heat ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	900	1100	1100
Radiant heat (W m^{-2})	700	700	700
Coefficient of heat transfer between a sample and air ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	12	12	12

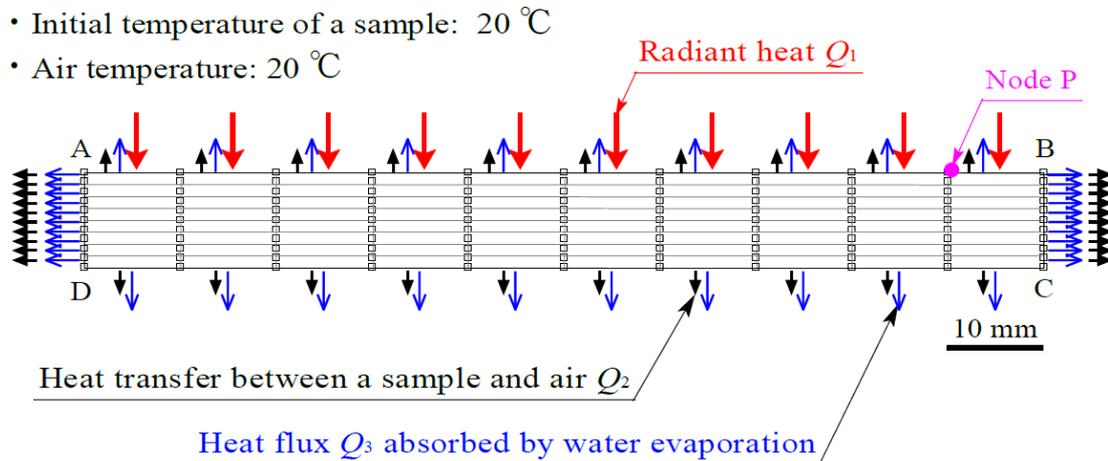


Figure 3.5 FEM model

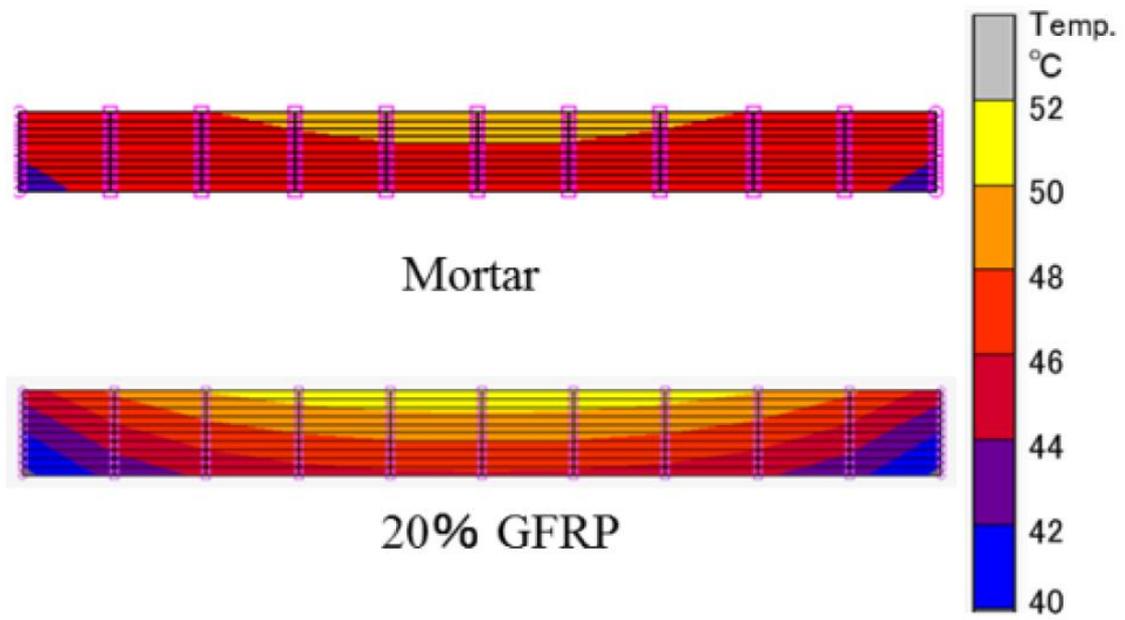
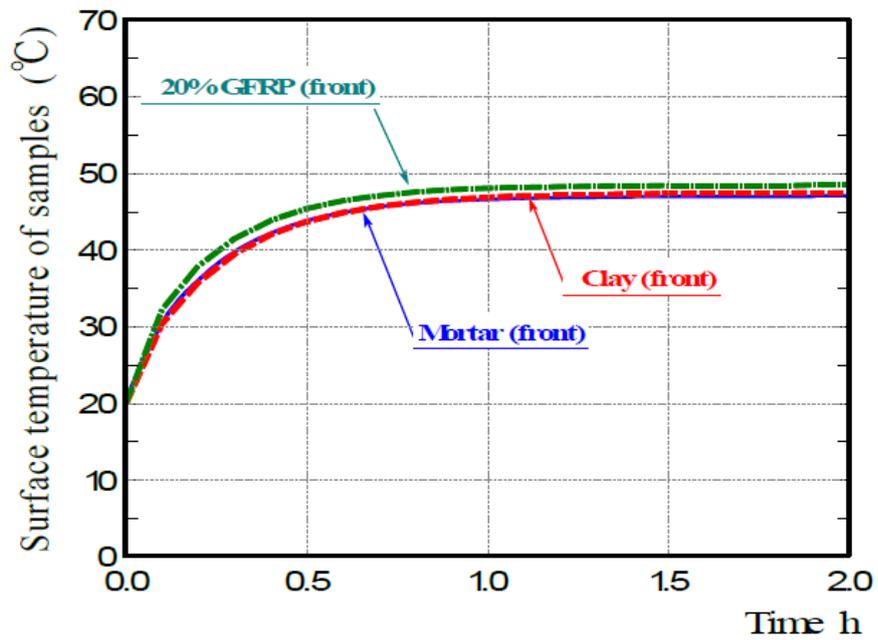
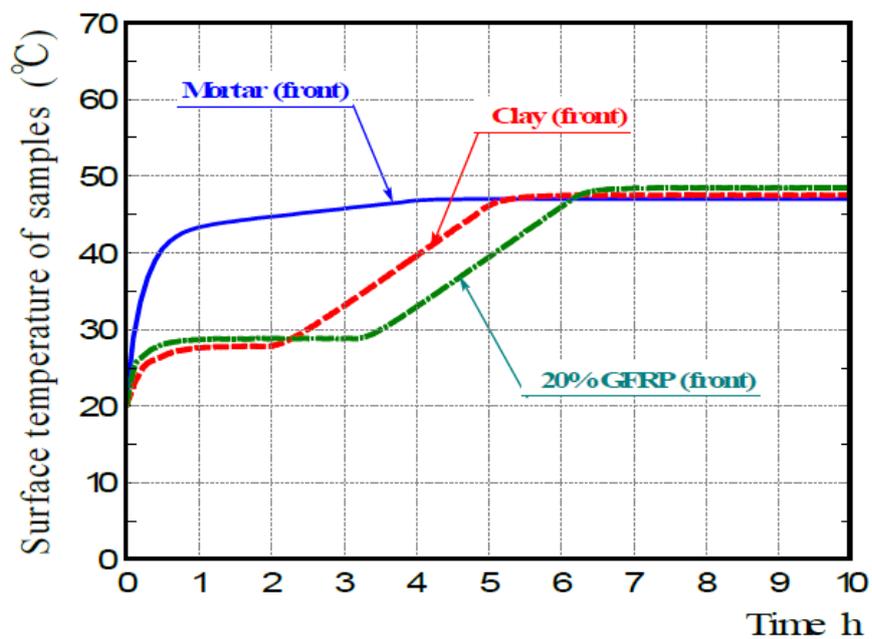


Figure 3.6 Temperature distribution of specimen cross section
subjected to radiant heat by infrared light



(a) Analytical solution of temperature change of sample surface during drying



(b) Analytical solution of surface temperature change of sample at saturated water absorption

Figure 3.7 Analytical solution of surface temperature change of sample subjected by radiant heat

第4章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスのゲリラ豪雨による路面冠水対策用の透水性舗装ブロックの開発

4.1 セラミックスの透水試験

透水性舗装ブロックとして粘土と GFRP からなるセラミックスを適用する場合、試料の透水係数が必要となってくる。そこで、本研究では JIS A1218 における土の変水位透水試験に基づいて、セラミック透水試験を行った。図 4.1 には試験の概略図と使用した試料の例を示す。

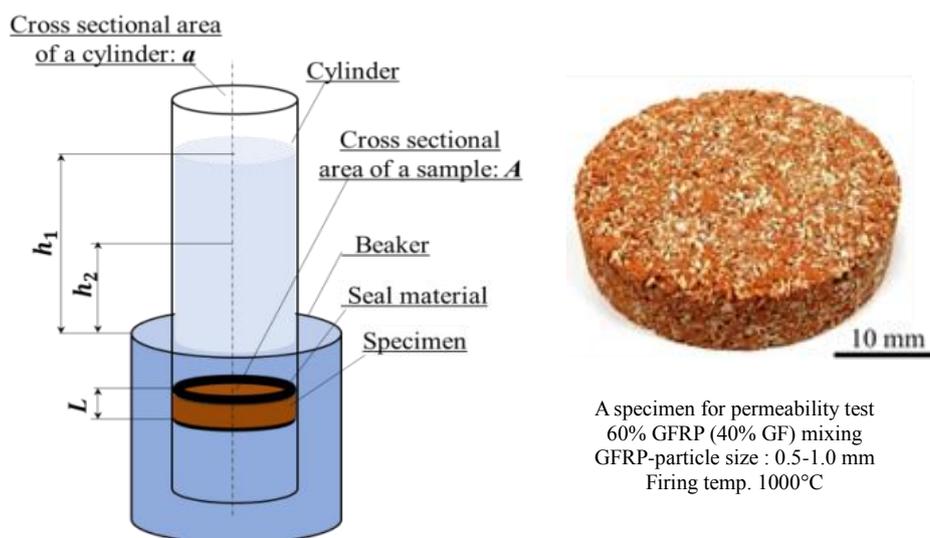


Figure 4.1 Schematic illustration of measurement of permeability coefficient of ceramic and example of used sample

セラミックの透水係数は次の式 (4-1) より産出した.

$$k_T = 2.303 \frac{aL}{A(t_2 - t_1)} \log_{10} \frac{h_1}{h_2} \quad (4-1)$$

ここで, k_T は透水係数, a は断面積, L は試料の厚さ, A は試料の断面積, h_1, h_2 は時刻 t_1, t_2 における水位である.

図 4.1 において, 内筒直径は 46 mm であり, 円筒断面積 a は 1662 mm² である. 試料の厚さ L は 10 mm であり, シール材で覆われた試料の面積を除いた正味の断面積 A は 841 mm² であった.

4.2 セラミックスの表面観察

ガラス繊維強化多孔質セラミックスの表面観察を行い、その外観および拡大図を図 4.2 に示す。混合した GFRP 内のガラス繊維がセラミックス内に残留していることが観察することができる。また、残留したガラス繊維同士が焼結により太い繊維状になっていることもわかる。

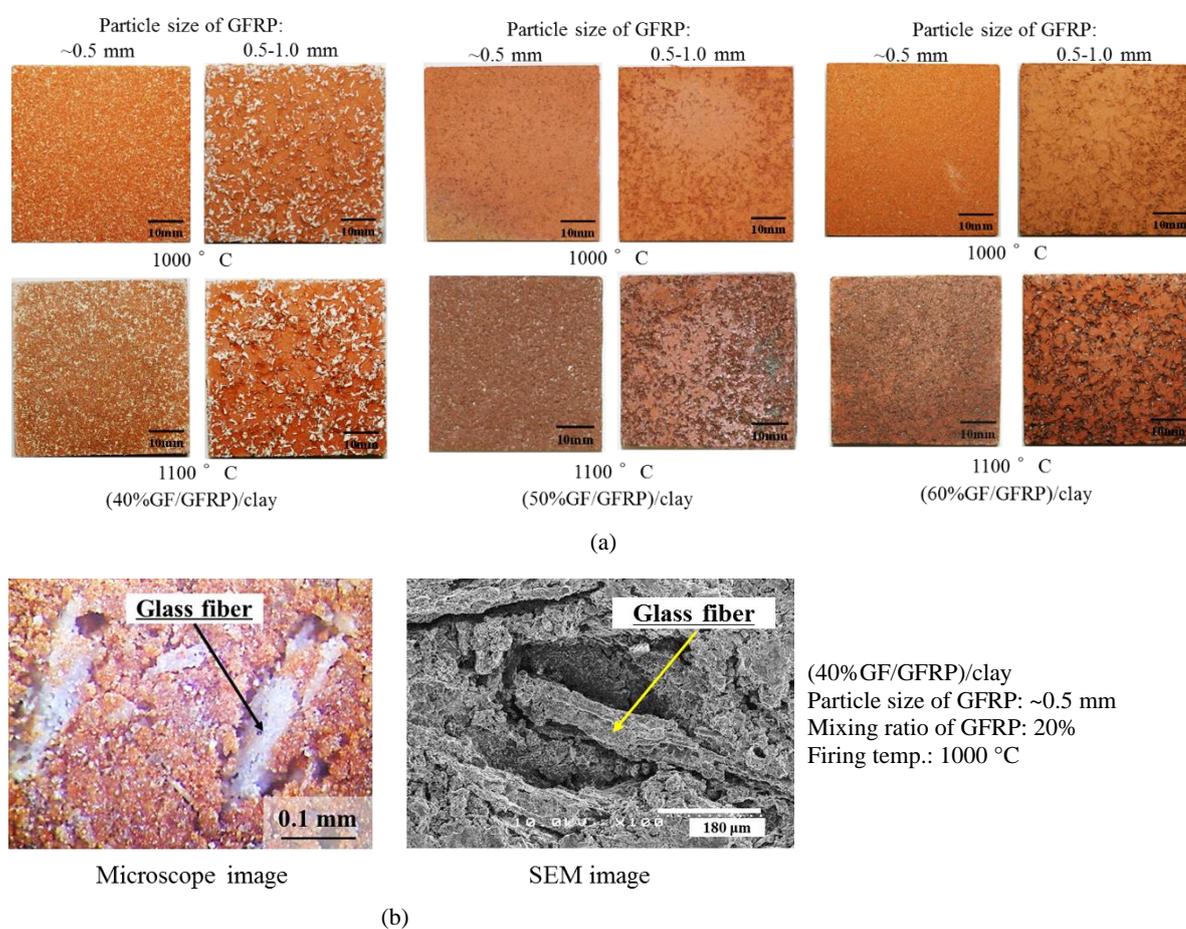


Figure 4.2 (a) Examples of GFRP/clay ceramics; and (b) ceramic surface structure.

4.3 樹脂混合率による曲げ強度の比較

これまで 2.4 項において作製したガラス繊維強化多孔質セラミックスの曲げ強度を評価していた。ここで、気孔率が上昇することによって曲げ強度が低下する関係を読み取ることができたため、気孔率上昇の要因となるセラミックス内の樹脂混合率に着眼し、樹脂混合率と曲げ強度の関係性を明らかにすることとした。

図 4.3 には樹脂混合率 (mass%) と曲げ強度の関係を示す。

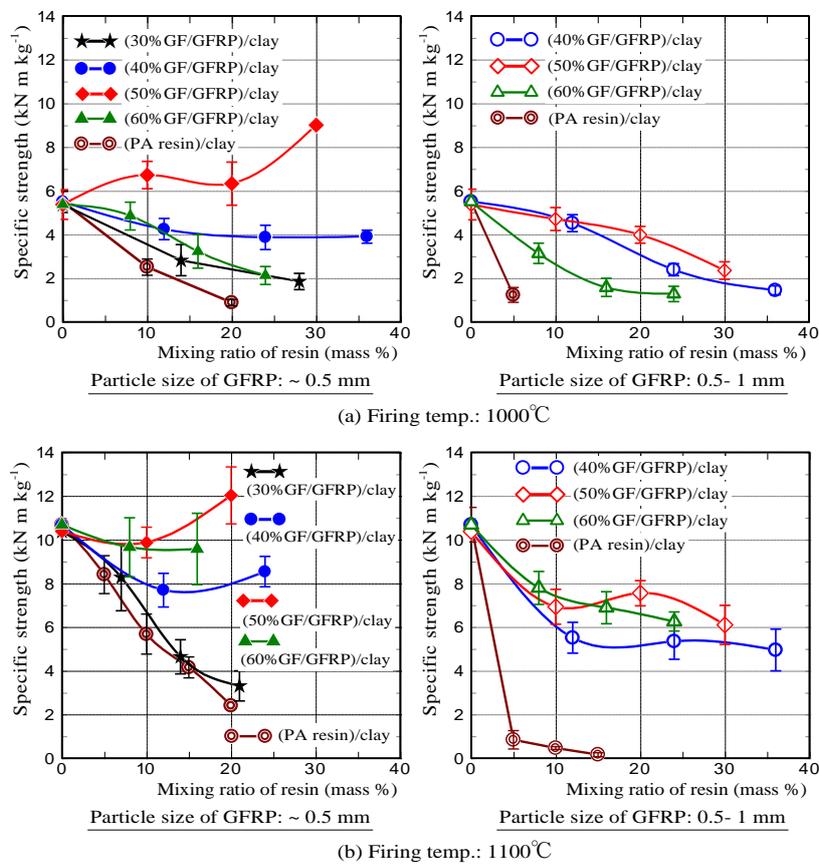


Figure 4.3 Bending strength versus porosity for GFRP/clay ceramics.

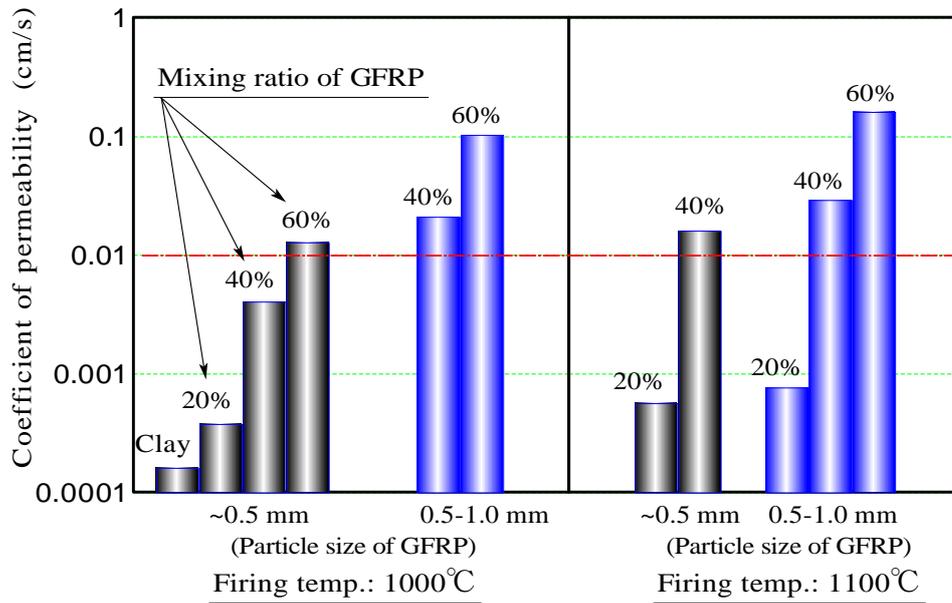
図 4.3 に示した結果から、樹脂の混合率が大きいほど強度が低下していることがわかる。また、同じ樹脂の混合率であっても、ガラス繊維を含まない樹脂のみを混合したセラミックスの強度はガラス繊維を含有したものに対して強度が低下していることがわかる。この

ことから、ガラス繊維強化多孔質セラミックスはガラス繊維によって強度低下が抑制されていることがわかる。

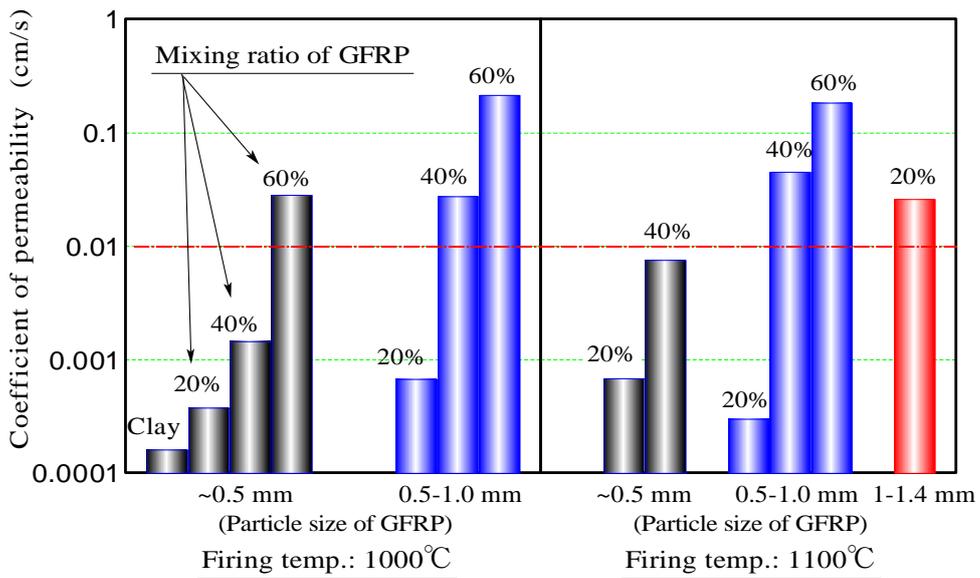
4.4 セラミックスの透水性の評価

図 4.4 にはセラミックスの透水係数を示す。GFRP と粘土からなるセラミックスは多くの作製条件で水を透過したが、粘土のみからなるセラミックスは水をほとんど通さないことがわかる。これは、混合した樹脂成分により相互接続のように形成された空孔が存在することが理由である。第 2 章で述べたように GFRP の混合率が高くなるほどセラミックスの気孔率も高くなり、その結果、セラミックスの透水係数も大きくなる。

ここで、透水性舗装ブロックには 0.01 cm/s 以上の透水係数が必要となる。このような透水係数を有する舗装ブロックは、 50 mm/h 以上の降雨量を透過させるとされている。



(a) GFRP containing 40% GF



(b) GFRP containing 60% GF

Figure 4.4 Water permeability coefficient of ceramics

ガラス繊維を 40%含有した GFRP を用いて作製し 1000℃で焼成したセラミックスはそれぞれ GFRP の粒径が 0.5mm 以下の時は混合率が 60%, 0.5~1.0mm の時は 40~60%のときに基準を満たす。1100℃で焼成したときは GFRP の粒径と混合比の条件はそれぞれ 40~60%で 0.5~1.0mm である。

ガラス繊維を 60%含有した GFRP を用いて作製したセラミックスは、焼成温度、GFRP の混合率と粒径がそれぞれ 1100℃、20%、1.0-1.4mm の時に基準を満たす、加えて、ガラス繊維を 40%含有した GFRP を用いて作製したのも同じ条件を満たす。

4.5 セラミックスの細孔分布

図 4.5 にはセラミックスの細孔分布を示す。測定方法は 2.3.1 節に記載したポロシメータを用いた水銀圧入法である。

透水係数が 0.01 cm/s 以上のセラミックスは数 μm ~ 数百 μm の細孔を有していた。

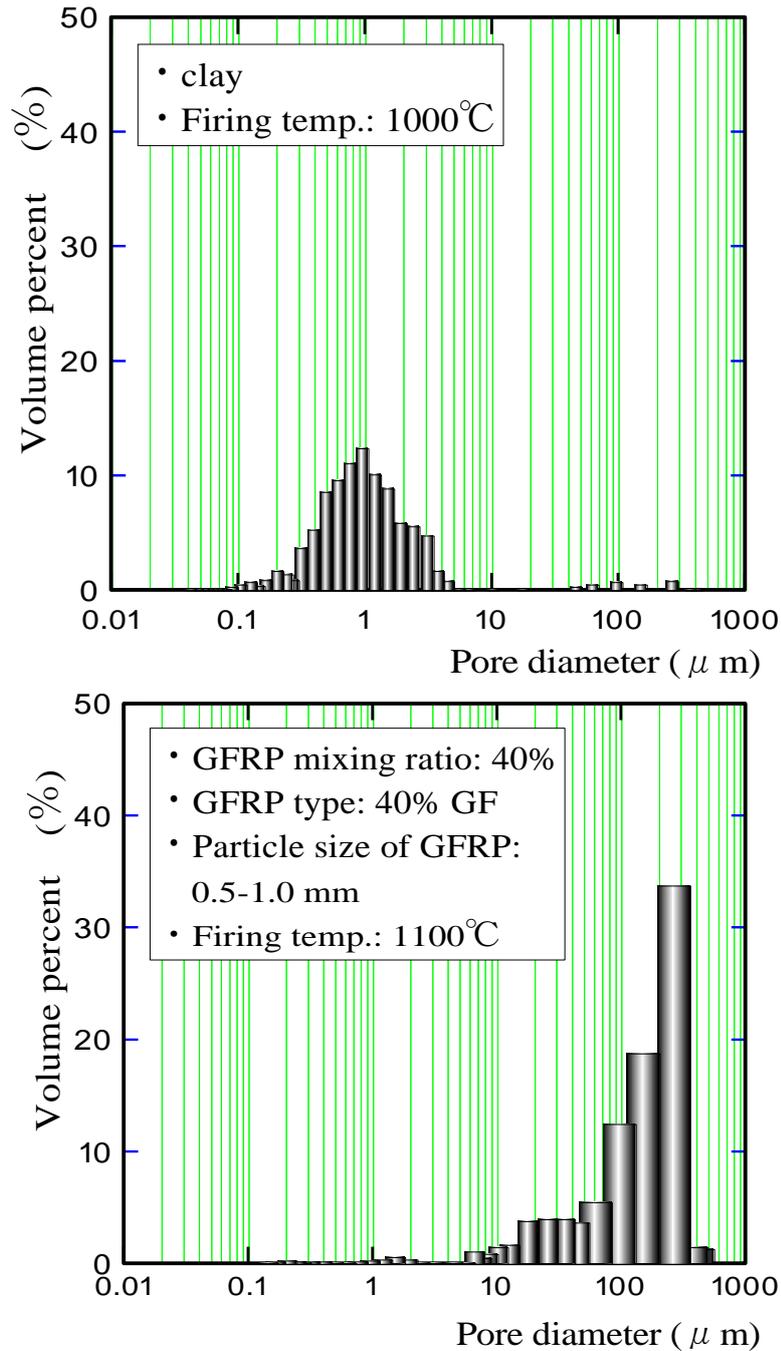


Figure 4.5 Pore distribution of ceramics composed of clay and GFRP

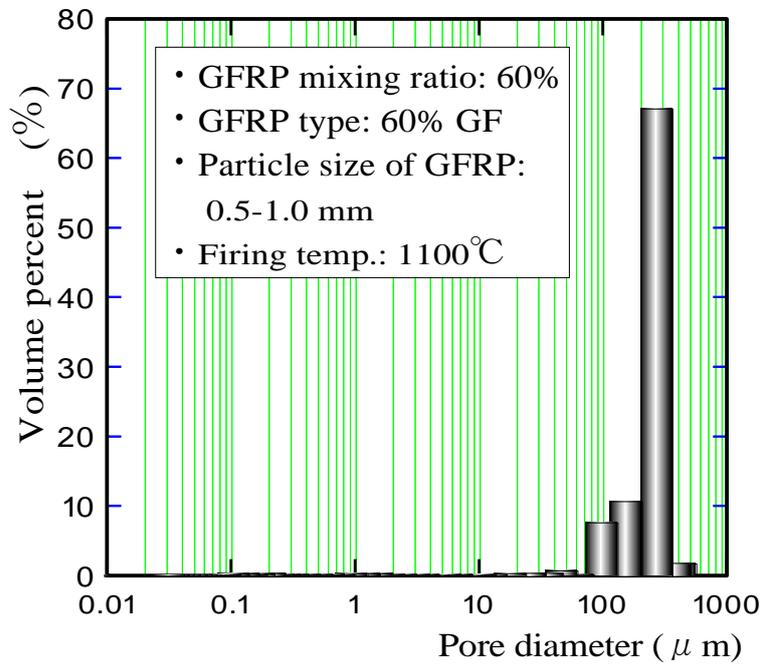


Figure 4.5 Pore distribution of ceramics composed of clay and GFRP

4.6 透水性舗装ブロックの作製条件の決定

表 4.1 には、透水性舗装ブロックとして適用可能な基準を満たす作製条件を示す。ここで、透水性舗装ブロックの強度基準は曲げ強度が 3 MPa 以上⁽¹⁰⁾、圧縮強度が 17 MPa 以上となっている。この強度と透水係数を考慮することで作製条件を決定した。

Table 4.1 Production conditions of ceramics applicable to water permeable pavement blocks

Firing temp. (°C)	1100								
	~0.5			0.5-1.0			1.0-1.4		
Particle size of GFRP (mm)	20	40	60	20	40	60	20	40	60
Mixing ratio of GFRP (%)									
40% GF	□	□	■	□					
60% GF	□	□		□	□ ■		□ ■		

□ Walkway block, ■ Water-permeable block

第5章 ガラス繊維強化多孔質セラミックスの再利用方法の検討

5.1 粘土と GFRP からなるセラミックスを再利用したセラミックスの作製方法

一般に、粘土系セラミックスは、それを粉砕し、得られたセラミック粉末を粘土と混合することにより、他のセラミック製品の原料として再利用することができる。ガラス繊維強化多孔質セラミックス (GFRP/粘土セラミックス) も粘土系セラミックスであるため、この手法を元に再利用について検討を行った。再利用したセラミックスの作製方法を以下に示す。

まず、GFRP/粘土セラミックスを粒径 0.5 mm 程度の粉体に粉砕し、10 MPa で粉体を固化させた。その後、1000°C で焼成してセラミックスを作製した。また、セラミック粉末と粘土を 1:1 の質量比で混合してセラミックスを製造した。図 5.1 (a) は、GFRP/粘土セラミック粉末のみから作製されたセラミックサンプルを示す。写真は、GFRP/粘土セラミックスをリサイクルできることを示している。

同様に、GFRP/粘土セラミック粉末を粘土と混合することによってセラミックスを作製することができた。図 5.1 (b) は、GFRP/粘土セラミック粉末と粘土を混合して作製したセラミックスの表面構造を示す。ここで、「リサイクル前」とは、元の GFRP/粘土セラミックスの表面構造を指し、「リサイクル後」とは、GFRP/粘土セラミック粉末と粘土からなるセラミックスのことをいう。



Ceramic type: 100% clay



GFRP type: 40% GF
GFRP particle size: ~0.5 mm
Ceramic type: 60% GFRP/clay



GFRP type: 60% GF
GFRP particle size: ~0.5 mm
Ceramic type: 60% GFRP/clay

(a)

Figure 5.1 Recycle ceramics

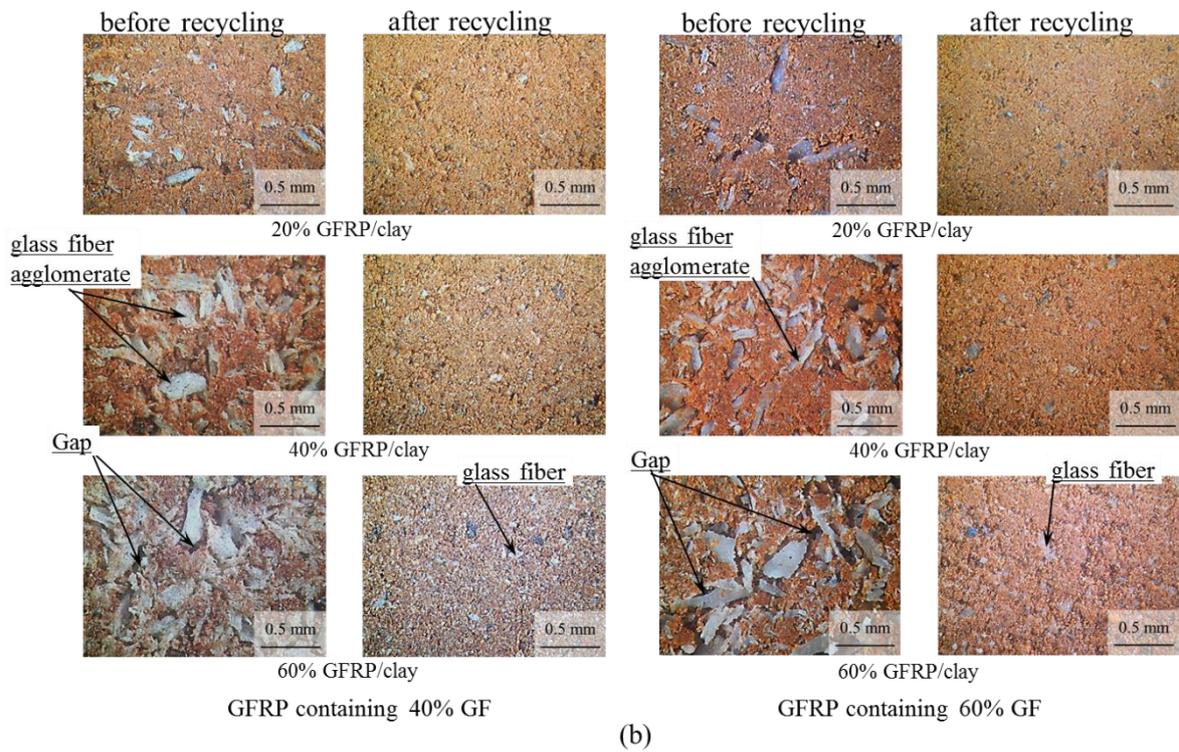


Figure 5.1 Recycle ceramics

元の GFRP /粘土セラミックスの表面構造において、GFRP に含まれるガラス繊維が焼結され、より大きな凝集体を形成することが分かる。ガラス繊維凝集体と粘土マトリックスとの間に多数の細孔または空孔も観察された。GFRP /粘土セラミックスと粘土からなるリサイクルセラミックスの表面構造は、粘土マトリックス中に分布するガラス繊維凝集体が小さく、粉砕過程で消失して大きな孔が見られなかった。セラミックスを GFRP /粘土セラミック粉末のみで作製した場合、接着性が悪く、目的の形状に固化させることが困難であった。さらに、リサイクルされたセラミックスは、高い強度を持たなかった。したがって、実用的な再利用のためには、GFRP /粘土セラミックスはいくらかの粘土と混合するべきである。

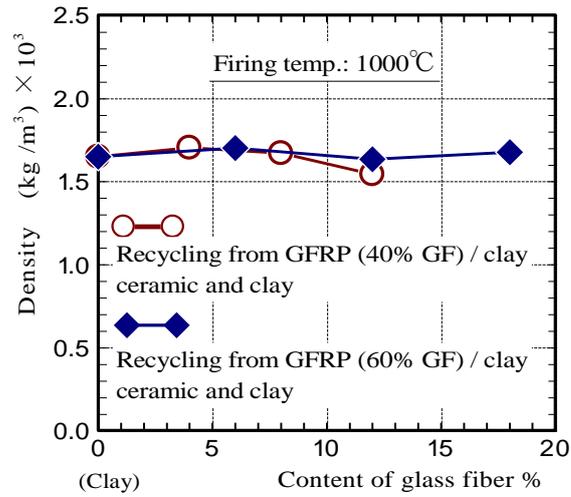
5.2 GFRP/粘土セラミックスの粉末と粘土からなる再利用セラミックスの材料特性

図 5.2 は、GFRP /粘土セラミック粉末と粘土を 1 : 1 の質量比で混合して作製したリサイクルセラミックの密度、見かけの気孔率および曲げ強度を示す。x 軸は、リサイクルされたセラミックスに含まれるガラス繊維の含有量を表す。

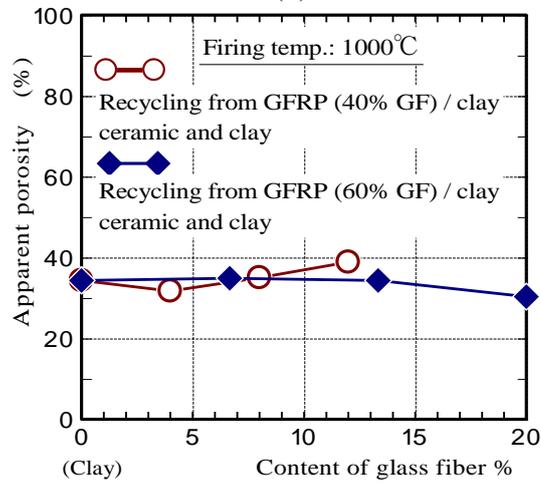
GFRP /粘土セラミック粉末と粘土を原料として新たなセラミックスを作製する場合、含まれるガラス繊維の含有量や GFRP /粘土セラミックの種類にかかわらず、ほぼ一定の密度と気孔率を有していた。リサイクルされたセラミックスは、粘土のみから作られたリサイクル前の元のセラミックよりも小さな密度と大きな気孔率を有していた。これは、GFRP /粘土セラミック粉末が粘土よりも著しく低い粘性を有するため、粒子間の接着力が低いため、粉末が鋳型内で高密度に固化しなかったためである。前述のように、リサイクル前の GFRP /粘土セラミックの曲げ強度は、GFRP の混合率を増加させると、その気孔率が増加するため、減少した。

対照的に、リサイクルされたセラミックの曲げ強度は、ガラス繊維または GFRP 混合比の含有量を増加させると増加した。リサイクルセラミックスはほぼ一定の気孔率を有しているため、複合材強度の混合則に基づいてガラス繊維含有量を増加させると曲げ強度が増加すると考えられている。リサイクルされたセラミックの構造および曲げ強度の結果は、GFRP /粘土セラミックがリサイクル後に粒子強化型の複合材料となったことを示している。

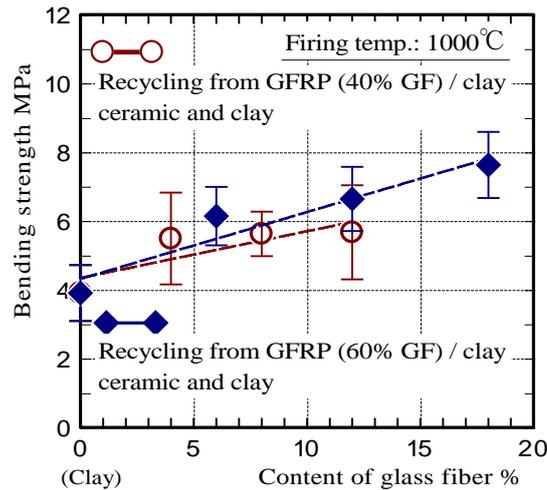
以上の結果から、粘土と GFRP からなるセラミックスを再利用できることが確認された。



(a)



(b)



(c)

☒ 5.2 Density, porosity, bending strength of recycled ceramics composed of GFRP / clay ceramic powder and clay

第6章 結 言

まず、廃棄 GFRP を再利用しヒートアイランド現象を緩和するために、セラミックスの使用によって輻射熱を緩和できる廃棄 GFRP と粘土からなる舗装ブロックを開発することを目的とした。粘土/GFRP セラミックは舗装ブロックとして使用するための十分な強度を有し、多孔質な性質より容易に吸水する能力を有する。これは蒸発による輻射熱の低下をもたらした。また、熱伝導率は粘土のみのセラミックやモルタルよりも低かった。粘土と GFRP からなるセラミックは、外壁や屋根のタイルとして使用した場合、夏季の屋内温度を下げる事ができる。以上のことから、ヒートアイランド現象への対策として、舗装ブロックや建築用のタイルなどの土木工学材料に使用することができる。

次に、粉碎した GFRP と粘土を混合し焼成することにより、透水性舗装ブロックの強度と透水係数の基準を満たすセラミックスが作製可能か検討するために、ガラス繊維を 40% または 60% 含有した GFRP を用いて焼成温度、GFRP の粒径、粘土と粉碎した GFRP の混合率を調節することにより試験片を作製した。そして、曲げ強度、圧縮強度、および透水試験を試料に対して行った。その結果、ガラス繊維が 40% の GFRP を使用した場合、GFRP、粒径、焼成温度の混合比がそれぞれ約 60%、0.5 mm 以下、1100°C の場合にセラミックスが基準を満たした。ガラス繊維 60% を含む GFRP を使用した場合、GFRP の混合率、粒径および焼成温度が 40%、0.5-1.0 mm および 1100°C、または 20%、1.0-1.4 mm および 1100°C の場合に基準を満たした。この結果は、GFRP /粘土セラミックスを粉碎し、焼成前に粉末を凝固させることによってセラミックを再び製造できることを確認した。

最後に、ガラス繊維強化多孔質セラミックスのリサイクル性について検討を行った。リサイクルされたセラミックスは、以下の特徴を有していた。GFRP /粘土セラミックスの気孔率は、GFRP 混合比を増加させると増加した。対照的に、GFRP /粘土セラミック粉末および粘土からのリサイクルセラミックは、ほぼ一定の気孔率を有していた。GFRP /粘土セラミックスの曲げ強度は、GFRP の混合比を増加させると減少した。対照的に、GFRP /粘土セラミ

ック粉末および粘土からの再生セラミックの曲げ強度は、GFRP 混合比の増加と共に増加した。この結果から、GFRP を再利用したセラミックスとは材料特性の異なるセラミックスが作製可能であり、新たに路面材や建築剤として使用されることが期待される。

以上の結果から、粘土と GFRP からなるセラミックスは、ゲリラ豪雨の影響を打ち消すために、土木材料としての透水性舗装ブロックに使用されることが期待される。

参考文献

- (1) Nagaoka, T., Value-Added Recycling of Disposal Plastics, *Journal of the JSTP*, Vol. 49, No. 566 (2008), pp. 175-179.
- (2) Ministry of the Environment, 2010, “Annual Report on the Environment and the Sound Material-Cycle Society in Japan 2010”, pp. 1-82.
- (3) Yang, Y., Boom, R., Irion, B., Heerden, D., Kuiper, P. and Wit, H., 2012, Recycling of Composite Materials, *Chemical Engineering and Processing*, No. 51 (2012), pp. 53-68.
- (4) Kinoshita, H., Kaizu, K., Takeda, T., Miyagi, H., Kawamura, R., Ikeda, K., Development of High Strength Porous Specimen by Recycling of Waste Glass Fiber Reinforced Plastics, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.76, No. 771 (2010), pp. 1507-1513.
- (5) Kinoshita, H., Nakazono, T., Oyamada, M., Yuji, T., Ando, T., Ikeda, K., Kaizu, K., Kobayashi, T., Fukuyama, H., Kawasaki, H., Development of high-strength porous tiles produced by recycling glass fibers in waste GFRP - Influence of particle size of GFRP on properties of tiles-, *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, Vol. 11, No. 3 (2011), pp. 241-248.
- (6) Kinoshita, H., Kaizu, K., Hasegawa, S., Ando, T., Kawamura, R., Ikeda, K., Kobayashi, T., Fukuyama, H., 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.
- (7) Kinoshita, H., Yuji, T., Yasuda, Y., Okamura, Y., Yasui, K., Sezaki, M., Environmental Harmony-Type Pavement Blocks Made from Clay and Waste GFRP, *International Journal of Civil, Structural, Environmental and Infrastructure Engineering Research and Development*, Vol. 6, Issue 1 (2016), pp. 51-60.
- (8) Kinoshita H, Kaizu K, Hasegawa S, et al. (2013) Production and Material Properties of Ceramic From Waste Glass Fiber Reinforced Plastic. *J Environ Eng* 8: 27–40.
- (9) Yasuda Y, Kinoshita H, Yasui K, et al. (2016) Ceramics utilizing glass fiber-reinforced plastic as civil engineering materials to counteract the heat island phenomenon. *Mech Eng J* 3: 16-00078.
- (10) Architectural Institute of Japan ed. (2009) Japanese Architectural Standard Specification JASS 7 Masonry Work. MARUZEN-YUSHODO Co., Ltd., Tokyo, 329–343.
- (11) Yamada M (1992) High Strength Phenolic Molding Compounds. *J Thermosetting Plast* 13: 44–58.
- (12) The Japan Society of Mechanical Engineering ed., *JSME Heat Transfer Handbook* (1993), pp. 375-376.
- (13) The society for the study on suppressing temperature rise of road surface, Technical data of water retentive pavement Ver.3 (2011), (online), available from <http://www.coolhosouken.com/images_h2/data02.pdf>, (accessed on 30 January, 2016).

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、宮崎大学工学部の 木之下 広幸 准教授、河村 隆介 教授には、終始、懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました。このたび本論文を提出させていただくにあたり、あらためて心から深く御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、ご指導とご鞭撻をいただきました宮崎大学工学部の 申 炳録 教授、森田 千尋 教授、ならびに宮崎大学農学部の 佐伯 雄一 教授に深く御礼申し上げます。

そして、研究を行うにあたりご協力いただきました宮崎大学工学部技術職員の 安井賢太郎氏に深く感謝申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたりご協力いただきました宮崎大学工学部材料工学研究室の学生諸君に心から感謝申し上げます。