

廃ガラスを利用した軽量材料の開発

工藤 和彦, 橋本 祐二, 稲野 浩行, 野村 隆文
吉田 憲司, 赤澤 敏之, 皿井 博美

Development of Light-weight Materials with Waste Glass

Kazuhiko KUDOH, Yuji HASHIMOTO, Hiroyuki INANO, Takafumi NOMURA
Kenji YOSHIDA, Toshiyuki AKAZAWA, Hiromi SARAI

抄 録

全国で大量に発生する廃ガラス(カレット)の再利用技術開発の一環として,廃ガラスの低温熔融性に着目し,炭酸塩などを加え,焼成することによって,軽量発泡材料(泡ガラス)の開発を試みた。カレット(−0.5mm)に炭酸カルシウムなどの発泡剤や成形助剤を添加,プレス成形後,800~900℃で焼成,研削することによって,かさ密度200~400kg/m³,熱伝導率0.09~0.14W/m・Kの軽量断熱性のある材料が得られた。また,吸音率測定結果から,この材料は,1000Hz付近に吸音ピークを持つ吸音特性を示し,吸音材としての利用が期待できる。

キーワード: 廃ガラス, カレット, 泡ガラス, 軽量材料, 吸音材

Abstract

Light-weight materials (foaming glass) were prepared from waste glass (cullet) for the purpose of recycling to building material (interior). Cullet added foaming agent (calcium carbonate, dolomite and others) and binder (bentonite) were pressed and sintered at 800-900°C. We found that obtained foaming glass have light-weight, heat insulating and sound absorbing characteristic, respectively bulk density 200-400kg・m⁻³, thermal conductivity 0.09-0.14W・m⁻¹・K⁻¹ and normal incidence absorption coefficient 0.8-0.9 at 1000Hz.

KEY-WORDS: Waste Glass, Cullet, Foaming Glass, Light-weight Material, Sound Absorbing Material

1. はじめに

国内では,年間100万トンを超える使用済みガラスびんが,再利用されずに埋め立てなど廃棄処理されている。一方,平成9年に施行された容器包装リサイクル法によって,使用済みガラスびんの回収と再利用が制度化されたため,自治体などによる回収が進んでいる。現在,回収されたガラスは,びん原料,グラスウール原料として使われている他,タイルや道路用骨材としての利用が始まったところである。

本研究は,廃ガラスの再利用技術開発の一環として,廃ガラスの低温熔融性に着目し,炭酸塩などを加え,焼成することによって,軽量発泡材料(いわゆる泡ガラス)を作製し,内装用建材としての利用を図るものである。

泡ガラスの製造については,米国 Pittsburgh Corning Corporation の製品に代表されるように,これまで多くの研究がなされている^{1)~3)}。基本となる原理は,ガラス微粉末中に炭酸塩やカーボンなどの発泡剤を添加し,850℃付近のガラスの熔融温度近傍で加熱発泡させた後,冷却するものである。それらの用途としては,不燃性,軽量断熱性などの性質を活かし,建築用断熱材などへの利用が図られている。また,最近では,土木用資材としての利用も検討されている⁴⁾。筆者

事業名: 中小企業技術開発産学官連携促進事業

課題名: 軽量体成形技術を用いた低温焼結セラミックスの開発

らは、発泡剤として炭酸カルシウムを用いた泡ガラスの基礎的製造条件について、すでに報告しているが⁵⁾、本報告では、内装用吸音材としての適用を目的に製造条件などについて検討した。

2. 試験方法

2.1 供試材料

供試カレットは、市中より回収された主にびんガラスに由来する廃ガラスで、旭川合材(株)において、粒径2.5mm以下に粉碎されたものである。このカレットを当场において、さらに、ポットミルで乾式16時間微粉碎し、0.5mm以下に分級したものを使用した。

カレットの色による成分のばらつきを把握するため、蛍光X線分析装置(理学電機工業(株)製, RIX3000)によるオーダー分析を行った。また、カレットの色の違いによる粘度と温度との関係を調べるため、高温粘性測定装置(HK1110, 早坂理工(株)製)を用いて粘度曲線を測定した。この測定方法は、溶融したカレットが入った白金のつぼ内で、コーンロータ(回転子)を回転させ、その時の抵抗トルクから粘度を算出するもので、一般に、回転円筒法と呼ばれている⁶⁾。

発泡剤として炭酸カルシウム(CaCO₃, 市販特級試薬)、塩基性炭酸マグネシウム((MgCO₃)₄・Mg(OH)₂・5H₂O, 市販特級試薬)、ドロマイト(CaCO₃・MgCO₃, 市販品)について検討した。成形助剤としてベントナイト(市販品)を使用した。上記試料については、熱分析装置(TG/DTA6300, セイコーインスツルメント(株)製)により、TG-DTA 曲線を測定した。測定は、昇温速度10℃/min, 空気100ml/min 流通下で行った。

また、結合剤として水溶性セルロースエーテル(メトローズ, 90SH-15000, 信越化学工業(株)製, 以下, MC と略記)を0.5mass%の水溶液として使用した。

2.2 軽量材料の製造方法

表1 図1に軽量材料の基本配合及び製造フローを示した。0.5mm以下に微粉碎したカレットに発泡剤と成形助剤を添加し、0.5mass% MC 水溶液を噴霧しながら、転動型造粒機(オムニミキサ, OM-10E, 千代田技研工業(株)製)を用いて造粒した。本機は、底部のラバーボウルが転動すること(最大回転数約500r/m)によって、試料を非破壊で混合・造粒するものである。室温乾燥した造粒物を金型に充填し、成形圧400kgf/cm²でプレス成形後、高速昇温電気炉で焼成した。焼成温度は、750, 800, 850, 900℃とし、各温度で30分保持した。なお、所定焼成温度までの昇温速度は、150℃/hとした。焼成後の試料は、表面を研削し仕上げた。

表1 軽量材料の基本配合

	主原料	発泡剤			成形助剤	結合材
原料名	カレット	炭酸カルシウム	ドロマイト	塩基性炭酸マグネシウム	ベントナイト	MC 0.5mass%
配合量	100	2			3	18

(部)

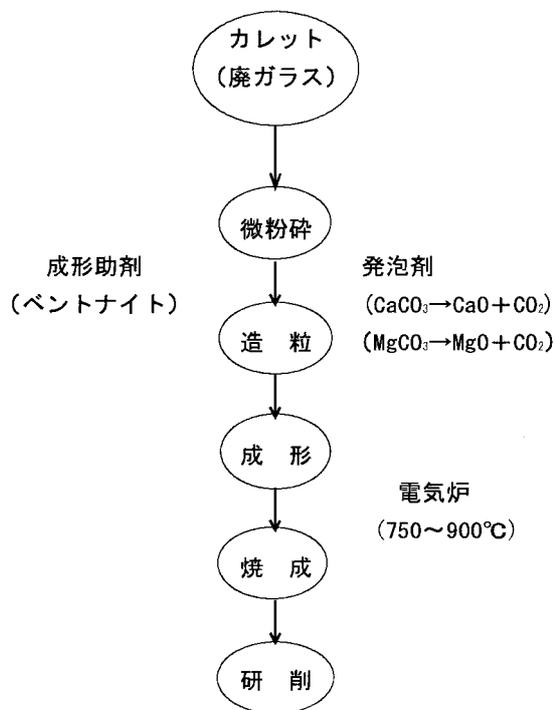


図1 軽量材料(泡ガラス)の作製フロー

2.3 物性測定

試料のかさ密度は、105℃で乾燥した試料の質量と寸法の実測値から求めた。

試料の曲げ強さは、無機多孔質保温材(JIS A 9510)の3点曲げ試験方法に準じ、オートグラフ(AG-50KNG, 島津製作所製)により測定した。なお、支点間距離は18cm, 荷重速度0.5mm/minとした。

試料の断熱性の指標として、熱伝導率を測定した。熱伝導率は、非定常熱線法の原理に基づく迅速熱伝導率計(Kemtherm QTM-D3, 京都電子工業(株)製)により測定した。

また、試料の吸音特性を調べるため、管内法による垂直入射吸音率(JIS A 1405)を測定した。なお、測定には、音響管式吸音特性測定システム(株)小野測器製)を使用し、100~2000Hzの低音から中高音領域までの周波数における吸音率を測定した。図2に供試した装置の音響管部(模式図)を示した。吸音率は、下式により算出した。

$$\text{吸音率 } \alpha = 1 - I_r / I_i$$

I_i ; 試料に垂直に入射した音の強さ

I_r ; 反射した音の強さ

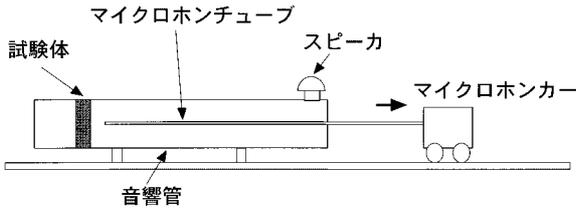


図2 垂直入射吸音率測定装置（音響管部）

3. 結果と考察

3.1 供試カレットの化学組成と高温粘性

表2に供試カレットの色と主要組成の関係を示すが、色による成分のばらつきは小さいことが分かった。なお、表中、白色というのは、無色カレットのことである（以下、同様に表記）。

図3にカレット色別の粘度曲線を示した。温度が低くなるにつれ、粘度が高くなり、1050℃では、コーンロータが回転できず、測定不能となった。測定した4色の中では、白色がもっとも粘性が高く、最も粘性の低かった青色に比して、同じ粘度を得るためには、約30℃高い温度が必要であることが分かった。なお、以下の泡ガラスの製造試験においては、製造条件に関する因子を限定するため、供試カレットは白色を使用した。

表2 供試カレットの色と主要組成（酸化物換算値）

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	others
白色	12	0.4	1.6	74	1.0	11	0.1未満	0.3
青色	12	0.6	2.0	73	1.0	11	0.1	0.3
茶色	12	0.2	1.9	74	1.2	11	0.4	0.1
緑色	12	0.3	1.8	73	1.2	11	0.1	0.2

(mass%)

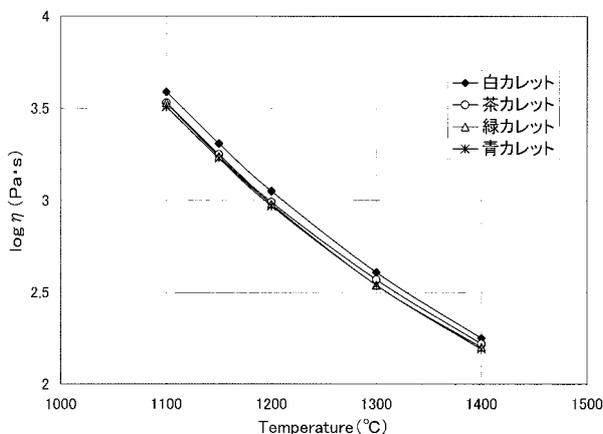


図3 廃ガラスの粘度曲線

3.2 発泡剤の熱分析

図4に供試した発泡剤のTG（熱重量）曲線を示した。炭酸カルシウム、ドロマイトは、600～800℃にかけて、約50%

の重量減少が見られた。これらは、炭酸塩の分解によるものであり、ドロマイトの方が約50℃低温で分解することが分かった。また、塩基性炭酸マグネシウムは、500℃までに分解が終了し、約60%の重量減少が見られた。しかしながら、この試薬では泡ガラスを作ることができなかった。これは、びんガラスや窓ガラスのように一般にソーダ石灰ガラスと呼ばれるガラスは、通常、600℃付近から軟化が始まるので、塩基性炭酸マグネシウムの分解温度では発生したガスを捕捉することができなかったためと考えられる。したがって、以降の試験には、この発泡剤を使用しなかった。

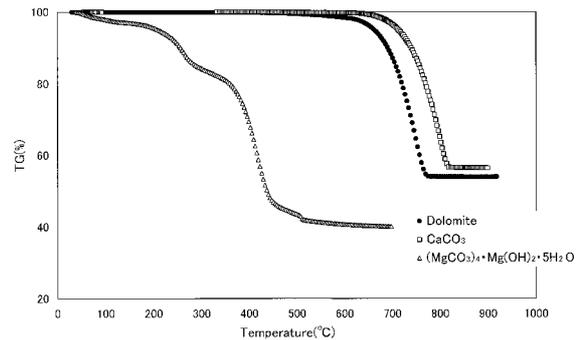


図4 発泡剤のTG曲線

3.3 転動型造粒機による造粒特性

予備試験から、供試した造粒機では、試料の量と噴霧するMC水の量及び回転速度によって、造粒物の粒度が大きく異なることが分かった。本研究目的である軽量断熱性を持つ吸音材を得るためには、造粒物の粒度がどの程度必要かについては、未知のため、直径1～4mm程度の粒子を得ることを目標として造粒試験を行った。

本試験では、カレット3kgをベースとして、発泡剤、成形助剤を乾式で混合した後、0.5mass% MC540gを噴霧しながら、回転数350r/mの条件下で試料を造粒した。作製した造粒物を4種類のふるいによって分級し、その粒度分布を調べた。

図5にその平均粒度分布を示した。1mm以下の微粉、1～4mmの小～中粒径のもの、4mm以上の中～大粒径のものが、おおよそ3分の一ずつ生成することが分かった。造粒物の粒度が焼成時の発泡及び物性に影響を与えることは予測されるが、詳細については今後の検討課題である。

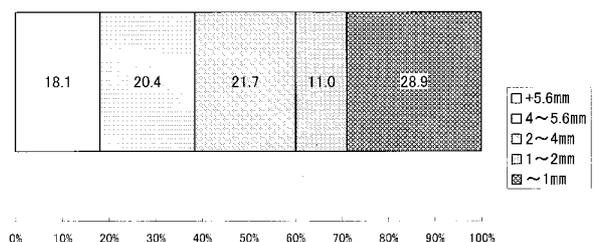


図5 造粒物の平均粒度分布

3.4 軽量材料の物性

図6に試料の焼成前と850℃焼成、発泡後の写真を示した。焼成によって、元の体積の約6倍に膨張した。

図7に試料の焼成温度とかさ密度の関係を示した。750℃では、試料の発泡が十分ではなく、かさ密度も約400～500kg/m³と大きい。焼成温度が上がるにつれ、発泡が進み、850℃では、200～300kg/m³となった。しかしながら、900℃では、850℃のかさ密度とほぼ同じか、若干、大きくなる試料も見られた。これは、温度の上昇に伴い、ガラスの粘性が小さくなる（流動性が大きくなる）ことに関連していると考えられる。

図8に800℃及び850℃焼成試料のかさ密度と熱伝導率の関係を示した。参考までに泡ガラス市販品とALCコンクリートの文献値²⁾を図中にプロットした。熱伝導率は、0.09～0.14W/m・Kの範囲にあり、かさ密度とほぼ正の相関を示した。これらの値は、泡ガラス市販品より、幾分か、かさ密度と熱伝導率の数値は劣るものの、ALCコンクリートよりも軽く、熱伝導率も同程度で、軽量断熱材としての利用が有望と考えられる。

図9に試料のかさ密度と曲げ強さの関係を示した。曲げ強さは50～200N/cm²の範囲にあり、かさ密度とほぼ正の相関を示した。これらの曲げ強さの値は、市販品²⁾と同等以上で

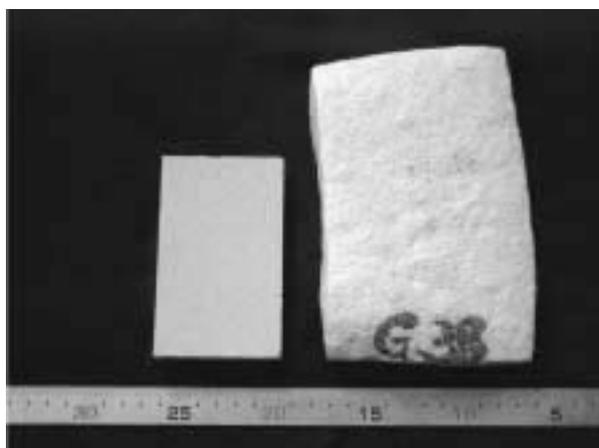


図6 焼成発泡前後の試料形状

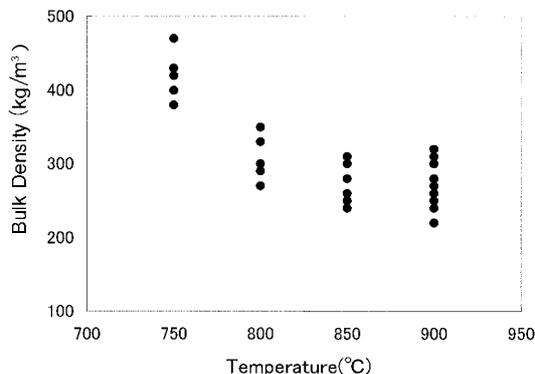


図7 焼成温度とかさ密度の関係

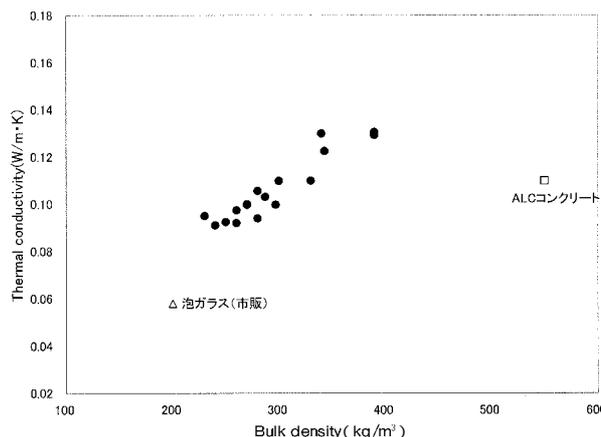


図8 かさ密度と熱伝導率の関係

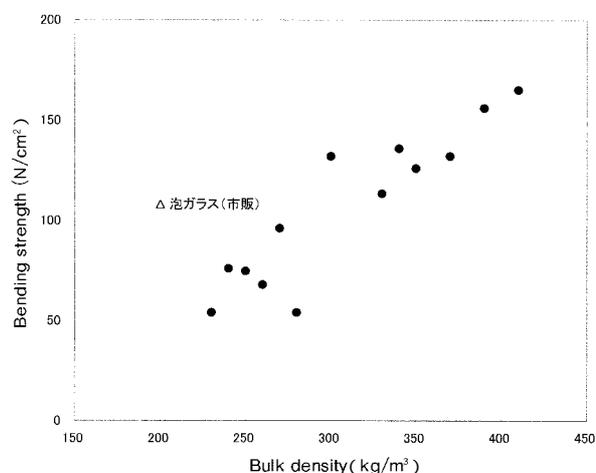


図9 かさ密度と曲げ強さの関係

あり、また、無機多孔質保温材 (JIS A 9510) のけい酸カルシウムの許容値 (30N/cm²以上) をクリアするものであった。

以上の結果から、発泡が進むにつれ、軽量で断熱性のある（熱伝導率の小さい）材料が得られることが分かったが、同時に、強度も小さくなるので、用途に応じた発泡条件を選択することが必要になると考えられる。

3.5 軽量材料の吸音特性

図10に発泡剤として炭酸カルシウムを用い、850℃で焼成、研削して作製した吸音率測定用試料の写真を示した。セラミックス系多孔質材料では、材料中の空隙や連続した気孔によって、入射した音波のエネルギーの一部が熱エネルギーに変換されるため、音波の減衰が起こり、吸音作用を生じるといわれている⁷⁾。本試料には、炭酸塩の分解により生じた気孔が無数に見られるが、5～10mm φの大きな穴が数個ある他は、大部分が2mm以下の気孔である。黙視観察によると、これらの気孔は深さ方向に10mm程度繋がり、連続気孔を生成しているものも見受けられるが、ほとんどは、5mm以下の部分的に繋がっているものばかりであることが分かった。

図11にこの試料を用いて、背後に空気層を厚さ0～70mm

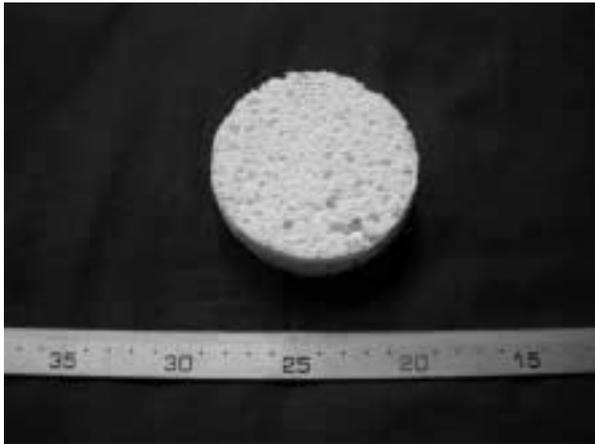


図10 吸音率測定用試料 (90mm φ の円柱状)

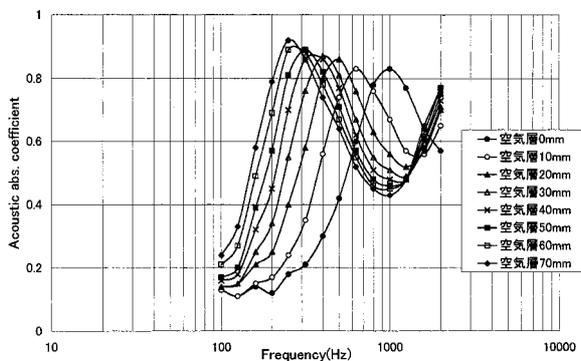


図11 背後空気層と吸音率の関係
(CaCO₃使用, 850°C焼成, 25mm厚)

まで10mm 間隔で設けた場合の吸音率測定結果を示した。背後空気層 0 mm の場合、1000Hz 付近に吸音率約0.8のピークを持つ曲線が得られた。一般に、吸音材の背後に空気層を設けると、吸音特性が変化することが知られているが、本試料では、空気層が厚くなるに従って、吸音曲線が低周波側にシフトすることが分かった。測定した吸音曲線の形状から、本試料は、グラスウールのような多孔質型吸音材料と穴あきボードのような共鳴器型吸音材料⁸⁾の特長を併せ持った吸音機構を有することが類推された。

図12に焼成温度と吸音率との関係を示した。750°Cで焼成のものは吸音率が低く、これは前述したように炭酸カルシウムの分解が十分に進んでいないことから、発泡が十分ではなかったためと考えられる。それに比して、850°C, 900°C焼成のものは、発泡状態もよく、吸音率が高く現れた。したがって、焼成温度としては、850°C程度が必要と考えられる。

図13に試料の厚さと吸音率との関係を示した。試料が厚くなるにつれ、吸音曲線が低周波側にシフトしていくことが分かった。

図14に発泡剤の種類と吸音率との関係を示した。3.3項で述べたように、ドロマイトの分解温度は炭酸カルシウムより約50°C低かったが、800°C焼成試料での吸音特性には、両者

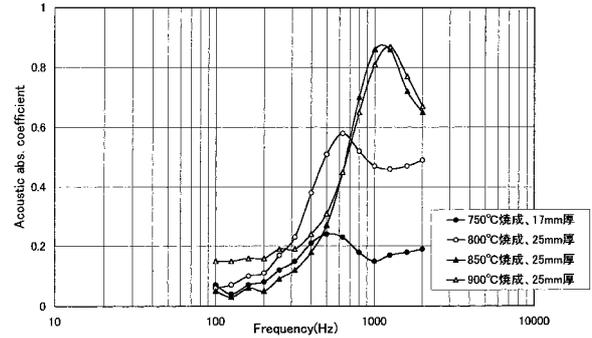


図12 焼成温度と吸音率の関係
(CaCO₃使用, 背後空気層 0 mm)

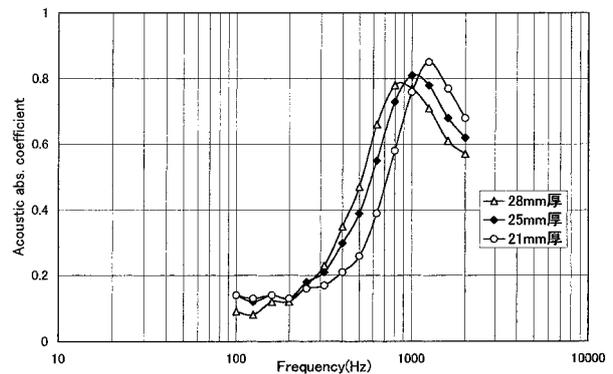


図13 試料の厚さと吸音率の関係
(900°C焼成, 背後空気層 0 mm)

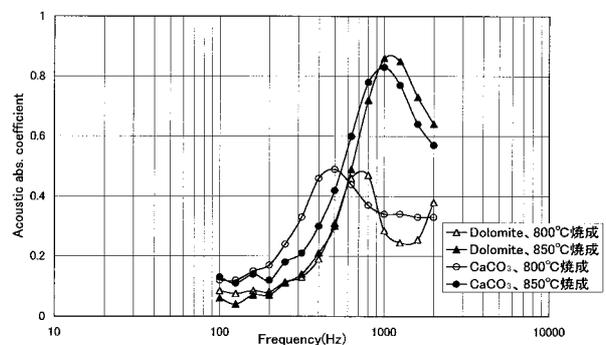


図14 発泡剤の種類と吸音率の関係 (背後空気層 0 mm)

に若干の吸音ピークのずれはあるものの、顕著な差は見られなかった。

4.まとめ

全国で大量に発生する廃ガラスの再利用技術開発の一環として、廃ガラスの低温熔融性に着目し、炭酸塩などを加え、焼成することによって、軽量発泡材料(泡ガラス)の開発を試みた。得られた結論は、以下の通りである。

- (1) カレット(-0.5mm)に発泡剤を添加し、プレス成形後、焼成することによって、軽量断熱性のある泡ガラスを作製

することができた。

- (2) 発泡剤として、800℃付近で分解し、CO₂ガスを発生する炭酸カルシウム、ドロマイトが使用できることが分かった。
- (3) かさ密度と熱伝導率、曲げ強さは、ほぼ正の相関を示した。
- (4) 試作泡ガラスは、1000Hz付近に吸音ピークを持つ吸音特性を示し、このピークは、背後に空気層を設けることによって、低周波側にシフトすることが分かった。
- (5) 焼成温度は、泡ガラスの物性、吸音特性を考慮すると、850℃が適当であった。

謝 辞

本研究は中小企業技術開発産学官連携促進事業（指定課題：低温焼成セラミックスの開発，平成12～14年度）に基づいて行った成果の一部であり，独立行政法人産業技術総合研究所中部センター・長江肇主任研究員ならびに北海道大学大学院工学研究科・長谷部正基助教授より，ご指導をいただいた。また，丸二北海煉瓦合資会社・本間龍昭氏より，試料作製などのご協力をいただいた。ここに記し，感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 作花清夫編：ガラスハンドブック，朝倉書店，pp183-189（1975）
- 2) 上垣外修己ほか：日本金属学会報，第23巻，第6号，pp535-537（1984）
- 3) 下野泰雄ほか：窯業協会誌，95，5，pp494-502（1987）
- 4) 佐藤磨美ほか：第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I，pp486-488（2000）
- 5) 工藤和彦ほか：日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集，pp383（1999）
- 6) 山根正之ほか編：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，pp175（1999）
- 7) 飯田一嘉ほか編：実用騒音・振動制御ハンドブック，エヌ・ティー・エス，pp302-308（2000）
- 8) 前川純一：建築・環境音響学，共立出版，pp74-75（1990）