アルマイトスラッジを充てん材として用いた BMC 複合材料の射出成形

福 本 功*・銘 莉 春 榮*

Injection Molding of BMC Composite Material Using Aluminum Sludge as a Filler

Fukumoto, Isao*/Mekaru, Shunei*

BMC (Bulk molding compound) is composed of glass fiber, unsaturated polyester and filler. Aluminum sludge has been used as the filler for BMC composite materials used in injection molding. The molding conditions were investigated in terms of mechanical strength and shrinkage of the specimen with varied aluminum sludge contents within the range of 10 to 40%. With a sludge content of 40% and the glass fiber content maintained at a constant 10%, the tensile strength of the specimen showed the highest value and the shrinkage ratio of the specimen showed the lowest. When viewing the fracture surface through a scanning electron microscope, it was observed that the highest tensile strength which is at the sludge content of 40% was attributed to the uniform distribution of glass fiber. From the comparison of the sludges of three kinds of heat treatment - 423 K, 773 K and 1573 K - the sludge structure fired at 773 K crystalized into γ alumina and the product containing γ alumina showed the highest mechanical strength and the lowest shrinkage. The cause of the improvement of mechanical property is attributed to the finest particle size (6.58 μm) of γ alumina, which is superior for unloosing the chopped strand fibers in the BMC mixing process and the uniform scattering of glass fibers not only in the internal area but also near the surface area of the material during injection molding.

Key words : Sludge/Composite material/Injection molding/BMC/Recycling

1. 緒 言

アルマイトスラッジとは、アルミサッシに表面処理を施す過程で大量に生じる沈殿物のことで、投棄場所が指定される産業廃棄物の一つであり、現在その有効利用が模索されている^{1),2)}。著者らは、自然環境の保護と保全の立場より、アルマイトスラッジ(以下スラッジと称す)をリサイクル可能な資源化への取り組みを長年続けている。工業材料としての有効利用の立場から、スラッジを射出成形体のセラミックス原料に適用することを試み、スラッジに熱処理を施し、ファインアルミナ材料として利用の可能性について検討を行った。その結果、1573 K 以上の高温で熱処理を施すと結晶構造が α アルミナに転移し、射出成形が可能で有望なセラミックス材料になりうることを見出した³⁾。しかし、スラッジを高温で加熱する過程において、873

～1073 K 付近で亜硫酸ガスが発生する問題を抱えていることが明らかになった。そこで、亜硫酸ガスは有害であるため、熱処理の際になんらかの対策が必要になってくる。

本研究では、スラッジを亜硫酸ガスの発生しない低温で有効利用する方法として、スラッジをプラスチック樹脂と混合させ、BMC (Bulk molding compound) 複合材料を作製する方法について検討を行った。

BMC は FRP (Fiber reinforced plastics) の代表的成形材料の一つであり⁴⁾、スラッジは BMC 複合材料の充てん材としての役割を果たす。すなわち、BMC 複合材料は強化材としてのガラス繊維、不飽和ポリエステル樹脂、そして充てん材から構成される。充てん材としての役割はプラスチック樹脂の節約と成形の際の流動における粘性の調節、さらに充てんによる材料特性の改質効果が期待されている。加工技術としては、BMC の射出成形⁵⁾への適用を試み、プランジャタイプの射出成形装置を試作し、射出成形体の機械的強度とスラッジ含有量の関係について検討を行った。また、スラッジの最適な熱処理条件を検討するため、スラッジを単に乾燥させ水分を蒸発させた場合、亜硫酸ガスが発生しない低温域での熱処理の場合と従来のファインアルミナを想定した高温域の場合と結晶構造を種々変化させ、成

* 琉球大学 工学部
沖縄県西原町千原 1 番地 (〒903-0213)
University of the Ryukyus
Dept. of Mechanical Systems Engineering
Nishihara, Okinawa, 903-0213 Japan
1999. 1. 22 受理

形体の機械的強度に及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験材料

最初にアルミサッシ工場から排出されたアルマイトスラッジを天日で十分乾燥させ、その後種々の熱処理を施す。まず亜硫酸ガスの発生しない温度域での熱処理として、773 K の電気炉で2時間保持を行い、その後炉冷する。次に、熱処理温度による成形体の比較検討のため、スラッジに含まれる水分のみを完全に除去する目的で423 K に2時間熱処理したスラッジと、さらに、1573 K で2時間熱処理したαアルミナスラッジも作成した。その後、それぞれの材料をボールミルを用いて8時間粉碎し、充てん材として用いた。

スラッジが熱処理によりどのような結晶構造に移行するかを調べるためX線回折による分析を行った。その結果を図1に示す。回折パターンより423 Kにおいてはペーサイト(Al₂O(OH)₂)、773 Kにおいてはγアルミナ(γ-Al₂O₃)、そして1573 Kにおいては、αアルミナ(α-Al₂O₃)と熱処理温度により結晶構造が変化していることが認められた。さらに、各熱処理によるスラッジ粒子の粒径を粒度分布測定装置(島津製作所製SA-CP 3L)を用いて測定した結果を図2に示す。スラッジ粒子の粒径分布は、773 Kにおけるγアルミナスラッジの粒径が細かく、平均粒径で比較すると423 Kにおいては11.47 μm、773 Kにおいては6.58 μm、1573 Kにおいては7.33 μmであり、773 Kにおける粒径が最も小さいことがわかった。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of aluminum sludge burned at 423 K, 773 K and 1573 K respectively.

2.2 BMC 混練方法および射出成形

射出成形に先だって、混練機を用いて不飽和ポリエステル樹脂、図3に示すチョップドストランドタイプのガラス繊維(平均繊維径13 μm、平均繊維長さ13 mm)、スラッジ、そしてステアリン酸亜鉛を混合したBMC 複合材料を作成する。そこで、森山製作所製双腕型ニーダーを用い、表1に示す配合比(全重量2.5 kg)で、混練時間を1時間一定にして混練を行った。

BMC 材料の粘性は極めて高いことから、スクリュ式の

Fig.2 Grain size distributions of aluminum sludge burned at 423 K, 773 K and 1573 K respectively.

Fig.3 Microphotograph of chopped strand glass fibers.

Table 1 Ingredient ratio.

	Wt(%)			
Material	I	II	III	IV
Aluminum sludge	10	20	30	40
Unsaturated polyester	79	69	59	49
Glass fiber	10	10	10	10
Zinc strand	0.7	0.7	0.7	0.7
Perbutyl Z	0.3	0.3	0.3	0.3
Total	100	100	100	100

場合成形時において目づまりが予想されるため、またガラス繊維の損傷を防止する目的から、プランジャータイプの射出成形装置を試作した。図4に射出成形装置と金型の形状を示す。成形条件を表2に示す。射出成形は、まずホッパー部(1)よりBMC材料を投入し、プランジャー(2)で押し出す。材料はノズル(3)、スプール(4)を通過し、金型(5)の空洞部へ充てんされる。不飽和ポリエステルは熱硬化性樹脂でBMC材料を充てん後硬化させる必要があるため、金型をヒータで加熱した。所定の時間圧力が保持された後、エジェクタピン(6)により成形体は離型される。

2.3 機械的特性の評価

射出成形体の機械的特性の評価としては引張試験、曲げ試験、ロックウエル硬さ試験を行い、金型の転写性の評価として成形体の収縮率について検討した。

引張試験および曲げ試験は、島津製作所製インストロン型万能試験機を用いてクロスヘッドスピード0.5 mm/minで行った。引張試験片の形状を図5に示す。引張試験の際のつかみ具間距離は125 mmとした。曲げ試験においては、試験片の大きさを10×90×4 mmとして三点曲げ試験を行った。スパン長さは64 mmとした。

硬さ試験は、明石製作所製ロックウエル硬さ試験機(AR-

10)を用いてMスケール(荷重980 N)で行った。

収縮率は、図6に示す試験片の中央平行部の3ヶ所(流動直交方向)を測定し、その平均値を用い比較検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 スラッジ含有量の射出成形体の機械的性質に及ぼす影響

スラッジからの亜硫酸ガスは873~1073 Kの加熱温度の範囲において発生することから、ガスが発生しない温度として773 Kで熱処理を施し、充てん材としてスラッジの含有量を種々変化させ、射出成形体の機械的特性に及ぼす影響について検討した。しかし、スラッジ含有量が43%の場合、ノズル部分で目づまりが生じ、射出成形が不可能になった。そこで、ガラス繊維の含有量を10%一定にして、スラッジの含有量を10~40%の範囲で変化させ、成形体の機械的性質に及ぼす影響について検討を行った。

スラッジ含有量と引張強度の関係を図7に示す。引張強度は、スラッジ含有量10~30%の範囲では約22 MPaとなり、ほぼ一定の値を示しているのに対し、スラッジ含有量40%で約35 MPaの高い値を示した。そこで、引張試験後の破断面の様子を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した結果を図8に示す。スラッジ含有量10~30%の範囲においては、ガラス繊維は均一に分布していないのに対し、40%の場合にはガラス繊維束が解繊され、ガラス繊維が均一に分散されていることが認められた。これより、繊維分散状態が引張強度の向上に寄与したと考えられる。

そこで、ガラス繊維束の解繊に果たすスラッジ粒子数の影響について考察を行った。1本のガラス繊維の半径(R)を6.5 μm 、繊維長さ(L)を13 mm、密度(ρ_g)を2.5 g/ cm^3 、スラッジ粒子を球と仮定しその平均半径(r)は3.29 μm 、密度(ρ_s)を3.9 g/ cm^3 とする。混練の際ガラス繊維束が均一に解繊するためには、図3に示すガラス繊維束の周辺部からガラス繊維が順々に1本ずつほぐされていくと考えられ、そのためにはスラッジ粒子が図9に示すように1本の

Fig. 4 Plunger type injection molding machine.

Table 2 Condition of injection molding.

Molding temperature (K)	423
Injection pressure (MPa)	6.0~10.0
Mold clamping pressure (MPa)	25
Holding time (min)	5

Fig. 5 Geometry of tensile specimen.

Fig. 6 Measuring points of shrinkage

Fig. 7 Relation between sludge content and tensile strength of specimen.

Fig. 8 Microphotographs of tensile fracture surface of specimen at indicated sludge content.

Fig. 9 Schematic drawing of contact between a glass fiber and sludge particles.

ガラス繊維の周囲に密な状態で分布すると考えられる。そこで、ガラス繊維の円周方向におけるスラッジ粒子の存在可能な個数 N_1 は

$$2rN_1 \leq 2\pi(R+r) \quad (1)$$

同様に 1 本のガラス繊維の長手方向におけるスラッジ粒子の存在可能な個数 N_2 は

$$2rN_2 \leq L \quad (2)$$

よって、1 本のガラス繊維に均一に分布するスラッジ粒子数 N' は、(1)、(2) より

$$N' = N_1 \times N_2 \leq 1.85 \times 10^4 \quad (3)$$

次に、混練に用いた BMC 材料 (W) の重量比 10% がガラス繊維であることから、ガラス繊維の総体積 V_g は

$$V_g = 0.1W / \rho_g \quad (4)$$

ガラス繊維の総本数 (N_g) を用いてガラス繊維の総体積 V_g を求めると

$$V_g = \pi R^2 L N_g \quad (5)$$

そこで、(4)、(5) より

$$N_g = 5.80 \times 10^4 \quad (6)$$

すべてのガラス繊維にスラッジ粒子が均一に分布するために必要なスラッジ粒子数 N_s は、(3)と(6)より

$$N_s = N_g \times N' = 1.07 \times 10^9 \quad (7)$$

次に、BMC 材料でスラッジを $\alpha\%$ 含有する場合のスラッジの体積 V_s は

$$V_s = \alpha W / (100\rho_s) \quad (8)$$

またスラッジの粒子数を N_s' とすると

$$V_s = (4/3)\pi r^3 N_s' \quad (9)$$

(8)、(9)式より

$$\alpha = 30\% \text{ のとき } N_s' = 1.29 \times 10^9 \quad (10)$$

$$\alpha = 40\% \text{ のとき } N_s' = 1.77 \times 10^9 \quad (11)$$

(7)と(10)、(11)を比較すると、 $\alpha = 30\%$ 、 40% いずれも N_s を上回っているが、 N_s' の N_s に対する割合 (N_s' / N_s) を求めると、スラッジ含有量 30% の場合は約 1.21 倍、40% の場合は約 1.65 倍と大きく上回っている。これより、スラッジ粒子数がガラス繊維束の解繊現象に影響するため、成形品におけるガラス繊維の分散状態にスラッジ粒子数が寄与することが明らかとなった。

スラッジ含有量とロックウエル硬さの関係を図 10 に示す。スラッジ含有量が 0% の場合のロックウエル硬さは約 35 であるのに対し、スラッジを 10% 混合することにより成形体の硬さは約 88 まで著しく増加した。しかし、スラッジ含有量が 10~40% の範囲では硬さはほぼ一定の値を示した。また、スラッジが 0% の場合の成形体の密度は 1.06 であるのに対し、スラッジ 40% 含有した成形体の密度は 1.50 であった。

スラッジ含有量と収縮率の関係を図 11 に示す。収縮率は、スラッジ含有量 0% の場合は 1.50% であるのに対し、

スラッジ含有量が増加するにつれて収縮率は低下する傾向を示した。これは、不飽和ポリエステル樹脂の硬化収縮をスラッジ粒子が抑制する効果を有するためだと考えられる。このことは、スラッジ含有量を増加させることは、金型に対する転写性を向上させ、寸法精度の高い成形体が得られることを示している。

3.2 スラッジの熱処理条件の射出成形体の機械的性質に及ぼす影響

スラッジは熱処理により種々の結晶構造に転移することから、スラッジの熱処理温度が成形体の機械的強度に具体的にどのような影響を与えるかを検討した。前述の実験において、スラッジ含有量が40%において最も高い機械的強度を示したことから、ガラス繊維の含有量を10%、スラッジ含有量を40%一定にし、スラッジの熱処理温度を変化させ検討を行った。成形体の引張強度と曲げ強度を図12に示す。引張強度と曲げ強度はいずれも同様の傾向を示し、熱処理温度が773 Kにおいて最も高い値を示した。そこで、その原因を調べるため引張破断面のSEM観察を行った結果を図13に示す。423 K、1573 Kの場合はガラス繊維は不均一に分布しているのに対し、773 Kにおいてはガラス繊維が均一に分布している様子が観察された。773 Kで熱処理された γ アルミナの粒子径は最も小さいことから、混練においてガラス繊維束の解繊に効果的に働き、射出時におけるガラス繊維の均一な分散に影響を与

Fig. 10 Relation between sludge content and rockwell hardness of specimen.

Fig. 11 Relation between sludge content and shrinkage of specimen.

えていると考えられる。そこで、前述と同様に粒子径とガラス繊維束の解繊効果について考察する。ベーマイトの場合は粒径が11.47 μm であることから $N_s = 2.20 \times 10^8$, $N_s' = 3.25 \times 10^8$ となり, $N_s'/N_s = 1.48$ となる。次に, 1573 Kの α アルミナの場合は粒径が7.33 μm であることから $N_s = 9.03 \times 10^8$, $N_s' = 1.244 \times 10^9$ が得られ, $N_s'/N_s = 1.37$ が得られる。また 773 Kの γ アルミナの場合は $N_s'/N_s = 1.65$ であることから, ガラス繊維束の解繊に必要なスラッジ粒子数の N_s に対する N_s' の割合, すなわち, しきい値は1.6前後に存在すると考えられる。

Fig. 12 Comparison of tensile and bending strengths of specimen between heat treatment temperature.

Fig. 13 Microphotographs of tensile fracture surface of specimen between heat treatment temperature.

曲げ試験においては、破壊挙動は圧子が作用する反対側の面、すなわち、引張面の局所的な応力状態に左右される。そこで、引張面におけるガラス繊維の分布状態に着目してSEM観察を行った。その結果を図14に示す。破壊の起点になる引張面の近傍においては、ガラス繊維の分布状態は熱処理温度によって差異が認められ、773 Kにおいてはガラス繊維が均一に分布していることが認められる。すなわち、スラッジを773 Kで熱処理した γ アルミナの粒子径が最も小さいことから、混練の際ガラス繊維束の解繊に効果的に働き、射出時におけるガラス繊維の分布は材料の内部

Fig. 14 Microphotographs of bending fracture surface of specimen between heat treatment temperature.

Fig. 15 Comparison of rockwell hardness of specimen between heat treatment temperature.

だけでなく、表面近傍までガラス繊維が均一に分散するため、曲げ強度は著しく向上したものと考えられる。

次に、熱処理温度と成形体の硬さの関係を図15に示す。773 Kにおける γ アルミナスラッジの成形体の硬さが最も高いことがわかる。これは、 γ アルミナは粒子径が小さいため粒子間隔が小さくなることによる粒子の分布状態とアルミナ粒子の硬度の材料特性に起因して成形体の硬さが上昇したものと考えられる。

図16に熱処理温度と成形体の収縮率の関係を示す。773 Kにおいて、収縮率が最も小さい。これは前述と同様な理由から γ アルミナは粒子径が小さいため、より多くの粒子がほぼ均一に分散し、不飽和ポリエステル硬化収縮を抑制する効果を発揮しているためと考えられる。

4. 結 言

産業廃棄物であるアルマイトスラッジを工業材料として用いる有効利用の立場から、スラッジに種々の熱処理を施し、BMC複合材料の充てん材としての役割について検討した。試作した射出成形装置を用いて、ガラス繊維の含有率を10%一定にし、スラッジの含有量を10~40%の範囲において変化させ、射出成形を行い、成形体の機械的性質について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) スラッジの含有量40%において、混練の際スラッジ粒子はガラス繊維束の解繊に有効に作用し、射出成形においてはガラス繊維が均一に分散するため、成形体の引張強度は最も高い値を示し、また収縮率は最も低い値を示した。
 - (2) スラッジの熱処理温度を変化させ成形体の機械的強度を検討した結果、773 Kで熱処理を行った γ アルミナスラッジが引張強度、曲げ強度においていずれも最も高い値を示し、また収縮率においては最も低い値を示した。この原因として熱処理温度に起因したスラッジの粒子径が機械的性質に影響を与えていることが明らかになった。
- 以上のことより、スラッジをBMC複合材料の充てん材として用いて射出成形に適用する場合、スラッジの熱処理温度は773 K、かつスラッジ含有量は40%の配合比において、最も機械的性質の良好な射出成形体が得られることが明らかになった。

最後に、本研究を進めるに当たり卒研生の与儀克明、神

Fig. 16 Comparison of shrinkage of specimen between heat treatment temperature.

村博徳，与那覇勉君らの熱心な協力を得た。また，射出成形装置の設計に当たり大阪大学工学部藤原順介先生のご指導を頂き，装置の製作に当たっては琉球大学工学部中山清光技官のご協力を得ました。X線回折の分析においては沖縄県工業技術センター，アルマイトスラッジの提供においては金秀アルミ工業(株)のご協力を得ました。また本研究は，平成10年度，平成11年度文部省科学研究費補助金（基盤研究C(2)課題番号10650118）を受け，また軽金属奨学会より研究補助金を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 斉藤恒夫：軽金属，**35**(11)，624（1985）
- 2) アルミニウム表面技術便覧編集委員会：アルミニウム表面技術便覧，737（1980）軽金属出版
- 3) 福本功，与那覇勉：軽金属，**46**(11) 564（1996）
- 4) 野中里美：成形加工，**5**(5) 291（1993）
- 5) Pritchard, M. and Gibson, A.G.: *Polymer composites*, **9**, 131（1988）