

論文 気泡造核材を用いた均質性に優れたジオポリマー発泡体の作製

久保田真史*1・小野寺祥子*2・伊澤理*2・李柱国*3

要旨: 多孔質ジオポリマー (GP) は低炭素性, 耐火性および耐酸性に優れるという利点がある一方で, 気泡を多く含む多孔質 GP の作製には, 気泡の寸法と分布の制御, さらには気泡サイズの微細化等の課題が抱かれている。気泡分布と気泡径が均一な GP 発泡体の作製技術を開発するために, 骨材および造核材を混合した GP の発泡実験を行い, GP 発泡体の気泡特性, 密度, 強度および熱伝導率を考察した。その結果, 骨材に加えて造核材としてタルクを添加することで, 気泡径が 1mm 以下まで微細化され, 均一な気泡分布を有する GP 発泡体を作製できた。

キーワード: ジオポリマー, 発泡, 造核材, 強度, メタカオリン

1. はじめに

コンクリートは使用量が膨大な建築材料である。その中でも軽量発泡コンクリート(ALC)は建物の仕上げ材や耐火被覆材などとして多用されている。しかしながら, コンクリート等のセメント系建材の結合材であるポルトランドセメントの製造時に CO₂ が多く排出されている¹⁾。建設業の持続可能な発展と CO₂ 排出低減が強く求められている現在, ポルトランドセメント以外の低炭素セメントや結合材の開発と実用化が喫緊の課題である。

近年, 低炭素セメントやバインダー材としてジオポリマー(GP)の研究が盛んに進められている。GP は, メタカオリン(MK), 高炉スラグ微粉末(BFS), フライアッシュ(FA)などの非晶質アルミノシリケート粉末(活性フィラーと呼ぶ)がアルカリ溶液(アルカリ金属のケイ酸塩, 水酸化物などの水溶液)で硬化する無機材料である²⁾。低炭素³⁾と共に, 強度発現性, 耐酸性および耐火性に優れている⁴⁾。従って, 従来のセメントの代替材としてジオポリマーの実用化が望まれている。

一方, ALC の製造はオートクレーブによる高温高压養生が必要となるため, 安全管理やエネルギー消費量が多いといった課題がある⁵⁾。しかし, ALC 代替として気泡を多く含む多孔質ジオポリマー硬化体を作製する際の課

題として, GP の速硬性と高アルカリ性のため, 気泡総量, 独立気泡量, 気泡サイズと分布の制御は容易ではなく, 高強度と軽量化を両立し難い点がある^{6),7)}。

本研究では, 気泡のサイズや密度をコントロールできる多孔質 GP の製造技術を開発するために, GP の使用材料と配合を詳細に検討し, 得られる多孔質 GP の性能を明らかにする。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では, ジオポリマーに優れた耐火性をもたせるために, アルミノシリケート源としてメタカオリン粉末(MK)を用いた。また, MK の単位使用量と GP の乾燥収縮を減少し, 発泡体の強度を向上するために, 耐熱性の骨材を使用した。なお, 気泡のサイズと分布の均一さを達成するために, 気泡の造核材として, PTFE (polytetrafluoroethylene, ポリテトラフルオロエチレン), またはマグネシウムとケイ酸塩からなる鉱物粉末 (TP) のいずれを用いた。発泡体に使用した原料の品質と化学組成(XRD 分析)は表-1, 表-2 と図-1 の通りである。また, TP の粒度分布を図-2 に示す。骨材の主成分は白雲母と石英であり, TP の主成分はタルクである。

また, 活性フィラーのアルカリ刺激剤として, ナトリウムやカリウム金属の水酸化物, けい酸塩の水溶液は使

表-1 ジオポリマー発泡体の使用原料の品質

活性フィラー	メタカオリン: 密度 2.7g/cm ³ 比表面積 12.5m ² /g
骨材	絶乾密度 2.8~2.9g/cm ³ 平均粒径 60μm, 吸水率 0.5%
造核材	TP: 密度 2.6~2.7g/cm ³ 平均粒径 4μm
	PTFE: 密度 2.1~2.2g/cm ³ 平均粒径 10μm

表-2 メタカオリンの化学組成

メタカオリン成分(wt%)					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	CaO+MgO
52±2	45±2	≤0.6	≤1.0	≤0.3	≤0.7

*1 (株)JSP 研究開発本部 研究第二ユニット 新素材グループ 修士(工学) (正会員)

*2 (株)JSP 研究開発本部 研究第二ユニット 新素材グループ

*3 山口大学大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

用できる。GP 発泡体の耐火性を向上するために、本研究では水酸化カリウム水溶液及びケイ酸カリウム溶液をルカリ溶液として使用した。使用した水酸化カリウム及びケイ酸カリウム溶液の密度とモル比、および両者の混合比率を表-3に示す。

ケイ酸カリウム溶液に水酸化カリウムと蒸留水を加えて、溶液中の K/H₂O のモル比が 0.11、Si/K のモル比が 0.64 になるよう混溶液を 2K-AS と記す。

また、GP 発泡合した後、室温になるまで放冷した。得られたアルカリ体の作製に使用された発泡剤は過酸化水素水であり、その質量濃度と密度はそれぞれ 30wt%と 1.11g/cm³であった。

2.2 ジオポリマー発泡体の作製

表-4に示す配合でメタカオリン粉末 76.2 g、絶乾状態の骨材 72.3 g、気泡の造核材 6.0 gを計量し、容器に入れ均一になるまで混練した。次に、アルカリ溶液(2K-AS)を表-4に示す配合量 151.5 g 添加し、粉体のダマがなくなり、メタカオリン粉末、骨材、気泡造核材がアルカリ溶液中に均一分散するまで攪拌した。最後に、GP の発泡剤として過酸化水素水を 1.5 g 添加し、溶液中に均一分散するよう攪拌した。

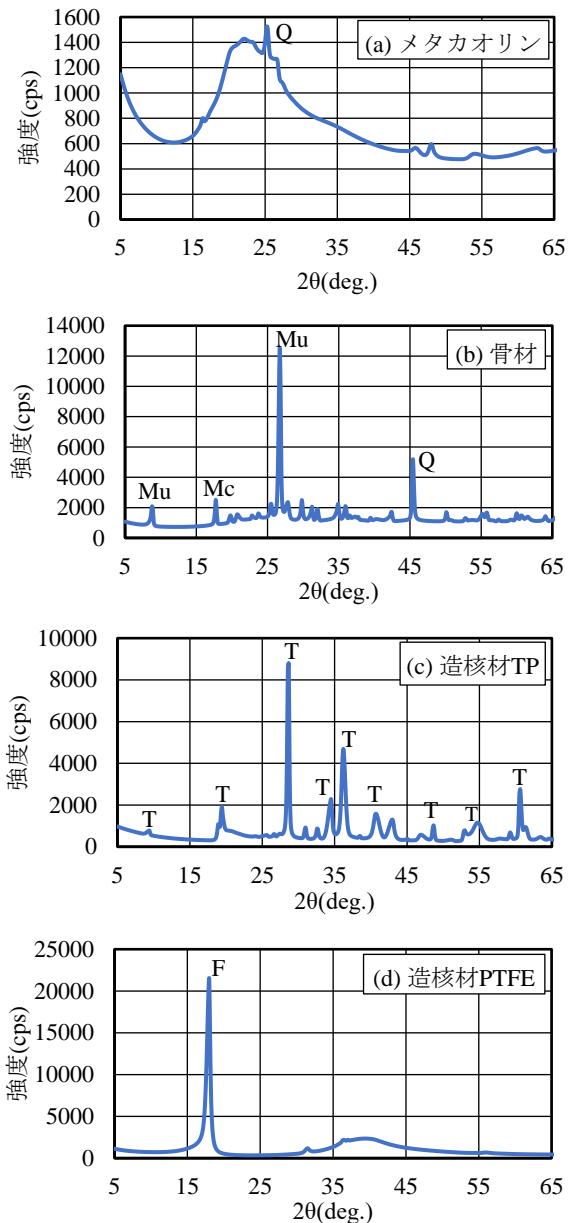
その後、練り混ぜた直後の試料を内寸 130mm×130mm、高さ 160mm、厚み 1.2mm の PP 製型枠に充填し密閉した。GP の発泡は過酸化水素水添加時から開始され、GP の硬化反応と平衡して進む為、事前に予備実験を行い、良好な発泡体を得るために発泡剤添加後の混練時間は 1 分に設定した。密閉されたサンプルと型枠を直ちに養生箱に移入して、60°C の空中養生を 24 時間行なった。発泡剤の添加率は、固形原料との質量百分率で、発泡後の密度が 250kg/m³になるように予備実験で設定された。

表-3 アルカリ溶液の配合

組成	密度(g/cm ³)等の特性	組成(質量百分率, %)
ケイ酸カリウム	密度 1.25~1.28 SiO ₂ 19.5~21.5wt% K ₂ O 58.5~9.5wt%	74.33
水酸化カリウム	密度 2.05 粒状 純度 85%	16.73
蒸留水	密度 1.0	8.94
合計		100

表-4 ジオポリマー発泡体の配合

シリーズ No.	使用核材	液/固比	配合割合(wt%)				
			MK	骨材	造核材	2K-AS	発泡剤の添加率
1	—	1.05	25.4	24.1	0	50.5	3.03
2	TP	1.90		0	2.0		5.50
3	TP	1.01	37.6	24.1		2.0	50.5
4	PTFE		25.4		24.1		
5	TP						



[注] Q : Quartz, SiO₂ 石英, Mu : Muscovite, 白雲母, Mc : 雲母粘土鉱物, T : Talc, タルク, F : PTFE, ポリテトラフルオロエチレン

図-1 使用材料の XRD 分析の結果

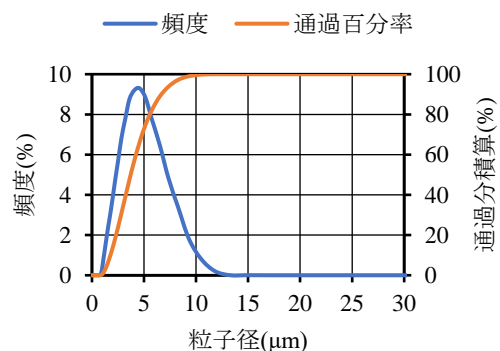


図-2 造核材 TP の粒度分布

2.3 発泡体の内部観察と気泡径の計測

作製した GP 発泡体の内部構造の観察を行い、平均気泡径を測定した。平均気泡径は、サンプルを高さ方向に 3 等分した後、各切断面について無作為に 3 か所選定し、デジタルマイクロスコープを用いて拡大倍率 20 倍で取得した画像データから求められた。具体的には、画像処理ソフトを用いることにより個々の気泡の面積を測定した。得られた個々の気泡の面積を気泡が円であると換算し、更にその円に換算した場合の直径を求め、それらの値を算術平均して求めた。

2.4 性能試験

恒温恒湿器において 60°C で 1 週間養生後に得られた 130mm 角、高さ 50mm の GP 発泡体から、JIS R1608 : 2003(ファインセラミックスの圧縮強度の試験方法)に準じて、高さ 10mm×横 10mm×奥行 30mm になるようサンプルを切り出し、密度を測定した後に、オートグラフを用いて N=3 で圧縮試験を行い、圧縮強度を測定した。

また、130mm 角、厚み 15mm に切り出した GP 発泡体の熱伝導率測定を常温下で行った。測定には、熱流計法を用いて、JIS A1412 (熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率)の測定方法に準拠した。

2.5 ジオポリマー発泡体の化学組成分析

ジオポリマー発泡体に対して、X 線回折(XRD)分析でジオポリマー中の結晶物とゲルがあるか確認を行った。XRD 分析には CuK α 放射を利用して、ステップ幅 0.13°、測定スピード 2° /min で 5~65° の範囲を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ジオポリマー発泡体の気泡寸法と分布

表-5 に、5 シリーズの発泡体の密度と平均気泡径の計測結果を示す。また、図-3 に各 GP 発泡体の切断面の気泡分布を示す。

骨材を配合しつつ造核材無のシリーズ No.1 は発泡したものの、発泡が不均一で粗大気泡と微細気泡が混合している様子であった。骨材を配合せず、造核材のみ配合したシリーズ No.2 は、上下層に発泡状況は異なった傾向が見られた。上層部は発泡が進行して均一な気泡が得られたが、低密度化し非常に脆い一方、下層部に気泡が少なく、密度が高い状態であった。No.1 と発泡が確認された No.2 で骨材及び造核材の使用効果を比較したところ、造核材が入った No.2 のみ発泡を制御可能であったことや気泡が均一化していることから、発泡による気泡形成への寄与は造核材が支配的であることが分かった。

ただし、骨材を使用しない No.2 は非常に脆く、物性を測定できなかった。シリーズ No.1 は、過大気泡が発生し、発泡倍率を制御できず、見かけ密度が低下していたが、測定サンプル加工に耐えうる強度を有した。発泡体

の強度という観点から GP 発泡体への骨材添加が必要であると考えられる。

一方、骨材と造核材 TP を添加したシリーズ No.3 は、均一な気泡分布を有することが見られた。また、造核材を PTFE に変更したシリーズ No.4 はシリーズ No.3 と同様均一なキメを有する発泡体であった。良好な発泡が得られたシリーズ No.3, 4 では概ね目標の密度に達成した。また、発泡剤の添加率を調整したシリーズ No.5 も No.2 と同程度の密度を有し、均一な微細気泡をもつものであった。

一方、表-5 と図-3 に示すように、シリーズ No.1 は、平均気泡径が 3.32mm と大きくなっていた他、細かい気泡が粗大な気泡の隙間に発生していた。しかし、造核材 TP を使用した No.2, 3, 5 と造核材 PTFE を使用した No.4 は、気泡が均一であり、かつ微細化している。同じ原料を使った No.3 と No.5 で平均気泡径が異なった理由として、No.3 は発泡剤の添加率が多く、酸素ガス発生量の増加に伴い気泡が大きく形成したためであると推測する。

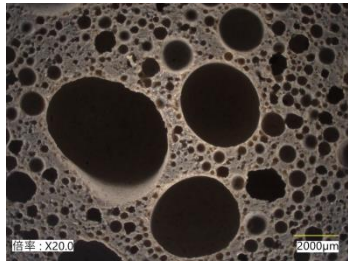
今回の実験結果から、ジオポリマーにおいて均一な気泡を形成するためには造核材の添加が有効であり、特に TP を使用することで気泡径をより微細化できることを確認した。この原因について以下のように考察する。

発泡剤が均一分散された系において、気泡が形成されるメカニズムは次に考えられる：①気泡の起点となる気泡核がまず形成される、②気泡核を中心に気泡が成長する、③成長した気泡が安定化、他の気泡と合一化あるいは破泡するという大きく分けて 3 段階で進む。著者らは、樹脂発泡から、均一気泡を形成するのに気泡核生成が重要であることを認識してきた。造核材無の状態では気泡核形成が遅く、かつランダムに発生する為、不均一気泡が発生しやすくなる。これに対して、造核材を添加すると、造核材と発泡剤の均一分散系に界面が発生し、その界面を中心に気泡核が形成されるため、気泡核生成速度

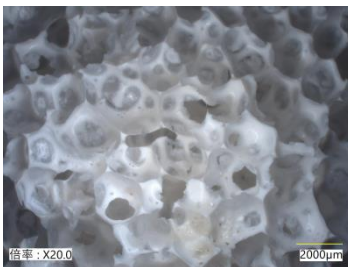
表-5 ジオポリマー発泡体の密度と気泡径

サンプル	密度 (kg/m ³)	平均気泡径 (mm)
No.1 造核材無、骨材使用有	488	3.32
No.2 造核材 TP、骨材使用無	195	2.06
No.3 骨材と造核材 TP 使用	264	0.93
No.4 骨材と造核材 PTFE 使用	239	1.64
No.5 骨材と造核材 TP 使用	451	0.63

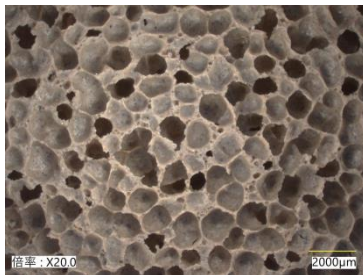
が増加し、かつ規則的に発生する。今回のジオポリマー発泡においても樹脂発泡と同様のことが発生したと考えており、造核材を添加することで気泡核形成速度が上昇し、尚かつ規則的に発生するようになった為、均一な気



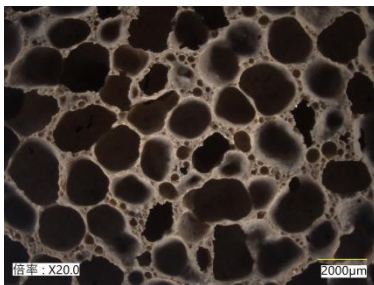
(a) シリーズ No.1



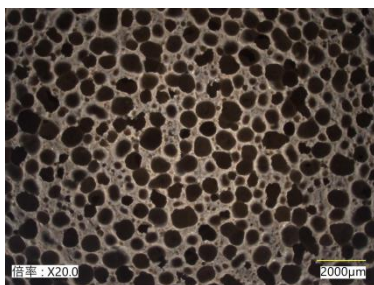
(b) シリーズ No.2



(c) シリーズ No.3



(d) シリーズ No.4



(e) シリーズ No.5

図-3 ジオポリマー発泡体の切断面

泡が形成できたと推測している。

3.2 圧縮強度と熱伝導率

4 シリーズのジオポリマー発泡体の圧縮強度およびそれと密度の関係を図-4 に示す。均一な気泡の有無であるシリーズ No.1 と No.5 の圧縮強度を比較すると、均一な気泡を有する No.5 のほうが密度は低いが、圧縮強度は高いことが認められた(図-5)。これは、均一な気泡を有することで荷重を均等に負担するようになり、局所的なクラックが入りにくくなったためである。また、気泡サイズは均一であれば、密度が大きいほど、圧縮強度は大きい傾向が見られた。

気泡径の影響を図-5 に示す。密度が近く、均一な気泡を有する No.3 と No.4 の結果を比較すると、気泡径が圧縮強度に及ぼす影響は大きくないが、気泡径は大きいほど、圧縮強度は若干小さいことが分かった。

各ジオポリマー発泡体の熱伝導率の測定結果および密度の関係を図-6 に示す。均一な気泡の有無であるシリーズ No.1 と No.5 の熱伝導率は約 $0.10\text{W/m}\cdot\text{K}$ と同程度であった。また、密度が近く、均一な気泡を有する No.3 と No.4 の熱伝導率についても約 $0.07\text{W/m}\cdot\text{K}$ と同程度であった。この結果から気泡のサイズの均一さにかかわらず、密度の増加に伴い、熱伝導率は線形的に増加する傾向が見られた。そこで、図-6, 7 に示す結果によって、密度と熱伝導率、気泡径と熱伝導率の関係を考察すると、熱伝導率は、均一気泡の有無や気泡径の影響をあまり受けず、密度に大きく依存していることがわかった。

この理由として、ジオポリマー中の独立気泡は空気の対流を抑えることが出来ない為、ジオポリマー自体の熱伝導性が支配的になることで、密度依存になっていると推測している。

3.3 XRD 分析の結果

得られたシリーズ No.1, 3, 4 の XRD 分析結果を図-8 に示す。各サンプルにおいて、 20° 、 25° 及び 45° に骨材由来の雲母ピークが現れた。造核材を添加した No.3 では 36.5° 及び 60.6° にタルクのピークが見られたことから、サンプル中に造核材の主成分が残存していると思

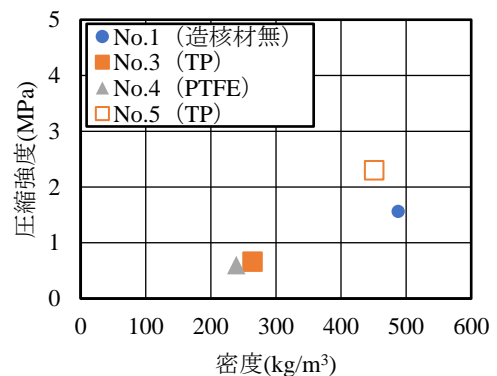


図-4 密度と圧縮強度の関係

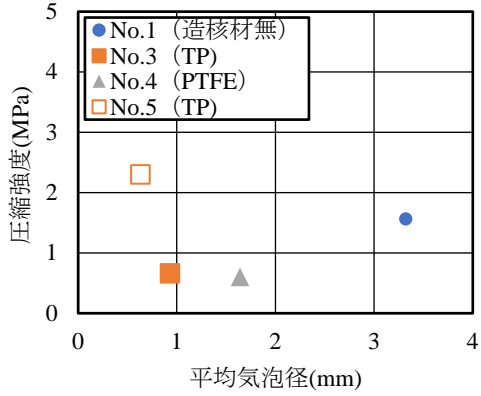


図-5 平均気泡径と圧縮強度の関係

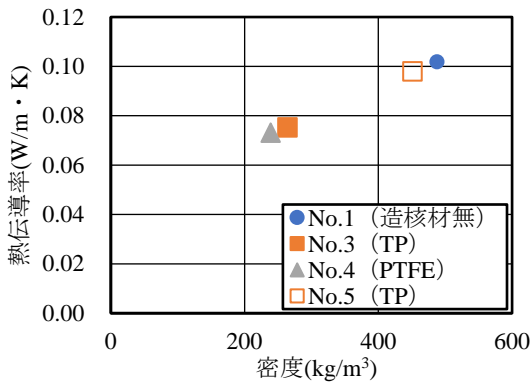


図-6 密度と熱伝導率の関係

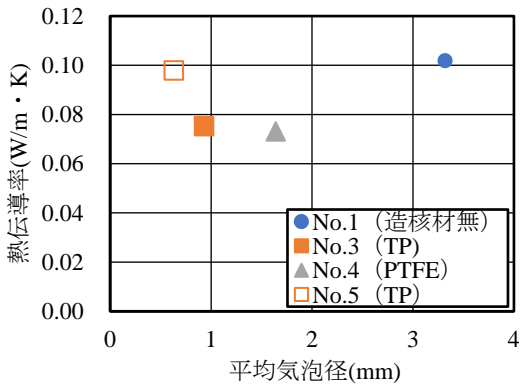
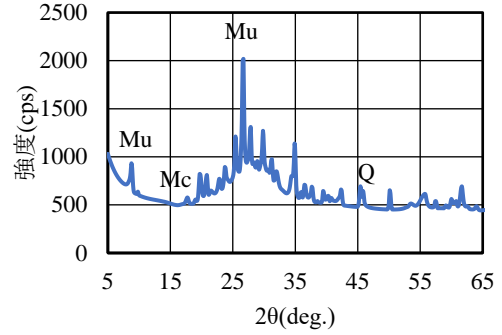


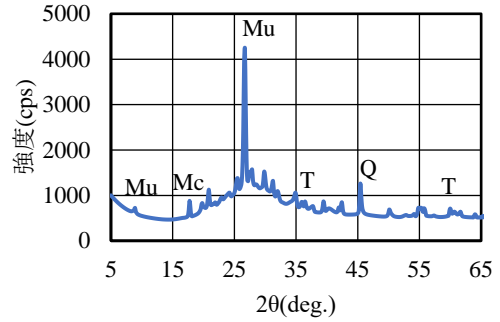
図-7 平均気泡径と熱伝導率の関係

われる。No.4 では骨材の結晶物ピークが見られ、造核材の添加量が少ない有機造核材由来のピークが現れない。

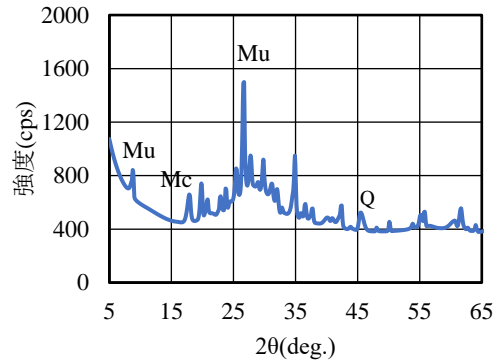
また、各サンプルの XRD パターンにおいて、 $17^{\circ} \sim 35^{\circ}$ において共通してブロードなピークを形成していることを確認した。これは、縮重合反応によって K-A-S-H ゲルが形成されたことを示している。この結果から、造核材の添加の有無がジオポリマー反応に与える影響は小さく、発泡時の気泡形成にのみ影響を与えていると考えている。



(a) No.1(骨材使用, 造核材無)



(b) No.3(骨材使用と TP 使用)



(c) No.4(骨材使用と PTFE 使用)

[注] Q : Quartz, SiO₂ 石英 Mu : Muscovite, 白雲母
Mc : 雲母粘土鉱物 T : タルク(TP)

図-8 発泡体の XRD 分析結果

TP や PTFE による気泡核生成のメカニズムについては明らかではないが、これらの造核材は固体粉末であり、GP 発泡体形成後の XRD 測定結果でも造核材の主成分が残っていることから、物理作用にて造核材の表面から気泡核が生成した可能性が高いと考えられる。

4. まとめ

本研究において、気泡分布と気泡径が均一なジオポリマー発泡体の作製技術を開発するために、細骨材及びタ

ルクや PTFE パウダーといった造核材を混合したジオポリマーの発泡実験を行い、発泡体の気泡特性、強度、密度および熱伝導率を考察し、XRD 分析で発泡体の化学組成を調査した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 骨材と造核材の添加は、ジオポリマーの気泡形成の制御に有効である。造核材としてタルクの使用が特に効果的である。
- 2) 均一な気泡径を有するジオポリマー発泡体の圧縮強度は飛躍的に向上することが確認された。ただし、熱伝導率は、発泡体の密度に左右され、気泡径の影響は小さい。
- 3) 使用した骨材と無機造核材の結晶物はジオポリマー発泡体に残存され、発泡体は K-A-S-H ゲルを有する。
今回作製したジオポリマー発泡体の気泡径は粗大である。今後、気泡を微細化し、微細な気泡をもつ発泡体の物性を検討する予定である。また、造核材の作用機構について検討したい。

参考文献

- 1) 河合研至：コンクリートの環境負荷評価，コンクリート工学，Vol.50，No.6，pp.554-561，2012.6
- 2) 李柱国：ジオポリマーおよびその建材分野における実用化に向けて その 1，硬化機構および反応生成物，建材試験情報，Vol.52，pp.2-7，2016.9
- 3) 李柱国：ジオポリマーコンクリートの環境影響に関する定量的考察，建設分野におけるジオポリマー技術の現場と課題に関するシンポジウム，pp.43-50，2016.6
- 4) 原田耕司，一宮一夫，津郷俊二，池田攻：ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1937-1942，2011
- 5) 北垣亮馬，三谷卓摩，長井宏憲，野口貴文，兼松学，藤本郷史：プレキャストコンクリート製品の使用による環境負荷削減に関する研究，日本建築学会学術講演梗概集.A-1，材料施工，pp.581-582，2010.7
- 6) 山口典夫：熔融スラグを用いた多孔質材料の開発，長崎窯業技術センター研究報告，2021
- 7) 李柱国・池田攻：ジオポリマーの多孔質硬化体，特許第 6430268 号，登録日 2018 年 11 月 9 日