

S22006 S22028

XAFS 測定によるジオポリマー硬化体の化学結合状態分析

Analysis of chemical bonding state of metakaolin based geopolymer by XAFS measurement胡桃澤清文^aKiyofumi Kurumisawa^a^a北海道大学大学院工学研究院^aFaculty of Engineering, Hokkaido University

e-mail: kurumi@eng.hokudai.ac.jp

メタカオリンジオポリマーは異なるアルカリ刺激剤を用いた際には強度発現などの物性が異なることが報告されている。そこで本研究ではこのアルカリ刺激剤の違いによる微細構造の変化を調べるため、ジオポリマーの主な構成成分である Na、Si、Al、K の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。その結果、アルカリ刺激剤の違いによって Si、Al 原子の局所構造は大きくは変化しなかった。一方、透過型電子顕微鏡の観察結果より形成されている空隙構造が異なることが示唆された。

It has been reported that the physical properties of metakaolin-based geopolymer, such as strength development, differ when different alkali activators are used. This study performed K-edge XANES measurements of Na, Si, Al, and K, the main constituents of the geopolymer, and analyzed their local structures in order to investigate the microstructural changes caused by different alkali activators. As a result, the local structures of Si and Al atoms were not significantly changed by different alkali activators. On the other hand, transmission electron microscopy observations suggested that the pore structures formed were different.

Keywords: Geopolymer, Metakaolin, Si K-XANES, Al K-XANES, Pore structure

背景と研究目的

ガラスやコンクリート中のケイ酸カルシウム水和物などの建築材料には非晶質材料が使用されている場合が多い。非晶質材料は結晶質材料と異なり、構成している元素が不規則配列であるためその物性を予測することは困難であり、強度試験や耐久性試験を実施しその物性を決定し、建築材料としての性能を備えているかどうかを決定する必要がある。しかし、これらの非晶質材料は結晶のように結晶粒界や格子欠陥が存在しないため著しく脆弱な構造が生じないという利点があり、今後も新規の非晶質材料を建築材料として有効利用することは建設物の構造安定性の向上や耐久性向上を行う上で非常に重要である。一方、近年ではジオポリマーコンクリートと呼ばれるセメントフリーのコンクリートの開発が進んでいる[1]。ジオポリマーコンクリートは産業副産物であるメタカオリン、高炉スラグやフライアッシュといった材料にアルカリ刺激剤を加えて硬化させるものであり、セメントコンクリートに比べてCO₂排出量を削減し、産業からの廃棄物低減にも貢献する環境配慮型の材料として注目されているが、生成物であるケイ酸アルミニウム水和物が非晶質物質でありその物性を予測することが困難である。そのため新規の材料を探索・開発する上で非晶質材料は多くの実験を必要とするため、経済的にも時間的にもそれらを低減し効率のよい探索・開発手法を構築することが求められている。

ジオポリマーは主としてNa、K、Al、Siなどの元素を含む非晶質構造であり、Al、Si、Na、KのK吸収端は1~3.7 keVの軟X線領域にあり、放射光利用による測定が必要である。したがって、これらの測定によって使用する材料の違いによって微視的な化学状態が異なることを明らかにでき、さらに性能の良いジオポリマーの開発につなげることが可能となると考えられる。著者らはジオポリマーの強度や拡散性能が使用するアルカリ刺激剤によって異なることを明らかにしている[2]。そこで

本研究では、活性フィラーとしてAl、Siを主として含むメタカオリンを使用し、メタカオリンのアルミの含有量に対して異なる組成のアルカリ刺激剤（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）を加えることによって組成の異なるジオポリマー硬化体を作製しこれにXAFS測定を適用し、微細構造を明らかにする。

実験

メタカオリン（MK）をアルミノシリケート材料として使用し、アルカリ活性剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムを所定のモル比になるように混合した。アルカリ刺激剤はジオポリマー作製前日に用意を行い常温の状態にて使用した。作製したジオポリマーの組成のいくつかを表1に示す。メタカオリン中の Al_2O_3 に対してアルカリ（ Na_2O または K_2O ）は1モルとし、 SiO_2 量は1、1.5、1.75モル、 H_2O 量は9、11、12、15モルにて設定した。メタカオリン粉末とアルカリ刺激剤を加えて15分間練り混ぜを行った。練り混ぜ後 $\phi 50 \times 100$ mmの円柱型枠に打設した。養生は材齢28日まで封緘養生を行った。養生後、試料はハンマーにて粗粉碎を行い、凍結乾燥を行った。凍結乾燥後の粗粉碎試料を遊星ボールミルにて粉碎し粉末試料を作製した。

表1 作製したジオポリマーの組成例（モル）

	ジオポリマーの組成
K11	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Na11	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
K9	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
KNa11	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
K1.5	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

立命館大学SRセンター BL-10にて、粉末試料を用い真空下にて測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量を用いた。また、粉末試料を透過型電子顕微鏡によって観察した。

結果、および、考察：

XAFS 測定によって得られた結果を Fig. 1、2 に示す。XANES 領域では Al と Si においてナトリウム系とカリウム系の違いによって若干差が見られた。一方、EXAFS 領域では作製したジオポリマーにより違いはほとんど見られなかった。このことから用いるアルカリ刺激剤の違いによる Al と Si の化学結合状態の違いは大きくないことが示された。結晶材料と比較するとピーク幅が広く、非晶質材料であることが確認できる。

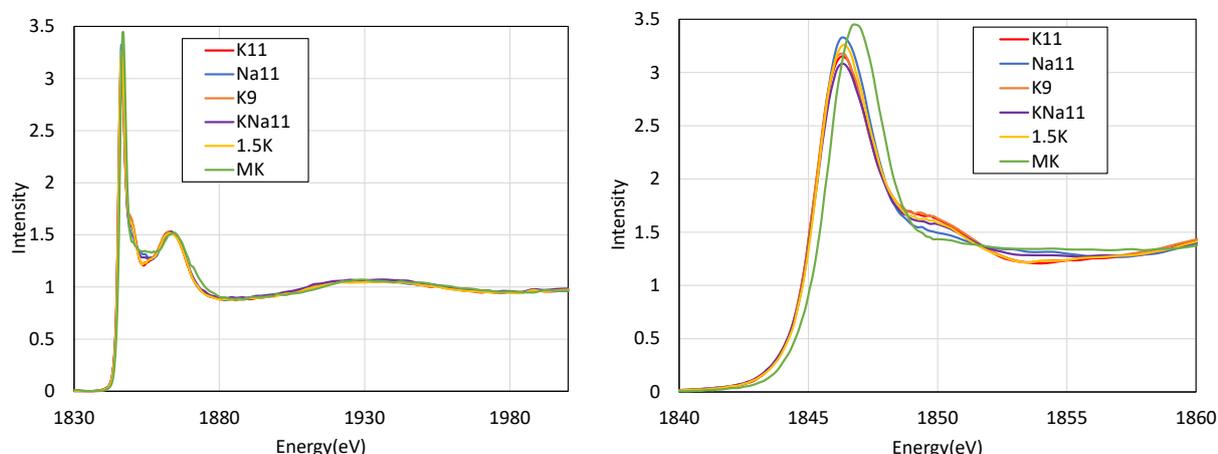


Fig. 1 Si-K edge XANES

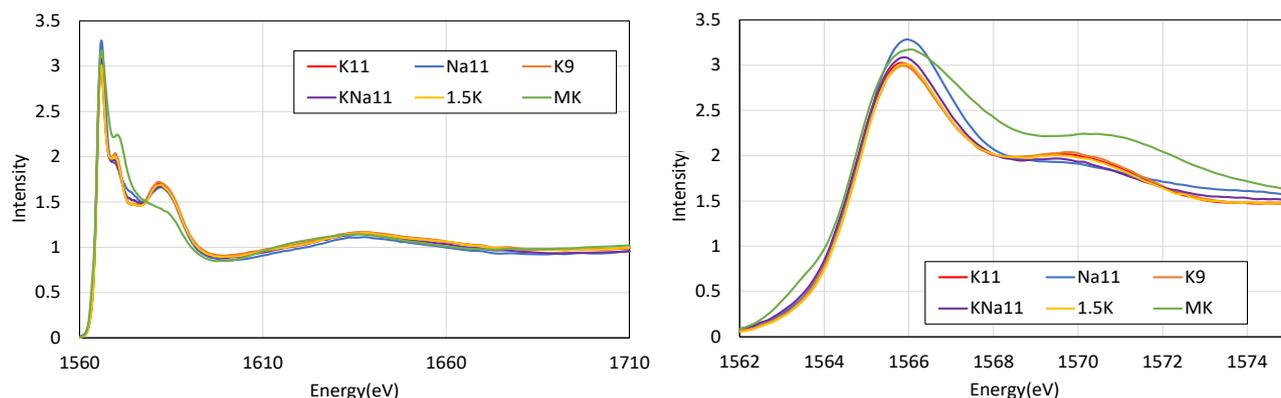


Fig. 2 Al-K edge XANES

Fig. 3 に TEM によりジオポリマーを観察した結果の一例を示す。K11 では空隙が一様に分布しているように見えるが、Na11 では不均質な空隙が生成している様子が観察できる。このことからアルカリ刺激剤がカリウムであるかナトリウムであるかの違いによって空隙構造の生成が異なることが推察される。

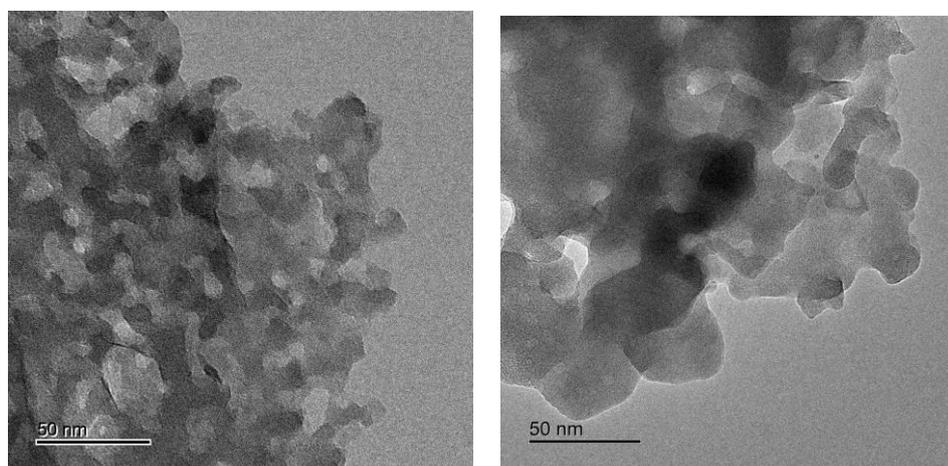


Fig. 3 TEM observation (left:K11, right:Na11)

上述の結果より、XAFS 測定からはメタカオリンジオポリマーの微細構造はアルカリ刺激剤の違いによってほとんど差は見られなかった。一方、TEM 測定からはメタカオリンジオポリマーの空隙構造形成はアルカリ刺激剤によって異なることが示された。したがってメタカオリンジオポリマーの物性発現はアルカリ刺激剤の違いによって形成される空隙構造の違いが大きく影響を与えていることが示唆された。

参考文献

- [1] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 42, 2917-2933.
- [2] Kurumisawa, K., Omatu, H., & Yamashina, Y. (2021). Effect of alkali activators on diffusivity of metakaolin-based geopolymers. *Materials and Structures*, 54(4), 169.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は日本建築学会学術講演会 2023 年にて発表予定である。