

軟 X 線領域における XAFS 測定によるジオポリマーの化学状態分析 Chemical state of geopolymers by XAFS measurement

胡桃澤清文¹

¹北海道大学大学院工学研究院

〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Kiyofumi KURUMISAWA^{1,*}

¹Faculty of engineering, Hokkaido University

Kita-ku kita 13 nishi8, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

1 はじめに

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。

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^[1,2]。ジオポリマーコンクリートは産業副産物である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より効率のよい探索・開発手法を構築することが求められている。結晶質材料は X 線回折 (XRD) によってその配列を測定することが容易であり、その結果と含まれている原子の量を蛍光 X 線分析 (XRF) によって決定することによってその構造をほぼ同定することが可能である。それらの測定結果によって決定した微細構造から物性を予測することが可能である。一方で、非晶質材料は XRD ではその構造が測定できないため微細構造を容易に決定することができないのが現状であり、そのことによって物性を正確に予測することができていない。そこで本研究ではジオポリマーの微細構造解析の測定手法を構築することを目的とする。本報告では、その 1 つの手法として X 線吸収微細構造解析 (XAFS) に着目した。本研究で対

象とするジオポリマーは主として Na、K、Al、Si の元素を含む構造であり、これらの元素の K 吸収端は 1~3.7keV 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。

2 実験概要

ジオポリマーは表 1 に示す組成となるように出発材料であるメタカオリン (MK) にアルカリ刺激材であるケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを加え作製を行った。練混ぜは、MK に所定のアルカリ刺激剤を加え 15 分間ミキサーにて行った。練り混ぜ後に型枠に打設し、材齢 28 日まで封緘養生を 20°C にて行った。養生終了後に、ハンマーにて 5mm 以下に粗粉碎し、それを遊星ボールミルにて粉末を作製した。

表 1 作製したジオポリマーの組成

	ジオポリマーの組成
K11	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 11H_2O$
Na11	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 11H_2O$
K9	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 9H_2O$
KN11	$K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 11H_2O$
K1.5S11	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.5SiO_2 \cdot 11H_2O$

BL-11A と BL-11B にて粉末試料の測定を行った。測定は、Al、Si、Na、K の吸収端の測定を行い、Al と Na の K 吸収端は BL-11A で、Si と K の K 吸収端は BL-11B で、粉末試料を全電子収量法にて測定を行った。なお、Si の測定では分光結晶を InSb(111)、K の測定では、Si(111)を用いた。

3 実験結果

図 1 から図 4 に XAFS による測定結果を示す。図 1 のシリカの結果を見ると出発材料である MK とピーク形状はほとんど変わらないが、作製したジオポリマーは 1850eV 付近に少しピークが見られた。

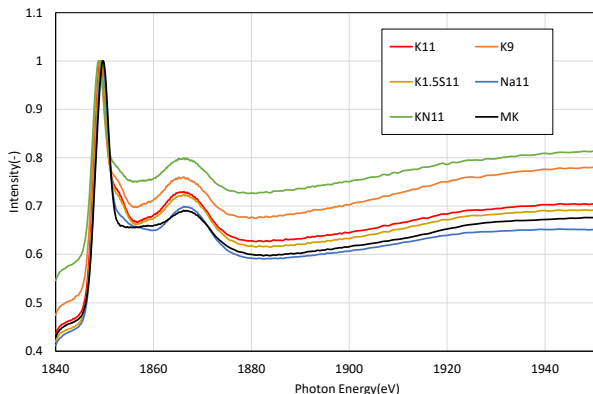


図 1 : Si の測定結果

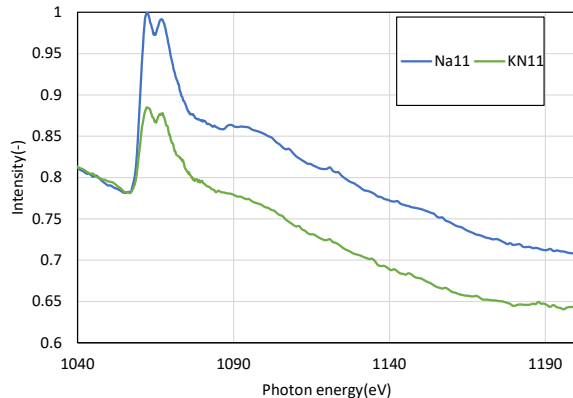


図 4 : Na の測定結果

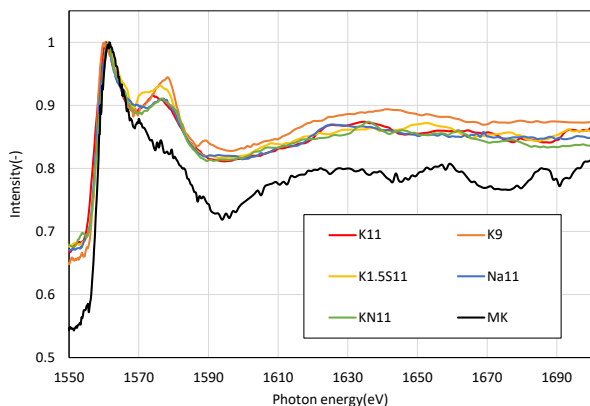


図 2 : Al の測定結果

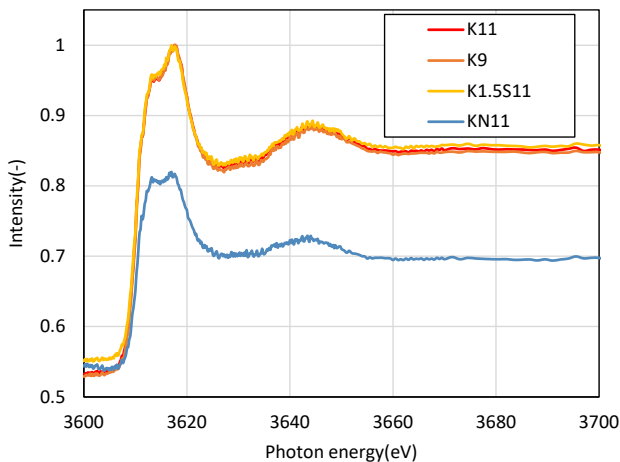


図 3 : K の測定結果

カリウム系とナトリウム系ではピーク形状に大きな差は見られなかった。特に EXAFS 領域ではすべての試料において差は見られなかった。

図 2 のアルミの結果を見るとジオポリマーでは、MK と異なり 1580eV 付近にピークが観察された。EXAFS 領域では MK ではピークが若干観察されたが、その他の試料において大きな差は見られなかった。

図 3 のカリウムの結果を見ると 3610、3615eV にそれぞれピークが観察された。3615eV のピークはカリ

ウムのみを加えた試料において高い値を示していることから、これがカリウム量の違いによるピークであることが考えられる。

図 4 のナトリウムの結果を見ると全体的な強度の違いは見られるが、その形状はほとんど変わらないことがわかる。したがってカリウムの存在によってナトリウムの化学状態はほとんど影響を及ぼされていないと考えられる。

上記の結果より、出発材料である MK とジオポリマーでは明確にピークが異なることがわかり、その微細構造が変化していることが示された。特にアルミの化学状態がジオポリマーでは MK と異なることが示された。また、使用するアルカリ刺激材によって微細構造が異なる可能性が示された。

4 まとめ

メタカオリンジオポリマーの微細構造を XAFS によって測定した結果、使用するアルカリ刺激材によってその微細構造が異なることが示された。今後これらの結果が物性にどのように影響を及ぼすか検討を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は、一般財団法人 大成学術財団から助成いただいた。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] Davidovits, J. (Ed.). (2005). Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions: proceedings of the world congress geopolymer 2005. Geopolymer Institute.
- [2] 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(9), 2917-2933.

* kurumi@eng.hokudai.ac.jp