

ジオポリマーのXAFS解析

株式会社豊田中央研究所
田島 伸

緒言

- セメントは、主たるインフラ材料であるが、CO₂排出が最も多い材料(全CO₂排出量の10%、二位の鉄鋼が9%)。
- セメント(Ca₃SiO₅)製造時の反応式は $3CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5 + 3CO_2\uparrow$ のため、本質的にカーボンニュートラル(CN)になりえない。

・CNなインフラ材料としてジオポリマーが知られている。

ジオポリマー： Si-Al-O系活性フィラー# + アルカリ刺激剤(Na/K-OH水ガラス + Na/KOH水溶液)を原料として、水硬反応により固化する材料

ジオポリマーの課題： (1) ジオポリマーの固化挙動*は、未だ十分に解明されていない

(2) セメントに対して、①その強度が少し低い、②施工時のスラリー(生コン状態)の粘度が高く打込みにくい、③硬化が速く可使用時間が短い

⇒ジオポリマーの固化挙動を解析するために、ジオポリマー中のO-Si-OやO-K-Oの結合状態や配位状態をXAFSにより評価する

#：実用化されているジオポリマーでは、石炭の燃えかすであるフライアッシュ(FA)、製鉄時に発生する高炉スラグ、火山灰などが使用されている。

*：ちなみに、セメントが固化する原因も実はまだよくわかっておらず、重要な研究テーマである。

定義：セメントペースト：セメント粉末+水、セメントモルタル：セメントペースト+砂、コンクリート：セメントモルタル+小石、骨材：砂や小石

実験内容

ジオポリマー原料

①アモルファス/結晶性シリカ + 珪酸カリ(K-Si-Oの水ガラス) + KOH水溶液

②アモルファス/結晶性シリカ + 各種アルミナ + 珪酸カリ(K-Si-Oの水ガラス) + KOH水溶液

ジオポリマーの強度特性は、①もしくは②に骨材として珪砂を混合して作製した試料で測定した(ジオポリマー：珪砂 = 40:60重量比)。

(通常のジオポリマーは、NaOHやNa-Si-O水ガラスを原料とするが、NaのXAFSはHe大気圧中で測定できないため、K系のジオポリマーとした)

上記の原料を混合し、型に打込み、固化させるために養生(温度60°C、湿度100%で20h)⇒脱型後、1か月大気中で養生⇒曲げ強度評価

XAFS：あいちSRのBL6N1で測定

【測定手法】 粉末試料を試料ホルダーに導電テープで貼り付け、Si K-edge、K K-edgeのEXAFS領域まで測定、測定チャンバー：He大気圧チャンバー
部分蛍光収量法・転換電子収量法の同時測定

【光学系条件】 [分光結晶] Si K-edge: InSb(111)、K K-edge: Si(111)、[M₀ミラー条件] 高エネルギー分解モード

結果と考察



図1 風化して崩壊したジオポリマー(活性フィラーがアモルファスシリカの場合)の写真

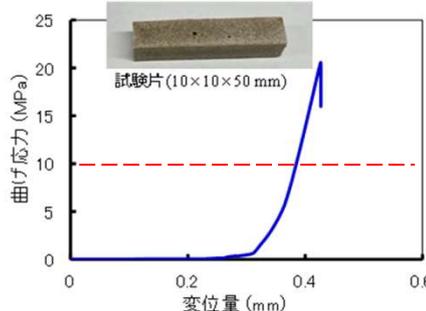


図2 活性フィラーがアモルファスシリカ + γ -Al₂O₃ (重量比2:1)のジオポリマー(細骨材:40mass%珪砂)の4点曲げ強度特性。試験片の写真も掲載。
・セメントの曲げ強度 \geq 10 MPa

活性フィラーの検討結果 ×：結晶性シリカの場合、アモルファスシリカの場合、シリカ + α -Al₂O₃ の場合は強固なジオポリマーは得られない
○：アモルファスシリカ + γ -Al₂O₃, Al(OH)₃, (SiO₂)₃·Al₂O₃ の場合、セメント並みのジオポリマーが得られた

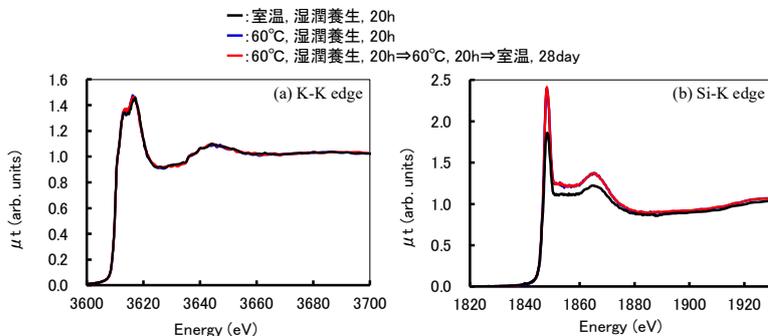


図3 活性フィラーがアモルファスシリカ + γ -Al₂O₃ (重量比2:1)のジオポリマーの固化時間に伴うXAFSスペクトルの変化

⇒動径分布関数にも変化がなく、固化に伴う数Åでの構造変化なし

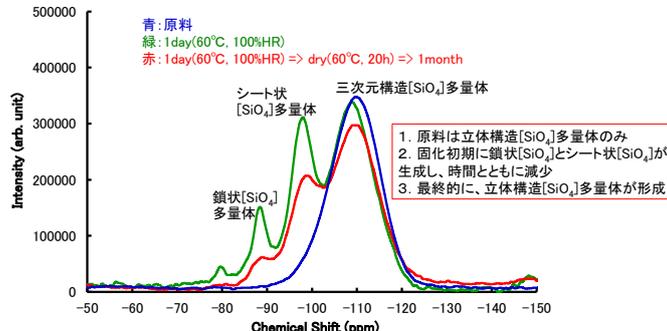


図4 固化時間に伴うジオポリマーの²⁹Si-NMRスペクトルの変化(活性フィラーがアモルファスシリカ + γ -Al₂O₃ (重量比2:1)のジオポリマー)

⇒固化に伴い、[SiO₄]多量体の結合状況が変化

⇒固化挙動の解明には、データ不十分。今後も研究を継続

結論

- 活性フィラーの影響：①結晶性シリカの場合、アモルファスシリカの場合、シリカ + α -Al₂O₃ の場合は、強固なジオポリマーは得られない、②アモルファスシリカ + γ -Al₂O₃, Al(OH)₃, (SiO₂)₃·Al₂O₃ の場合、セメント並みの強度のジオポリマーが得られた。
- ジオポリマーの固化挙動：①XAFS解析による動径分布関数から、固化に伴う数Åでの構造変化が生じない、②NMRから、固化に伴い[SiO₄]多量体の結合状況が変化、ことがわかった。