

ジオポリマーコンクリートの ナノ構造解析手法の開発



北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY

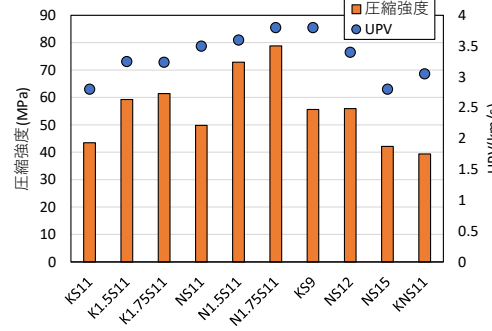
北海道大学大学院工学研究院
胡桃澤清文



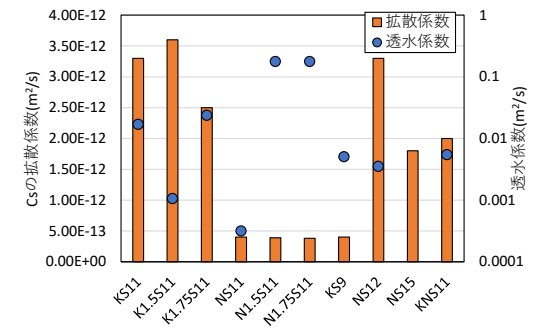
研究の背景

CO2排出削減のためにセメントコンクリートの代替としてセメントフリーの硬化体の作製が求められている。その一つとしてジオポリマーが挙げられる。ジオポリマーはメタカオリンやフライアッシュなどのアルミニウムとシリカを含む粉体に水酸化ナトリウムやケイ酸ナトリウムなどのアルカリ活性剤を加えることによって脱水縮合反応を生じさせ硬化体を作製するものである。したがってジオポリマーの強度発現や物質拡散性などの物性は使用するアルカリ活性剤によって異なることが報告されている。しかしながら**アルカリ活性剤の違いによる物性発現のメカニズムは正確には理解されていない。**

ジオポリマーの機械的物性

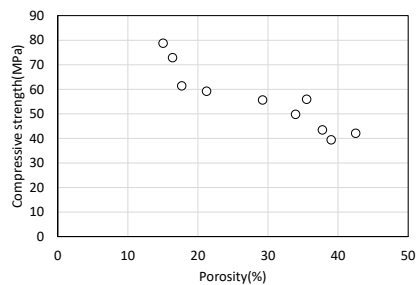


ジオポリマーのCs拡散係数と透水係数

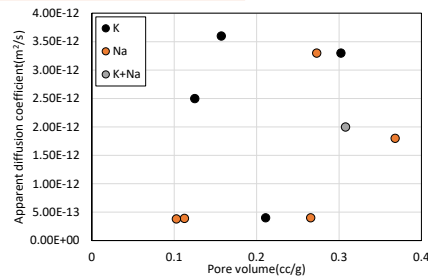


研究の目的

圧縮強度と空隙率の関係



拡散係数と空隙率の関係



目的

メタカオリンジオポリマーの微細構造を固体NMR、X線吸収微細構造測定(XAFS)および透過型電子顕微鏡観察(TEM)によって測定を行い、アルカリ活性剤がジオポリマーの微細構造に及ぼす影響を明らかにする。

・特に本研究では、**アルカリ種類、SiO₂量、水量**の異なるアルカリ刺激剤を作製しその影響を明らかにする。

実験概要

○使用材料と試験体作製

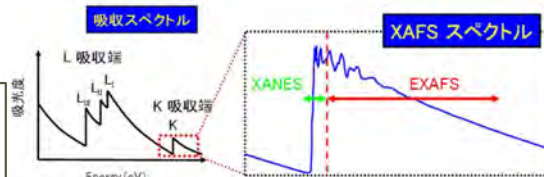
メタカオリン(MK)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムを原材料として使用した。

○測定概要

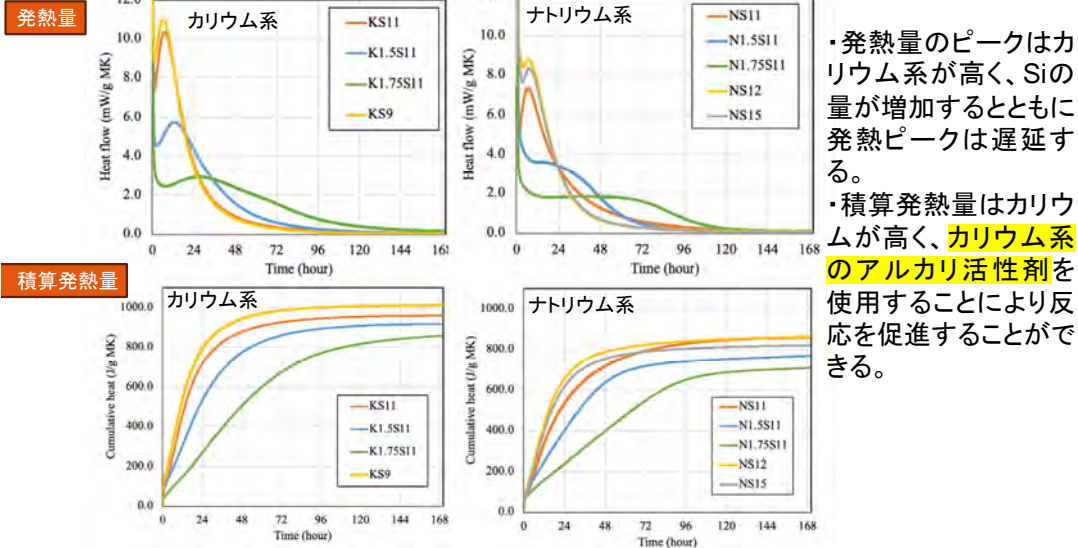
- 発熱量測定: カロリメーター
- 固体NMR: ²⁹Si DD MAS NMR および ²⁷Al MAS NMR 測定
- XAFS測定: 立命館大学SRセンターBL-10にて、Na、Al、Si、KのK吸収端XANES測定、測定モードは試料電流による全電子収量。
- TEM観察は、粉末試料をエタノールに分散させCuグリッドに滴下し乾燥後に測定を行った。測定には収差補正走査透過型電子顕微鏡(Titan3 G2 60-300)を用いた。
- マイクロインデンテーション測定
- プロトンNMR測定: CPMG測定を行った。

記号	化学組成
KS11	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・11H ₂ O
NS11	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・11H ₂ O
KS9	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・9H ₂ O
KN11	K ₂ O・Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・11H ₂ O
K1.5S11	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3.5SiO ₂ ・11H ₂ O
N1.5S11	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3.5SiO ₂ ・11H ₂ O
K1.75S11	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3.75SiO ₂ ・11H ₂ O
N1.75S11	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3.75SiO ₂ ・11H ₂ O
NS12	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・12H ₂ O

XANES [X線吸収端構造: X-ray absorption near edge structure] 領域
領域: X線の吸収が起きたあたりから50eV程度の範囲。
情報: 元素の価数やどのような化学形態をしているか分かる。
EXAFS [X線吸収端微細構造: extended x-ray absorption fine structure] 領域
領域: X線の吸収端から50eVを超えたところから1000eVくらいまでの範囲。
情報: 原子レベル(10⁻¹²mサイズ)での構造(どんな元素が、どのくらいの距離に、どのくらいたくさんあるか)。

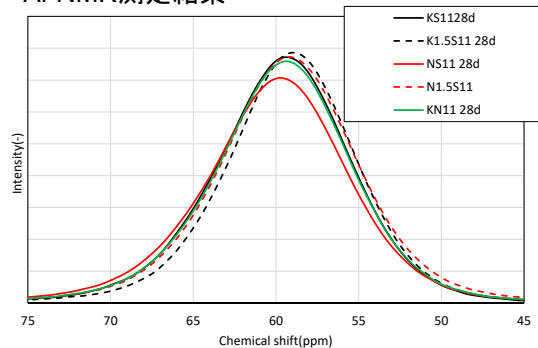


カロリメーターの結果



実験結果 (固体NMR)

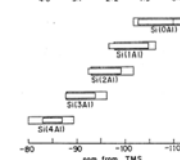
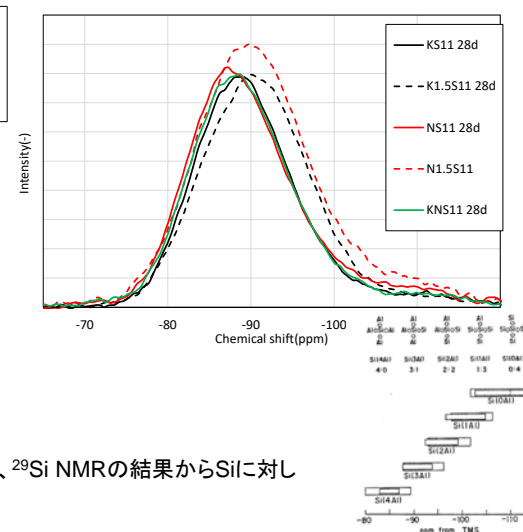
Al-NMR測定結果



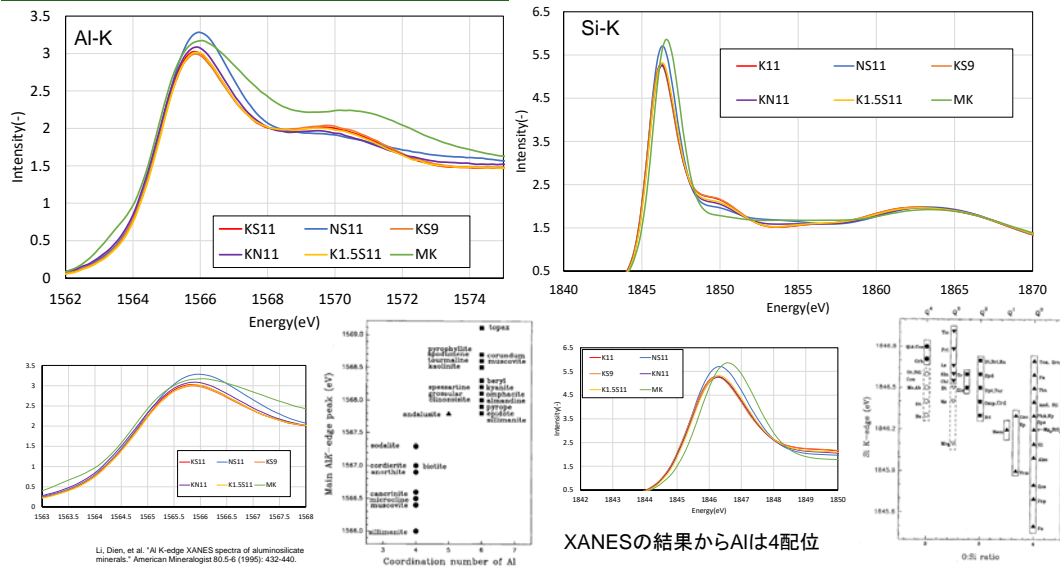
Octahedrally Al(VI) (~10 to 30 ppm),
 Tetrahedrally Al(IV) (50 to 80 ppm),
 Pentahedrally Al(V) (30 to 50 ppm)

全ての試料において²⁷Al NMRの結果からAlは4配位、²⁹Si NMRの結果からSiに対してAlが3つ結合している傾向

Si-NMR測定結果

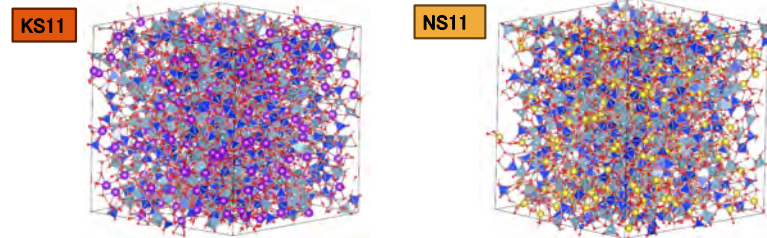


実験結果 (XAFS)



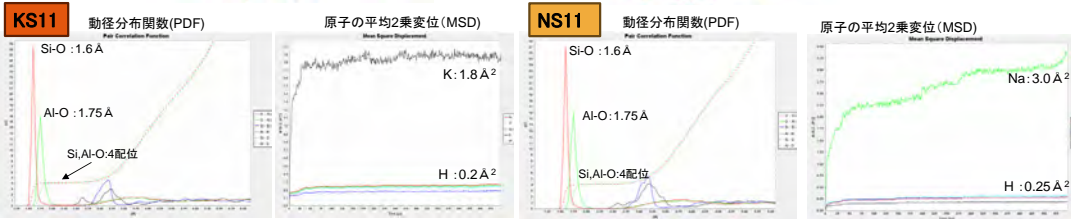
分子動力学法

分子動力学法に用いた分子モデル (紫:K、青:Si四面体、水色:Al四面体、赤:O、黄色:Na、白:H)



弾性係数予測

Sample	C ₁₁ (GPa)
KS11	256
K1.5S11	373
K1.75S11	319
KS9	250
NS11	222
N1.5S11	291
N1.75S11	301
NS15	272
KNS11	253

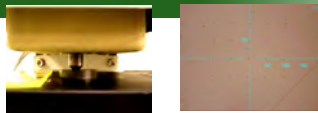
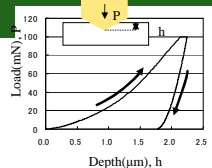


・SiやAlの周囲には4つの酸素が規則的に配置されており、NMRの結果と一致。
 ・MSDはNa系の試料の方がK系より大きいため原子が比較的自由に動くことが可能。

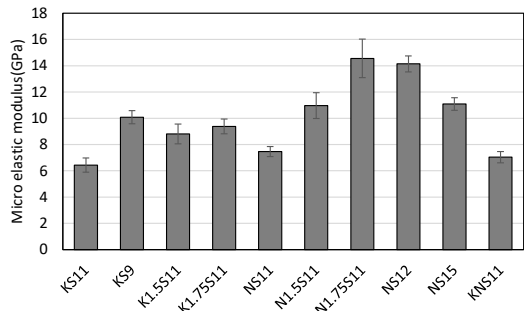
Li, Dian, et al. "Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals." American Mineralogist 80.5-6 (1995): 432-440.

マイクロ弾性係数

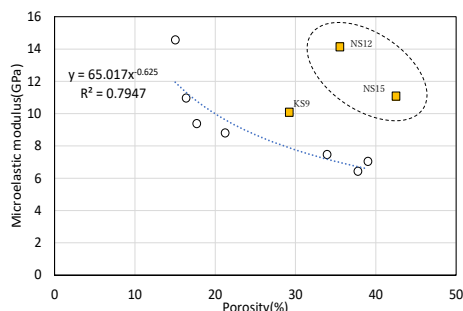
インデントによる荷重と変位の関係から弾性係数を算出



マイクロ弾性係数測定結果



マイクロ弾性係数と空隙率の関係

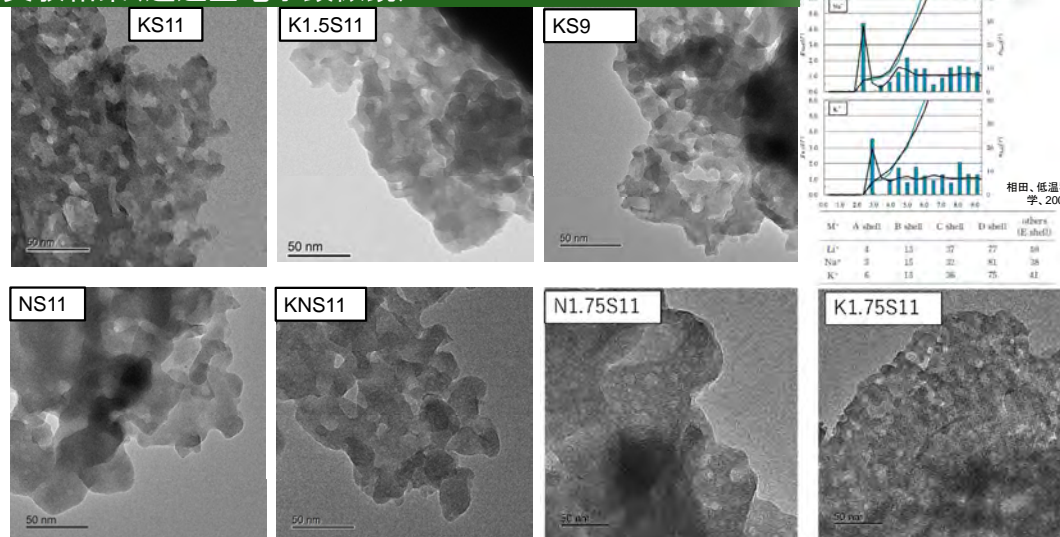


- ・マイクロ弾性係数はナトリウム系の方が高い傾向にある。
- ・空隙率が低いほどマイクロ弾性係数も高い傾向。

→空隙の形成が物性に影響

	KS11	K1.5S11	K1.75S11	KS9	NS11	N1.5S11	N1.75S11	NS15	KNS11
C_{11} (GPa)	256	373	319	250	222	291	301	272	253

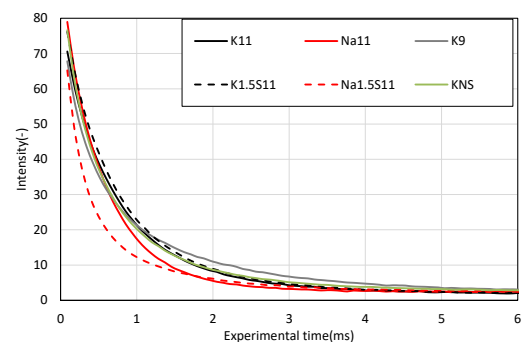
実験結果 (透過型電子顕微鏡)



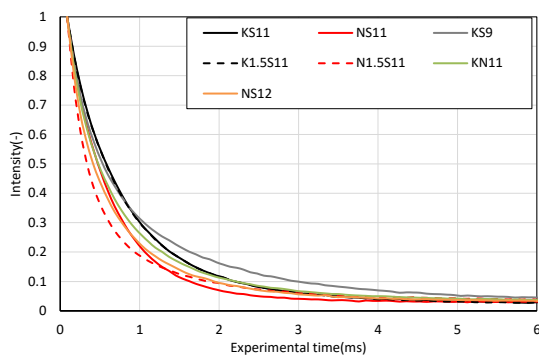
ナトリウム系では不規則な気泡が見られるのに対して、カリウム系では規則的な気泡が観察された。

実験結果 (プロトンNMR)

CPMG測定結果



正規化したCPMG測定結果



- ・ナトリウム系のジオポリマーの減衰がカリウム系と比較して早い、すなわち自由に運動できる水が比較的少ないことが示された。
- ・Si/Alの変化はNa系ジオポリマーで顕著であったがカリウム系では差がない。

まとめ

本研究では、いくつかのアルカリ活性剤を用いてメタカオリンジオポリマーを作製しその微細構造の分析を行った結果、下記の成果が得られた。

- 1) 固体NMR測定およびXAFS測定結果より、アルカリ刺激剤により異なる微細構造が形成されていることを明らかにすることができた。ただし、その違いはわずかであり詳細な検討が今後必要である。
- 2) TEM観察とプロトンNMR測定によりアルカリ刺激剤によって空隙構造形成が異なることが示された。

上記の結果からジオポリマーの骨格部分である微細構造はアルカリ刺激剤によって大きく異ならないが、生成過程において空隙構造が異なっている可能性が示唆された。

謝辞: 本研究のXAFS測定は立命館大学SRセンターにて測定を行った。測定に際しては家路氏にご協力いただいた。TEM観察は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) 事業」(課題番号 JPMXP1222HK0020) を通じた技術的支援を受けて実施された。プロトンNMR測定は名古屋工業大学産学官金連携機構設備共用部門における共用設備を利用した成果です。

本研究に助成いただいた財団法人大成学術財団に謝意を示す。