

平成 20 年 3 月 28 日

平成 19 年度「月面でのセメントペーストの流動性予測と "その場"観察による研究」活動報告書

代表者所属 氏名 小松 隆一

1. 構成メンバー

氏 名	所 属
小松隆一	山口大学大学院理工学研究科
塚本勝男	東北大学大学院理学研究科
小澤良太郎	東北大学大学院理学研究科
吉崎 泉	宇宙航空研究開発機構
朝倉悦郎	株式会社 宇部三菱セメント 研究所
江上誠一	株式会社 宇部三菱セメント 研究所
田中久順	株式会社 宇部三菱セメント 研究所
下坂建一	株式会社 宇部三菱セメント 研究所
中村俊彦	株式会社 宇部三菱セメント 研究所

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第 1 回：平成 19 年 11 月 21 日
- (2) 第 2 回：平成 20 年 3 月 13－14 日
(追加開催)

3. 活動目的

月面に構造物を建設する場合、建設資材は月にある材料を用いる必要がある。セメント及びコンクリートは月面でも重要な構造材料となるが、地球上の様にセメント主要原料である石灰岩が存在しない月では、月の材料を用いた簡便なセメント製造方法の検討が必要となる。また地球と比べて重力が 6 分の 1 の月面で、コンクリート（フレッシュコンクリート）の製造開始時から硬化するまでの流動性を予測する「月面での流動性予測手法の確立」も重要な研究項目となる。さらに月面でのコンクリート構造物建設では、長期間の試験

等が困難であるので、セメントの水和等に伴う寸法変化を精密かつ短時間で測定する技術も開発する必要がある。本WGでは、月面にコンクリート構造物を建設することを想定して、月面にある材料を用いたセメント製造、フレッシュコンクリートの流動性状予測及びコンクリート固結後の微小寸法変化を測定する目的の位相シフト干渉による“その場”観察法の開発を検討した。

4. 活動内容

4.1 月面の材料を用いたセメント製造

月面高地にある斜長岩起源のレゴリス(表土)には、セメントの主成分であるアルミナ、シリカ、石灰が含まれている。これらを抽出する事で、セメント製造が可能である。このレゴリスを溶かして蒸発させた際の残存物は、CaO 43%-Al₂O₃ 49%-SiO₂ 11%、wt % (2000K)、CaO 42.5%-Al₂O₃ 52.5%-SiO₂ 5%、wt % (2200K) となる[1]。これらを焼成してアルミナセメントクリンカーの生成条件を検討した。また焼成時に生成するCa₁₂Al₁₄O₃₃(以下C₁₂A₇)は結晶構造中に酸素が弱い結合で包括され、溶かすだけで簡単に酸素を抽出できる。そこでセメントクリンカーでもあるC₁₂A₇の生成も検討した。実験結果を表 1 にまとめた。

表1 CaO 43%-Al₂O₃ 49%-SiO₂ 11% XRD測定結果

	slow cooling	quench
1200℃	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +
1250℃ 1300℃	CA +++ C ₁₂ A ₇ + Ca ₂ SiO ₄ +	CA +++ C ₁₂ A ₇ + Ca ₂ SiO ₄ +
1350℃ 1400℃ 1450℃	CA +++ Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ++	CA +++ Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ++
1500℃	CA +++ Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ++	CA +++ Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ++

生成量：+++>++>+

部分熔融
↓
熔融

この組成では、1350℃から融解が始まり、1500℃で融解した。徐冷と急冷では生成物量にも違いは認められなかった。

表2 CaO 42.5%-Al₂O₃ 52.5%-SiO₂ 5% XRD測定結果

	slow cooling	quench
1250℃	C ₁₂ A ₇ +++ CA ++ Ca ₂ SiO ₄ +	C ₁₂ A ₇ +++ CA ++ Ca ₂ SiO ₄ +
1300℃	C ₁₂ A ₇ +++ CA ++ Ca ₂ SiO ₄ +	C ₁₂ A ₇ +++ CA ++ Ca ₂ SiO ₄ +
1350℃	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +
1450℃	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +	
1500℃	CA +++ C ₁₂ A ₇ ++ Ca ₂ SiO ₄ +	CA +++ Ca ₂ SiO ₄ +

↓ 部分溶融
↓ 溶融

どちらの場合でも 1200℃の加熱で既にアルミナセメントクリンカーであるCaAl₂O₄（以下CA）、Ca₂SiO₄は生成していることが判った。また相平衡図からは予想されないが、低温ではC₁₂A₇が多く析出することも判った。これは焼結時にはまずC₁₂A₇が生成し、次にこれが反応して液体が生成すると考えられる。また相平衡図から熔融－冷却後の生成物の割合を求めると、表1では、CA 58%、Ca₂Al₂SiO₇ 31%、Ca₂SiO₄ 11%、表2では、CA 59%、C₁₂A₇ 25%、Ca₂SiO₄ 16%であった。これを実験結果と比較すると、表1ではCa₂SiO₄が、表2では急冷の際に、C₁₂A₇がそれぞれできていない。これらの相は融液から析出する最終相であるが、冷却速度が速く共晶点に到達する前に反応が終わったために析出しなかったと考えられた。

4.2. 月面でのセメントペーストの流動性予測

月面でコンクリート構造物建設における検討の課題の一つとして、セメント混練物を構造物の型枠に流し終わるまで、所要の流動性を確保し、その流動性状の経時的挙動を把握し、制御できる技術確立しておかなければならない。そこで、多くの粘度理論の中で、現在最も先進的な服部・和泉理論(HI理論)[2]を使用して、水とセメントの混練物であるセメントペーストの月面での流動性状を、温度変化と重力の面から検討した。

セメントペーストのような濃厚分散系の粘度は、粒子－粒子間の摩擦粘度 η_3 に支配され、HI理論の一般粘度式は、次式で示される。

$$\eta_3 = B_3 \cdot n_3^{2/3} \cdot \left\{ \frac{U_0 \cdot (\gamma \cdot H \cdot t^2 + 1) + H \cdot t}{(H \cdot t + 1)(\gamma \cdot t + 1)} \right\}^{2/3}$$

B₃ : 粒子間摩擦係数(N・s)

n₃ : 1次粒子数/単位体積(m⁻³)

U₀ : 結合定数(測定開始時の結合数/一次粒子数)

γ : 剪断速度(s⁻¹)

H : 凝集速度定数(s⁻¹) T : 時間(s)

時間と共にセメント粒子は凝集し、粘度は増加する。その時の凝集速度定数H(s⁻¹)は、次式で示される。

$$H = \frac{8kT \kappa a \cdot n_3}{3\eta_1 e^{V_{\max}/kT}}$$

k : ボルツマン定数 1.3806503 × 10⁻²³ (J・K⁻¹)

T : 絶対温度(K)

κ : デバイヒュツケル定数(m⁻¹)

η₁ : 溶媒粘度(Pa・s)

V_{max}/kT : DLVO 理論曲線の極大値(-)

V_{max}/kT は、DLVO 理論(Derjaguin Landau Verwey Overbeek : コロイド分散系における安定性に関する理論)における粒子間相互作用ポテンシャルの極大値で、以下の式の極大値である。

$$V = V_R + V_A$$

V_R : 反発ポテンシャルエネルギー(静電的反発力)

V_A : 吸引ポテンシャルエネルギー(van der Waals 力)

反発ポテンシャルエネルギーV_R は、服部・和泉の報告[3]をSI単位系に換算し、次式に示す。

$$V_R = 2\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot a \cdot \zeta^2 \cdot \ln(1 + e^{-\kappa D})$$

D : 粒子表面間距離 (m)

ζ : 粒子の表面電荷(ゼータ電位)(V)

吸引ポテンシャルエネルギーV_A は次式で示される。

$$V_A = -\frac{A}{6} \cdot \left\{ \frac{2}{s^2} + \frac{2}{s^2 - 4} + \ln \frac{s^2 + 4}{s^2} \right\}^{2/3}$$

s = 2 + D/a, A : Hamaker 定数 (J)

まず、代表的なセメントペーストの物性値を用い、ゼータ電位が温度の影響を受けないものとして、温度を変化させたシミュレーションを行った。温度が変化すると、誘電率、水の粘度及び密度の温度変化の影響を受け、粘度は単純に増加する結果となった。次に、このゼータ

電位が温度の影響を受けるとして、粘度の時間変化を求めた。計算結果の例を Fig.1 に示す。

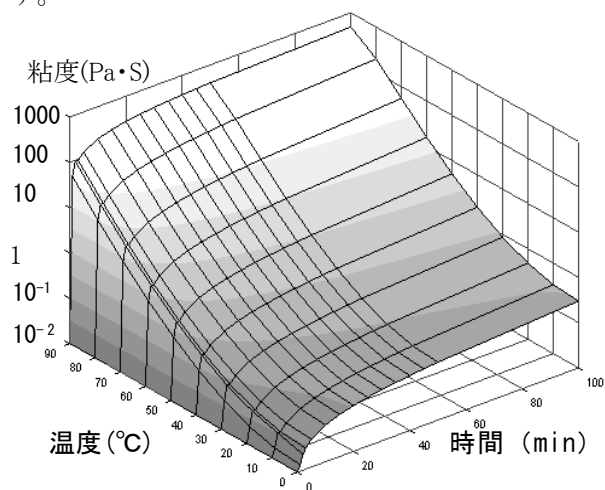


Fig.1 Viscosity changes with temperature and time under the condition of $\zeta=0.5\text{mV}/10^\circ\text{C}$.

この例では、温度が上がると粘度も上がる結果となったが、条件によっては、粘度が 10°C 前後で極小値を持つ場合もあった。また粘度への重力の影響も検討した。重力が粘度に影響するかについてはまだ議論が必要であるが、粘度式の重力項を全て月面の重力に変えて計算すると、月面重力想定下での混練の 10 分後及び、100 分後の粘度は、地球表面での粘度の 35.2%となった。地球表面の重力に対する割合が 6 分の 1 であるので、重力変化ほどは影響を受けない結果となった。この後さらに検討を進めたい。今後はゼーター電位の温度依存性について詳細に調べる。

4.3. レーザー干渉法によるコンクリート構造物の微小膨張収縮変化の迅速測定

地上、月面上でのコンクリートの耐久性面の主要な課題となるアルカリ骨材反応、収縮などのコンクリートの特性に関する研究には、長時間の測定を要する。しかし、月面では長時間の測定は困難であると考えられる。そこでレーザー干渉法による微小変化の迅速測定を検討した。地上でも問題になっているコンクリートのアルカリ骨材反応は、骨材中の火山ガラス成分が高アルカリ性のセメント水溶液に溶けて膨張性のゲルを形成する反応であり、コンクリートの亀裂、破壊をもたらす。

この反応性の試験には、モルタルに試験骨材を練りこんでその膨張量を測定するモルタルバ

ー法[4]が用いられるが、通常試験期間は半年である。このモルタルバー法に変わる新しい迅速測定法が開発されれば、月面だけでなく地上でのコンクリート工学の進展に大きく寄与すると考えられる。Fig.2 に開発したコンクリートの微小変換測定用装置の概略図を示す。

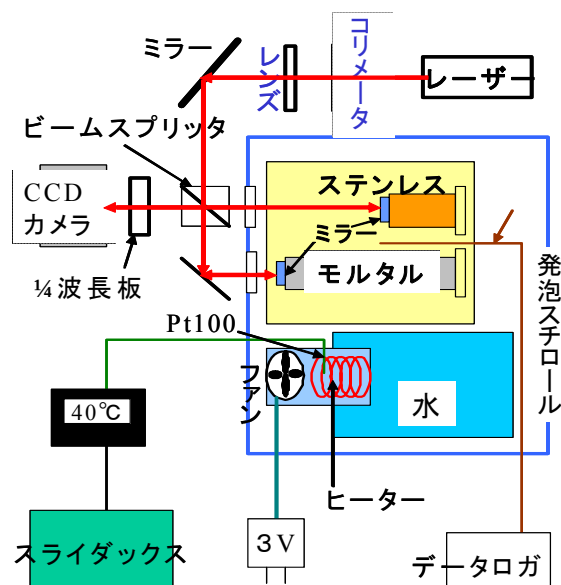


Fig.2 Schematic diagram of laser interference instrument developed for the measurement of expansion due to alkali silica reaction.

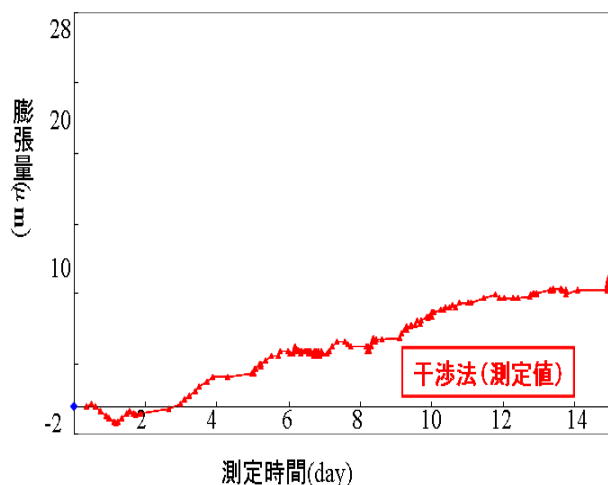


Fig.3 An example of measurement result.

この装置はステンレスを基準物質に干渉縞を測定することで、数十 nm の微小なサイズ変化でも迅速な測定が可能である。判定に半年を要するモルタルバー法で有害と判定された膨張性岩石を用いたモルタル片の膨張挙動を、この干渉計で調べてデータベース化を行い、試

験岩石のこのレーザー干渉計での膨張挙動と膨張岩石のそれを比較することで、短期間で膨張判定が出来る可能性がある。Fig. 3 に測定例を示す。

4.4 本WGで得られた新知見

- ・月の斜長岩起源のレゴリス加熱残渣を利用して、アルミナセメントクリンカーを生成させる条件が推定出来た。
- ・新しい酸素発生材料になる $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成条件が明らかになった。
- ・セメントペーストの流動性予測について、粘度式から検討し、ゼーター電位の温度変化の影響を確認する必要があると推定された。
- ・従来判定に半年要していたアルカリ骨材反応について、短期間で測定が可能になる光干渉を用いた長さ変化測定装置を開発した。

また枚数の制約から本報告書には載せていないが、その場観察手法により、セメントクリンカー製造時の結晶成長促進法[5]として注目される種結晶添加効果も検討した[6]。併せてセメント水和物であるエトリンガイトの結晶成長についても検討した[7]。

本ワーキンググループは2年目であり、1年目はやや暗中模索の感があったが、実験結果を蓄積することが必要との継続審査結果にもあったように、月面でのコンクリート構造物建設に関わる 1)セメント製造(月面での高地レゴリスによるセメントの簡易製造実験)、2)コンクリート固化(セメントペーストの流動性のシミュレーション計算)及び 3)コンクリート特性の経時変化(コンクリートの膨張挙動のレーザー干渉計による迅速測定装置の開発とそれを用いた測定)の一連の作業工程で、今まで報告されたことが無い実験、計算を行うことが出来た。これらの検討から月面だけでなく地上でも応用できる結果または装置が出来つつある。今後はさらに研究を推進し、有意義な実験データを蓄積したい。

5. 成果

5.1 論文と extended abstract

- ・ K.Makida, N. Mizukoshi, R. Komatsu, K. Tsukamoto, Morphological change of ettringite crystals grown in an aqueous solution by addition of chemical admixtures, Transaction of MRS (in press), 2008

- ・ R. Komatsu, Y. Imada, K. Kodani, K. Makida, E. Asakura, K. Tsukamoto, In-situ Observation of Crystal Growth of Alumina Cement Clinker from Molten Lunar Regolith Simulant, Proceedings of ISPS2007, 125-126, 2007(Nara).
- ・ 小松隆一以下WGメンバー、月面でのセメントペーストの流動性予測と”その場”観察による研究,第24回宇宙利用シンポジウム(2008.1/17-18)(要旨は印刷中)

5.2 学会要旨

- ・ 蒔田浩司、水越教博、小松隆一、エトリンガイト結晶成長への方解石添加の影響、日本結晶成長学会年会(NCCG-3)7,p.81, Nov. 6, 2007.
- ・ 小澤良太郎、塚本勝男、長嶋剣、朝倉悦郎、コンクリートの微小体積変化の測定、日本結晶成長学会年会(NCCG-37),p.105, Nov. 6, 2007.
- ・ 水越教博、蒔田浩司、小松隆一、水溶液からのエトリンガイト結晶成長のその場観察、日本セラミックス協会九州支部講演予稿集(2007.12/7), p54-57.
- ・ 蒔田浩司、水越教博、小松隆一、エトリンガイト結晶成長への混和材添加の影響、MRS-J 支部講演会要旨(p.12-13),2007.11/17,Yamaguchi.

6. References

- [1] T. D. Lin, Resources of Near-Earth Space: Abstracts p 39 (1991).
- [2] 服部健一他, セメント・コンクリート論文集 No.50,p.192 (1996).
- [3] 服部健一他, 新理論による濃厚分散系のレオロジー計算, p6(1990)
- [4] JIS A 1146(骨材のアルカリシリカ反応の試験方法(モルタルバー法)).
- [5] R. Komatsu, K. Izumihara, E. Asakura, Cement Science and Concrete Technology 55 . p.2-8 (2001).
- [6] R. Komatsu, Y. Imada, K. Kodani, K. Makida, E. Asakura, K. Tsukamoto, In-situ Observation of Crystal Growth of Alumina Cement Clinker from Molten Lunar Regolith Simulant, Proceedings of ISPS2007, 125-126, 2007 (Nara).
- [7] K. Makida, N. Mizukoshi, R. Komatsu, K. Tsukamoto, Morphological change of ettringite crystals grown in an aqueous solution by addition of chemical admixtures, Transaction of MRS (in press), 2008.