

論文 アルカリ溶融による月面模擬砂からの ジオポリマーセメントの創製^{※)}

Preparation of geopolymer cement from simulated lunar rock sand using alkali fusion

和 嶋 隆 昌^{※※)}
Takaaki Wajima

坂 本 和 輝^{※※※)}
Kazuki Sakamoto

要 旨

本研究では、アルカリ溶融による月面模擬砂からのジオポリマーセメントの創製を試みた。月面模擬砂に所定量の水酸化ナトリウムを混ぜて、大気または真空雰囲気下で所定温度・所定時間加熱することでアルカリ溶融を施し、ケイ素・アルミニウム溶出量の高い溶融物を調製した。調製した溶融物と月面模擬砂・水を所定の比率で混合しジオポリマーセメントの作成とその評価を行った。結果、真空中でも大気中と同様に水酸化ナトリウムを同重量混ぜて500℃で10分加熱することで十分なケイ素・アルミニウム溶解量をもつ溶融物が得られ、月面模擬砂:水:溶融物=2:1:2の混合物を真空中で106℃において1日静置することで高い強度のジオポリマーセメントが得られた。得られたジオポリマーセメントは、月面を模擬した温度変化により強度が約20%減少した。

キーワード

月面模擬砂、ジオポリマーセメント、アルカリ溶融、強度、耐温性

1. はじめに

現在、宇宙開発に向けた無人探査機による宇宙探査が各国で活発化している。月は最も身近な天体であり、宇宙開発の拠点基地として計画されている。開発計画において、NASAは、1ポンドの資源を月に運ぶために100万円以上の費用がかかると発表しており、月面で建物を建設する場合、建材を全て地球から運ぶことは困難と考えられている¹⁾。そのため、月面資源を原料とした建材の開発が求められている。

本研究では、月面に豊富に存在する月面砂（レゴリス）

に着目した。レゴリスは月の表面を数cmから数mほどの厚さで覆っている砂で、灰長石や輝石といった鉱物で構成されており、 SiO_2 や Al_2O_3 を多く含んでいる。著者らは、岩石の砕石ダストからアルカリ溶融を用いてジオポリマーセメントを作製することに成功している^{2,5)}。ジオポリマーは、1988年にフランスのDavidovitsにより提唱されたアルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末の反応によって形成される非晶質の縮重合体であり、近年、環境材料として注目されている⁶⁾。普通ポルトランドセメントは、セメントの周囲を針状のケイ酸カルシウム水和物（C-S-H）が絡み合い集合体となるが、ジ

※) 受付：2020年5月5日 受理：2020年7月6日

※※) 学会会員 理事 千葉大学大学院工学研究院都市環境システムコース 准教授 博士（人間・環境学）

※※※) 千葉大学大学院融合理工学府 元学生

オポリマーセメントは、ケイ酸モノマーが金属イオンを取り込み、ケイ酸錯体が架橋してポリマー化し、粒子の周囲を無機質の不定形ゲルが覆い硬化する⁷⁾。そのため、ポルトランドセメントとは異なる特徴を有し、ジオポリマーセメントは、ポルトランドセメントに比べて耐酸性や高温抵抗性が高いなどの特徴を持つ⁸⁾。月面上に豊富に存在する月面砂に砕石ダストと同様の方法を用いて月面環境で建材として利用可能なジオポリマーセメントを作製できる可能性がある。

そこで本研究では、月面模擬砂と水酸化ナトリウムの混合物を、地球上を想定した大気中または月面上を想定した真空中で加熱することで反応させ溶融物を調製し、その溶融物からジオポリマーセメントの作製を試みた。大気中と真空中で、水酸化ナトリウムの混合比、加熱時間、加熱温度を変化させて溶融物を調製し、溶融反応の比較と、ジオポリマーセメントを作製可能な溶融物の調製を行い、調製した溶融物を用いてジオポリマーセメントの作製を試みた。さらに、月面模擬砂：水：溶融物の配合比、加熱雰囲気、加熱温度を変化させ、ジオポリマーセメントの硬化の様子の観察と強度試験によりジオポリマーセメントを評価した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料および溶融処理

試料は、月面模擬砂 (FJS-1, CSP Japan) を用いた⁹⁾。化学組成は主に、 SiO_2 が42 %、 Al_2O_3 が13 %、 CaO が12 %、 FeO が15 %、 MgO が8 %から成る。試料と水酸化ナトリウム粉末を重量比1 : 0.25~1 : 2で混合し、白金坩堝に入れて、大気雰囲気と真空雰囲気、昇温時間10 minで所定温度 (300 ~ 600 °C) まで昇温し、所定時間 (0~120 min) 加熱することで、アルカリ溶融を施した。加熱後、溶融物は坩堝から回収し、乳鉢で粉碎し溶融試料とした。なお、加熱はガス置換電気炉 (VF-3000, Hisol) を用いて大気・真空雰囲気下での加熱を行った。各条件で得られた溶融試料は、粉末X線回折装置 (XRD) (MiniFlex600, Rigaku) で鉱物相を同定した。これにより、高い溶解性の溶融物をえるための溶融処理における溶解性物質の生成挙動を調べた。

ジオポリマーセメントの作製が可能な溶融物の確認のため、溶融物の溶解量を調べた。各条件で調製した

溶融物 (0.1 g) を1 mol/Lの塩酸溶液 (20 mL) に入れ、室温で6 h振盪後、遠心分離を行い、上澄み液中に溶けたSi、Al、Fe、Mgを原子吸光光度計 (AAAnalyst 200, Perkin Elmer) で測定した。これにより、高い溶解性の溶融物をえるための溶融処理における溶融物の溶解性の変化を調べた。また、遠心分離後に濾過・乾燥した残渣を回収し、残渣の鉱物相をXRDで同定し、月面模擬砂、溶融物とともに走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6510A, JEOL) で観察した。

2.2 ジオポリマーセメントの作成

調製した溶融物を用いてジオポリマーセメントの作製を試みた。模擬砂、水、溶融物を1 : 1 : 2、1 : 1 : 3、2 : 1 : 2の混合比で大気雰囲気下にて混ぜ、総重量5 gの混合物を作製した。混合物を型枠 ($\phi 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) で成形し、大気雰囲気80 °Cで1、7日間静置させて硬化の様子を観察した。得られた生成物には楊枝を押し付け、ささらないもの (楊枝が折れたもの) を硬化した生成物 (硬化体) と判断した。得られた硬化体はSEMで観察した。

さらに月面環境を考慮し、大気雰囲気と真空雰囲気で作成した溶融物を用いて混合物を作製し、大気雰囲気下または真空雰囲気下において加熱温度を80 °Cまたは月面平均温度の106 °Cに設定し、1、7日間静置することでジオポリマーセメントの作製を行った。作製したジオポリマーセメントの硬化体を型枠 ($\phi 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) から外し、強度試験機 (ZT series ZTA-500N, IMADA) を用いて大気雰囲気下において強度試験を行った。サンプルに先端の尖ったアタッチメント (S-3) を30 mm/minで貫入し、サンプルが割れたときの強度を測定した¹⁰⁾。強度を比較するために、市販の普通ポルトランドセメントで同様の型枠で試料を作製し、強度試験を行った。普通ポルトランドセメントは、水セメント比 (W/C) = 40 %で調製し、型枠で成形後、室温でジオポリマーと同様の7日間静置して硬化させた。

さらに月面での温度変化を考慮し、真空雰囲気にて106 °Cで7日間加熱して硬化させたジオポリマーセメントを作製し、室温にて型枠から取り出した後に、200 °Cに設定した電気炉への投入による加熱と液体窒素への投入による-196 °Cの冷却を20 minそれぞれ行った後に回収し、室温になるまで静置した後に強度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融物の調製

水酸化ナトリウムの混合比を変えて調製した溶融物のXRDパターンを図1に示す。なお、溶融条件は、加熱温度500℃、加熱時間60 minである。未処理の月面模擬砂では、長石類として灰長石 (Anorthite $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)、曹長石 (Albite $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$)、輝石類として普通輝石 (Augite $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$)、灰鉄輝石 (Hedenbergite $[\text{CaFeSi}_2\text{O}_6]$)、その他、磁鉄鉱 (Magnetite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$) などのピークが確認された。アルカリ溶融を施した試料では、大気中と真空中で同様に、水酸化ナトリウムの混合比が増えるにつれて、月面模擬砂中の各鉱物のピークが減少・消失し、ケイ酸ナトリウムのピークが確認された。なお、水酸化ナトリウムのピークは確認されなかった。

混合比を変えて調製した溶融物からの各元素の溶解量を図2に示す。大気中、真空中ともに、水酸化ナトリウム添加量の増加によって各元素の溶解量が増加した。これは、アルカリ溶融で生成されるケイ酸ナトリウムをはじめとする易溶性物質の量が増加するため、

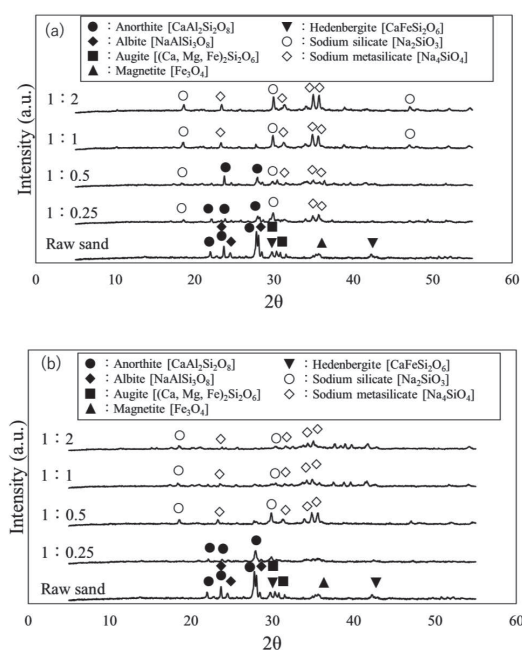


図1 水酸化ナトリウム混合比を変えて調製した溶融物のXRDパターン (a) 大気中、(b) 真空中

と考えられる。また、大気中、真空中ともに、混合比1:1以上で溶解量は一定となった。大気中、真空中における添加量に対する溶解量の増加傾向はほとんど同様であるが、溶解量は全体的に真空中の加熱が少ない傾向が見られた。

これらのことより、月面模擬砂にアルカリ溶融を施すことで、大気中または真空中においても難溶性の長石類や輝石類を可溶性物質のケイ酸ナトリウムに転換できると考えられる。

加熱時間を変えて作製した溶融物のXRDパターンを図3に示す。溶融物は、月面模擬砂：水酸化ナトリウム混合比=1:0.5、加熱温度500℃で調製した。なお、真空雰囲気で作製した溶融物は、0 min (昇温のみ) では月面模擬砂と水酸化ナトリウムが十分に反応せず、未反応の水酸化ナトリウムの粉末が残り、粉末状にならなかったため、XRDパターンが得られなかった。大気雰囲気で作製した溶融物は0 min (昇温のみ) で、長石類や輝石類のピークが減少または消失し、ケイ酸ナ

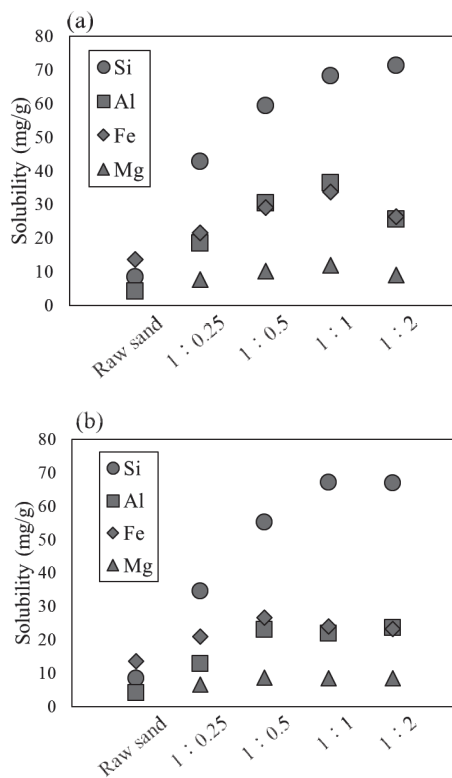


図2 水酸化ナトリウム混合比を変えて調製した溶融物の溶解量 (a) 大気中、(b) 真空中

トリウムが確認された。真空中では、加熱時間5 minで輝石類の消失とケイ酸ナトリウムのピークの生成が確認されるが、長石類については大気中に比べて変化が遅い傾向が見られ、加熱時間が長くなるにつれてピークが徐々に減少することが確認された。

加熱時間を変えて調製した溶融物からの各元素の溶解量を図4に示す。最も溶出するSiに着目すると、大気中では、加熱時間0 min（昇温のみ）で、溶解量が月面模擬砂の6倍まで増加したが、真空中では、溶解量は月面模擬砂の2倍程度の増加であった。大気中と真空中の両方において、各元素の溶解量は加熱時間10 minで一定になった。これらのことより、大気中と真空中で溶融反応速度が異なる可能性が示唆された。

加熱温度を変えて作製した溶融物のXRDパターンを図5に示す。溶融物は、月面模擬砂:水酸化ナトリウム混合比=1:0.5、加熱時間60 minで調製した。大気、真空雰囲気ともに、加熱温度が高くなると、月面模擬砂でみられた鉱物のピークが消失し、ケイ酸ナトリウムのピークが確認された。

加熱温度を変えて調製した溶融物の溶解量を図6に示す。大気、真空雰囲気ともに加熱温度の上昇により、

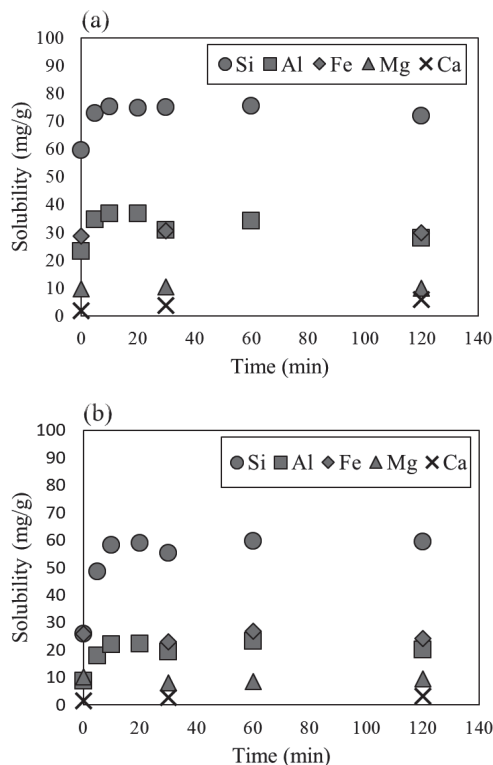


図4 加熱時間を変えて調製した溶融物の溶解量 (a) 大気中、(b) 真空中

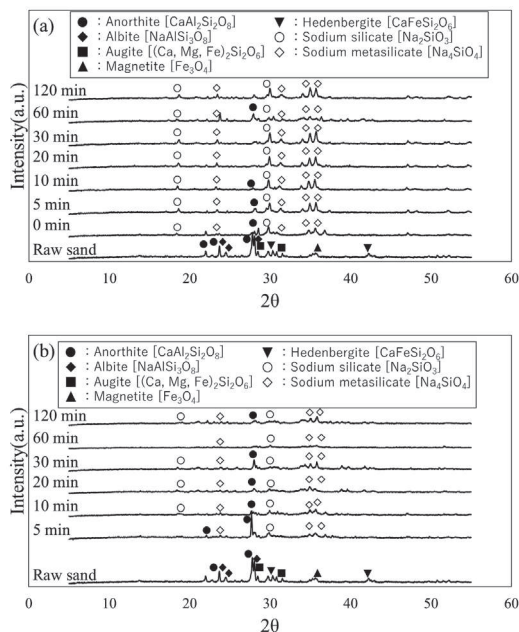


図3 加熱時間を変えて調製した溶融物のXRDパターン (a) 大気中、(b) 真空中

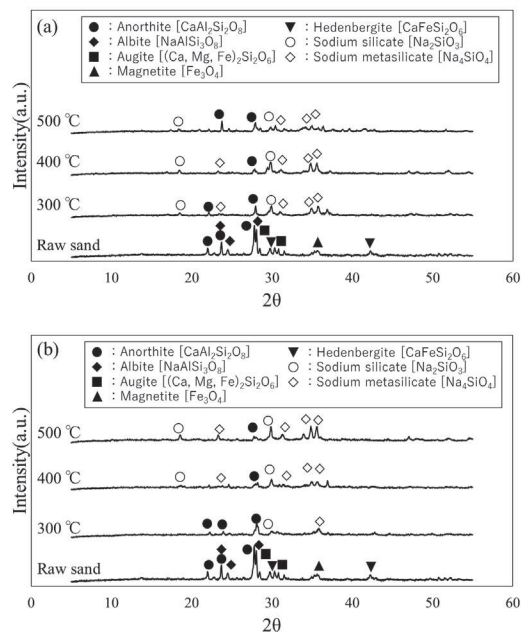


図5 加熱温度を変えて調製した溶融物のXRDパターン (a) 大気中、(b) 真空中

溶解量が増加した。大気中、真空中ともに、加熱温度が500℃以上で溶解量が一定となった。溶解量は大気中での処理の方が多い傾向が見られた。

溶解性物質の生成量は、大気雰囲気下に比べて真空雰囲気下で少ない傾向が見られた。これは、月面模擬砂と水酸化ナトリウムの熔融反応において水酸化ナトリウムの拡散運動が重要な要素であるが、この拡散運動が温度・圧力に依存し、温度・圧力が高いほど活性化するため、大気雰囲気下と比べて真空雰囲気下において熔融反応が遅く溶融できる部分が少ないためと推察される。

月面模擬砂、各溶融物と各溶融物の酸溶解後の残渣のSEM写真を図7に示す。溶融物は混合比1:0.5、加熱温度500℃、加熱時間60minで調製した。溶融物はアルカリ溶融により、月面模擬砂でみられた平滑な粒子(図7(a))は確認されず、両溶融物では針状の生成物が確認された(図7(b)、(c))。残渣は、大気、真空中ともに、残渣の粒子の周囲には細かい粒子が大量に付着している様子が確認された(図7(d)、(e))。アルカリ溶融により大きな粒子が崩れて、細かい粒子が残ったと考えられる。混合比1:0.5では、アルカリ溶融が不十分で月面模擬砂の一部が残ったと考えられる。

月面模擬砂と溶融物の酸溶解後の残渣のXRDパターンを図8に示す。残渣は、混合比が1:0.5、加熱温度が500℃、加熱時間が60minで調製した溶融物から発生したものをを用いた。XRDパターンより、残渣には月面模擬砂に含まれる鉱物のうち、普通輝石が消失し、灰長石と曹長石などの長石類と灰鉄輝石は残存していることが確認された。

混合比、加熱時間、加熱温度を変えてジオポリマーセメントを作製可能な溶融物の調製を行った結果から、大気雰囲気下、真空雰囲気下に関わらず、月面模擬砂に対する十分な水酸化ナトリウム混合比、加熱時間、加熱温度で処理することで高い溶解性をもつ溶融物が調製できることがわかった。また、溶融処理は大気中が真空中よりも進むこと、溶融処理により月面模擬砂中では普通輝石が溶解性物質として溶解・消失しやすいこと、がわかった。

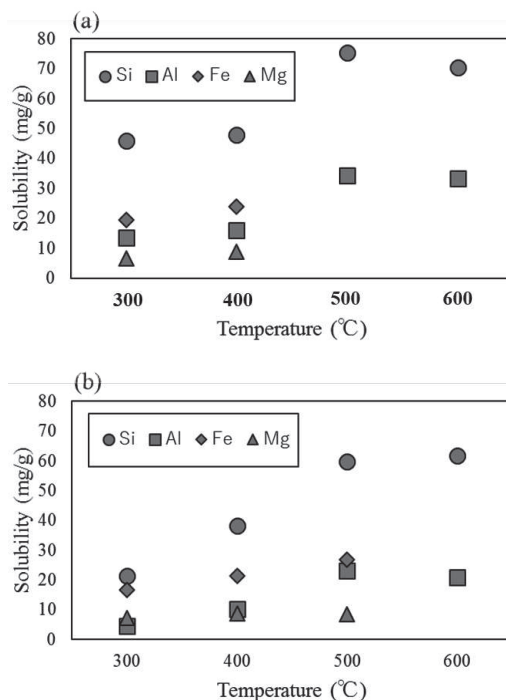


図6 加熱温度を変えて調製した溶融物の溶解量
(a) 大気中、(b) 真空中

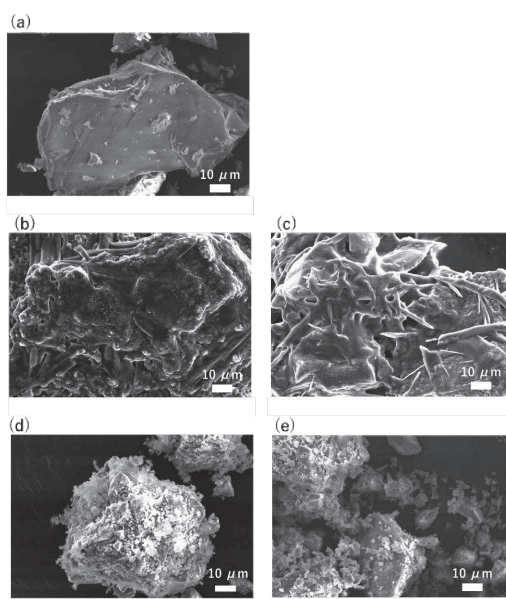


図7 (a) 月面模擬砂、(b) 大気中で加熱した溶融物、(c) 真空中で加熱した溶融物、(d) 大気中で加熱した溶融物の酸溶解後の残渣、(e) 真空中で加熱した溶融物の酸溶解後の残渣、のSEM写真

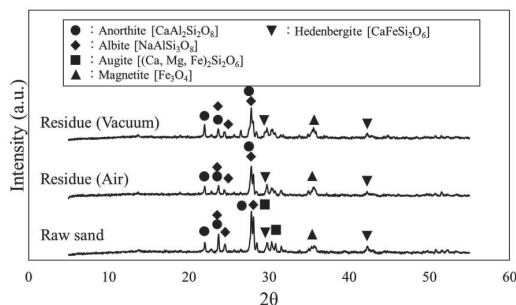


図8 月面模擬砂と大気中、真空中で加熱した溶融物の酸溶解後の残渣のXRDパターン

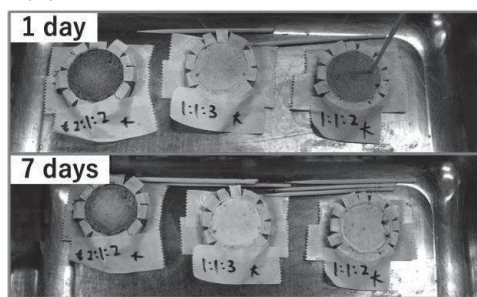
3.2 ジオポリマーセメントの作成と評価

得られた溶融物を用いてジオポリマーセメントの作製を行った。溶融物は、大気雰囲気または真空雰囲気下で、月面模擬砂:水酸化ナトリウム混合比=1:1、加熱時間10 min、加熱温度500℃で処理し調製した溶融物を用いた。月面模擬砂、水、溶融物の混合比を変えて作製したジオポリマーセメントの様子を図9に示す。各混合比で混ぜた後、80℃に設定した乾燥器中で1、7日間静置して硬化させた。大気雰囲気で作製した溶融物を用いたジオポリマーセメントは、1日経過で月面模擬砂:水:溶融物=2:1:2と1:1:3で硬化が確認され1:1:2では硬化が確認されなかったが、7日経過ですべてのサンプルにおいて硬化が確認された。一方、真空雰囲気で作製した溶融物を用いたジオポリマーセメントは、すべてのサンプルにおいて1日経過では硬化が確認されなかったが、7日経過ですべてのサンプルにおいて硬化が確認された。

作製したジオポリマーセメントの強度試験を行った。混合比を変えて作製したジオポリマーセメントの強度を図10に示す。すべてのサンプルで加熱日数が長くなるにつれて強度の増加が確認された。月面模擬砂:水:溶融物=2:1:2で作製したジオポリマーセメントで最も高い強度が確認された。普通ポルトランドセメントは、本実験の強度試験機で測定できる限界である500 N程度の強度をもつことが確認された。そのため、作製したジオポリマーセメントは、普通ポルトランドセメントの半分以下の強度と考えられる。

加熱雰囲気と加熱温度を変えて作製したジオポリマーセメントの強度を図11に示す。ジオポリマーセメントは、月面模擬砂:水:溶融物=2:1:2で作製した。

(a)



(b)

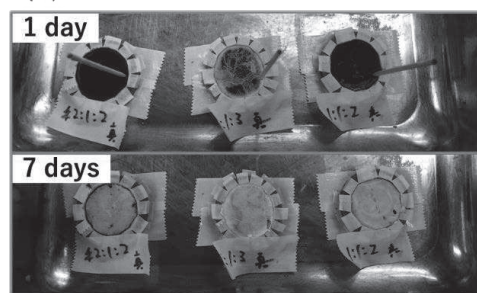


図9 作製したジオポリマーセメントの様子
(a) 溶融物 (大気)、(b) 溶融物 (真空)

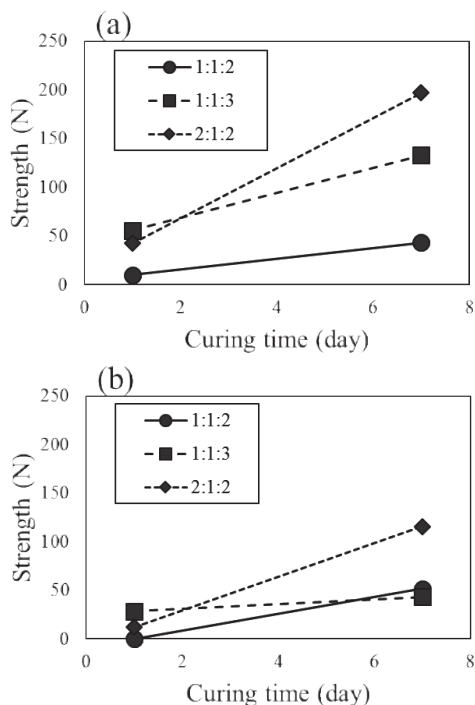


図10 ジオポリマーセメントの強度
(a) 溶融物 (大気)、(b) 溶融物 (真空)

大気雰囲気中で調製した溶融物を用いたジオポリマーセメントは、大気、真空雰囲気ともに106℃で加熱したサンプルで300 Nの強度をもつことが確認された。真空雰囲気中で調製した溶融物を用いたジオポリマーセメントは、真空雰囲気106℃で加熱したジオポリマーセメントで200 Nの強度をもつことが確認された。

作製したジオポリマーセメントのSEM写真を図12に示す。ジオポリマーセメントは混合比2:1:2、加熱温度80℃、大気雰囲気中で7日間硬化させた。月面模擬砂の粒子はみられずゲル状の生成物が広がっている様子が確認された。これは、溶融物から溶解した元素で形成されたケイ酸ポリマーと考えられる。

加熱、冷却後のジオポリマーセメントの強度を図13に示す。ジオポリマーセメントは、月面模擬砂：水：溶融物（真空）混合比が2:1:2、加熱温度が106℃、加熱日数が7日で作製した。未処理のジオポリマーセメントに比べて加熱、冷却により強度が20%程度低下した。

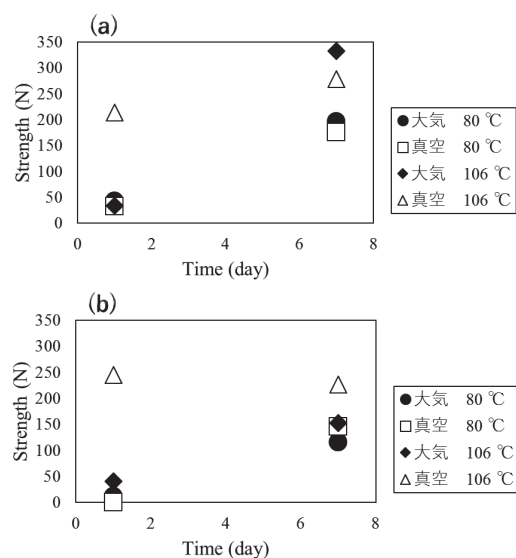


図11 加熱雰囲気と加熱温度を変えて作製したジオポリマーセメントの強度 (a) 溶融物（大気）、(b) 溶融物（真空）

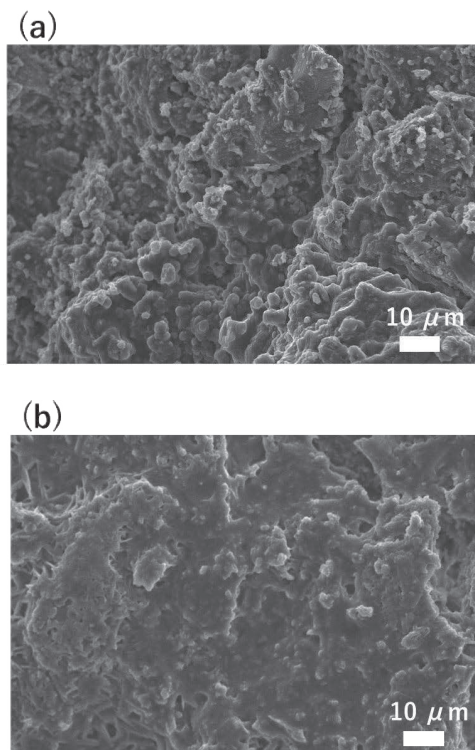


図12 ジオポリマーセメントのSEM写真：(a) 大気、(b) 真空

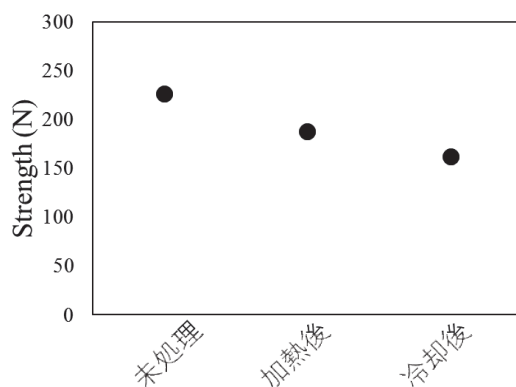


図13 加熱、冷却後のジオポリマーセメントの強度

4. おわりに

月面模擬砂に水酸化ナトリウムでアルカリ溶融を施して溶融物を調製し、ジオポリマーセメントの作製を試みた。月面模擬砂に十分な水酸化ナトリウム混合比、加熱時間、加熱温度で溶融処理を行うことで、真空雰

雰囲気下でも高い溶解性の溶融物が調製できることが分かった。月面模擬砂、水、溶融物を混ぜることでジオポリマーセメントの作製に成功した。混合比=2:1:2、加熱温度106℃、真空雰囲気下で得られた溶融物から真空雰囲気下で250 Nの強度を持つジオポリマーセメントが作製できた。得られたジオポリマーセメントは普通ポルトランドセメントの半分程度の強度であった。

本研究により、真空雰囲気においても月面模擬砂からジオポリマーセメントの硬化体がえられることが明らかになった。この結果をもとに、今後、月面材料として求められる耐温度変化や遮放射線の性能の評価・向上とともに、供試体を作製し建設資材としての評価試験を行う予定である。

参考文献

- 1) G. Davis, C. Montes, S. Eklund: Preparation of lunar regolith based geopolymer cement under heat and vacuum, *Advances in Space Research*, vol. 59, pp. 1872 – 1885, 2017.
- 2) S. Onishi, T. Wajima, T. Imai, S. Susumu: Alkali fusion process of waste stone dust to synthesize faujasite using rotary kiln, *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*, vol. 9, 287-292, 2017.
- 3) T. Wajima: Alkali fusion synthesis of zeolitic materials from waste dehydrated cake discharged from recycling of construction waste soil, *Natural Resources*, vol. 8, pp. 300-305, 2017.
- 4) T. Wajima, K. Munakata: Material conversion from waste sandstone cake into cation exchanger using alkali fusion, *Ceramics International*, vol. 38, pp. 1741-1744, 2012.
- 5) K. Sakamoto, T. Wajima: Preparation of geopolymer cement from crushed stone by-product using alkali fusion, *International Journal of GEOMATE*, vol. 17, pp. 17-22, 2019.
- 6) J. Davidovits: *Geopolymer –Chemistry & Application-*, France, 2015.
- 7) 原田耕司：ジオポリマーの特性と施工事例，西松建設技報，Vol. 39, pp. 1 – 6, 2016.
- 8) 一宮一夫，原田耕司，池田攻，津郷俊二：フライアッシュベースのジオポリマーの配合ならびに高温抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol. 36, pp. 2230-2235, 2014.
- 9) 金森洋史，青木滋：月面探査に向けたセラメカニックス研究の現状，地盤工学会誌，Vol. 57, pp. 10-13, 2009.
- 10) 宮澤雅行，和嶋隆昌：水酸化ナトリウム溶液への浸漬と熱分解処理による廃ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）の減量化技術の開発，日本素材物性学会誌，Vol. 31, pp. 6-11, 2020.