

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26506011

研究課題名(和文) 月面や火星における生命維持環境創成のナノレベルでの”その場”観察による研究

研究課題名(英文) In-situ observation of stability of materials in living environment on the Moon and the Mars

研究代表者

塚本 勝男 (Tsukamoto, Katsuo)

大阪大学・工学研究科 ・招へい教授

研究者番号：60125614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：月や火星なので人類が長期間生活することを想定すると、生活維持に必要な酸素と水をつくるだけでなく、居住に必要なコンクリートの安定性を保証する必要がある。コンクリートの主成分は水酸化カルシウムの結晶であり、この安定性を高分解光学系で”その場”観察をおこなって調べた。

居住空間では生成される炭酸ガスと水によりコンクリート内に炭酸水が存在し、主成分の炭酸カルシウムを溶かすだけでなく、新たなアラゴナイトやカルサイトをつくり、体積変化のきっかけをつくる。この一連の反応を、分子レベルで観察できる”その場”観察でしらべると、溶解と析出が同時におこるメカニズムであることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to live in long period on the Moon or on the Mars, not only to prepare oxygen and water but also to keep concrete that is the main component of living buildings stable in years are necessary.

In the living environment, carbonate water is always formed and thus the following phenomena are found to continue in series by optical high-resolution in-situ observation method. The main mineral of the concrete, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, is first dissolved at the site of defects as etch pits to form the secondary mineral, vaterite, around the etch pits. The vaterite is again dissolved to form the third mineral, calcite, at the independent site of vaterite formation. The model “coupled dissolution and precipitation” proposed by Putnis can phenomenologically explain this process, but some modification was found to be necessary.

研究分野：結晶成長

キーワード： バテライト カルサイト その場観察 コンクリートの安定性 月面での居住 溶解メカニズム 結晶成長メカニズム 位相シフト干渉計

1. 研究開始当初の背景

将来の月面や火星での生活をするために、どのような生命維持環境が必要かの議論を2007年から2010年にわたり検討した。その結果、水や酸素の創成だけでなく、恒久的な居住のためのコンクリート建造物の安定性や経済性において、コンクリートの劣化が、生命維持環境を維持する上で重要であることが認識され始めた。生活にともない、水や炭酸ガスが空气中に存在することになり、コンクリート中に炭酸水が存在することになる。この炭酸水はコンクリートの構成鉱物を劣化させることはマクロな研究からは予想されたが、将来の時間的な予測に繋がるミクロなメカニズムに言及するような研究は行われていなかった。

2. 研究の目的

恒久的な居住のためのコンクリートの月面や火星での変質による構成鉱物の劣化を、結晶成長のナノレベルでの“その場”観察法によりメカニズムの観点で調べることに主眼をおいた。そのために、構成鉱物の炭酸水との反応メカニズムを、溶解メカニズムと2次、3次鉱物の成長メカニズムとにわけて調べることにした。これにより、物理的なモデルにもとづいて、将来の劣化の程度を速度論的な予測に向けたデータを取得することができる。

3. 研究の方法

月面のレゴリスより酸素や水が抽出されるようになれば、月面などでも効率よくコンクリートで居住のための建造物ができるようになる。ただ、長期生活をするには、そのコンクリートが長期にわたって維持できなくてはならない。そのためにコンクリートの主構成鉱物である水酸化カルシウム結晶(ポルトランダイト)の劣化を高分解その場観察装置を活用して成長溶解メカニズムの観点から調べた。ポルトランダイトは最終的にカルサイトに変わりコンクリートが劣化する。

4. 研究成果

(1)ポルトランダイトの変質

ポルトランダイトは炭酸水と反応して最終的にはカルサイトに変質する。その過程で体積変化などにより強度の変化や複雑な化

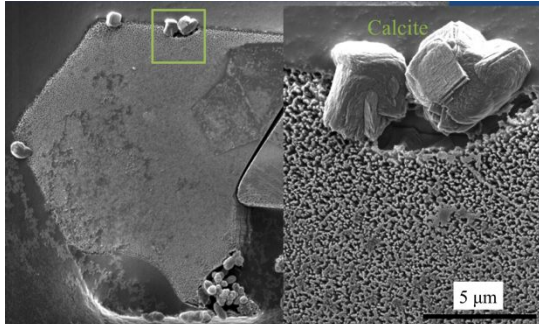


図 1

学変化を経る。図1の左の六角形のポルトランダイト結晶の端や欠陥位置よりカルサイトが形成され変質が始まる。図右下には網状のアラゴナイト結晶が密生しているが前後の関係は明確ではない。この一連の反応を、ナノレベルの分解能を有する位相シフト干渉計でその場観察を行った。

(2) 位相シフト干渉計による速度測定

位相シフト干渉計によるその場観察, TEM観察などにより、ポルトランダイト結晶の

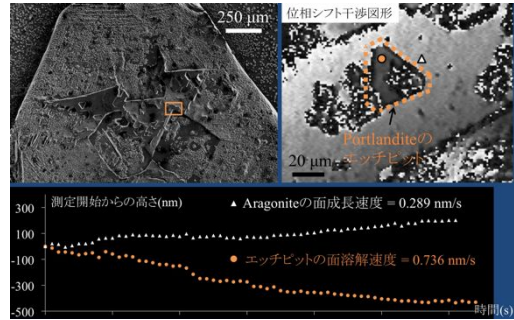


図 2

ッチピット形成にともない、カルシウム濃度が増加し、その周囲にアラゴナイト結晶が結晶化するのが変質の第一段階であることが

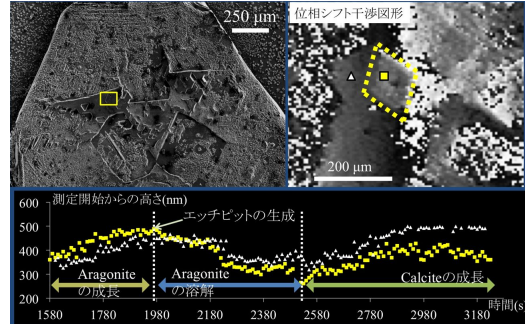


図 3

わかった。ポルトランダイトの溶解とアラゴナイト成長速度の競合で変質がおこるので、両者の関係を示す一部を図2にしめす。

より安定なカルサイトが結晶化するにともない、溶解度のわずかな違いにより周囲のアラゴナイトが溶け始めことが分かった。これは変質の第二段階に相当する、図3。

(3) 変質のまとめ

変質現象は溶解析出の繰り返しでおきる事が初めて分かった、図4。まず、ポルトランダイトの溶解によりエッチピットが形成され、その周囲のカルシウム濃度が増加する。その結果、アラゴナイト(CaCO₃)が結晶化してエッチピット周辺からポルトランダイト結晶表面を覆う。これが一段階目の反応。次に周囲の液組成の変化にともないアラゴナイトが溶け始め、その周辺に第二段階としてカルサイトが結晶化する。エッチピットができる時期に応じてこの現象は繰り返す。最終的には全てのポルトランダイトがカルサイトに化する、図5。

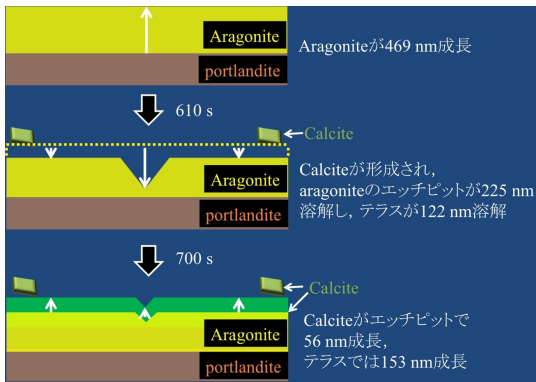


図 4

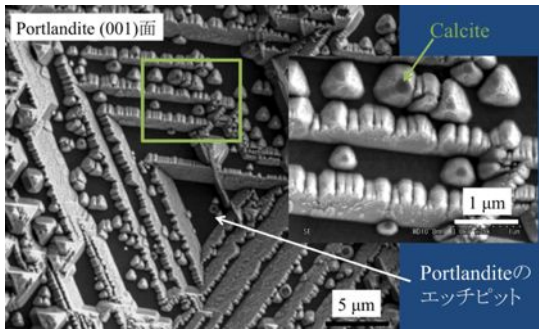


図 5

(4) 変質プロセスでの律速過程

位相シフトにより得られた溶解成長データをもとに律速過程を検討した、図 6。その結果、変質初期は溶解後の新たな結晶の核形成速度が律速になるが、その後は、結晶の溶

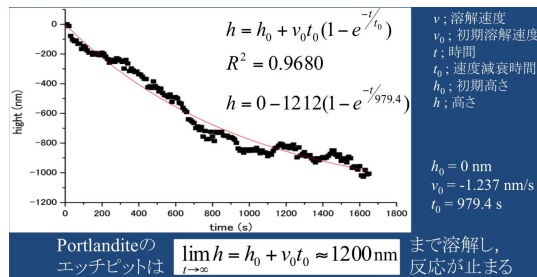


図 6

解速度が律速になると結論できる。その遷移時期は核形成速度と成長速度の濃度依存性から推定できる。

(5) まとめ

この解析結果は炭酸水濃度にも依存するが、溶解現象でもその後の2次、3次鉱物の形成速度（核形成速度）が溶解速度を律速していることは新しい発見であり、他の鉱物の溶解現象でもありうる一般的なメカニズムであろう。基本的なメカニズムとして、コンクリートの変質は A. Putnis らの提唱する Coupled Dissolution and Precipitation で進行するが、2次、3次鉱物の溶解速度と結晶化速度の競合を加味する必要がある。また、

コンクリートの構成鉱物の結晶欠陥と溶解析出との関連も本研究で初めて明らかにされた。

これらの成果は将来の月面や火星での居住空間のコンクリート建造物の劣化速度や耐久性の予測に役立てることができよう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 22 件)

1. Yamazaki, T.; Kimura, Y.; Vekilov, P. G.; Furukawa, E.; Shirai, M.; Matsumoto, H.; Van Driessche, A. E. S.; Tsukamoto, K., 査読有, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**. Doi.10.1073/pnas.1606948114

2. Tsukamoto, K., 査読有, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2016**, *62* (2), 111-125. doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.005

3. Tominaga, Y.; Maruyama, M.; Yoshimura, M.; Koizumi, H.; Tachibana, M.; Sugiyama, S.; Adachi, H.; Tsukamoto, K.; Matsumura, H.; Takano, K.; Murakami, S.; Inoue, T.; Yoshikawa, H. Y.; Mori, Y., 査読有, *Nature Photon* **2016**, *10* (11), 723-726. doi.org/10.1038/nphoton.2016.202

4. Tsukamoto, K., 査読有, In *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Nishinaga, T., Ed. Elsevier: Boston, 2015; pp1031-1060. doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00024-1

5. Suzuki, Y.; Tsukamoto, K.; Yoshizaki, I.; Miura, H.; Fujiwara, T., 査読有, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15* (10), 4787-4794. doi. 10.1021/acs.cgd.5b00456

6. Pan, W.; Xu, H.; Zhang, R.; Xu, J.; Tsukamoto, K.; Han, J.; Li, A., 査読有, *Journal of Crystal Growth* **2015**, *428*, 35-39. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.07.018

7. Ueta, S.; Satoh, H.; Kato, H.; Ueda, A.;

Tsukamoto, K., 査読有, *Journal of Nuclear Science and Technology* **2015**, *53* (2), 184-191.

Doi.10.1080/00223131.2015.1029556

8.Niinomi, H.; Horio, A.; Harada, S.; Ujihara, T.; Miura, H.; Kimura, Y.;

Tsukamoto, K., 査読有, *Journal of Crystal Growth* **2014**, *394* (15), 106-111. Doi. 10.1016/j.jcrysgr.2014.02.034

9.Araki, Y.; Tsukamoto, K.; Takagi, R.; Miyashita, T.; Oyabu, N.; Kobayashi, K.; Yamada, H., 査読有, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14* (12), 6254-6260.doi. 10.1021/cg500891j

〔学会発表〕(計 33 件)

1. Tsukamoto, K.; Yoshihisa Suzuki; Hitoshi Miura; Yoshizaki, I., *20th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-20)* Big Sky, Aug., 2, 2015.

招待講演

2. 塚本勝男; 佐藤久夫, 溶液での結晶溶解速度. 地球惑星科学連合大会, 幕張, 24.5.2015.

3. Katsuo Tsukamoto, British Association of Crystal Growth, Leeds July 14, 2014. Annual Lecture、招待講演

4. 塚本勝男, 「高分解光学系による結晶成長の“その場”観察法の開発と応用」第9回日本結晶成長学会業績賞および赤崎 勇賞. 結晶成長学会, 学習院、東京, 11.8.2014. 受賞講演

5. 塚本勝男, 結晶表面を観て何がわかるか. 第38回結晶成長討論会, 八王子, 9.26.2014. 招待講演

6. 荒木優希、塚本勝男、木村勇氣、宮下知幸、大藪範昭、小林圭、山田啓文, 固液界面の原子レベルその場観察によるカルサイトの水和構造に対する添加物効果の解明、パ

シフィコ横浜、日本地球惑星科学連合、1.5.2014.

〔図書〕(計 2 件)

〔産業財産権〕
なし

出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.tsukamoto-re.com>

6. 研究組織

(1)研究代表者

塚本 勝男 (TSUKAMOTO KATSUO)
大阪大学大学院・工学研究科・招へい教授
研究者番号: 60125614

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号:

(4)研究協力者

佐藤久夫 (SATO HISAO)
三菱マテリアル(株)
大島嘉文 (OSHIMA YOSHIFUMI)
東北大学大学院(旧) 三菱総研(株)(現)