

第一原理分子動力学法によるセメント水和物の構造特性の評価

秋田高専 環境都市工学科 桜田良治

University of Texas M. D. Anderson Cancer Center Tina Marie Briere

東北大学 金属材料研究所 Abhishek Kumar Singh, 川添良幸

1. はじめに

セメントの主要な水和物であるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) は、セメントの水和によって多量に生成される不溶性の水和物で、Hillebrandite や Tobermorite など多数存在し、その構造は低結晶性で組成がはっきりしないものが多い。このため、結晶水と吸着水の区別がはっきりしなく、X線回折ピークも明瞭に現れないなど、その結晶構造は未解明な部分が多い。特に温度や圧力に依存した結晶構造の変化に関するメカニズムについて、原子レベルでの解明はほとんど行われていない。そこで本研究では、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法を用いて、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)に近い構造をもつ 11 Å tobermorite ($\text{Ca}_{4+x}[\text{Si}_6\text{O}_{14+2x}(\text{OH})_{4-2x}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ($0 \leq x \leq 1$)) の温度に依存した構造特性を原子レベルでの数値シミュレーションにより解析した。

2. 研究経過

2.1 セメント水和物：セメントの主要鉱物であるのエーライト C_3S や石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C_3A の水和反応性について、Gibbs の自由エネルギーの変化より検討した。

2.2 11 Å tobermorite の第一原理計算：セメントの水和物の中では結晶性の高い、11 Å tobermorite ($\text{Ca}_{4+x}[\text{Si}_6\text{O}_{14+2x}(\text{OH})_{4-2x}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ($0 \leq x \leq 1$)) の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した。

2.3 計算手法：計算では、第一原理計算プログラム VASP を使用した。このプログラムでは、擬ポテンシャルとしてウルトラソフト擬ポテンシャルを使用しているため、平面波展開の項数を減じて内核芯近傍のポテンシャルの変化を緩やかにできる。交換相関エネルギーの算定には、一般化密度勾配近似法 GGA を用い、平面波の展開では、波動関数のカットオフエネルギーを 270.2 eV に設定した。エネルギー計算のサンプリング点 (k 点) は、 $(3 \times 5 \times 1)$ とした。

3. 研究成果

3.1 セメント鉱物の水和反応性の熱力学的検討

石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C_3A およびエーライト C_3S の水和反応による、水和物の生成序列を Gibbs の自由エネルギーにより算定した。この中で、本研究で対象としている水和物である Tobermorite ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5.5}$) は、Fosfagite ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1.5}$) より水和反応性は高いが、Xonotlite ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) や Gyrolite ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2.5}$) より小さい。Xonotlite ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) と Gyrolite ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2.5}$) は 273 K と 373 K では、自由エネルギーの値が逆転する。

$\text{C}_3\text{A} - \text{Cs} - \text{H}_2\text{O}$ 系 : for 273 K $\text{C}_3\text{ACsH}_{12} \rightarrow \text{C}_3\text{ACs}_3\text{H}_{32}$, for 373 K $\text{C}_3\text{ACs}_3\text{H}_{32} \rightarrow \text{C}_3\text{ACsH}_{12}$

$\text{C}_3\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 系 : for 273 K $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CS}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2.5} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} \rightarrow \text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5.5} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1.5} \rightarrow$

$\text{C}_2\text{SH}_{1.17}$ for 373 K $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CS}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2.5} \rightarrow \text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5.5} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1.5} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_{1.17}$

3.2 11 Å tobermorite の構造特性

$\text{Ca}/\text{Si} = 0.667$ の 11 Å tobermorite ($\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $a = 11.16 \text{ \AA}$, $b = 7.39 \text{ \AA}$, $c = 22.78 \text{ \AA}$ orthorhombic cell) および $\text{Ca}/\text{Si} = 0.833$ の 11 Å tobermorite ($\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) について、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算を行った。第一原理計算後の構造を、図-1 に示す。 Ca/Si

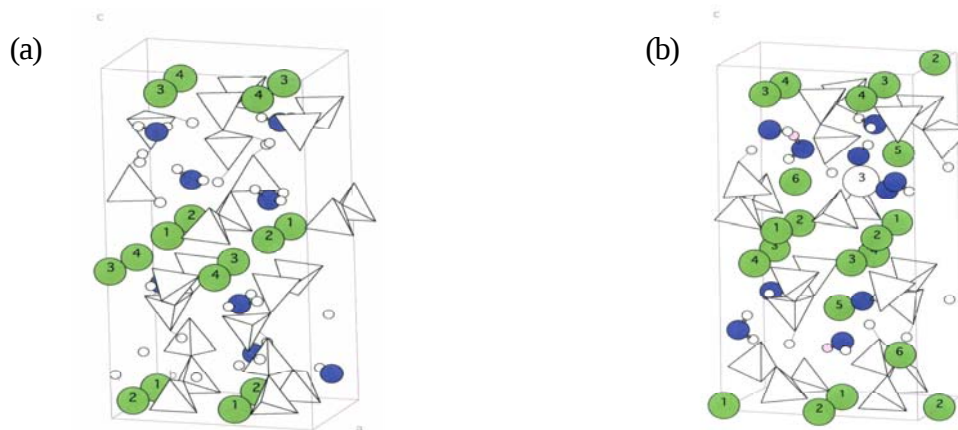


図-1 11Å tobermorite の構造 (a) $\text{Ca/Si} = 0.667$, (b) $\text{Ca/Si} = 0.833$

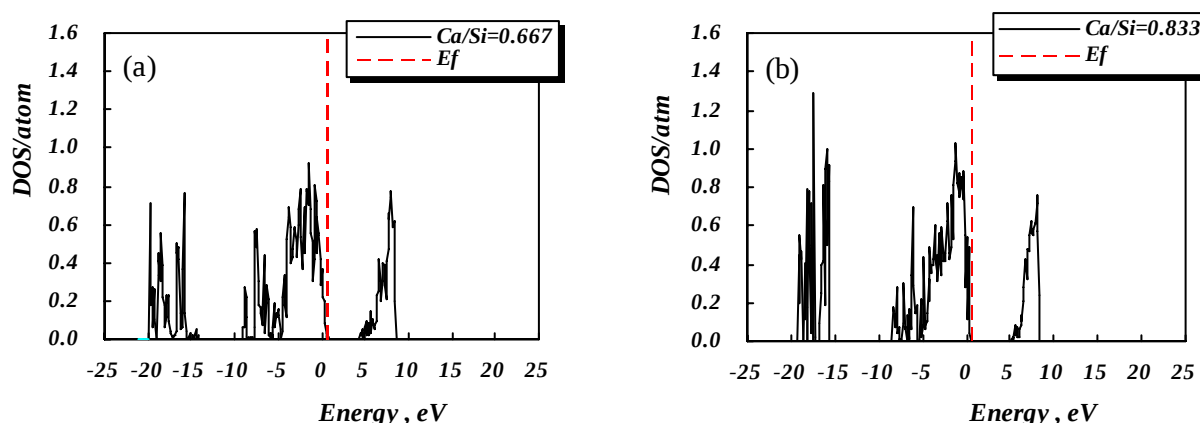


図-2 11Å tobermorite の状態密度 (a) $\text{Ca/Si} = 0.667$, (b) $\text{Ca/Si} = 0.833$

$= 0.667$ では、 SiO_3 鎖-Ca-O 層- SiO_3 鎖の三重層構造を示すが、 Ca/Si 比が 0.833 に増加した場合には、 SiO_3 鎖-Ca-O 層の二重層構造に近い構造を示すことが確認できた。基底状態での HOMO-LUMO ギャップは、 $\text{Ca/Si} = 0.667$ で 4.85 eV 、 $\text{Ca/Si} = 0.833$ で 5.40 eV であり、 Ca/Si 比の大きい構造の方がギャップは大きくなる。 $\text{Ca/Si} = 0.667$ および 0.833 の両構造において、価電子帯の最高被占準位の上にもバンドギャップが存在し、典型的な絶縁体としての性質を示す(図-2)。また、フェルミ準位 E_f は、絶縁体の理想的な状態でのバンドの中間位置から価電子帯の方に移動している。今後は、エネルギー計算のサンプリング点 (k 点) を増やして、結晶構造の詳細について解析を進めていく。本研究を遂行するにあたり、東北大学金属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピュータを利用させていただきました。ここに記して、関係各位に感謝いたします。

4. 発表論文

- 1) Ryoji Sakurada, Kazaru Hirata, Jun Ikeda, Kyu-ichi Maruyama, Takumi Shimomura and Yoshiyuki Kawazoe : Chloride Diffusivity of Sprayed Mortar in Wet Mix System, 29th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.23, pp.449-454, 2004.
- 2) Ryoji Sakurada, Kyu-ichi Maruyama, Masanori Higuchi and Yoshiyuki Kawazoe : Basic Study on Recovery Technique of Unhydrated Cement Grains from Waste Fresh Concrete, RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, pp.117-126, 2004.
- 3) 桜田良治, 石井昭浩, 丸山久一, 川添良幸 : 石灰処理による廃棄コンクリート中の未水和セメント回収の試み, 第 59 回セメント技術大会講演要旨, 2005 (投稿中).

複合機能型磁性誘起超弾性アクチュエータの研究開発

弘前大学理工学部、弘前大学（院）* 長谷川雅信*、古屋泰文、岡崎禎子、横山雅紀*

Research and development of a composite actuator using magnetism and superelastic
Masanobu Hasegawa*, Yasubumi Furuya, Teiko Okazaki and Masanori Yokoyama*

Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan
Graduate Student, Hirosaki University*

Key Words: solid-state actuator, magnetically driven actuator, composite actuator material, shape memory alloy, superelasticity

Abstract: A composite actuator material by combining a shape memory alloy and a ferromagnetic material was designed and fabricated because it can be driven with high speed as well as considerably large deflection by a wireless magnetic field. The following characteristic evaluations were performed. 1) Difference of the material properties and actuator performance between sandwiches structure (SS) and bimorph structure (BS). 2) Strength of the composite material when changing the thickness and elemental ratio of the structured material. 3) Response speed in the alternative magnetic field. Consequently, these results can show the possibility of a new type of composite actuator.

1. 研究背景及び目的

申請者らの研究グループはSMA超弾性効果(応力誘起型マルテンサイト双晶型結晶変態)を強磁性材料に作用する応力(磁気力)と連結させて、従来の磁歪発現とは、まったく異なる機構(メカニズム)で、磁場中で大変形かつ高速駆動両方が可能な、新高速・大ひずみアクチュエータを設計・研究開発する(Fig. 1)。超弾性材料と磁性材料の急冷凝固結晶制御合金薄板を作製し、それらの積層材での組み合わせによる、高性能・耐久性などにすぐれた、新磁気駆動型の複合機能型アクチュエータを設計し、実際に試作・評価することで大幅な磁歪性能向上と実用化を目指す。

本研究では、SMAと強磁性材料の複合化にあたり、構成材料の複合化構造形態(体積比、積層形態)が、試作した複合機能アクチュエータ材料の力学的基本特性(引張り強度、超弾性)などに及ぼす影響を検証した。また、磁場中において、そのアクチュエータを駆動させ、変位量や応答性を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験方法

使用するSMA材料はCu-17.5at%Al-10at%Mn、強磁性材料には一般的に知られている純鉄(Fe)を選択した。試料はまず、アーク溶解法により原料となる合金インゴットを作製後、合金インゴット及び純度99.9%の電解鉄をそれぞれアルゴン雰囲気中で、単ロール液体急冷凝固装置(東栄科学産業社製)により急冷凝固薄帯試料(厚さ20~60 μ m、幅1mm、長さ2m)を作製した。

2種類の材料の積層・複合化には、小型抵抗シーム溶接機(KTH-CT200R、Kondo Technology)及び、SPS放電焼結装置を用いた。試料寸法は幅1mm、厚さ0.09~0.2mm、長さ20mmである。複合材の構造の違いによる特性の変化を検証するため、SMA材料と強磁性材料の体積比(割合; Volume Fraction, V_f)がどのように複合材の変形挙動に影響しているのかを調査するため、体積比 V_f (=強磁性材料の厚さ h_f /全体の厚さ h の値)を変化させて機械的特性の評価を行った。また、磁場中の応答を検証するため、一端を固定し、他端には電磁石(200巻き、1.5A)による磁場を発生させて振動させ、その先端の変位量と応答性の関係を

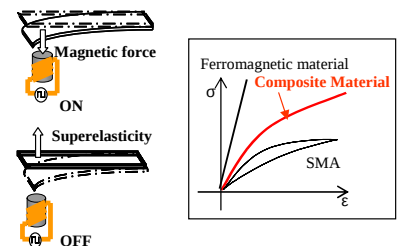


Fig.1 The conceptual design (right) of our produced multi-functional ferromagneto-elastic actuator material by combining the magnetic force and the superelastic characteristics

調査した。

3．結果と考察

Fig.2 では Vf の値がそれぞれ 0.14、0.33 の時のサンドイッチ構造の 3 %引張 - 除荷試験の結果を示す。どの試料も応力誘起マルテンサイト変態を示している。Vf=0.14 の試料は 1%の伸びで約 170MPa において応力誘起変態を示し、除荷後も形状が回復した。Vf =0.33 の試料は 1%の伸びで約 210MPa において応力誘起変態を示し、除荷後も形状がほぼ回復した。

Fig.3 に複合材料の変位と応答性の関係を示す。試料は複合材料には体積比 Vf = 0.14、0.33 の 2 種類と 2 方向形状記憶合金 TiNi の場合を示した。10Hz 以上では 2 方向 TiNi がほとんど応答(変形なし)しないのに対し、複合材料は Vf = 0.14 で約 300 μ m、Vf = 0.33 で 180 μ m の変位を確認できた。100Hz では Vf = 0.14 で約 80 μ m、Vf = 0.33 で 120 μ m の変位を確認した。結果として、強磁性体(鉄)の体積比が多く剛性が高い試験片の方が変位量は小さく、共振周波数は高くなる傾向 (Vf = 0.14 で 37Hz、Vf = 0.33 で 84Hz) を示した。このことから、共振周波数を利用することで、大きな変位を生じさせることができアクチュエータ材料として使用できると考えられる。

本提案の高速駆動可能な複合機能型磁気形状記憶アクチュエータ材料の応用としては、マイクロバルブやポンプなどのアクチュエータ素子としての応用が考えられる。

4．まとめ

高速駆動可能な複合機能型磁気形状記憶アクチュエータ材料の設計・試作を行なった。おもな研究結果を以下に示す。

(1) サンドイッチ構造において体積比 Vf (= 強磁性材料の厚さ hf / 全体の厚さ h の値) = 0.14 ~ 0.33 が、ほぼ完全な形状記憶(超弾性)効果を示しているため、複合化構造に適していることがわかった。これは Vf=0.14 ~ 0.33 の時は CuAlMn の応力分布が大きくなり、中心の Fe の応力分布が小さいので、応力誘起マルテンサイト変態が生じやすく、Fe の変形が小さくなっているためと考えられる。

(2) 複合材料の応答性において、100Hz において Vf=0.33 の試料において 120Hz の応答性を確認した。また、共振周波数 (Vf = 0.14 で 37Hz、Vf = 0.33 で 84Hz) を利用することで、さらに大きな変位を得ることができた。

5.謝辞

引用文献

- 1) Taishi Wada and Minoru Taya: Proceedings of Smart Materials Symposium 153-157 (2002)
- 2) Y.Shinya and Y.Furuya: Abstracts of the Proceeding、2002 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, Osaka, pp.239

利用機器名

- ・放電プラズマシステム

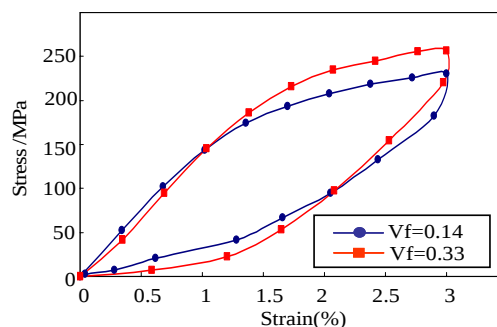


Fig.2 The Stress-Strain curve (load is removed at 3%) of composite materials. Measurement temperature is $A_f + 30$ [K]. The volume ratios of component material ($V_f = h_f / h$) are 0.14 and 0.33

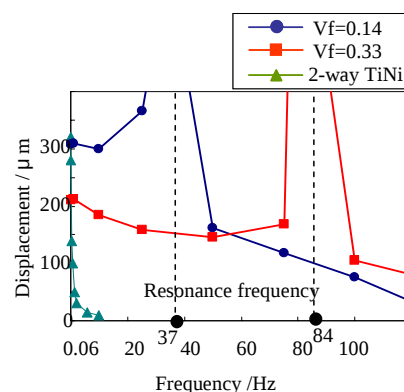


Fig.3 Relation between displacement and a response of Composite Actuator (CuAlMn / Fe) and 2-way TiNi. The volume ratios of component material ($V_f = h_f / h$) are 0.14 and 0.33.

生体親和性多孔質金属と高分子材料のインテグレーションによる人工骨の高機能化

岩大工 東北大金研¹ 野村直之 馬場由美 佐藤 嘉 千葉 晶彦 渡辺 貞夫¹ 花田修治¹

1. はじめに

高齢化社会の到来に伴い、事故や病気によって失われた人体の機能を回復させるために、人工材料を体内に埋入する手術（インプラント手術）が増加している。インプラント材料には、金属材料、高分子材料など様々な材料が使用されている。金属材料は強度特性に優れていることから、荷重負荷の大きい部位に使用することができる。しかし、人体との生体安全性や代替部位と近い機械的特性を要求される。その中でも金属チタンは耐食性や生体安全性に優れていることから、歯科や整形の分野で幅広く使用されている。チタンは他の金属材料と比較すると低い弾性率を有するが、骨格系生体材料としての応用を考えると、骨と比べて5倍程度の値であり、依然として高い値（110 GPa）である。

金属の弾性率を低下させる方法として、金属中に気孔を導入する手法が注目されている。Wenらはチタン粉末と樹脂を混合して焼結することにより、海綿骨に近い弾性率を有する多孔質チタンの作製に成功している[1]。Ohらは球形チタン粉末を焼結することにより、皮質骨の弾性率と同等の値を有する多孔質チタンの作製に成功している[2]。しかし、これらの焼結体の強度は皮質骨よりも低いことから強度特性において改善する必要がある。

本研究では、多孔質チタンと高分子材料を複合化させることで多孔質チタンの強度特性を改善し、かつ生体適合性に優れた複合材料を作製することを目的とする。また、本複合材料の機械的特性について検討をおこなった。

2. 研究経過

プラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)により作製された純チタンのビーズを出発原料とした。このビーズを放電プラズマ焼結機(SPS)を用いて焼結した。焼結を行った試料に対して熱処理を施した。得られた多孔質チタン焼結体の気孔率を見掛けの体積と重量によって算出した。熱処理を施した多孔質チタンを、樹脂包含用不飽和アルキッドスチレンモノマー中に含浸させ、多孔質チタンと高分子との複合化を行った。多孔質チタン焼結体および複合材の組織、構造解析は、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折法(XRD)を用いて行った。本複合材の機械的特性は3点曲げ試験により評価した。試験片の大きさは18×7×2 mm³とした。得られた応力-ひずみ線図から弾性率および3点曲げ強度を評価した。

3. 研究成果

(1) SPSにより作製した多孔質チタンの特徴

SPSを用いることにより、気孔率11%から32%の値を有する多孔質チタンの作製を行うことが可能であった。この多孔質チタンの表面には多数の気孔が存在していた。その殆どは内部まで貫通する開気孔であると考えられる。また、種々の条件にて多孔質チタンを作製した結果、焼結温度が上昇するにつれて気孔率が減少した。これは温度の上昇に伴い、チタンの変形が容易になることに起因している。

(2) 高分子・多孔質チタン複合材料の組織と機械的特性

図1に高分子・多孔質チタン複合材料の組織を示す。多孔質チタンの開気孔から高分子が侵入し、チタン粒子を取り囲んでいる。しかし、その界面は剥離しており、接着は不十分であることがわかる。

多孔質チタン中に進入する高分子の量は、気孔率が大きい場合には存在する気孔の殆どを高分子で充填することができた(図2)。しかし、気孔率が低くなるにつれて、元々存在していた気孔に樹脂を充填することが困難であった。これは、気孔率の減少に伴って開気孔が減少するためであると考えられる。

三点曲げ試験により、約20%の高分子を含む高分子・多孔質チタン複合材料の弾性率を測定した結果、その値は52 GPaであった。これは従来報告されている多孔質チタンの弾性率とほぼ同程度である。一方、曲げ強度は220 MPaであり、多孔質体(170 MPa)よりも高い値を示した。これらの結果から、高分子との複合化により、弾性率には大き

な変化を与えずに、多孔質チタンの強度特性が改善可能であることを示した。

4．まとめ

- (1) 焼結温度を上昇させるにつれて気孔率は減少した。
- (2) 高分子との複合化において、気孔率の大きい試料は高い充填率を示した。
- (3) 三点曲げ試験の結果、多孔質チタンと複合材の弾性率はほぼ同等の値を示したが、曲げ強度においては複合材の方が多孔質チタンと比べて高い値を示した。

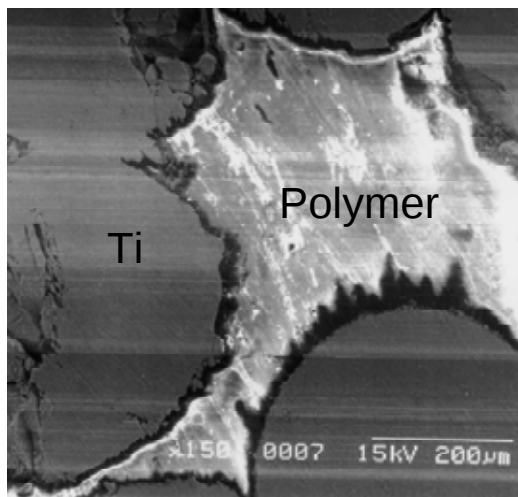


図1 チタン・高分子複合材の組織

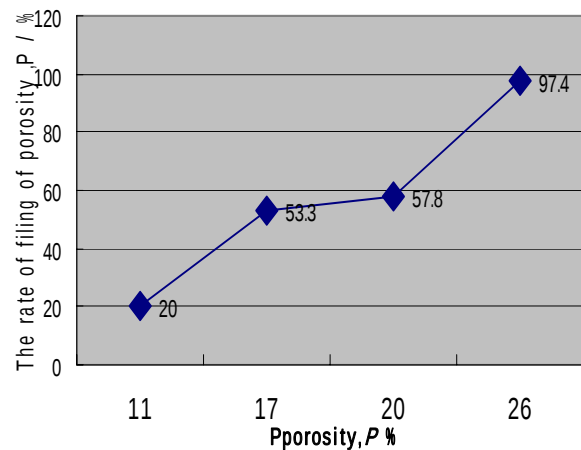


図2 高分子侵入量と気孔率との関係

参考文献

- 1 . Wen et al. Scripta Mater 2001;45:1157.
- 2 . Oh et al. Scripta Mater 2003;49:1197.