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) には、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。このため、結晶構造は未解明な部分が多く、成分とする鉱物 Ca/Si に依存した結晶構造の変化に関する原子レベルでの解明はほとんど行われていない。

さらに、MgOや P_2O_5 などのセメント原材料中の微量成分が、エーライト C_3S やビーライト β - C_2S などのセメントクリンカー化合物の水和反応性やセメントの強度発現に及ぼす影響のメカニズムの理論的解明は殆ど行われておらず、従来の経験に基づいた製造によっている。

本研究ではこれまで、セメント水和物である 11Å tobermoriteのCa/Si比の違いが結晶構造の変化に及ぼす影響について解析を行った。これを受けて今年度は、ビーライト β - C_2S の水和活性の向上に係わる、微量金属イオンのCaやSiとの置換による結晶構造の変化について、計算機シミュレーションにより解析する。

2. 研究経過および計算方法

- **2.1** セメント鉱物の水和反応: セメントの主要鉱物であるエーライト C_3S や石膏 C_5 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。その結果,Tobermorite($C_5S_6H_{5.5}$)は,Fosfagite($C_4S_3H_{1.5}$)より水和反応性は高いが,Xonotlite (C_6S_6H)やGyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)よりは小さく,Xonotlite (C_6S_6H)とGyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)は 273Kと 373Kでは,自由エネルギーの値が逆転することを明らかにした。
- **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 ($Ca_{4+x}[Si_6O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]\cdot(H_2O)_2$ ($0 \le x \le 1$)) の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した。その結果,Ca/Si比が 0.667 では, SiO_3 鎖-Ca-O層 $-SiO_3$ 鎖の三重層構造を示すが, Ca/S_i 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を数値解析により実証した。
- **2.3** 計算方法: 2.1 および 2.2 の結果を基に、セメント鉱物の一つであるビーライト β - C_2 Sの水和活性の向上に係わる、微量金属イオン置換による結晶構造の変化とその特性 について、数値シミュレーションにより理論的に解析する。

その基礎解析として、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算により、ビーライト β - C_2 Sの基底状態での構造特性を理論的に解明する。計算には、第一原理計算プログラムVASPを使用した。 この中で、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を採用し、結晶系にはウルトラソフト擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関数法を用いた。

3. 結果

ビーライト C_2S には、セメントクリンカーの焼成・冷却工程での転移により、高温側から α , α ', β , γ の 4 種の変態がある(図-1)。1450 $^{\circ}$ Cでの焼成時には、高温安定形の α - C_2S を生じるが、 α '- C_2S を経て γ - C_2S に転移する。 γ - C_2S は、対称性の高い結晶配列で安定しているため、水和活性は低い。一方、セメントで利用されているビーライト β - C_2S は、示性式では Ca_2SiO_4 で表され単斜晶に属する。

このビーライト β - C_2 S (a=5.502 Å, b=6.745 Å, c=9.297 Å, $\beta=94.59^\circ$, monoclinic cell) における,第一原理分子動力学計算後の構造を**図-2** に示す。 Ca^{2+} は, SiO_4^{4+} の両側に分かれて配置するものと SiO_4^{4+} の間に存在するものがある。基底状態でのHOMO-LUMOギャップは 5.77 eVで,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。また,フェルミ準位 E_f は 5.52 eVで,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,対

称性の高い結晶配列で水和活性の低い γ - C_2S と対比して,水和活性に係わるCa-Oの原子間距離の差異など,結晶構造の詳細について解析を進めていく。

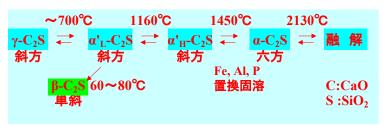


図-1 ビーライトC₂Sの転移



図-2 β-C₂Sの結晶構造

謝辞

本研究を遂行するにあたりまして、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ティングシステム HITACHI SR8000-G1/64 を利用させていただきました。ここに記して、関係各位に厚く感謝の意を表します。

4. 発表論文

- [1] <u>Ryoji Sakurada</u>, Kazaru Hirata, Seiji Kawashima, Takumi Shimomura and <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Durability of Sprayed Mortar in Cold Region, 30th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.24. pp.385-390, 2005.
- [2] Akihiro Ishii, Ryoji Sakurada, Kyu-ichi Maruyama, Khim Chye Gary Ong and Yoshiyuki Kawazoe: Recovery Technique of Unhydrated Cement Grains from Waste Fresh Concrete by Lime Stabilization, 30th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.24. pp.287-292, 2005.
- [3] <u>桜田良治</u>, <u>Tina M. Briere</u>, <u>Abhishek Kumar Singh</u>, <u>川添良幸</u>:セメント水和物の原子構造の第一原理計算, ナノ学会第 3 回大会, pp.38, 2005.
- [4] <u>桜田良治</u>, 石井昭浩, 丸山久一, <u>川添良幸</u>: 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, 145, pp.290-291, 2005.

酸化物系メゾスコピック材料の創出と機能発現

東北大院・工 滝沢博胤、林 大和

東北大・金研 後藤 孝、増本 博、木村禎一、塗 溶

1. はじめに

近年、マイクロ波を利用した化学反応プロセスの研究が、有機合成、無機合成、セラミックプロセッシング、触媒化学、環境化学分野で急速に展開され始めた。内部加熱や急速加熱、選択加熱といった自己発熱現象を活かし、反応速度・収率の著しい向上や立体・位置選択合成の促進、高効率転換・合成が効果的に実現されつつある。これらの特徴は資源・エネルギー多消費型の産業プロセスの形態を刷新するとともに、マイクロ波交番電磁界中での非平衡反応としての特徴は、ナノ・メソスケールでの非平衡組織・構造を有する革新的新素材創製につながる。本研究では、マイクロ波照射による非平衡反応下でのナノ・メソスケール構造体を形成し、電気的、磁気的、光学的物性制御・機能発現を狙う。

2. 研究経過

出発物質には TiO_2 、 SnO_2 粉末を用いた。ドーパントとして Eu^{3+} を導入するとともに、相分離の制御を目的に各種カチオンの添加も試みた。マイクロ波照射には、富士電波工業(株)製の電磁波加熱焼結装置 (FMS-10-28) を使用した。発振周波数は 28 GHz、最大出力は 10 kWである。 TiO_2 - SnO_2 系では、マイクロ波照射により急速に固溶が進行し、さらに照射後の試料では $(h \ k \ l)$: $l \neq 0$ の回折線に分裂が観測された。これはスピノーダル分解において典型的な現象であり、カチオン濃度がc軸方向に揺動していることを示している。TEM観察からはFig.1 に示すような約 20 nmの変調周期をもつメゾスコピック層状組織が観測された。

3. 研究成果

本系はスピノーダル分解により相分離を示す系であるが、マイクロ波照射下では平衡状態図における二相分離領域においても短時間で固溶体形成が確認された。このような平衡状態図からの逸脱は、マイクロ波照射下での選択加熱現象に起因し、マイクロ波吸収の強いSn成分が、吸収の弱いTiO₂粒子に向かって一方向拡散する反応メカニズムによるものと考えられる。異種原子価カチオンであるAl3+の添加によって

相分離は促進され、数分程度の短時間のマイクロ波照射によってメゾスコピック組織形成が可能であることが明らかとなった。メゾスコピック組織形成は、2.45 GHz、28 GHzのどちらの周波数を利用しても形成可能であった。紫外一可視拡散反射スペクトルの解析結果から、相分離の変調組織の発達に伴い、試料の吸収スペクトルが連続的に変化することが見出された。このことから、希土類イオンの添加による光学特性の発現の母体として、メゾスコピック組織形成の有効性が示された。

4 まとめ

以上より、マイクロ波照射によるTiO₂-SnO₂系メゾスコピック組織の形成が確認され、希土類賦活試料では発光も認められた。スピノーダル相分離においては、微視的領域での濃度変動が組織形成に深く関与することから、マイクロ波照射下での選択加熱現象による微視領域での熱的非平衡状態の実現が鍵となっていると思われる。

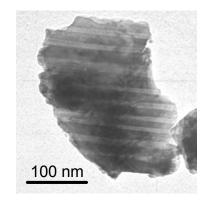


Fig. 1 TEM image of TiO₂-SnO₂ composite obtained by microwave irradiation.

生体埋入後の多孔質インプラントにおける機械的特性変化予測

岩大・エ 野村直之、千葉晶彦 岩大・工(院) 馬場由美 東北大金研 正橋直哉、花田修治

1. はじめに

これまでに我々の研究グループは、金属材料の弾性率を低減させることを目的とした多孔質金属の作製を行ってきた。その中で、金属チタンを多孔質化することにより骨と同等の弾性率を示すことを明らかにしている。その時の気孔率は約30%程度であり、そのサイズは約100ミクロンであることから、ポア内部への毛細血管の進展および骨の成長が期待できる。このことから、多孔質チタンインプラントは骨との複合体となって生体中で機能するものと考えられる。

その一方で、多孔質金属へ骨組織が侵入した場合には多孔質材料の機械的特性は経時的に変化すると推測される。元々空隙であった場所に異種材料が侵入するため、特に弾性率や強度の変化が予想される。しかしながら、多孔質体の特異な気孔の構造からその変化を見積もることは困難であり、これらの特性変化を実験的に明らかにする必要がある。

そこで本研究では、多孔質金属に比較的複合化が容易な高分子材料を侵入させ、その複合材の特性変化(特に弾性率、強度)を実験的に明らかにする。本実験を基に、異種材料が侵入した場合の多孔質金属の特性変化を予測することを本研究の目的とする。

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 \mathbf{Z} \mathbf{Z} \mathbf{P} \mathbf{Z} \mathbf{Z} \mathbf{P} \mathbf{Z} \mathbf{Z} \mathbf{P} \mathbf{Z} \mathbf

3. 研究成果

気孔率約 40 %の多孔質チタンに対して、その気孔中に 92.6 %の充填率にて超高分子ポリエチレンの複合化が可能であった。この複合材のヤング率は約 13 GPa であり、多孔質チタン(11 GPa)と比べ約 1.2 倍に上昇する傾向があった。3 点曲げによる強度試験では降伏応力が 32 MPa から 42 MPa へ、曲げ強度が 47 MPa から 64 MPa へ変化し、両者とも 1.3 倍に上昇した。これは複合化によって多孔質チタンが UHMWPE によって補強され、チタンビーズ接合部であるネック部周辺の応力が緩和されたことを示している。このように、弾性率が 2 GPa である UHMWPE を多孔質チタンと複合化させた場合、複合材の機械的特性は上昇することが明らかになった。このことから、多孔質チタンに硬組織が侵入した場合には、その弾性率が 20 GPa と報告されていることから、より大きな機械的特性の上昇が起こることが示唆される。

4. 結論

- (1)高気孔率を有する多孔質チタンに、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を高い充填率で複合化した多孔質チタン/UHMWPE 複合材の作製に成功した.
- (2)複合材の弾性率は多孔質チタンと比べて、高いヤング率を示した.
- (3)複合化によりネック部への応力集中が緩和され、強度特性が向上した.

5. その他

(口頭発表)

- (1) 馬場由美,野村直之,藤沼重雄,川村淳,千葉晶彦,正橋直哉,花田修治,"生体用多孔質チタン/超高分子ポリエチレン複合材料の作製",日本金属学会2005年秋季大会,2005.9.29 (広島大学)
- (2)野村直之, 馬場由美, 六槍英人, 菅野良弘, 藤沼重雄, 川村淳, 千葉晶彦, 正橋直哉, 花田修治
- "生体用超高分子材料/多孔質チタン複合材料の機械的特性評価",日本金属学会 2006 年春季大会,2006.3.23 (早稲田大学)