

分子動力学法を用いた11Åトバモライトの構造欠陥がもたらす 引張・圧縮特性への影響

金舂 育実*・大村 訓史*

(令和5年11月24日受付)

Molecular dynamics study of the effects of structural defects on tensile and compressive behavior of 11Å tobermorite

Ikumi KANEMASU and Satoshi OHMURA

(Received November 24, 2023)

Abstract

The effects of structural defects on tensile and compressive behavior of 11Å tobermorite have been investigated by means of molecular-dynamics simulations. It is known that calcium-silicate-hydrate (C-S-H) determines the strength of cement. Tobermorite is one of the main models used to simulate and study cement-based materials because of its structural similarity with C-S-H. Recently, it has been found that the crystalline tobermorite makes the concrete more chemically stable and mechanically stronger. Since tobermorite can be considered defective in the concrete, in this study, we systematically investigate the tensile and compressive behavior of 11Å tobermorite with defects. The simulations show that the defects reduce maximum stresses of 11Å tobermorite in both tension and compression. It is also clarified that the degree of strength reduction varied greatly depending on the location of the defect and the direction in which the deformation is applied.

Key Words: Tobermorite, Tensile simulation, Compressive simulation, Stress-strain curve, Structural defect

1. はじめに

コンクリートはセメントを骨材と水で練り混ぜて硬化させたものであり、廉価かつ加工が容易である、圧縮に強いといった特性から古くから建設材料として用いられてきた。コンクリートの強度にはセメントペースト中に生成されるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) が大きく寄与していることが分かっている。さらに、近年の研究からC-S-Hの構造は天然の粘土鉱物である11Åトバモライトに似ていると報告されている^{1) 2) 3)}。トバモライトは、SiO₂, H₂O, CaOで構成された層状構造を持ち、層間に

含まれる水分子が多い順に、14Åトバモライト、11Åトバモライト、9Åトバモライトに分類することができる。このうち最も安定なものは11Åトバモライトであり、高耐久な約2000年前のローマンコンクリート内に生成していたことも明らかとなっている⁴⁾。これらのことから、複雑な化学反応で形成されるコンクリートの力学特性を理解するためには、この11Åトバモライトの力学特性の詳細な理解が必要と考えられる。

しかしながら、11Åトバモライトの結晶構造や弾性定数などは調べられているものの⁵⁻¹³⁾、実際にコンクリートに生成されている11Åトバモライトは格子欠陥や不純物を含

* 広島工業大学工学部環境土木工学科

むなどの欠陥を有した状態で存在していると考えられるため、完全結晶の力学特性を調べるだけでは不十分である。

そこで本研究では原子スケールでのシミュレーションが可能な分子動力学法を用いて、11Åトバモライトの欠陥を有する場合と有さない場合の引張・圧縮による応力-ひずみ関係の違いを調べ、C-S-Hの欠陥が力学特性に及ぼす影響を微視的な視点から明らかにする。

2. 計算の詳細

本研究では、11Åトバモライトの単位格子¹⁴⁾(図1)を10×10×2並べた総原子数17600個の系を用い、 x , y , z のいずれの方向にも周期境界条件を適用した。分子動力学計算は大規模計算用のLAMMPS¹⁵⁾(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を使用した。原子に作用する力は水和鉱物系のシミュレーションに適した力場であるCLAYFF¹⁶⁾を使用し、クーロン力はEwaldの方法を用いて計算した。CLAYFFのパラメーター¹⁶⁾は表1-1, 1-2, 1-3に示す。引張・圧縮シミュレーションを行う前にまず1 stepあたり0.5 fsで温度300 K, 圧力0 GPaの分子動力学計算を10 ps行った。次に、 xy 平面, yz 平面, xz 平面に垂直な半径6.9 Åの円柱状の欠陥をあけ(図2), エネルギーが最小になるように構造を最適化した後、1 stepあたり0.5 fsで300 K, 0 GPaの温度一定・圧力一定の分子動力学計算を10 ps行い、構造を作成した。

その後、温度300 Kの等温・等圧アンサンブルを用いて、 x , z 方向への変形においては y 方向の圧力が0, y 方向への変形においては x 方向の圧力が0になるように緩和させながら、ひずみ速度 1.0×10^{10} /sで x , y , z 方向に引張荷重, 圧縮荷重をひずみが0.4に達するまでそれぞれ加え続けた。

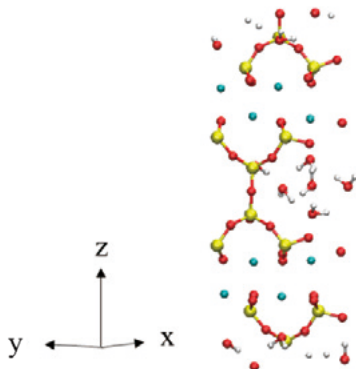


図1 本研究で使用した11Åトバモライトの結晶構造¹⁴⁾。赤が酸素原子, 黄色がケイ素原子, 白が水素原子, 青がカルシウム原子を表している。

表1-1 本研究で使用したCLAYFFの非結合パラメーター¹⁶⁾

species	symbol	charge	D_o	R_o
		[e]	[kcal/mol]	[Å]
water hydrogen	h*	0.4100		
hydroxyl hydrogen	ho	0.4250		
water oxygen	o*	-0.8200	0.1554	3.5532
hydroxyl oxygen	oh	-0.9500	0.1554	3.5532
bridging oxygen	ob	-1.0500	0.1554	3.5532
tetrahedral silicon	st	2.1000	1.8405×10^{-6}	3.7064
aqueous calcium ion ^b	Ca	1.0500	0.1000	3.2237

表1-2 本研究で使用したCLAYFFの結合パラメーター¹⁶⁾

bond stretch			k_1 [kcal/mol Å ²]	r_o [Å]
species i	species j	species k		
o*	h*		554.1349	1.0000
oh	ho		554.1349	1.0000

表1-3 本研究で使用したCLAYFFの結合角パラメーター¹⁶⁾

angle bend			k_2 [kcal/mol rad ²]	θ_o [deg]
species i	species j	species k		
h*	o*	h*	45.7696	109.47

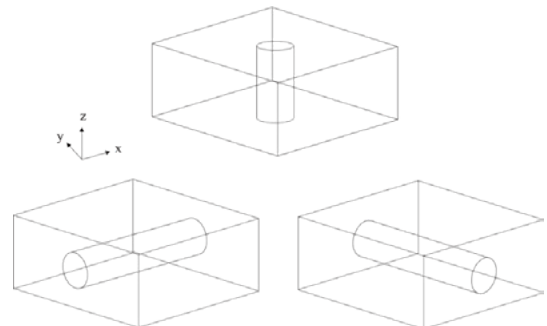


図2 本研究で使用した11Åトバモライトの欠陥を有する結晶構造。(上部) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を開けたもの, (左下) yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を開けたもの, (右下) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を開けたもの。

3. 結果と考察

3.1 応力-ひずみ関係の欠陥の影響

11Åトバモライトの応力-ひずみ関係の欠陥による影響を調べるため、単位格子を10×10×2並べた総原子数17600の系(normal)と xy 平面, yz 平面, xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系, void_xy, void_yz, void_xzの合計4パターンを用いて、300 Kにおける x , y , z 方向への一軸引張, 圧縮シミュレーションを行った。

3.1.1 x 方向への一軸引張シミュレーション

x 方向への一軸引張シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図3(上部)に、原子配置を図3(下部)に示す。ここで横軸は工学ひずみ ϵ , 縦軸は応力 σ

(GPa) である。

図3(上部)に示すように、 x 方向への引張では、欠陥を有しないもの(normal)と比較して欠陥を有するものは最大応力が低下しており、引張に対する抵抗が低下していることが分かる。いずれのパターンにおいても $\epsilon = 0.06$ 付近で最大応力をとっており、normal(赤の線)では $\sigma = 1.8$ GPa, void_xy(青の線), void_xz(紫の線)では $\sigma = 1.3$ GPa, void_yz(緑の線)では $\sigma = 1.5$ GPaである。最大応力をとった後は、normalとvoid_yzのグラフの挙動が類似しており、 $\epsilon = 0.06$ から $\epsilon = 0.18$ 付近まで応力が低下した後、再び応力は増加し緩やかに減少に転じた。void_xyでは $\epsilon = 0.15$ 付近まではnormalとvoid_yzと同様、応力が低下した後に増加に転じた。void_xzでは最大応力をとった後、一度も応力は増加することなく減少を続けている。弾性領域における応力-ひずみ曲線の傾きは、normalが最も大きい。このことから、欠陥を形成することで x 方向への引張に対する抵抗性が低下することが分かる。

図3(下部)に欠陥を有する場合の x 方向への引張変形下での原子配置を示す。

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系void_xyでは xy 平面から見るとSi-Oの原子間距離が離れ(図4)、構造が変化している。最大応力 $\sigma = 1.25$ GPaをとる $\epsilon = 0.06$ 付近から転位が起こり、あらかじめ開けたポイドは円形から楕円状に変形している。以上の結果から、ポイド付近で応力集中が起こっていたものの転位が発生しポイドの形状が変形したことで応力が解放されたため、 $\epsilon = 0.06$ 以降で応力が低下したと考えられる。

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系void_yzでは、ポイドの軸と垂直に引張の変形を与えているため、void_xy, void_xzと異なり、図3(c)で見られるように、 yz 平面でのポイドの円形から楕円状への成長は見られず、ポイドが小さくなっている。そのためあらかじめ開けたポイドの効果は小さくなり、最大応力をとった後はポイドを開けていないnormalのグラフの概形とほとんど一致すると考えられる。

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系void_xzでは、図3(d)に見られるように xz 平面に存在するポイドはひずみを加えると成長し、 $\epsilon = 0.37$ 付近で原子間距離が十分に離れている。この時ポイド周辺では構造が大きく乱れているものの、それ以外の部分では元の構造を保っている。これはSi-Oが強い結合で結ばれているため、ポイドから離れたところの構造はほとんど崩れることなくポイド周辺の破断面のみ構造が乱れるためと考えられる。また、void_xzの場合、 x 方向への引張に関しては転位が起こらないため応力は一度も回復することなく単調に減少し、原子間距離が十分に離れることによって応力が0になると考えられる。

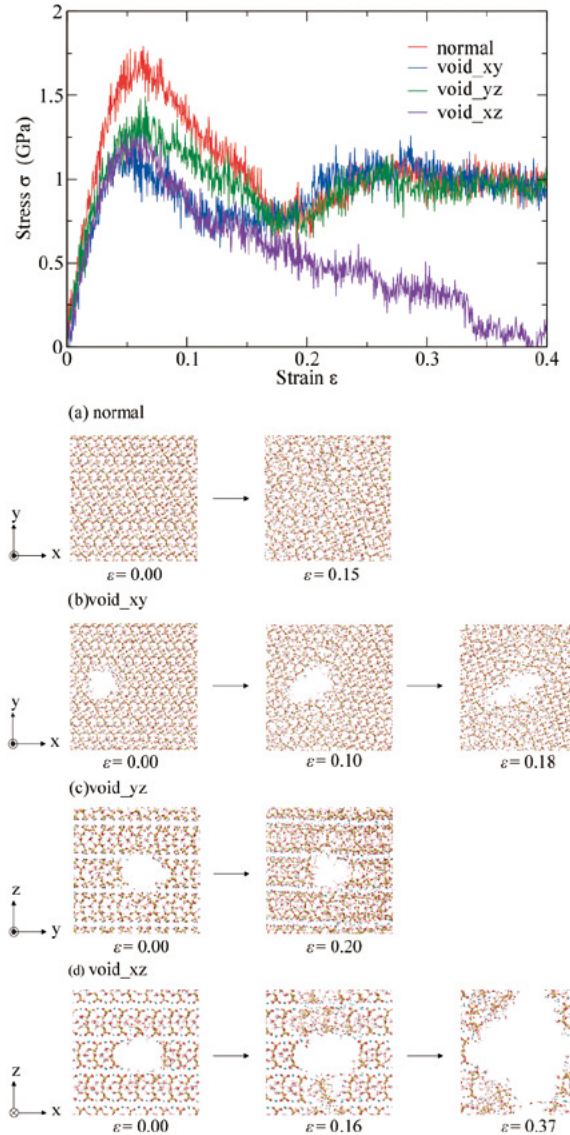


図3 (上部)欠陥を有する場合の x 方向への一軸引張シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線。赤、青、緑、紫の線はそれぞれ欠陥なし(normal), xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_xy), yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_yz), xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_xz)の結果を示す。(下部)欠陥を有する場合の x 方向への引張変形下での原子配置。(a)欠陥なし(normal), (b) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_xy), (c) yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_yz), (d) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系(void_xz)。

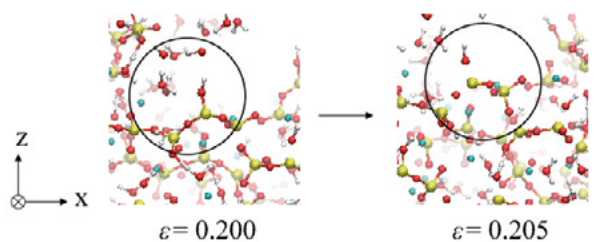


図4 x 方向への一軸引張シミュレーションでのSi-Oの原子間距離が十分離れる様子。

3.1.2 y方向への一軸引張シミュレーション

y方向への一軸引張シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図5（上部）に，原子配置を図5（下部）に示す．ここで横軸は工学ひずみ ϵ ，縦軸は応力 σ (GPa) である．

図5（上部）に示すように，y方向への引張では，normal（赤の線）と void_xz（紫の線），void_xy（青の線）と void_yz（緑の線）のグラフの概形が似ている．normalと void_xz の応力-ひずみ曲線ではどちらも与えるひずみに対して単調に応力は増加し続けるが，最大応力をとった後は応力開放が起こり急激な応力低下が見られる．その後 normal は徐々に応力が低下し，最終的には0付近に収束している．一方で void_xz ではわずかに応力の増減を繰り返しながらも $\sigma = 1.0$ GPa 前後で推移している．void_xy と void_yz の応力-ひずみ曲線では normal と void_xz と同様，与えるひずみに対して単調に応力は増加し続けるが，最大応力をとった後は急激な応力低下は見られず，徐々に低下していることが分かる．またグラフの概形はほとんど一致している．normal では $\epsilon = 0.16$ で最大応力 $\sigma = 5.9$ GPa，void_xy では $\epsilon = 0.06$ で最大応力 $\sigma = 2.4$ GPa，void_xz では $\epsilon = 0.19$ で最大応力 $\sigma = 5.9$ GPa，void_yz では $\epsilon = 0.06$ で最大応力 $\sigma = 2.3$ GPa であることが読み取れる．これより，欠陥を有していないものと xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有しているものでは，最大応力と応力が解放されるまでに与えられるひずみにほとんど差は見られず，欠陥が脆さと強度にほとんど影響を及ぼさないことが分かる．一方で，xy 平面と yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有しているものでは欠陥を有していないものに比べて大きく強度が低下していることから，欠陥の場所によって引張に対する抵抗性が大きく異なることが分かる．

図5（下部）に欠陥を有する場合の y 方向への引張変形下での原子配置を示す．

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_xy では xy 平面を見ると，最大応力 $\sigma = 2.4$ GPa をとる $\epsilon = 0.06$ 付近で x 軸に平行なボイドが形成し始めている（図5（下部）(b) $\epsilon = 0.09$ ）．なお，ひずみを加え続けてもあらかじめ開けたボイドの形状や大きさはほとんど変化していない．

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_yz では，ボイドの形状や大きさに変化は見られない．そのため，ボイド周辺に応力集中が起こらず，最大応力が normal，void_xz に比べて低くなると考えられる．

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_xz では，転位によって新たに複数の小さなボイドが発生する． $\epsilon = 0.19$ で生じる急激な応力低下は，あらかじめ開けたボイドの成長ではなく，新しく形成されたボイドによるものであると考えられる．

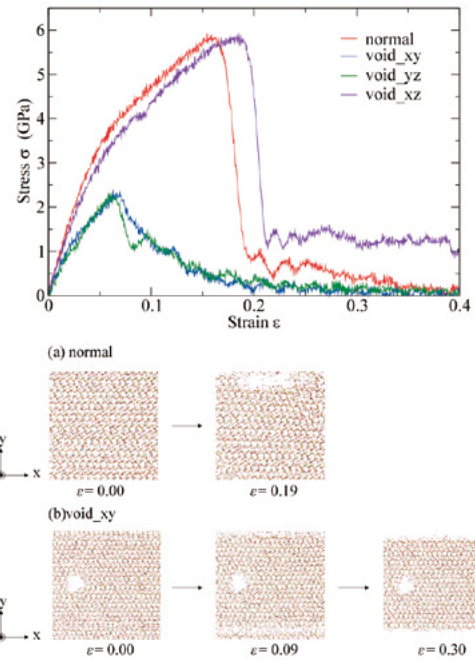


図5 (上部) 欠陥を有する場合の y 方向への一軸引張シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線．赤，青，緑，紫の線はそれぞれ欠陥なし (normal)，xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy)，yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_yz)，xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz) の結果を示す．(下部) 欠陥を有する場合の y 方向への引張変形下での原子配置．(a) 欠陥なし (normal)，(b) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy)．

3.1.3 z方向への一軸引張シミュレーション

z方向への一軸引張シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図6（上部）に，原子配置を図6（下部）に示す．ここで横軸は工学ひずみ ϵ ，縦軸は応力 σ (GPa) である．

図6（上部）に示すように，z方向への引張ではいずれのパターンにおいてもグラフの概形はほとんど変わらず，最大応力をとった後は急激に応力が低下し，徐々に0に収束していることが分かる．また x，y 方向と同様に欠陥を有しないものに比べて欠陥を有するものは，引張に対する抵抗性が低下していることが分かる．図6（上部）の応力-ひずみ曲線から normal（赤の線）は $\epsilon = 0.07$ で最大応力 $\sigma = 3.8$ GPa，void_xy（青の線）は $\epsilon = 0.07$ で最大応力 $\sigma = 3.3$ GPa，void_yz（緑の線）は $\epsilon = 0.05$ で最大応力 $\sigma = 2.7$ GPa，void_xz（紫の線）は $\epsilon = 0.06$ で最大応力 $\sigma = 2.9$ GPa である．

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_xy では，xy 平面において，ボイドの形状，大きさに大きな変化はない．yz 平面では，最大応力をとる $\epsilon = 0.07$ 付近で層状を保ちながら剥離する．

図6（下部）に欠陥を有する場合の z 方向への引張変形

下での原子配置を示す。

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{yz} においては、図 6 (a) に示すように、 yz 平面から見ると最大応力 $\sigma = 2.7$ GPa をとる $\varepsilon = 0.05$ から徐々に構造が乱れはじめ、その後わずかなひずみの増加で層の剥離が起こっている。

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{xz} では、図 6 (b) に示すように xz 平面から見ると、 x 方向の引張とは異なり、あらかじめ開けた円形のボイドが楕円状に成長することはなく、最大応力 $\sigma = 2.9$ GPa をとる $\varepsilon = 0.06$ 付近から徐々に層間が開きはじめ、その後剥離した。

以上の結果から、 void_{xy} ではボイドの軸と引張方向が同じであるためボイドの影響はほとんど受けず、ボイドがないものと比べて大きな違いが見られないのではないかと考えられる。一方、 void_{yz} 、 void_{xz} の場合は引張方向に対して垂直にボイドが開いているため、構造が弱くなる。しかしながら垂直な円柱状の欠陥を有しているものと欠陥を有していないものの最大応力の差は最大で 1.1 GPa ほどであり、ボイドによる大きな応力低下は見られない。これはボイドが主に層内に存在しているため、ボイドの存在が層の剥離に影響を与えないためであると考えられる。

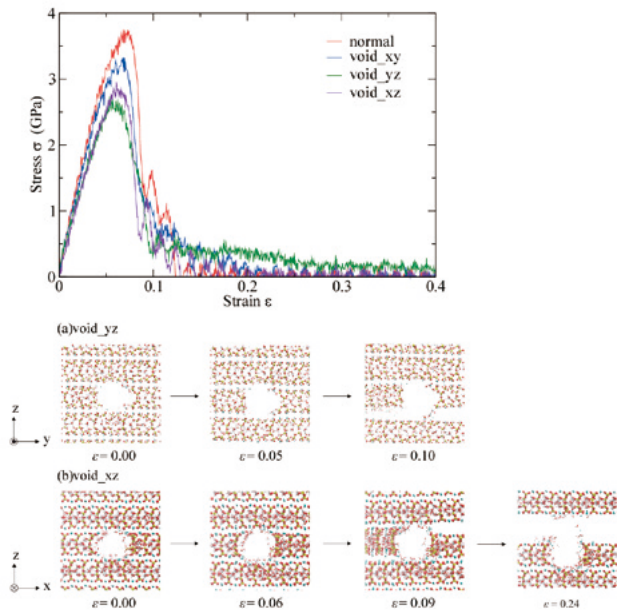


図 6 (上部) 欠陥を有する場合の z 方向への一軸引張シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線。赤、青、緑、紫の線はそれぞれ欠陥なし (normal)、 xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xy})、 yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{yz})、 xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xz}) の結果を示す。(下部) 欠陥を有する場合の z 方向への引張変形下での原子配置。(a) yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{yz})、(d) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xz})。

3.1.4 x 方向への一軸圧縮シミュレーション

x 方向への一軸圧縮シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図 7 (上部) に、原子配置を図 7 (下部) に示す。ここで横軸は工学ひずみ ε 、縦軸は応力 σ (GPa) である。

図 7 (上部) に示すように、 x 方向への圧縮では、欠陥を有するものは欠陥を有しないものと比較して強度が低下していることが分かる。図 7 (上部) の応力-ひずみ曲線から、欠陥を有しない normal (赤の線) は $\varepsilon = 0.32$ で最大応力 $\sigma = 12.5$ GPa、 void_{xy} (青の線) は $\varepsilon = 0.37$ で最大応力 $\sigma = 8.1$ GPa、 void_{yz} (緑の線) は $\varepsilon = 0.27$ で最大応力 $\sigma = 7.0$ GPa、 void_{xz} (紫の線) は $\varepsilon = 0.34$ で最大応力 $\sigma = 10.8$ GPa である。normal、 void_{xy} 、 void_{xz} のグラフの概形はよく似ており、何度か応力の増減を繰り返しながら、最大応力をとった後は応力が大きく低下している。 void_{yz} では他のパターンと同様に応力の増減を繰り返すが、急激な増加、減少は起こらず、応力-ひずみ曲線は比較的なだらかである。また欠陥を有していないものを基準に考えると、 yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{yz} では最大応力をとるまでに与えられるひずみは小さくなっており、 void_{xy} 、 void_{xz} 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系では大きくなっていることが分かる。

図 7 (下部) に欠陥を有する場合の x 方向への圧縮変形下での原子配置を示す。

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{xy} では、 xy 平面から見ると図 7 (b) に示すように、 x 方向への圧縮によって $\varepsilon = 0.10$ 付近で転位が生じ、ボイドが完全につぶされている。

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{xz} では、図 7 (c) に示すように、 xz 平面から見るとひずみを加えると徐々にボイド周辺の構造が圧縮によって乱れて密な状態となっているが、その他の部分では構造は元の状態を保っている。 $\varepsilon = 0.35$ 付近であらかじめ開けたボイドはほとんど潰れている。

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{yz} では、最大応力をとるまでは、転位によってボイドのサイズが徐々に小さくなり、構造が乱れるとともにボイドも消失する。

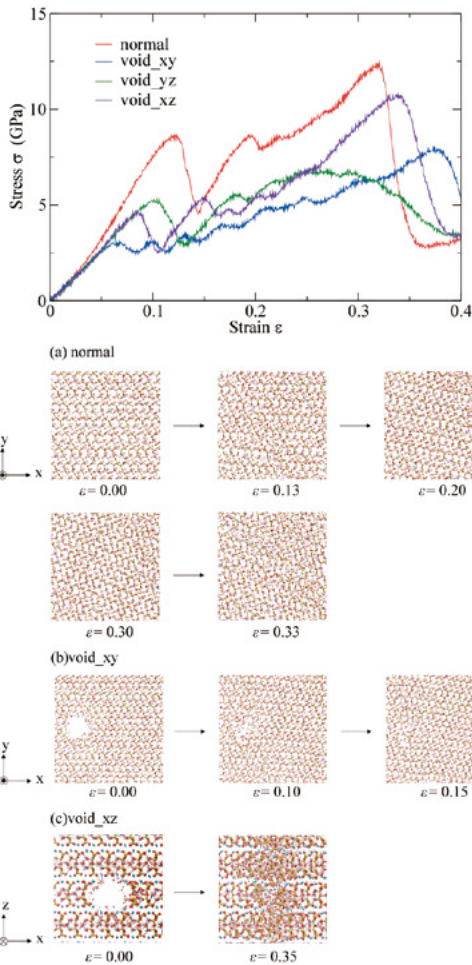


図7 (上部) 欠陥を有する場合の x 方向への一軸圧縮シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線。赤、青、緑、紫の線はそれぞれ欠陥なし (normal), xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy), yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_yz), xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz) の結果を示す。(下部) 欠陥を有する場合の x 方向への圧縮変形下での原子配置。(a) 欠陥なし (normal), (b) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy), (c) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz)。

3.1.5 y 方向への一軸圧縮シミュレーション

y 方向への一軸圧縮シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図8 (上部) に、原子配置を図8 (下部) に示す。ここで横軸は工学ひずみ ϵ 、縦軸は応力 σ (GPa) である。

図8 (上部) に示すように、 y 方向への圧縮では、欠陥を有するものは欠陥を有しないものと比較してグラフの概形はよく似ているが、強度が低下していることが分かる。また最大応力をとるまでに与えられるひずみはいずれのパターンでもほとんど変わらず、 $\epsilon = 0.06$ 前後であることが読み取れる。このとき normal (赤の線) は $\sigma = 4.3$ GPa, void_xy (青の線) は $\sigma = 2.9$ GPa, void_yz (緑の線) は $\sigma = 3.0$ GPa, void_xz (紫の線) は $\sigma = 3.2$ GPa である。

最大応力をとった後は応力が大きく低下し、void_xz を除いた3パターンでは応力は再び増加している。弾性領域における応力-ひずみ曲線の傾きは normal が最も大きく、void_xz, void_xy, void_yz の順に小さくなっている。このことから、欠陥を有しないものが一番変形しにくいことが分かる。

図8 (下部) に欠陥を有する場合の y 方向への圧縮変形下での原子配置を示す。

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_xy では、図8 (b) に示すように xy 平面から見ると、 $\epsilon = 0.05$ 付近で y 方向への圧縮によりボイドが潰され始めており、ボイド周辺で転位が起こっている (図8 (下部) (b) $\epsilon = 0.08$)。ひずみを加え続けると、 y 方向への圧縮と転位により $\epsilon = 0.15$ 付近でボイドはつぶされ、構造が乱れている部分と乱れていない部分に分かれている。構造が乱れている部分は密な状態となっており、構造が乱れていない部分は Si-O の強固な共有結合が保たれている。このことが最大応力をとった後も圧縮に対する抵抗性を有しており、応力が回復している理由であると考えられる。

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_yz では、図8 (c) に示すように、 yz 平面から見るとひずみの増加で徐々にボイドが潰され、 $\epsilon = 0.30$ 付近でほぼ潰れており構造が乱れている (図8 (下部) (c) $\epsilon = 0.39$)。この時 Si-O の結合は完全に切れていないため、転位が発生し構造が乱れた状態でも、ある程度圧縮に対する抵抗性を有していると考えられる。

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_xz では図8 (d) に示すように xz 平面から見ると、ボイドが円形から急激に楕円状に成長し原子間距離が十分に離れていることが分かる。なお直前までは xz 平面においてボイド周辺でのみ構造が乱れており、その他の部分では元の構造を維持しているが、原子間距離が十分に離れた影響で層状構造を保ったまま層内の構造が乱れている。

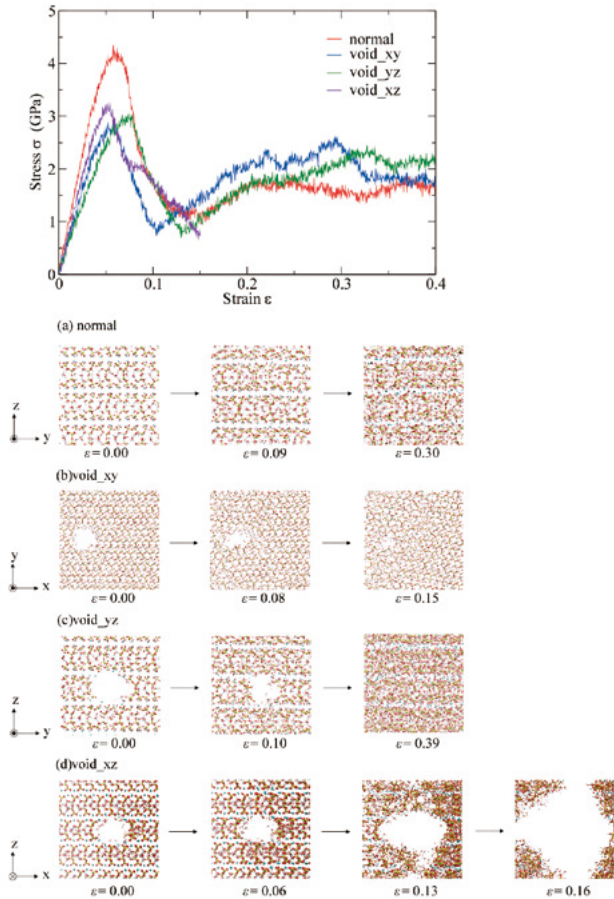


図8 (上部) 欠陥を有する場合の y 方向への一軸圧縮シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線。赤、青、緑、紫の線はそれぞれ欠陥なし (normal), xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xy}), yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{yz}), xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xz}) の結果を示す。(下部) 欠陥を有する場合の y 方向への圧縮変形下での原子配置。(a) 欠陥なし (normal), (b) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xy}), (c) yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{yz}), (d) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_{xz})。

3.1.6 z 方向への一軸圧縮シミュレーション

z 方向への一軸圧縮シミュレーションによって得られた応力-ひずみ曲線を図9 (上部) に、原子配置を図9 (下部) に示す。ここで横軸は工学ひずみ ε 、縦軸は応力 σ (GPa) である。

図9 (上部) に示すように、 z 方向への圧縮でも x , y 方向と同様に欠陥を有するものは欠陥を有しないものに比べ強度が低下していることが分かる。また最大応力をとるまでに与えられるひずみは大きく異なっており、normal (赤の線) は $\varepsilon = 0.10$ で最大応力 $\sigma = 9.3$ GPa, void_{xy} (青の線) は $\varepsilon = 0.09$ で最大応力 $\sigma = 6.2$ GPa, void_{yz} (緑の線) は $\varepsilon = 0.32$ で最大応力 $\sigma = 5.4$ GPa, void_{xz} (紫の線) は $\varepsilon = 0.22$ で最大応力 $\sigma = 7.4$ GPa である。normal, void_{xy} はひずみを与えると単調に応力も増加し、最大応力を

とる。一方で void_{yz}, void_{xz} ではひずみを与えると normal, void_{xy} と同様に増加しているが、ひずみを与え続けると一度減少している。その後増加に転じ、2回目の応力増加で最大応力をとっている。弾性領域における応力-ひずみ曲線の傾きは normal が最も大きく、void_{yz} が最も小さい。このことから、欠陥を有しないものが一番変形しにくいことが分かる。

図9 (下部) に欠陥を有する場合の z 方向への圧縮変形下での原子配置を示す。

xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{xy} では、図9 (b) に示すように、 xy 平面から見るとひずみを加えるに従い、徐々にボイドが潰れ、完全に消失している。

yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{yz} では、図9 (c) に示すように yz 平面から見ると、圧縮によってボイドの半径が小さくなり、 $\varepsilon = 0.25$ 前後でボイドが消失する。その後はボイドの軸に垂直な方向 (z 軸) では一部層状構造を保つが、さらにひずみを加え続けると、全体の構造が乱れて密な状態となる。

xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 void_{xz} では、図9 (d) に示すように xz 平面から見ると、ひずみが $\varepsilon = 0.11$ 付近まではボイドが圧縮によって小さくなり、一部構造が乱れている。その後構造が乱れる範囲は広がる。

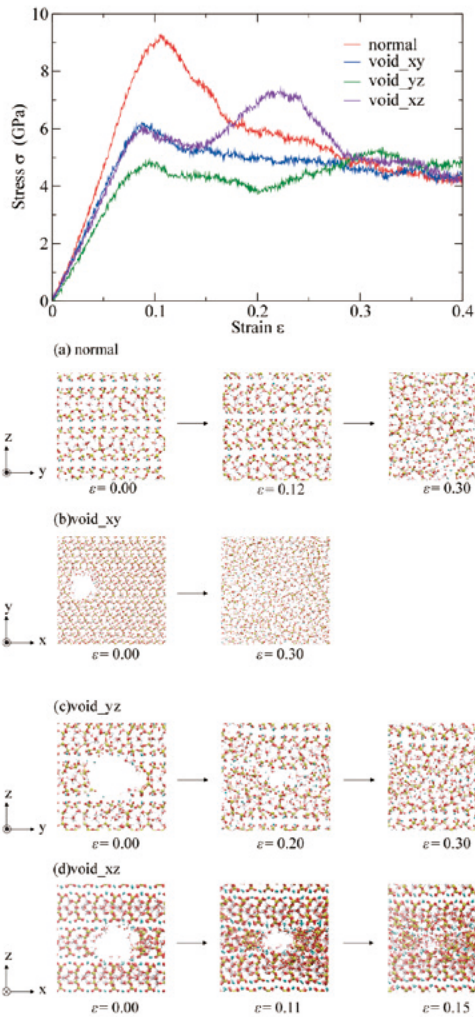


図9 (上部) 欠陥を有する場合の z 方向への一軸圧縮シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線。赤、青、緑、紫の線はそれぞれ欠陥なし (normal), xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy), yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_yz), xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz) の結果を示す。(下部) 欠陥を有する場合の z 方向への圧縮変形下での原子配置。(a) 欠陥なし (normal), (b) xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy), (c) yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_yz), (d) xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz)。

以上の結果から、欠陥を有するものは欠陥を有しないものに比べ圧縮に対する抵抗性が低下することが分かる。また欠陥の場所や変形を加える方向によって強度に大きく差が出ることも明らかとなった。

この欠陥の場所と変形を加える方向による応力の関係性を図10に示す。この図からいずれのパターンにおいても欠陥を有するものは有しないものに比べて最大応力は低下していることが分かる。欠陥を有しないものと比較して特に最大応力が大きく低下しているのは、 x 方向への圧縮 (c_x) で yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系である。一方、 x 方向への引張と z 方向への圧縮では、欠陥の影響が

あまり見られない。また、 xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系の y 方向への引張のように欠陥の方向によっては、最大応力があまり変化しないものもある。

以上、一軸引張シミュレーションと一軸圧縮シミュレーションの結果から得られた応力-ひずみ曲線より、欠陥の場所と変形を加える方向によって強度が異なることが分かった。

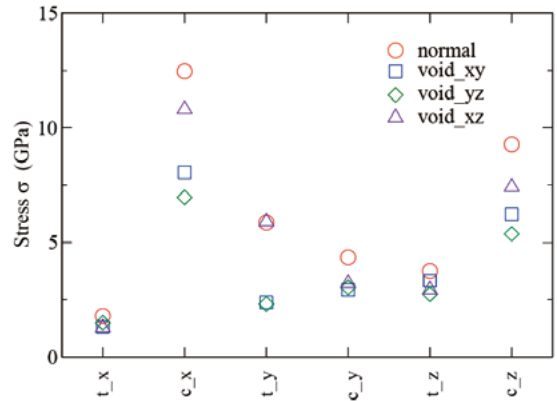


図10 欠陥を有しないものと欠陥を有するものとの強度比較。縦軸は応力 σ (GPa)、横軸は左から順に x 方向への引張 (t_x), x 方向への圧縮 (c_x), y 方向への引張 (t_y), y 方向への圧縮 (c_y), z 方向への引張 (t_z), z 方向への圧縮 (c_z)。図中の赤は欠陥なし (normal), 青は xy 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xy), 緑は yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_yz), 紫は xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系 (void_xz)。

4. まとめ

本研究では11Åトバモライトの微視的破壊メカニズムを明らかにするため、分子動力学法を用いて応力-ひずみ関係の欠陥による影響を調べた。 y 方向への一軸引張シミュレーションを除いて、引張・圧縮のいずれの場合においても欠陥を有しないものに比べて欠陥を有するものは強度が低下する。特に強度が大きく低下しているのは、 x 方向への圧縮で yz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系である。この時、欠陥を有しないものとの最大応力の差は $\sigma_{diff}=5.5$ GPa である。これは欠陥を有する場合では1回目の転位で構造が乱れ始めているのに対し、欠陥を有しない場合は転位が生じても構造を保っており、圧縮強度を保持しているためである。

一方、強度に差がないのは y 方向への引張で xz 平面に垂直な円柱状の欠陥を有する系である。この時、欠陥を有しないものとの最大応力に差は見られない。これは欠陥が一部の層の内部にあるため上下の層には欠陥の影響はなく、欠陥が構造全体に及ぼす影響は小さいためである。

以上の結果から、欠陥を有するものは欠陥を有しないものに比べて、引張・圧縮のどちらにおいても最大応力が低

下する傾向が見られる。また欠陥の場所や変形を加える方向によって強度の低下の度合いは大きく異なる。

謝辞

本研究のシミュレーションの一部は東京大学物性研究所、並びに九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピューターを使用しました。また、本研究遂行にあたっては、広島工業大学の竹田宣典氏に多くの議論をいただいております。ここに感謝を申し上げます。本研究は、JSPS 科研費 (21K03705, 20H00198, 22H01317) の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) Skinner L. B. ほか: Nanostructure of Calcium Silicate Hydrates in Cements, *Physical Review Letters*, vol.104, pp.(2010)
- 2) Kobayashi Keita ほか: Machine learning potentials for tobermorite minerals, *Computational Materials Science*, vol.188, pp.110173 (2021)
- 3) Viehland Dwight ほか: Structural Studies of Jennite and 1.4 nm Tobermorite: Disordered Layering along the [100] of Jennite, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.80, pp.3021-3028 (1997)
- 4) Jackson Marie D. ほか: Material and Elastic Properties of Al-Tobermorite in Ancient Roman Seawater Concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.96, pp.2598-2606 (2013)
- 5) 鈴木 一帆ほか: 低圧水蒸気吸着等温線から算出した吸着熱による1.1nm トバモライトの構造評価, セメント・コンクリート論文集, vol.75, pp.2-9 (2021)
- 6) 栗山 友之ほか: CaO-MgO-SiO₂系材料を大量使用しオートクレーブ養生を施したセメント系材料におけるトバモライト生成機構に関する検討, *材料*, vol.66, pp.199-204 (2017)
- 7) 三森 耀介ほか: Al 源や養生温度の違いがトバモライトの結晶構造に及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文集*, vol.74, pp.2-8 (2020)
- 8) 斎藤 豪ほか: γ -2CaO·SiO₂ を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生したセメント系材料の硫酸塩浸透性状に関する研究, *材料*, vol.60, pp.332-338 (2011)
- 9) 斎藤 豪ほか: 養生温度の違いが C-(A)-S-H や Al 置換型トバモライトの結晶構造に及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文集*, vol.75, pp.10-17 (2021)
- 10) 加藤 福将ほか: トバモライトの生成および結晶構造に乾燥条件、Mg およびアルカリが及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文集*, vol.72, pp.48-55 (2018)
- 11) 三森 耀介ほか: トバモライトの生成および結晶構造に Al と Mg が及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文集*, vol.73, pp.2-9 (2019)
- 12) Pellenq Roland J. M. ほか: A realistic molecular model of cement hydrates, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol.106, pp.16102-16107 (2009)
- 13) 小林 和弥ほか: セメント内微結晶の力学的特性に関する分子動力学法による検討, *土木学会論文集 A 2 (応用力学)*, vol.70, pp.I_409-I_418 (2014)
- 14) Merlino Stefano ほか: Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character, *American Mineralogist*, vol.84, pp.1613-1621 (1999)
- 15) Thompson Aidan P. ほか: LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, vol.271, pp.108171 (2022)
- 16) Cygan Randall ほか: Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field, *J. Phys. Chem. B*, vol.108, pp.1255-1266 (2004)