

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 桜田良治, University of Texas Tina Marie Briere,
University of California Abhishek Kumar Singh, 東北大学金属材料研究所 川添良幸

1. はじめに

セメントの主要鉱物であるエーライト C_3S とビーライト $\beta-C_2S$ の水和物としては, Hillebrandite や Tobermorite などに代表されるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) と水酸化カルシウム (CH) があり, ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) は全水和物の約 60%, 水酸化カルシウム (CH) は 25%を占める. このうち, セメント硬化体の強度発現に寄与するのはケイ酸カルシウム水和物であるが, 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. これまで解明された水和物の結晶構造は一部に過ぎず, Ca/Si 比に依存した結晶構造の変化に関する原子レベルでの解析は, ほとんど行われていない. また, 主要なセメントクリンカー鉱物であるエーライト C_3S やビーライト $\beta-C_2S$ の結晶構造についても, 原子レベルからの理論的な解析は行われていない.

本研究では, セメント水和物として 11 \AA tobermorite をとりあげ, Ca/Si 比の違いが 11 \AA tobermorite 結晶構造の変化に及ぼす影響について, 第一原理計算に基づいて解析を行った. さらに, 主要鉱物であるビーライト $\beta-C_2S$ の水和活性に係わる結晶構造についても, 第一原理計算による計算機シミュレーションにより解析した.

2. 研究経過

2.1 セメントクリンカー鉱物の水和反応性の熱力学的検討: セメントの主要鉱物であるエーライト 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. その結果, Tobermorite ($C_5S_6H_{5.5}$) は, Foshagite ($C_4S_3H_{1.5}$) 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 \AA tobermorite の第一原理計算による結晶構造の解析: セメントの水和物の中では結晶性の高い, 11 \AA tobermorite ($Ca_{4+x}[Si_6O_{14+2x}(OH)_{4-2x}] \cdot (H_2O)_2$ $0 \leq x \leq 1$) の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した. 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/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を明らかにした.

2.3 ビーライト $\beta-C_2S$ の第一原理計算による結晶構造解析: 密度汎関数法に基づく第一原理計算により, ビーライト $\beta-C_2S$ の結晶構造と水和活性との関係を解析した. 解析では, Belite の冷却に伴う 4 種の変態中 (α , α' , β , γ) の $\gamma-C_2S$ と比較した.

計算には, 第一原理計算プログラム VASP を使用した. 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. 研究成果

エーライト C_3S および石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C_3A の水和反応による, 水和物の生成の順序を Gibbs の自由エネルギーにより検討した. これより, ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) である Tobermorite ($C_5S_6H_{5.5}$) は, Foshagite ($C_4S_3H_{1.5}$) より水和反応性は高いが, Xonotlite (C_6S_6H) や Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$) より小さい. さらに, 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が判明した.

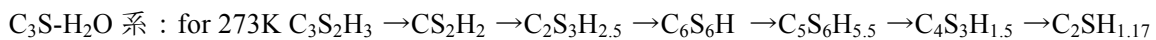


表-1 β -C₂S および γ -C₂S における Ca-Ca の原子間距離 (≦4 Å)

| Cement Compounds | Ca-Ca dis. | | Ca-Ca dis. | | Hydraulically active | Total energy eV |
|--|----------------------------|---|----------------------------|---|----------------------|-----------------|
| | Mean dis. Å | Mean dis. Å | Shortest dis. Å | Shortest dis. Å | | |
| | less than 4 Å this work | less than 4 Å K.H.Jost ¹⁾ | less than 4 Å this work | less than 4 Å K.H.Jost ¹⁾ | | |
| C CaO Lime | | 3.40 | | 3.40 | Yes | |
| C ₃ S Ca ₃ SiO ₅ Alite | | 3.47 | | 3.16 | Yes | |
| β -C ₂ S β -Ca ₂ SiO ₄ Belite | 3.54 | 3.58 | 2.97 | 3.43 | Yes | -195.56 |
| γ -C ₂ S γ -Ca ₂ SiO ₄ Belite | 3.75 | 3.75 | 3.39 | 3.38 | No | -204.86 |

Shorthand Notation in Cement Chemistry C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O

1) K. H. Jost, B. Ziemer and R. Seydel, Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977.

11 Å tobermorite (Ca₄[Si₆O₁₄(OH)₄]·2H₂O) の結晶構造に与える Ca/S_i 比の影響を、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算により解析した。Ca/S_i=0.667 では、SiO₃ 鎖-Ca-O 層-SiO₃ 鎖の三重層構造を示すが、Ca/S_i 比を 0.833 とした場合には、SiO₃ 鎖-Ca-O 層の二重層構造に近い構造を示すことが確認された。また、基底状態での HOMO-LUMO ギャップは、Ca/S_i=0.667 で 4.85 eV、Ca/S_i=0.833 で 5.40 eV であり、Ca/S_i 比の大きい構造の方がギャップは大きくなる。Ca/S_i=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。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。

次に、ビーライト β -C₂S (a = 5.502 Å, b = 6.745 Å, c = 9.297 Å, β = 94.59°, monoclinic) の第一原理計算を行い、原子レベルから水和活性と結晶構造との関係を解析した。独立した Ca 原子から 4 Å 以内の範囲に隣接する Ca 原子との距離として、 β -C₂S における Ca-Ca の平均距離は 3.54 Å、 γ -C₂S は 3.75 Å で、 β -C₂S の Ca-Ca 距離は γ -C₂S より短く、Ca 原子と Ca 原子は近接している (表-1)。また、Ca-Ca の最近接距離は、 β -C₂S では 2.97 Å、 γ -C₂S では 3.39 Å で、 β -C₂S の Ca-Ca 最近接距離は γ -C₂S より 0.42 Å 短い。

K. H. Jost¹⁾ らが行った Belite の X 線回折実験に基づく Ca-Ca 距離の解析では、 β -C₂S での Ca-Ca の平均距離は 3.58 Å、 γ -C₂S は 3.75 Å、水和活性が極めて高いエーライト C₃S では 3.47 Å、CaO では 3.40 Å であることを示している。本研究での第一原理計算による結果は、K.H.Jost らの X 線回折実験に基づく解析結果と一致する。これらのことより、Ca-Ca 距離が短いほど、水和活性が高いことが結論づけられた。

4. まとめ

今後は、 β -C₂S や γ -C₂S における S_i の一部が Fe²⁺ や Al³⁺、P などとイオン置換した場合の、結晶の格子ひずみと水和活性との関係についても追求する。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を利用させていただきました。ここに記して、関係各位に謝意を表します。

発表論文

- [1] Ryoji Sakurada, and Yoshiyuki Kawazoe: Control of Mixing Water Content and Durability of Concrete, 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.25, pp.337-344, 2006.
- [2] Ryoji Sakurada, Takumi Shimomura, Kyu-ichi Maruyama and Sumiyuki Matsubara: Bending Behavior of RC Beam Reinforced with Braided Aramid FRP Bar, 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.25, pp.345-352, 2006.
- [3] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa, Yoshiyuki Kawazoe: Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates, Foundation General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, PS-1, 2007.

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・工 野村直之, 菅野良弘 岩大・工(院) 六槍英人, 馬場由美
東北大金研 正橋直哉, 千葉晶彦, 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。本研究では、計算機シミュレーションにより機械的特性変化を予測することを目的とする。

2. 研究経過

通常、構造物の応力解析をする場合、解析対象の材料は一様であるという仮定のもとで行う。しかし、多孔質材料や微視構造を無視し難い非均質材料の場合は、材料を一様とは見なしがたい。そこで今回の解析では、ミクロ構造とマクロ構造をつなぐマルチスケール理論の一手法である均質化法を用いた。解析対象の構造物(マクロモデル)は周期的に配列されている微視構造(ミクロモデル)から成り立つと仮定する。ミクロ構造にマクロ的な単位歪みを与えたときの応答変位のことを特性変位(characteristic deformation)と呼び、2次元問題では、垂直ひずみ2つ、せん断ひずみ1つ、合わせて3つの特性変位が得られる。この特性変形を受けたときに発生する応力の体積平均を求めることによって、等価な材料定数 D^H を求めることができる。この等価な(平均的な)材料特性を求めることを均質化(homogenization)と呼ぶ。均質化したモデルの材料定数 D^H と、得られた歪みを入力値として、ある任意の着目点でのミクロモデルの状態を得(局所化: localization), 均質化弾性率 E^H を計算した。

解析に用いたミクロモデルは(a) 単純立方構造(SC), (b) 体心立方構造(BCC), (c) 面心立方構造(FCC)の3種類とした。粒子直径は 300 μm 、ネック直径は 87, 137, 150 μm とした。これは焼結温度の違いによりネック径も変化するためである。

一連の解析には均質化法ソルバーの Voxelcon (Quint) を用いた。ミクロ解析モデルは、一辺が約 1.8 [μm] のボクセル要素を生成し解析を行い、均質化弾性係数を求めた。このとき、ミクロモデルは周期的に規則正しく配列していると仮定し解析を行った。また、空隙の部分を超高分子ポリエチレン(UHMWPE)としたものについても計算を行った。

3. 研究成果

均質化法を用いて算出した均質化弾性率 E^H と気孔率の関係を図1に示す。丸印が多孔質チタン、角印は多孔質チタン複合材についての計算結果である。ミクロモデルの密度が上昇するにつれて弾性率の値が増加する。FCC および BCC モデルの計算結果は、これまで作製した多孔質チタンの弾性率とほぼ一致する。一方、多孔質チタン複合材の弾性率は多孔質チタンの弾性率より 10 GPa 程度高い値を示す。UHMWPE の弾性率は 2 GPa 程度であることから、線形的な複合則は成立せず、この弾性率の増加分は多孔質焼結体の特異な内部構造に影響されることを示している。また、この複合材における弾性率の増加傾向は、実験により得られた結果と同様である。しかしその上昇値は実験値(1.3 GPa 程度)に比べてかなり大きい。このことは、多孔質体内部に侵入した UHMWPE とチタンとの密着が十分に得られていないことを示唆している。今後はチタンと UHMWPE の密着性を考慮したモデルを検討する必要がある。

4. まとめ

多孔質チタンの空隙部に UHMWPE が充填されると、その弾性率は増加する。その増加分は UHMWPE 自体の弾性率よりも大きいことが明らかとなった。骨の弾性率は 10-30 GPa 程度であることから、骨侵入後を考慮した多孔質チタンの設計と弾性率制御が必要となるだろう。

5. 発表(投稿)論文

N. Nomura, Y. Baba, A. Kawamura, S. Fujinuma, A. Chiba, N. Masahashi and S. Hanada, "Mechanical Properties of Porous Ti Compacts reinforced by UHMWPE", Materials Science Forum, Vols. 539-543 (2007) pp 1033-1037.

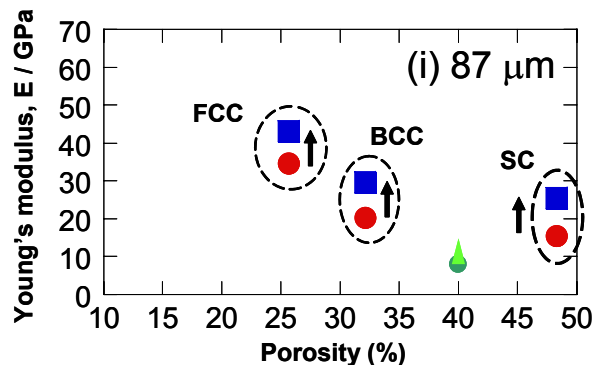


図1 多孔質チタン/UHMWPE 複合材の均質化弾性率(ネック径が 87 μm の場合)