

第一原理計算による微量元素で置換したビーライトの結晶構造特性の評価

秋田高専 正会員 ○桜田良治
東北大学 水関博志, 川添良幸
Indian Institute of Science Abhishek Kumar Singh

1. はじめに

ビーライト(C_2S)の冷却工程での相変態には、クリンカー固溶状態の高温側から、 α 相、 α'_H 相、 α'_L 相、 β 相、及び γ 相の5種がある。このうち、 γ 相としての $\gamma-C_2S$ は、その結晶配列は対称性が高く安定していて、水和反応性は小さくセメントには適さない。一方、 β 相としての $\beta-C_2S$ は結晶配列が非対称で格子ひずみが大きく、水和反応性を有している。この $\beta-C_2S$ は焼成時に、クリンカー化合物中の主要なCa原子やSi原子の一部が、微量元素と置換固溶し、この微量元素の置換率が水和反応性に影響することが実験的に確かめられている¹⁾。しかし、置換元素の種類や置換位置が、 $\beta-C_2S$ の結晶構造の安定性と水和反応性に及ぼす影響については理論的に解明されていない。

本研究では、単斜晶系に属する β 相のビーライト($\beta-C_2S$)について、密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、介在する微量元素が結晶構造の安定性に及ぼす影響を理論的に解析した。ここでは、ビーライトを構成する $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子2個をSr原子と置換した場合のSr原子の置換位置が、ビーライト結晶の構造安定性に及ぼす影響を解析した。また、ビーライトのもつ水和活性と、Ca-Ca平均原子間距離や CaO_x 多面体の結合形態との関係についても解析した。

2. 計算モデルと解析方法

ビーライト($\beta-C_2S$) ($a=5.502\text{\AA}$, $b=6.745\text{\AA}$, $c=9.297\text{\AA}$, $\beta=94.59^\circ$, 単斜晶)のスーパーセル (504atoms, $a\times 3$, $b\times 3$, $c\times 2$, 図-1) について密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、結晶構造の安定性を解析した。ここでは、 $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子2個をSr原子と置換した次の4モデルのスーパーセルについて計算を行った。

(1)77Sr-iso: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr(1)原子と置換した。置換した2個のSr(1) O_7 多面体は4.661 $\text{\AA}$ 離れていて、互いに多面体の端部や面で接していない(iso)。

(2)77Sr-edge: スーパーセルの中央部に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr原子と置換した。置換した2個のSr(1) O_7 多面体は、多面体の端部(edge)で接している。

(3)78Sr-edge: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子1個と $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した。2個の SrO_x 多面体は、多面体の端部(edge)で接している。

(4)78Sr-face: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体の7配位のCa(1)原子1個と $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した。置換した2個の SrO_x 多面体は、互いに面(face)で接している。

計算は、東北大学金属材料研究所の計算材料学センターに設置されているスーパーコンピュータ(HITACHI SR16000M1)を用いて第一原理計算プログラムVASP²⁾により行った。結晶系にはPAW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、交換相関エネルギーは一般化密度勾配近似法を採用した。

3. 解析結果及び考察

β 相のビーライト($\beta-C_2S$)は、7配位のCa(1)原子とO原子よりなる $Ca(1)O_7$ 多面体と8配位のCa(2)原子とO原子よりなる $Ca(2)O_8$ 多面体、及びSi原子とO原子の SiO_4 四面体より構成されている(図-2)。Ca(1) O_7 多面体は、

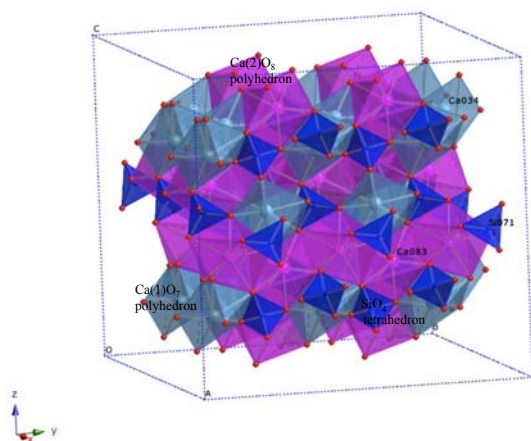


図-1 ビーライト(β -C₂S)の結晶構造

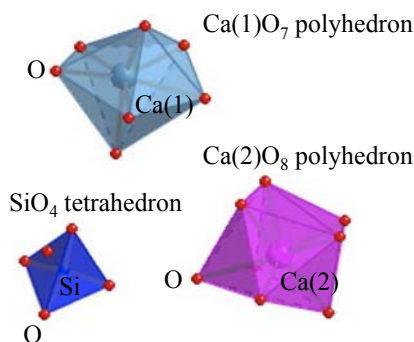


図-2 CaO_x($x=7,8$)多面体と SiO₄四面体

Ca(1)-O原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)の平均値が $2.54\text{\AA}$ で、歪んだ五角形を底面とする2つのピラミッドが結合した構造である。また、Ca(2)O₈多面体でのCa(2)-O原子間距離の平均値は $2.58\text{\AA}$ でCa(1)-O原子間距離より長く、その構造は歪んだ直方体をなす。SiO₄四面体でのSi-O原子間距離の平均値は $1.62\text{\AA}$ である。

2.(1)-(4)の4計算モデルにおける第一原理計算により、各モデルの全エネルギーとCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)を求めた。7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をSr原子で置換したビーライト(77Sr-iso, 77Sr-edge)の全エネルギーは、7配位のCa(1)原子と8配位のCa(2)原子をSr原子と置換したビーライト(78Sr-edge, 78Sr-face)より小さく、結晶構造的に安定している。この中で、2個の7配位のSr(1)O₇多面体が端部(edge)で接している77Sr-edgeの全エネルギーは -3642.62eV で、4モデルの中で最も安定した結晶構造をとる。

7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をSr原子で置換したビーライト(77Sr-iso, 77Sr-edge)のCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)は $3.558\text{\AA}$ であるのに対して、7配位のCa(1)原子と8配位のCa(2)原子をSr原子と置換したビーライト(78Sr-edge, 78Sr-face)では $3.558\text{\AA}$ - $3.559\text{\AA}$ となり、7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をSr原子で置換したビーライトのCa-Ca平均原子間距離が短くなる傾向にある。このCa-Ca平均原子間距離には、Sr原子の置換によるSrO_x多面体でのSr-O結合距離の変化が関与している。7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をSr原子で置換したビーライト(77Sr-iso, 77Sr-edge)のSr-O平均原子間距離は、置換前のCa-O平均原子間距離より3.6%長くなる。7配位のCa(1)原子と8配位のCa(2)原子をSr原子と置換したビーライト(78Sr-edge, 78Sr-face)では、置換前より3.6~3.9%長くなる。また、Si-O四面体のSi-O平均原子間距離は、Sr原子の置換により8.8~12.5%短くなる。Ca-Caの平均原子間距離はクリンカー化合物のもつ水和活性と良い相関があり、Ca-Caの原子間距離が短いほど、水和活性が高いことがX線回折実験の解析から示されていて、ユーライト(C₃S)では $3.47\text{\AA}$ 、CaOでは $3.40\text{\AA}$ である³⁾。桜田ら⁴⁾が行った第一原理計算でのCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)は、 β -C₂Sで $3.58\text{\AA}$ 、水和活性のない γ -C₂Sでは $3.75\text{\AA}$ となり、K. H. Jost³⁾らの実験結果と適合している。

Ca原子をSr原子と置換したSrO_x多面体の結晶構造及び電子構造の変化は、水和活性とも密接に係わるが、本研究でのSr原子の置換率は0.4%と小さいため、置換率を増加した場合についても追求が必要である。

4. まとめ

今後は、微量元素の置換率を増加させた場合の置換位置と点欠陥が、結晶構造の安定性と水和活性の変化に及ぼす影響について解析を進める。研究では、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。

参考文献 1) P. Fierens, and J. Tirlocq, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.267-276, 1983

2) G. Kresse, and J. Furthmüller, Physical ReviewB, Vol.54, No.16, pp.11169-11186, 1996

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

4) R. Sakurada, A.K. Singh M. Uzawa, and Y. Kawazoe, 34th Conf. on OWICS, Vol.28, pp.297-304, 2009