

第一原理計算による Ba で置換したビーライトの構造特性の解析

秋田高専	正会員	○桜田良治
東北大学		川添良幸
日本大学	正会員	鵜沢正美
太平洋セメント(株)	正会員	細川佳史
Indian Institute of Science Abhishek Kumar Singh		

1. はじめに

ビーライト(C_2S)の相変態には、冷却工程において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種類の相がある。この中で 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。置換成分としてのSrの置換位置が、 $\beta-C_2S$ の結晶構造に及ぼす影響について第一原理計算により理論的に解析されている¹⁾。また実験的には、 $\beta-C_2S$ 中の主要なCa原子やSi原子の一部が、微量成分と置換固溶し、この微量成分の種類や置換率が水和活性等に影響することが確かめられている²⁾。しかし、Baなど他の微量成分の効果の理論的検証については、さらなる解析が必要である。

そこで本研究では、単斜晶系に属する β 相のビーライト($\beta-C_2S$)に微量成分としてのBa原子をCa原子と置換した構造について、密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、介在する微量成分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Ba原子と置換した場合のBa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、及び CaO_x 多面体中のCa原子の原子価についても解析した。

2. 計算モデルと解析方法

β 相のビーライト($\beta-C_2S$) ($a=5.502 \text{ \AA}$, $b=6.745 \text{ \AA}$, $c=9.297 \text{ \AA}$, $\beta=94.59^\circ$, 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。また、 CaO_x ($x=7,8$)多面体中のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を、I. D. Brown and D. Altermatt式³⁾ から算出した。計算は、 CaO_x ($x=7,8$) 多面体中のCa原子2個をBa原子と置換した、次の3つの構造のスーパーセルについて行った。

(1)77Ba-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Ba原子と置換した。置換した2個のBa(1) O_7 多面体は、多面体の端部(edge)で接している。

(2)78Ba-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Ba原子と置換した。2個のBa O_x 多面体は、多面体の端部(edge)で接している。

(3)78Ba-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Ba原子と置換した。置換した2個のBa O_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VASP⁴⁾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。

キーワード：ビーライト, バリウム, 第一原理計算, 密度汎関数法, 結晶構造

秋田高専環境都市工学科 〒011-8511 秋田市飯島文京町 1-1 sakurada@akita-nct.ac.jp, Ph 018-847-6075

3. 解析結果及び考察

β 相のビーライト(β -C₂S)は、7配位のCa(1)原子と7個のO原子よりなるCa(1)O₇多面体と8配位のCa(2)原子と8個のO原子よりなるCa(2)O₈多面体、及びSi原子と4個のO原子よりなるSiO₄四面体より構成されている(図-1)。Ca(1)O₇多面体は、Ca(1)-O原子間距離(≤ 3 Å)の平均値が2.54 Åで、歪んだ五角形を底面とする2つのピラミッドが上下に結合した構造である。また、Ca(2)O₈多面体は、Ca(2)-O原子間距離の平均値は2.58 Å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 Åである。

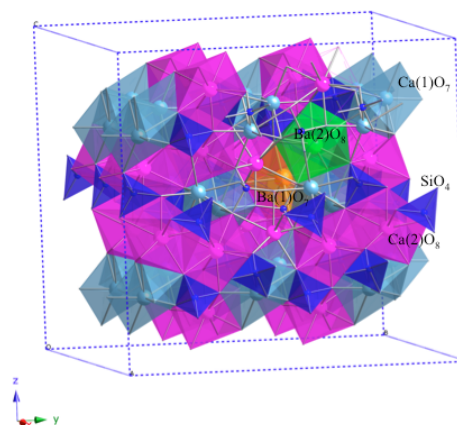


図-1 ビーライト(β -C₂S)の結晶構造

2.(1)-(3)の3つの構造における第一原理計算により、各構造の全エネルギーとCa-Ca平均原子間距離(≤ 4 Å)を求めた。7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をBa原子で置換したビーライト(77Ba-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Ba原子と置換したビーライト(78Ba-edge, 78Ba-face)より小さく、結晶構造的に安定している。また、2つのBaO_x多面体が面(face)で接している構造(78Ba-face)の方が、線(edge)で接している構造(78Ba-edge)よりも、全エネルギーが小さく構造が安定状態にある。この中で、2個の7配位のBa(1)O₇多面体が端部(edge)で接している77Ba-edgeの全エネルギーは-3630.86 eVで、3つの構造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Ba原子で置換したビーライト(77Ba-edge)のCa-Ca平均原子間距離(≤ 4 Å)は3.5571 Å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Ba原子と置換したビーライト(78Ba-edge, 78Ba-face)では3.5578 Å-3.5585 Åとなり、7配位のCa(1)O₇多面体のCa(1)原子をBa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。またBaを置換していないビーライトのCa-Ca平均原子間距離(≤ 4 Å)は3.5589 Åであるのに対して、Baで置換した3構造(77Ba-edge, 78Ba-edge, 78Ba-face)のCa-Ca平均原子間距離(≤ 4 Å)の平均は3.5578 Åと、0.0011 Å短くなる。Ca-Caの平均原子間距離(≤ 4 Å)はセメントクリンカーのもつ水和活性と良い相関があり、Ca-Caの平均原子間距離(≤ 4 Å)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る⁵⁾。

78Ba-edgeにおいて、BaO_x多面体に結合しているCa(1)O₇多面体の7配位のCa(1)イオンの原子価の平均値は、1.86+となり2.0+よりも小さい。一方、8配位のCa(2)イオンの原子価の平均値は、2.08+となる。Ca(1)イオンの原子価が2.0+より小さいことは、電荷の不均衡を補償するかたちで、水和初期には中間生成体としての[Ca(1)SiO₄]²⁻の共有結合を形成することが、第一原理計算によっても裏付けられK. Moriらの実験結果⁶⁾とも一致した。

4. まとめ

今後は、水分子のビーライト表面への吸着特性についても解析を進める。本研究は、科学研究費助成(基盤C)を受けて行われました。解析には、(株)ユアテックの高橋直希氏と秋田高専の熊谷裕介氏に協力をいただきました。計算は、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、関係各位に厚く謝意を表します。

参考文献 1) R. Sakurada, Y. Kawazoe, and A. K. Singh, ACI Materials Journal, Vol.112, No.1, January-February, pp.85-93, 2015, 2) P. Fierens, and J. Tirlocq, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.267-276, 1983, 3) I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallographica, B41, pp.244-247, 1985, 4) G. Kresse, and J. Furthmüller, Physical ReviewB, Vol.54, No.16, pp.11169-11186, 1996, 5) K. H. Jost et. al., Acta Crystallographica, B33, pp.1696-1700, 1977, 6) K. Mori et.al., Journal of Solid State Chemistry, Vol.179, No.11, pp.3286-3294, 2006.