金属原子で置換したビーライトの水分子吸着特性

秋田高専正会員 ○桜田良治日本大学広会員 鵜澤正美太平洋セメント㈱ 正会員 細川佳史東北大学川添良幸

Indian Institute of Science Abhishek Kumar Singh

1. はじめに

セメントクリンカー焼成工程における省エネルギーを促進するためには、焼成温度の低下が不可欠である. これまで、微量成分の添加によりビーライト単相(β - C_2 S)の水和活性の向上や、ビーライトと新しい化合物であるアウインとの共存による活性化向上の方法が実験的に検討されている。ビーライトの相変態には、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種類がある。セメントクリンカーとして有用なものは β 相としての β - C_2 Sで、その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 β - C_2 S中のCa原子やSi原子の一部が、焼成時にセメント原料や産業廃棄物由来の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、 β -C2S の合成純度や実験条件によっては、水和活性などの特性について異なる結果を示す場合もある。

これまでの実験結果を裏付ける β - C_2 Sの水和活性の原子レベルでの理論的解析として、微量成分としての SrやBaの置換位置が、 β - C_2 Sの結晶構造に及ぼす影響について第一原理計算が行われている $^{2-3}$. 加えて、ビーライトの水和活性に及ぼす他の金属原子介在の影響についても理論的に解析する必要がある.

そこで本研究では、単斜晶系に属する β 相のビーライト $(\beta-C_2S)$ 表面に、水分子が吸着した場合の結晶構造の安定性と水分子の吸着エネルギーについて密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い理論的に解析した。 $\beta-C_2S$ 表面付近のCa原子を金属原子であるMg原子と置換した構造について、Mg原子の介在が水分子の吸着エネルギーに及ぼす効果とビーライト結晶の構造安定性に及ぼす影響を理論的に解析した。

2. 計算モデルと解析方法

β相のビーライト(β-C₂S) (a=5.502 Å, b=6.745 Å, c=9.297 Å, β=94.59°, 単斜晶系⁴⁾ のスーパーセル (112 atoms, 2×1×2) のスラブ層の上に12 Åの真空層を設けて、そこに1個の H_2O 分子を配置する構造とした。また、スーパーセル周囲の仮想原子位置には、点電荷は配置しない構造とした。この β -C₂S表面のCaO_x (x=7,8) 多面体中の7配位 (x=7) のCa(1)#15、8配位 (x=8)のCa(2)#19及びCa(2)#27上に1個の水分子 (H_2O) を垂直配置して、 β -C₂Sの水和状態を設定した。 β -C₂S表面のCa原子から H_2O 分子のO原子までの距離を2.3-2.4 Åとし、 β -C₂S表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分Mg原子と置換した(図1)。

計算は、1個の H_2 O分子を β - C_2 Sの表面のCa原子に対して垂直に配置した、次の4構造について行った.

- (1)H₂O/Ca(1)#15/Mg: 1個のH₂O分子を、 β -C₂S表面に位置するCa(1)O₇多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直に配置した。 β -C₂S表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分Mg原子と置換した。
- (2) $H_2O/Ca(2)$ #19/Mg:1個の H_2O 分子を, β - C_2S 表面に位置する $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)#19原子上に垂直に配置した。 β - C_2S 表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分Mg原子と置換した.
- (3) $H_2O/Ca(2)$ #27/Mg:1個の H_2O 分子を, β - C_2S 表面に位置する $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)#27原子上に垂直に配置した。 β - C_2S 表面近傍の7配位のCa(1)原子を微量成分Mg原子と置換した.
- (4) $H_2O/Ca(1)$ #15:1個の H_2O 分子を, β - C_2S 表面に位置する $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直に配置した.

キーワード: ビーライト, 水分子, 吸着エネルギー, マグネシウム, 第一原理計算, 密度汎関数法 秋田高専土木建築系 〒011-8511 秋田市飯島文京町 1-1 <u>sakurada@akita-nct.ac.jp</u>, Ph 018-847-6075

- (5) $H_2O/Ca(2)$ #19:1個の H_2O 分子を, β - C_2S 表面に位置する $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)#19原子上に垂直に配置した.
- (6) $H_2O/Ca(2)$ #27:1個の H_2O 分子を, β - C_2S 表面に位置する $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)#27原子上に垂直に配置した.

第一原理計算は、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VASP⁵⁾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の算定には、一般化密度勾配近似法GGAを採用した。

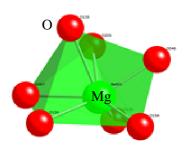


図 1 MgO₇ polyhedron

3. 解析結果及び考察

単斜晶系に属するβ相ビーライト(β -C₂S)は、7配位のCa(1)原子とO原子よりなるCa(1)O₇多面体と8配位のCa(2)原子とO原子よりなるCa(2)O₈多面体、及びSi原子とO原子よりなるSiO₄四面体より構成されている。Ca(1)O₇多面体は、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、そのCa(1)-O平均原子結合距離 (\leq 3 Å) は2.54 Åである。Ca(2)O₈多面体は歪んだ直方体をなし、そのCa(2)-O平均原子結合距離は2.58 ÅでCa(1)-O原子結合距離より長い。SiO₄四面体における、Si-O平均原子結合距離は1.62 Åである。

微量成分を介在しない β -C₂SにH₂O分子が吸着して構造が安定化した時の全エネルギーは、1個のH₂O分子をCa(1)O₇多面体中の7配位のCa(1)#15原子上に垂直配置したH₂O/Ca(1)#15構造では-810.66 eV、8配位のCa(2)#19原子上とCa(2)#27原子上に垂直配置した構造ではそれぞれ-813.31 eV、-812.61 eVとなる。H₂O水分子が8配位のCa(2)原子上に垂直に吸着した構造が、7配位のCa(1)原子上に吸着した構造よりも安定した構造を示す。また、表面近傍の7配位のCa(1)原子をMg原子と置換した構造においても、H₂O水分子が8配位のCa(2)原子上に垂直に吸着した構造が、7配位のCa(1)原子上に吸着した構造よりも安定した構造を示す。

次に、 H_2O 分子の吸着エネルギー E_{ads} を、 H_2O 分子吸着時の系の全エネルギー E_{total} から吸収体の全エネルギー E_{clean} と H_2O 分子の全エネルギー E_{H_2O} を差し引くことにより算出した。表面近傍のCa(1)原子を微量成分と置換しない構造では、水分子の吸着エネルギーの絶対値は、8配位のCa(2)原子に水分子が付着した方が7配位のCa(1)原子に付着した場合よりも大きくなる。

β-C₂S表面近傍の7配位のCa(1)原子をMg原子と置換し、ビーライト表面における7配位のCa(1)#15原子上にH₂O分子を吸着させた構造 (H₂O/Ca(1)#15/Mg)では、H₂O分子の吸着エネルギーは-3.37 eVとなる.一方、ビーライト表面における8配位のCa(2)#19原子及びCa(2)#27原子上にH₂O分子を吸着させた構造 (H₂O/Ca(1)#19/Mg,H₂O/Ca(1)#27/Mg)では、H₂O分子の吸着エネルギーはそれぞれ、-6.02 eV、-5.86 eVとなる.表面近傍のCa原子を微量成分のMg原子と置換しない構造において、H₂O分子をβ-C₂S表面に位置するCa(1)O₇多面体中の7配位のCa(1)#15原子上、8配位のCa(2)#19原子上,及びCa(2)#27原子上に垂直に配置した構造では(H₂O/Ca(1)#15,H₂O/Ca(1)#19,H₂O/Ca(1)#27),それぞれ-3.60 eV、-6.25 eV、-5.56 eVとなる.

上記の結果から、微量成分としての金属原子のMgをCaと置換しても、水分子吸着エネルギーに有意な差は認められない。このことは、 β - C_2 S表面近傍のCa原子をMg原子と置換しても、水分子の吸着エネルギーに有意な向上効果は期待できないことを示すものである。

4. まとめ

今後は、複数の微量成分の水分子吸着への効果についても解析を進める。本研究は、科学研究費(基盤 C)の助成を受けて行われました。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) P. Fierens and J. Tirlocq, Cement and Concrete Research, 13, 267-276, 1983, 2) R. Sakurada, M. Uzawa, Y. Hosokawa, Y. Kawazoe, A. Manjanath, and A. K. Singh, Journal of Civil Engineering and Architecture Research, 3(12), 1826-1832, 2016, 3) R. Sakurada, Y. Kawazoe, and A. K. Singh, ACI Materials Journal, 112(1), 85-93, 2015, 4) K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, Acta Crystallographica, B33, 1696-1700, 1977, 5) G. Kresse, and J. Furthmüller, PHYSICAL REVIEW, B54(16), 11169-11186, 1996.