

# 第一原理分子動力学法によるビーライト(C<sub>2</sub>S)の結晶構造解析

秋田高専・桜田良治

Rice University・Abhishek Kumar Singh, 太平洋セメント・鶴沢正美

東北大学・金属材料研究所・川添良幸

## 1. はじめに

セメントクリンカー鉱物としてのBeliteは冷却に伴い、ロータリーキルンにおける溶融段階での高温側から、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ の4種の変態が知られている。Beliteは、AliteやAluminate相に比べて、水和反応速度が遅く、水和発熱量も少ない。コンクリートの硬化作用では、材齢28日以降の長期材齢での強度発現に重要な役目を果たす。 $\gamma$ 相としての $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは、その結晶配列は対称性が高く安定しているため、水和反応性は小さくセメントには適さない。一方、 $\beta$ 相としての $\beta$ -C<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>Sは、高温での焼成時に、セメントクリンカー中のCaやSi原子の一部は微量元素と置換固溶し、結晶配列が変化することが実験的に確認されているが、置換の形態や置換量が、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの結晶構造の変化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。

そこで、本研究では、これまでセメント材料学の分野では殆ど行われていない、原子レベルからセメントクリンカー鉱物であるビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの水和活性のメカニズムと水和活性に関わる微量元素の影響について、第一原理計算による数値シミュレーションを試みた。始めに、計算ユニットセルの大きさやkポイントの設定など、数値解析条件の基礎データから構築するとともに、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sにおける7配位のCa(2)原子あるいは8配位のCa(1)原子の一部が、Li, Na, K, Sr, Ba原子と置換した場合の結晶構造の変化について解析を試みた。

## 2. 研究経過

### 2.1 エーライトC<sub>3</sub>S, ビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>Sおよびアルミネート相C<sub>3</sub>Aの水和反応性の熱力学的検討

共同研究「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」では、セメントの主要なクリンカー鉱物であるエーライトC<sub>3</sub>S, ビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>S, および石膏Cs共存下でのアルミネート相C<sub>3</sub>Aの水和反応性について、Gibbsの自由エネルギーの変化より熱力学的に検討した。その結果、けい酸カルシウム水和物(C-S-H)としてのTobermorite(C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5.5</sub>)は、Foshagite(C<sub>4</sub>S<sub>3</sub>H<sub>1.5</sub>)よりGibbsの自由エネルギーは大きい。Xonotlite(C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H)やGyrolite(C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2.5</sub>)よりは小さく、Xonotlite(C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H)とGyrolite(C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2.5</sub>)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。

### 2.2 11Å tobermoriteの第一原理計算による結晶構造の解析

共同研究「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」では、セメントの水和物の中では結晶性の高い、11Å tobermorite(Ca<sub>4+x</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>14+2x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 0≤x≤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<sub>3</sub>鎖-Ca-O層-SiO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>鎖-Ca-O層の二重層構造に近い構造を示すことを理論的に実証した。

### 2.3 第一原理計算によるビーライト(C<sub>2</sub>S)の結晶構造解析

共同研究「第一原理計算によるビーライト(C<sub>2</sub>S)の結晶構造解析」では、密度汎関数法に基づく第一原理計算により、水和熱が少なく長期強度の発現が期待できるビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの結晶構造を解析するとともに、水和反応性をCa-Caの原子間結合距離より解析した。また、水和反応性が低い $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sについても、結晶構造とその水和反応性を解析し、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S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

単斜晶系に属するビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>S(a = 5.502 Å, b = 6.745 Å, c = 9.297 Å,  $\beta$  = 94.59°, monoclinic)の第一原理計算を行い(Supercell a×3, b×3, c×2), Ca-Ca, Ca-O, Si-Oの原子間結合距離より、ビーライト

表-1 Ca-Ca interatomic distance less than 4.0 Å (Å)

Dopants	Without	Li	Na	K	Sr	Ba
Ca	substitution					
Ca(1)	3.558945	3.560793	3.560589	3.559111	3.558937	3.558753
Ca(2)	3.558945	3.558710	3.558522	3.558441	3.558533	3.558381

表-2 Total energy of Beta-Belite substituted with a trace impurity (eV)

Dopants	Without	Li	Na	K	Sr	Ba
Ca	substitution					
Ca(1)	-3644.023	-3639.375	-3638.716	-3637.778	-3643.273	-3642.269
Ca(2)	-3644.023	-3639.881	-3639.039	-3638.259	-3643.314	-3642.578

Ca(1) = 8 fold coordination      Ca(2) = 7 fold coordination

$\beta$ -C<sub>2</sub>S水和反応性と結晶構造との関係を解析した。

微量元素と置換しない $\beta$ -C<sub>2</sub>SにおけるSi-Oの平均距離( $\leq 3\text{\AA}$ )は1.64Åで、1個の微量元素Li, Na, K, Sr, BaをCa原子と置換した場合でも1.64Åであり、1個の置換ではSi-Oの原子結合距離に違いはみられない。次に、微量元素と置換しない $\beta$ -C<sub>2</sub>SにおけるCa(1)-Oの平均距離は2.48Å、Ca(2)-Oの平均距離は2.49Åであり、8配位のCa(1)-Oの原子間距離は、7配位のCa(2)-O原子間距離より短い。また、Si-Oの結合距離は、Ca-Oの結合距離よりも短く、Si-O四面体の方がCa-O多面体よりも安定していることを示唆している。Si-O結合距離とCa-O結合距離では、セメントクリンカー鉱物の水和反応性との相関関係は見出せない。

そこで、Ca-Caの原子間距離に着目して、水和反応性の比較を試みた。Ca-Caの原子間距離は、独立したCa原子から4Å以内の範囲に隣接するCa原子との距離とした(表-1)。微量元素と置換しない $\beta$ -C<sub>2</sub>SにおけるCa-Caの平均距離は3.559Åであるのに対して、8配位のCa(1)をLi, Na原子1個と置換した場合には3.561Åとなる。また、K, Sr, Ba原子1個と置換した場合には3.559Åで、Li, Na原子と置換したものより0.002Å短くなる。

K. H. Jost<sup>1)</sup>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、 $\beta$ -C<sub>2</sub>SでのCa-Caの平均距離は3.58 Å、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは3.75 Å、水和反応性が極めて高いエーライトC<sub>3</sub>Sでは3.47 Å、CaOでは3.40 Åである。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適合性が良い。これらの結果より、Ca-Caの結合距離が短いほど、水和反応性が高いことが結論づけられる。

微量元素と置換しない系の全エネルギーは-3644.0eVで、7配位のCa(2)原子をK原子と置換した場合に-3638.3eV、8配位のCa(1)原子をK原子と置換した場合に-3637.8eVとなる(表-2)。これより、7配位のCa(2)原子をK原子と置換した系は、8配位のCa(1)原子をK原子と置換した場合よりも安定な構造をとることが判明した。

#### 4. まとめ

今後は、 $\beta$ -C<sub>2</sub>SにおけるCa原子の一部が、複数の微量元素と置換した場合の、結晶構造の変化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, Abhishek Kumar Singh, Boris I. Yakobson, and Yoshiyuki Kawazoe : Ab-initio Molecular Dynamics Study on Crystal Structure of Beta-Dicalcium Silicate, 33rd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.27, pp.415-420, 2008.
- [2] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa, and Yoshiyuki Kawazoe : Crystal Structure of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurities, Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, Poster-19, 2009.

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

# モリブデンシリサイド基超高温耐熱複合材料の開発

研究代表者名

東北大学・大学院環境科学研究科・吉見 享 祐

研究分担者名

東北大学・大学院環境科学研究科・丸山 公 一  
北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・山内 啓, 黒川 一 哉  
東北大学・金属材料研究所・塗 溶, 後 藤 孝

## 1. はじめに

著者らは以前の研究で、Mo 固溶体と  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  金属間化合物からなる *in-situ* 複合材料において、 $1500^\circ\text{C}$  で約 1 GPa という高温強度のチャンピオン・データとなる驚異的な降伏強度を発現する組成を見出し、この合金が Ni 基超合金を超える次世代の超高温耐熱合金として極めて有望であることを報告した<sup>1)</sup>。しかしながらこの超高温耐熱合金は、耐酸化性、耐食性に欠点があり、この欠点を克服するためにコーティング等による表面改質の検討が求められている。そこで本研究では、この Mo/ $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  *in-situ* 複合材料に対して、 $\text{MoSi}_2$  基の耐酸化コーティング材料の検討を行う。表面コーティングのための有効な手段としてプラズマ溶射法が挙げられるが、本研究では超高温下での基材との熱的安定性を検討する観点から、 $\text{MoSi}_2$  粉末に B もしくは Al 粉末を微量混合しスパークプラズマ焼結 (SPS) 法にて合金化、バルク化を図りその耐酸化特性を調査する。

## 2. 研究経過

原料には、日本新金属社製の  $\text{MoSi}_2$  粉末 (純度 99.5 %, 粒度 2.51  $\mu\text{m}$ )、高純度化学研究所社製の純 B 粉末 (純度 99.99%, 粒度 45  $\mu\text{m}$ ) および純 Al 粉末 (純度 99 %, 粒度 45  $\mu\text{m}$  以下) を使用した。 $\text{MoSi}_2$  粉末および  $\text{MoSi}_2$ -1wt.%B、 $\text{MoSi}_2$ -1wt.%Al 混合粉末をボールミルにて混合した後、住友石炭社製スパークプラズマ焼結装置 SPS 510L にて、圧力 40 MPa、温度約  $1350^\circ\text{C}$  で圧粉焼結した。得られた焼結体から約  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ 、厚さ約 1 mm の板状試験片を切り出し、試料表面を鏡面研磨した後に、酸化試験を行った。試験温度は  $1500^\circ\text{C}$  で、昇温過程では雰囲気は Ar ガスを 100 % とし、 $1500^\circ\text{C}$  に達したところで雰囲気を Ar-20% $\text{O}_2$  となるよう  $\text{O}_2$  ガスの流入を開始した。また圧力は、大気圧である 760 Torr と 10 Torr の 2 条件で行い、圧力の違いによる酸化挙動の変化を調査した。

## 3. 研究成果

図 1 に、 $\text{MoSi}_2$  焼結体ならびに  $\text{MoSi}_2$ -1wt.%B、 $\text{MoSi}_2$ -1wt.%Al 焼結体の、 $1500^\circ\text{C}$  における酸化曲線を示す。 $\text{MoSi}_2$  焼結体は、大気圧、減圧いずれの場合においても、酸化開始直後にわずかに重量増加を示しながら、直ちに緩やかな重量減少に転じた。この重量減少は、主に  $\text{MoO}_3$  の昇華によるものと考えられた。しかし、大気圧の場合は、その後さらに緩やかな重量増加に転じており、これは良好な  $\text{SiO}_2$  耐酸化皮膜が形成したことによる  $\text{MoO}_2$  など昇華性の低い酸化物の生成と対応しているものと考えられる。一方、減圧下では、試験時間内では単調に重量減少を示した。このことから、減圧下では昇華性の高い SiO が生成し続けていることが示唆された。いずれにしても、重量変化量は  $\pm 0.0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$  以下であり良好な耐酸化性を示した。 $\text{MoSi}_2$ -1wt.%B は、大気圧、減圧いずれの場合も、酸化開始直後に急激な重量減少を示したが、その減少量は減圧下の方が顕著であった。これらは  $\text{MoO}_3$  の昇華に加え、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の昇華が起こっていることを示唆する。大気圧の場合、その後放物線的な重量増加に転じた。一方、減圧下では、その後わずかに重量減少しつづけた。しかしこれらの変化量はいずれも、 $\text{MoSi}_2$  焼結体の場合よりも大きく、特に大気圧下の変化量は 1 桁程度大きい。 $\text{MoSi}_2$ -1wt.%Al 焼結体は、大気圧の場合、酸化開始直後から放物線的な酸化挙動を示した。これは、 $\text{SiO}_2$  の生成に加えて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成するためと考えられる。これに対し減圧の場合、酸化試験開始直後に顕著な重量増加を示した後、わずかに重量増加し続けた。これは減圧下の場合、優先的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む酸化皮膜が形成し、これが比較的良好な耐酸化性を有するた

めその後の酸化が抑制されるものと考えられる。しかしながら、 $\text{MoSi}_2$ -1wt%Al 焼結体の重量変化量も、いずれの条件においても  $\text{MoSi}_2$  焼結体の場合よりも大きく、大気圧下の変化量を 1 桁程度大きなものとなった。

#### 4. まとめ

本研究では、超高温下での基材との熱的安定性を検討する観点から、 $\text{MoSi}_2$  粉末に B もしくは Al 粉末を微量混合しスパークプラズマ焼結 (SPS) 法にて合金化、バルク化を図りその耐酸化特性を調査したが、B、Al いずれの元素添加も、 $\text{MoSi}_2$  焼結体の耐酸化性をやや低下させる結果となった。今後は、その原因の詳細を突き止めるとともに、基材との反応性を調査し、モリブデンシリサイド基超高温耐熱複合材料の開発を進めていきたい。

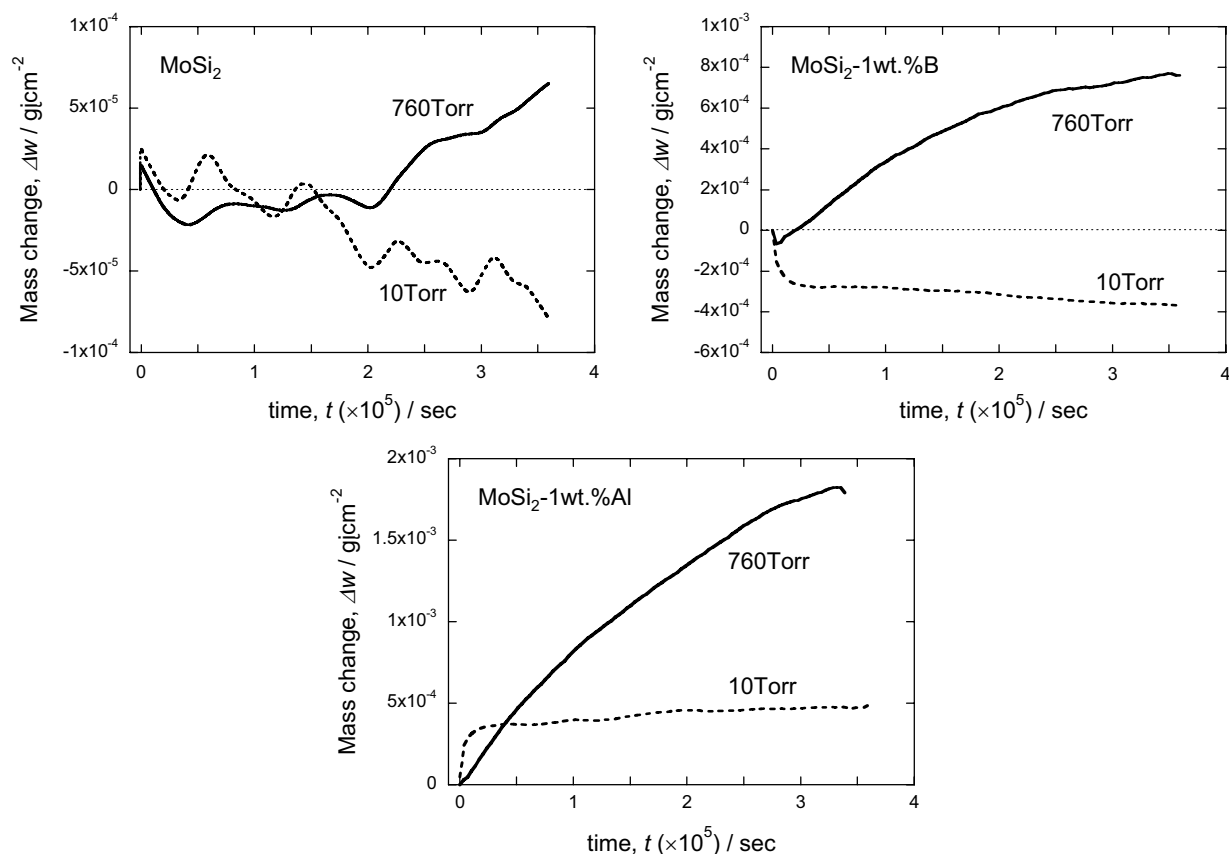


図  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ -1wt%.B,  $\text{MoSi}_2$ -1wt%.B 各焼結体の 1500 °C における酸化曲線.  
雰囲気は Ar-20vol.% $\text{O}_2$ .