### 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 鵜沢正美 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、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。Beliteには冷却に伴い、セメント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。このうち、 $\gamma$ 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、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sは結晶配列が非対称で格子ひずみが大きいため、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Si原子の一部はFeやAl、P原子などと置換固溶し、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(図-2)や $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sの結晶構造の変化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β-C<sub>2</sub>Sの水和活性のメカニズムと水和活性の向 上に寄与する置換原子の影響について、理論的に数値シミュレーションを試みる。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、β-C<sub>2</sub>Sやγ-C<sub>2</sub>S におけるCa原子の一部がSr原子と置換した場合の結晶構造の変化についても 解析を試みる。

#### 2. 研究経過

2.1 エーライト C<sub>3</sub>S, ビーライトβ-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β-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が、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、11Åtobermorite (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 $\leq$ 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<sub>3</sub> 鎖-Ca-O 層-SiO<sub>3</sub> 鎖の三重層構造を示すが、Ca/S<sub>i</sub>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(C2S)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β-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γ-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、β-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、Ca-Ca、Ca-O、Si-Oの原子間結合距離より、ビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>S 水和反応性と結晶構造との関係を解析した。

β-C<sub>2</sub>SにおけるSi-Oの平均距離は1.62Å,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは1.65Åであり, β-C<sub>2</sub>Sと $\gamma$ -C<sub>2</sub>SではSi-Oの原子 結合距離に違いはみられない。次に, β-C<sub>2</sub>SにおけるCa-Oの平均距離は, β-C<sub>2</sub>Sでは2.46Å,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S では2.38Åであり, β-C<sub>2</sub>Sと $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sには有意な差はみられない。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。 $\beta$ -C<sub>2</sub>SにおけるCa-Caの平均距離は3.56Å、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは3.75Åで、 $\beta$ -C<sub>2</sub>SのCa-Ca距離は $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sより0.19Å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、 $\beta$ -C<sub>2</sub>Sでは3.01Å、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sでは3.39Åで、 $\beta$ -C<sub>2</sub>SのCa-Ca最近接距離は $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sより0.38Å短い。

K. H. Jost<sup>1)</sup> 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、 $\beta$ -C<sub>2</sub>SでのCa-Caの平 均距離は3.58Å、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは3.75Å、水和反応性が極めて高いエーライトC<sub>3</sub>Sでは3.47Å、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。

次に、7配位のCa(1)原子、および8配位のCa(2)原子を、それぞれSr原子と置換した場合の結晶構造の安定性を比較した。系の全エネルギーは、7配位のCa(1)原子をSrで置換した場合で-781.17eV、8配位のCa(2)原子をSrで置換した場合で-780.63eVとなることから、7配位のCa(1)原子をSrで置換した系は、8配位のCa(2)原子をSrで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、β-C<sub>2</sub>Sやγ-C<sub>2</sub>S におけるCa原子の一部が、Fe原子やAI原子、P原子などと置換した場合の、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

- <u>Ryoji Sakurada</u>, <u>Abhishek Kumar Singh</u>, Tina Marie Briere, <u>Masami Uzawa</u>, and <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates by Ab-initio Calculation, 32nd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.26, pp.407-412, 2007.
- [2] <u>Ryoji Sakurada</u>, Takumi Shimomura, Kyu-ichi Maruyama, and Sumiyuki Matsubara : Flexural Performance of RC Beams Reinforced with Braided Organic FRP Bars, 32nd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.26, pp.413-418, 2007.
- [3] <u>Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa</u>, and <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Crystal Structure Properties of Beta-Form Dicalcium Silicates based on Ab-initio Calculations, Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, Oral-7, 2008.

Cement Compounds			Number of Atoms	Ca-Ca dis. Mean dis. Å	Ca-Ca dis. Mean dis. Â	Ca-Ca dis. Shortest dis. Å	Ca-Ca dis. Shortest dis. Å	Hydraulically active	Total energy eV
				less than 4 Å	less than 4 Å	less than 4 Å	less than 4 Å		
			this work	this work	K.H.Jost1)	this work	K.H.Jost1)		this work
С	CaO	Lime			3.40		3.40	Yes	
C <sub>3</sub> S	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Alite			3.47		3.16	Yes	
β-C <sub>2</sub> S	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	β-Belite	28	3.56	3.58	3.01	3.43	Yes	-195.56
γ-C <sub>2</sub> S	γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	y-Belite	28	3.75	3.75	3.39	3.38	No	-204.86
β-C <sub>2</sub> S	$\beta$ -(S <sub>rx</sub> Ca <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	$Ca(1) \Leftrightarrow S_r$	112	3.59	*: x = 0.031				
β-C <sub>2</sub> S	$\beta$ -(S <sub>rx</sub> Ca <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca(2)⇔S <sub>r</sub>	112	3.32	Shorthand Notation in Cement Chemistry C: CaO, S: SiO <sub>2</sub>				

表-1 β-C<sub>2</sub>S および γ-C<sub>2</sub>S における Ca-Ca の原子結合距離 (≦4Å)

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

# マルチフェロイクス効果を利用した コンポジットアクチュエータ・センサ材料の開発

弘前大・理工学部 古屋泰文,岡崎禎子,(院)林芳幸, 東北大·金研 後藤孝

Maltiferoics sensor used as magnetic sensor is compounded piezo-electric and magnetic material.

Yasubumi Furuya, Teiko Okazaki, Yoshiyuki Hayahsi, Hirosaki University, Takashi Gotou, Instistute materials and research, Tohoku University,

Key word: Multi Ferroic, Magnetostriction, Piezo-electricity, magnetic sensor Abstract

There are Maltiferoics sensors used the ME effect (Magnetoelectric Effect) by magnetism and piezo-electricity. Nowadays, Terfenol-D are used for a magnetic material in a number of those. Terfenol-D, however, has faults such as weakness and high cost. Then, we used polycrystalline Fe-Ga-Al ribbon in place of Terfenol-D. Fe-Ga-Al ribbon has characteristics such as high magnetostriction and low cost. In this research, we prepared magnetic sensors using lamination forming of a Fe-Ga-Al ribbon / PZT. We mesured output and frequency dependability of these sensors in several magnetic fields were.

## <u>1,は</u>じめに

近年、従来のホール素子や磁気抵抗素子の磁気センサ感度を超える可能性を有する、磁歪と圧電による ME(Magnetoelectric Effect)効果を用いたマルチフェロイクスセンサの研究が行われている. ME 効果を用いた 磁気センサの利点としては、従来のホール素子や磁気抵抗素子ではセンサ自身の駆動に電圧が必要であったが、 本研究のセンサを用いることで駆動電圧が不要になりシステムの簡素化が可能になる.

現在研究されている ME 効果を用いたセンサの多くは、磁歪材料に Terfenol-D が用いられているが脆弱高価 であるという欠点があり、加工も難しく実用的ではなかった.また、代替材料として用いられているものに2元 系 Fe-Ga 合金単結晶があるが、単結晶は製造工程が繊細であるため高価であり実用性にかける. そこで我々は高 磁歪・低コストである多結晶 Fe-Ga-Al 合金を用いて薄帯を作製し、センサ材料に用いることを考えた.本研究 では多結晶 Fe-Ga-Al 急冷薄帯を用いて, ME 効果を利用した圧電・磁気複合型磁気センサの設計・試作を目的 とした.

### 2, 実験方法

磁歪材料は、目標組成 Fe80Ga15Al5[at.%]となるよう各元素を秤量し、アーク溶解法により母合金を作製した、 母合金をアルゴン雰囲気中で、単ロール液体急冷凝固法により急冷凝固薄帯試料(厚さ約30µm,幅5mm)を

作製した. その際, ロール回転数を 2000rpm で試料を作製した. 資料 の評価方法については、相構造解析はX線回折法、磁歪測定は歪ゲージ 法を用いて行った.また,圧電材料は一般的なセラミックス材料である PZT と, 高分子材料である PVDF の2 種類を用いた. Table.1 に各材料 の寸法を示す.

2種類の材料の複合化は接着剤を用い, PZT・PVDF と Fe-Ga-Al 薄 帯(片面2枚)を接着して複合化した. Fig.1 に PZT と多結晶 Fe-Ga-Al 薄帯を複合化したサンプルを示す.また,複合材の構造の違いによる特 性の変化を検証するため、ユニモルフ構造とサンドイッチ構造の2種類 の構造を検討した.交流磁場 0~150 [Oe],周波数 1~20 [Hz]の条件で 実験を行った. センサの誘起電圧はチャージアンプを用いて測定した. 3,研究成果



Fig.1 Picture of a sample device.

#### Table.1 各試料寸法

Fig.2 に作製した急冷薄帯の磁歪-磁場曲線を示す. 今回作製し	L L støl	寸法 w×l×t	
多結晶 Fe-Ga-Al 薄帯では、最大磁歪量( $\lambda_m$ )64ppm を示した.	材料	[mm]	
結晶 Fe80-Ga20 合金の $\lambda_m$ が74ppm に対し今回作製した材料の $\lambda_m$	PZT	10×20×0.26	
にぼ変わらないため、磁歪量を維持した急冷薄帯作製することが	PVDF	10×15×0.028	
きた.	FeGa15Al5 ribbon	5×13×0.03	
Fig.3 に、周波数 1Hz におけるユニモルフ構造での出力電圧印	加磁場曲線を示す. PZ	T/Fe-Ga-Al(Fig.3(a))では約	

70mV/Oe の感度を示しホール素子と比べて約 28 倍の感度を得た.しかし、100Oe を超えると磁場増加に伴い感度が低下し線形性が低下した.これは、ユニモルフ構造であるために曲げ応力として応力伝達が行われるためと考えられる.また、PVDF/Fe-Ga-Al(Fig.3(b))では約 0.9mV/Oe の感度を示しホール素子と比べて約 0.4 倍の感度を得た.これは、PVDF が高分子材料であるためにヤング率が低く、応力伝達率が低くなり感度が低下したと考えられる.

Fig.4にPZTにおける構造変化での出力電圧-印加磁場曲線を示す. このグラフからわかるように、サンドイッチ構造にすることで1000e 以上での感度低下がみられなくなり、感度は約 97mV/Oe の感度を示 した.これは、PZT に対して両面から応力をかけることで引っ張り応 力のみがかかるためだと考えられる.

周波数 1~20[Hz]においては、周波数による感度変化は見られなかった.

4,まとめ

多結晶 Fe-Ga-Al 急冷薄帯を用いた圧電・磁気複合型磁気セン サの設計・試作を行い、出力特性と周波数依存性について調査 し、以下の結果を得た.

(1)ユニモルフ構造において, PZT/Fe-Ga-Al で約70mV/Oe の感度, PVDF/Fe-Ga-Al で約0.9mV/Oe の感度を得ることができた.また, PZT の場合はサンドイッチ構造にすることで約97mV/Oe の感度を得ることができ線形性の教条がみられた.

(2)各センサ構造について、1~20[Hz]において周波数依存性は確認できなかった.

以上のことから,感度と線形性を両立することができ複合型磁 気センサの可能性を示すことができた.

5, 謝辞

本研究を遂行するにあたり東北大学金属材料研究所の牧野 彰宏教授,木村久道准教授には本研究への助言等,あらゆる場 面でご指導を賜りました.ここに深く感謝の意を表します.

6,引用文献

(1) Shuxiang Dong, Junyi Zhai, Feiming Bai, Jie Fang Li, and D. Viehland, JOUNAL OF APPLIED PHYSICA (2005), **97**, 103902



Fig.4 Output voltage -Magnetic Field curve