

第一原理分子動力学法によるビーライト(C_2S)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化合物であるBeliteは、Aliteとともにセメントの主要な化合物で、普通セメントには25%含まれる。また、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。Beliteには、4種の変態があり、この内 γ 相としての γ - C_2S は、その結晶配列は対称性が高く安定しているため、水和反応性は小さい。一方、 β 相としての β - 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。また β - C_2S は焼成時に、クリンカー化合物中の主要な原子であるCaやSi原子の一部は、微量元素と置換固溶し、これが結晶構造の変化やBeliteの安定性に影響することが実験的に確かめられている。しかし、置換の形態や置換量が、 β - C_2S 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。

本研究では、 β - C_2S の結晶構造の安定性に及ぼす微量元素の置換率と置換位置の影響を結晶構造より解析するとともに、微量元素で置換された β - C_2S の水和活性を、Ca-Ca原子間距離やCa-O多面体間の結晶構造などを指標として、第一原理計算による数値シミュレーションにより検討した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

セメントのクリンカー化合物である Alite(C_3S)、Belite(β - C_2S)、および石膏 Cs 共存下での Aluminate 相(C_3A)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($C_5S_6H_{5.5}$)は、Foshagite($C_4S_3H_{1.5}$)より Gibbs の自由エネルギーは大きい、Xonotlite (C_6S_6H)や Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)よりは小さく、Xonotlite (C_6S_6H)と Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)は 273K と 373K では、自由エネルギーの値が逆転することを明らかにした。また、セメントの水和物の中では結晶性の高い、11 Å tobermorite ($Ca_{4+x}[Si_6O_{14+2x}(OH)_{4-2x}] \cdot (H_2O)_2$ $0 \leq x \leq 1$)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_3 鎖-Ca-O 層- SiO_3 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_3 鎖-Ca-O 層の二重層構造を示すことを理論的に実証した。

2.2 解析方法

単斜晶系に属するBelite β - C_2S ($a = 5.502 \text{ \AA}$, $b = 6.745 \text{ \AA}$, $c = 9.297 \text{ \AA}$, $\beta = 94.59^\circ$, monoclinic)の第一原理計算を行い (Supercell $a \times 3, b \times 3, c \times 2$)、結晶構造を解析した。さらに、Ca-O多面体中のCa原子を、第1価の原子 (Li, Na, K) 及び第2価の原子 (Ba, Sr) と置換した場合の結晶構造の変化を解析するとともに、Ca-Ca, Ca-Oの原子間結合距離を指標として、Belite(β - C_2S)水和活性を検討した。計算には、第一原理計算プログラムVASPを使用した。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、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。

3. 研究成果

原子数504個のSupercellにおけるBeliteの全エネルギーは、-3644.0eVを示す。Ca-O多面体において、O原子と7配位構造をとるCa(1)原子を第1価のLi原子、Na原子、K原子と置換した場合には、それぞれ-3639.9eV、-3639.0eVおよび-3638.3eVとなる。一方、8配位のCa(2)原子と置換した場合には、-3639.4eV、-3638.7eVおよび-3637.8eVとなる。次に、7配位のCa(1)原子を第2価のSr原子(Fig.1)およびBa原子と置換した場合には、それぞれ-3643.3eV、-3642.6eVとなる。8配位のCa(2)原子と置換した場合には、-3643.3eV、および-3642.3eVを示す。

これより、O原子と7配位構造をとるCa(1)原子を微量原子と置換した系は、8配位のCa(2)原子を微量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。また、Ca原子を第1価のLi原子、Na原子、K原子を置換した系は、第2価のSr原子およびBa原子と置換した系よりも、不安定な構造となる。一方、微量原子と置換しないBeliteのHOMO-LUMO gapは4.99eV、Ca(1)原子を第1価のLi原子、Na原子、K原子と置換した場合には5.00eVとなる。第2価のSr原子およびBa原子と置換した場合には、4.99eVとなり、第1

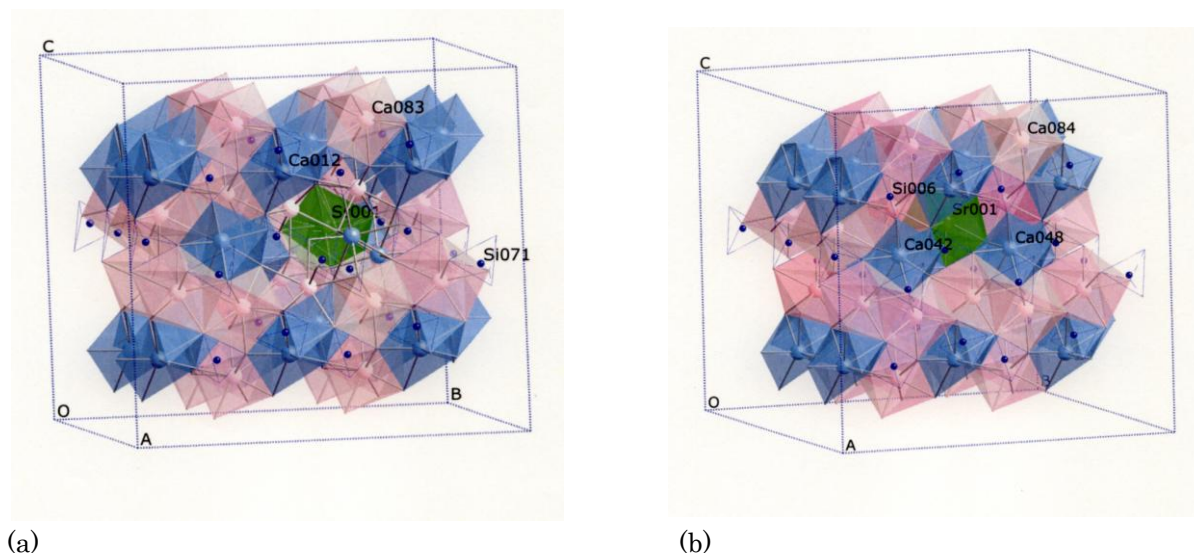


Fig.1 β - C_2S の結晶構造 : (a)7 配位の Ca(1)原子を Sr 原子と置換 ; (b) 8 配位の Ca(2)原子を Sr 原子と置換

価と2価の場合で、HOMO-LUMO gapに有意な差はみられない。

K. H. Jost¹⁾らは、セメントクリンカー化合物のX線回折実験より、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の結合距離が短いほど、水和活性が高いことを報告している。その中で、水和活性が極めて高いAlite(C_3S)のCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)は $3.47\text{ \AA}$ 、CaOでは $3.40\text{ \AA}$ である。一方、水和活性がAliteやCaOに比べて低い β - C_2S では $3.58\text{ \AA}$ 、水和活性のない γ - C_2S では $3.75\text{ \AA}$ となり、第一原理計算の結果は実験結果と適合している。

第一原理計算による結晶構造より、Ca-Ca平均原子間距離を求めた。Ca-Caの平均原子間距離は、独立したCa原子から $4\text{\AA}$ 以内の範囲に隣接するCa原子との距離とした。微量元素と置換しない β - C_2S のCa-Ca平均原子間距離は $3.559\text{\AA}$ で、7配位のCa(1)を第1価および2価の微量原子と置換した場合でも $3.559\text{\AA} \sim 3.561\text{ \AA}$ となる。一方、7配位のCa(1)を微量原子と置換した場合は、8配位のCa(2)を微量原子と置換した場合よりも、Ca-Ca平均原子間結合距離は短くなる傾向にある。

7配位のCa(1)をSr原子と置換した、Sr-O多面体のSr-O平均原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)は $2.579\text{\AA}$ で、8配位のCa(2)をSr原子と置換した場合には $2.549\text{\AA}$ となる。これに対して、微量元素と置換しないBeliteのCa(1)-O平均原子間距離、およびCa(2)-O平均原子間距離は、それぞれ $2.494\text{\AA}$ 、 $2.484\text{\AA}$ である。Ca原子を1個のSr原子と置換することで、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も、7配位のCa(1)で3.4%、8配位のCa(2)で2.6%長くなる。Sr原子と置換したSr-O多面体の格子ひずみや結晶構造の変化は、水和活性とも密接に係わるため、さらなる追求が必要となる。

4. まとめ

今後は、 β - C_2S におけるCa原子あるいは原子が、複数の微量元素と置換した場合の、その置換率と置換位置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。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]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Calculation of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurity, 34th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.28, pp.297-304, Singapore, 2009
- [2]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Study on Crystal Structure of Beta-Form Belite, The 4th Asian Particle Technology Symposium, pp.691-696, India, 2009
- [3]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Study on Crystal Structure of Cement Clinker Compound, The 4th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, PS-60, 2010

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

研 究 課 題 名

高配向有機半導体結晶を用いた電流注入レーザーデバイスの開発

研究代表者名

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・堀田収

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・竹延大志、東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏、
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・山雄健史、京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・寺崎皓平

1. はじめに

電流注入による発光スペクトルの狭線化ならびにレーザー発振は、有機デバイス分野において喫緊の課題である。発光トランジスタはデバイスや回路構成を複雑化させずに大電流密度が得やすく、かつ効率の高い発光を生み出すので、有機レーザーの有力候補の一つである。本研究では高い耐熱性、耐酸化性等の優れた環境安定性を備えたロバスト（強靱）な材料の TPCO を有機半導体層として発光トランジスタの開発を行なった。TPCO 材料は高い電荷移動度（ $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）、ユニークな発光特性、合成の容易さ等の観点から高性能材料として応用範囲が広い。本研究では TPCO の抜きん出た特徴を活用した斬新な電流注入レーザーデバイスのモデルデバイスとして、

① 積層結晶による pn 接合デバイス

② 回折格子を配備したデバイス

を開発した。ここでは②について報告する。

2. 研究経過

回折格子を配備したデバイスの予備実験として集束イオンビーム（FIB）で石英基板上に直接形成した周期を様々に変えた回折格子に TPCO スラブ結晶を貼り付けたデバイスを作製した。水銀ランプ照射による弱励起（ $760 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）下での TPCO 結晶からの発光のうち、所定の回折次数に対応する波長の光が著しく増幅されると共に、狭線化する（半値全幅： $\sim 5.5 \text{ nm}$ ）ことを確認した。

一方、Hepp らの発光トランジスタの報告 [Phys. Rev. Lett. 91, 157406 (2003)] 以来、類似の研究が多数行なわれているが、これらの素子は直流電圧のみで駆動しているため、電子とホール注入・再結合効率は低い。本研究ではゲートに交流電圧を印加すること（交流ゲート電圧印加方式）で、電子とホールの注入・再結合効率および発光効率を大幅に高めた。さらに交流ゲート電圧印加方式を発展させ、正弦波よりも矩形波の印加が発光効率の向上に対してより効果的であることを確認している。

3. 研究成果

酸化膜付シリコン基板（酸化膜厚 300 nm ）上に平板状の金電極（ソースおよびドレイン電極）を備えたデバイス基板を準備した。チャンネルの外側に FIB で回折格子（溝長さ $46.6 \text{ }\mu\text{m}$ 、溝深さ 47.7 nm 、160 本、周期 492.2 nm ）を掘削した。ソースおよびドレイン電極に接し、回折格子を覆うようにこのデバイス基板に TPCO スラブ結晶を貼付け、発光トランジスタとした。デバイスの駆動には、交流ゲート電圧印加方式を用い、交流波形として矩形波を採用した。

作製した発光トランジスタのソースおよびドレイン電極に符号の異なる同じ大きさの直流電圧を印加し、ゲート電極に交流電圧を加えたところ、波長 556.3 nm に半値全幅 2.05 nm の狭線化した発光を観測した。同様の狭線化発光は、水銀ランプから取り出した紫外線でデバイスを光励起したときにも観測された。これらの交流ゲート電圧印加条件および光励起条件の発光の効率（外部量子効率）を詳細に検討した結果、狭線化発光が回折格子による spectral filtering の結果であることを確認した。

4. ま と め

今回の回折格子を配備したデバイス（発光トランジスタ）は、レーザー素子実現に向けた強力な要素技術となる。これらの成果は、TPCO 結晶が良質なレーザー媒質であること、新たな駆動方式が両極キャリアを有機膜中に注入するのに従来法より優れていることを示す。本研究では、京都工芸繊維大（堀田研究室）の高品質 TPCO 結晶成長技術およびデバイス駆動技術と東北大金研（岩佐研究室）の高いデバイス作製技術とをリンクさせて、有機結晶における電流注入レーザー発振の具体的条件を詰めることができた。

Mo-Si-B 基超高温材料の一方向凝固による組織制御

東北大学・大学院環境科学研究科・吉 見 享 祐

1. はじめに

エネルギー変換効率の向上は、地球環境保全の観点から環境負荷低減と省エネルギーを促進し、持続可能な循環型社会を実現するための最も重要な技術の一つである。とりわけ、発電やジェットエンジンなど高出力に伴う大量のエネルギー消費と高発熱を要するエネルギー変換効率システムに対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超えた温度域で使用可能な超高温材料による代替が強く求められている。そこで本研究では、 Mo_5SiB_2 金属間化合物中に Mo 固溶体が分散した新規な Mo-Si-B 超高温耐熱合金を提案することを目的とする。本研究では開発にあたって不可避となる組織制御法の検討を行うため、凝固経路、状態図等の調査を行うとともに、得られた成果に基づいて一方向凝固法による組織制御を試みる。

2. 研究経過

本年は、アルゴン・アーク溶解法により多くの Mo-Si-B 三元合金を作製し、凝固経路ならびに状態図等の再構築および確認作業を進めた。作製された合金はまず、X線回折法により相の同定を行った後、SEM-EPMA により組織観察ならびに凝固領域の組成分析を行った。その際、EPMA ではボロンの定量性が著しく悪いため、超高温特性が良好であると予想される組成近傍で共晶点を探し出し、均質な共晶組織を標準試料としてその化学分析組成値を使って EPMA の定量分析結果を補正することにした。その後試料は、 1800°C 、アルゴン雰囲気下で熱処理を行い、組織観察と同時に EPMA により構成相の組成の定量分析を行った。

3. 研究成果

これまで凝固経路に関しては、Nunes ら (2000)、Katrych ら (2002)、Yang & Chang (2005)の報告があるが、各々の間にはいくつかの相違点が見られ、結論が得られていない状況であった (図 1)。しかし本研究では、これらの問題のいくつかについて明確な結論を得ることができた。まず Mo-Mo₅SiB₂ の二相共晶点についてであるが、Nunes らおよび Katrych らが実験的に得た共晶点と、Yang と Chang が熱力学計算で得た点には組成にかなりの違いがあった。このことに関して、Mo 固溶体、Mo₅SiB₂、Mo₂B 各相を初晶とする組成域は概ね Yang と Chang の熱力学計算結果が正しく、それを実験的に確認した。しかし彼らが言うところの、Mo 固溶体と Mo₅SiB₂ と Mo₂B の初晶域が接する三重点を Mo-Mo₅SiB₂ 二相共晶点とするのは間違いであり、この二相共晶点は Mo₂B 初晶域に存在することが確認できた。したがって通常の溶解・鋳造法では、Mo-Mo₅SiB₂ 二相共晶点は Mo₂B 相の凝固を必ず経由することになり、Mo-Mo₅SiB₂ 完全共晶を得ることは無い。一方、Yang と Chang の熱力学計算結果で示される Mo 固溶体と Mo₅SiB₂ と Mo₂B の初晶域が接する三重点では、Mo-Mo₅SiB₂ 二相共晶と Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相共晶の 2 つの領域によって構成されており、初晶の晶出が無いため微細で均質な凝固組織となる (図 2)。また三重点から組成が離れるにつれ粗大な初晶が晶出し、凝固組織は不均質となる。特に、Mo₂B 初晶域は、Mo-Si-B 三元状態図における Mo-Mo₅SiB₂ 二相域を一部覆っていることから、固体の平衡状態では存在しない準平衡相が粗大な初晶となって存在する (図 3 (a))。しかしながら、本研究の結果、 1800°C で熱処理をすることにより準安定な初晶を完全に分解させることができることを突き止めた (図 3 (b))。

4. ま と め

得られた研究成果より、Mo-Si-B 三元合金は凝固経路が複雑な上に、液相線から予想されるような凝固経路にも従わない領域がしばしば存在することがわかった。このことは、一方向凝固においても凝固組織を複雑化させ、最終的には一方向凝固法の利点を損なうことになりかねない。そこで、次年度以降は第四元素を添加することにより凝固反応を制御し、一方向凝固に適した合金設計を進めるのが望ましい。

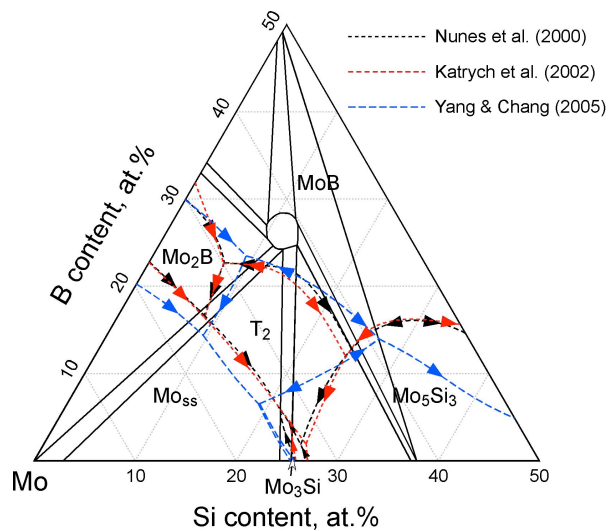


図1 Mo-Si-B 三元系合金の liquidus projection と 2005 年に Kim らが提案した 1600°C における平衡状態図.

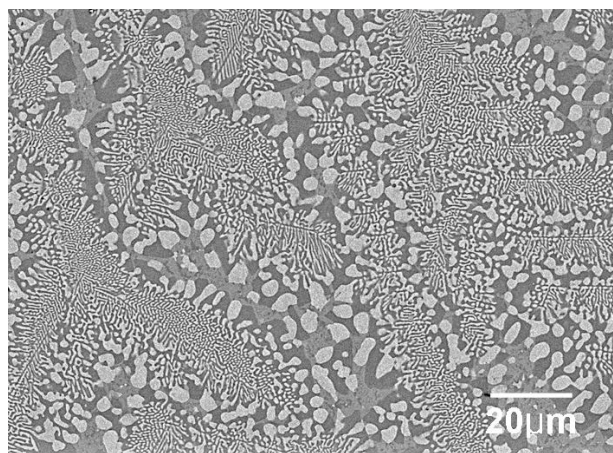


図2 Mo-9.5at%Si-14.2at%B 合金の鋳造組織.

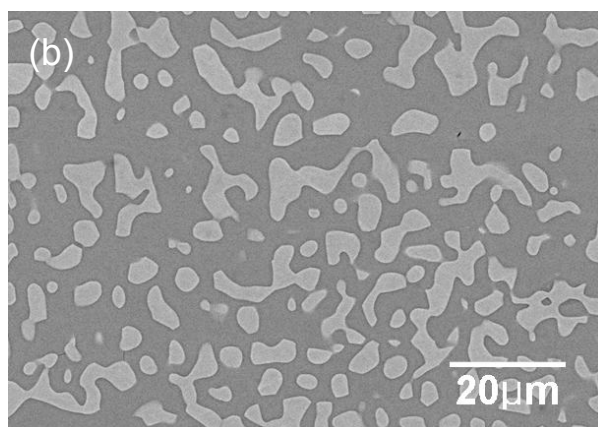
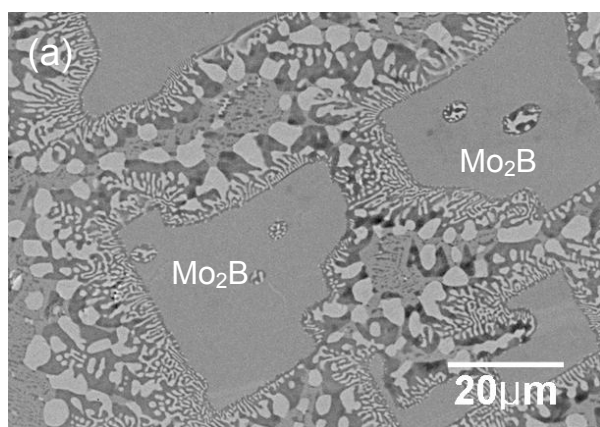


図3 Mo-8.7at%Si-17.4at%B 合金の(a)鋳造組織, (b)1800°C, 24h, アルゴン雰囲気中で熱処理後の組織.

研 究 課 題 名
再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究

研究代表者名
宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 八田 博志

研究分担者名
東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門 後藤 孝
東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門 塗 溶
東京理科大学大学院 基礎工学研究科 久保田 勇希

1. はじめに

宇宙往還機はマッハ 30 程度の速度で大気圏に再突入するので、機体前面に発生する衝撃波による圧力と温度上昇で生じる対流や輻射によって厳しい空力加熱にさらされ 1600℃ 以上の超高温状態になる。この時、熱防護材には様々な酸化反応による劣化が生じるのみならず、生成された酸化物はさらに基盤材料と反応し、熔融状態にある酸化物には高速気流によるせん断力が加わり酸化保護膜を除去するなど、多くの現象が生じる。それらを定量的に把握するためには、種々の気流での実験と化学反応を考慮した気流計算による検証が必要である。それらを踏まえて大気圏再突入時に耐熱材料に生じる現象を明らかにできる理論を新しく構築し、再使用型宇宙往還機の開発に活用できる試験・評価手法の確立を目指す。

本研究では熱防護材料の耐熱コーティングに有望とされる SiC に着目し、静的な気流下で酸化試験を実施し気流計算結果との比較を行う。試験での計測が難しいサンプル試料表面の酸素濃度、それが酸化速度に与える影響、サンプルへの伝熱等を定量的に評価して、酸化速度を正しく測定できる酸化試験手法を検討する。

2. 研究経過

SiC の酸化には、SiC 表面に SiO₂ の保護膜が生成されて酸化が抑制される Passive 酸化と、SiC が SiO、CO となり損耗する Active 酸化の 2 種類がある。酸化挙動を把握するにはそれぞれの酸化速度と Active-Passive 転移を定量的に評価することが重要である。今年度は主に Active 酸化速度について、これまでに実施された種々の熱防護材料の酸化試験条件を踏まえて得られた結果を再評価することとした。試験装置の形状、気流、温度／圧力条件を与え、熱流体解析ソフト FLUENT を使用して酸化反応計算を行って結果の再評価し、熱天秤での酸化試験での検証を行った。

3. 研究成果

Active 酸化速度を決めるパラメーターの一つが試料表面での酸素分圧であり、酸素の流量で決まるとされてきた。しかし、今までの研究では同流量でも実験装置の違いで酸化速度がばらつく結果を示している。気体の流れ、酸素の拡散、SiC の Active 酸化反応を考慮して数値計算をしたところ、流速や酸素の拡散が異なるので試料表面での酸素分圧が異なり、それが酸化速度のばらつきを生じさせたことを示す結果が得られた。成島⁽¹⁾の研究結果を踏まえ、Active 酸化が生じた際の試料周辺での酸素分圧の計算した。図1に結果を示すが、試料表面近傍の酸素濃度が非常に低くなっているのがわかる。

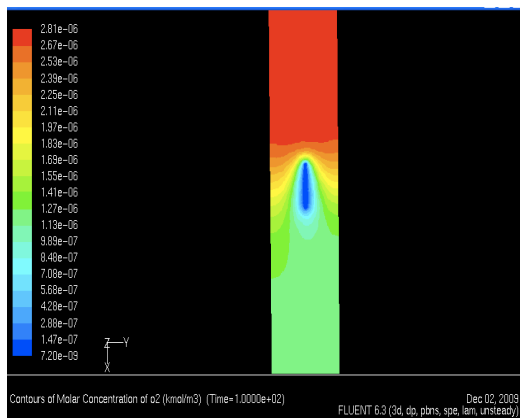


Fig.1 : Active 酸化における酸素濃度図

試料表面近傍の酸素濃度が実験装置によって異なるので研究者によるActive酸化速度のばらつきを生じさせた原因と考えられる。正確なActive酸化速度を把握するには、実験装置も含めた数値計算手法が求められ、その妥当性を評価するための酸化試験を実施した。得られた酸化速度を成島の結果⁽¹⁾とともに図2に示す。これらは今後の数値計算手法の改善に活用される。

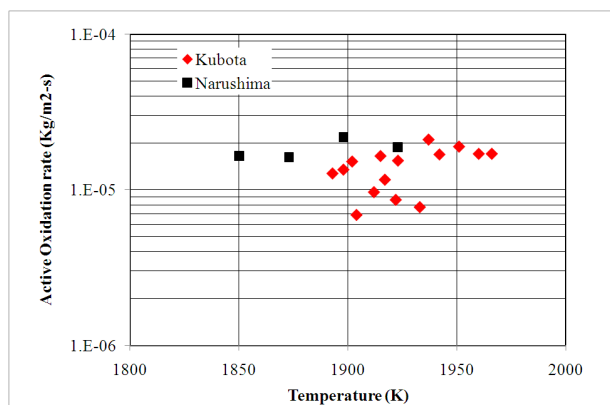


Fig.2 : Active 酸化速度

Passive酸化については反応、サンプル周辺の気流、気流およびSiO₂中のガス拡散を組み入れて酸化速度の計算を実施した（図3）。

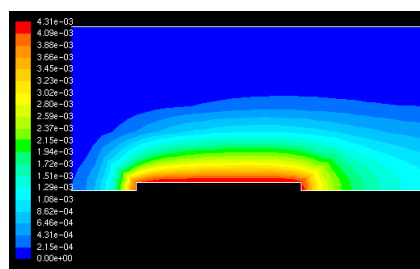


Fig.3 : Passive 酸化における SiO₂ 濃度図

4. ま と め

気流、酸素の拡散、試料表面での酸素分圧、実験装置の形状を考慮して耐熱材料の酸化速度を把握できる数値計算手法の研究に着手し、妥当性を評価するための実験結果を取得した。今後は、酸化速度の予測精度の向上を目指す。

5. 参考文献

成島 尚之、“炭化ケイ素および窒化ケイ素の高温酸化に関する研究”東北大学博士論文、1993