

微量元素で置換されたセメントクリンカー化合物の結晶構造と水和反応性

秋田高専・桜田良治

Indian Institute of Science・Abhishek Kumar Singh

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としてのBeliteの相変態には、クリンカー溶融状態での高温側から、 α 相、 α' 相、 β 相、 γ 相の4種が知られている。このうち、 γ 相としての γ -C₂S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、 β -C₂S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。このため、セメントの製造には β 相のBeliteの生成が必要不可欠となる。この β -C₂S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原子の一部が、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 -C₂S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 -C₂Sの結晶構造の安定性に及ぼす微量元素である2個のSrをCa-O多面体中のCa原子と置換した場合の置換位置が、結晶構造に及ぼす影響を解析するとともに、微量元素Srで置換された β -C₂Sの水和活性を、Ca-Ca平均原子間距離や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を基に検討した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

セメントの水和物の中では結晶性の高い、11 Å tobermorite ($\text{Ca}_{4+x}[\text{Si}_6\text{O}_{14+2x}(\text{OH})_{4-2x}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ $0 \leq x \leq 1$)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SiO₃鎖-Ca-O層-SiO₃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、SiO₃鎖-Ca-O層の二重層構造を示すことを理論的に実証した。さらに、 β -C₂Sを構成するCa-O多面体中のCa原子を、第1価の原子(Li, Na, K) 1個及び第2価の原子(Ba, Sr) 1個と置換した場合について、第一原理計算を行い結晶構造の変化を解析した。さらに、これら微量元素で置換したBeliteのCa-Ca、Ca-Oの原子間結合距離を指標として、Belite(β -C₂S)の水和活性を解析した。

2.2 解析方法

単斜晶系に属するBelite β -C₂S ($a = 5.502$ Å, $b = 6.745$ Å, $c = 9.297$ Å, $\beta = 94.59^\circ$, monoclinic)の第一原理計算(Supercell $a \times 3$, $b \times 3$, $c \times 2$)を行い、結晶構造を解析した。ここでは、2個のCa-O多面体中のCa原子を2個のSr原子と置換した次の4ケース(2Sr-771, 2Sr-772, 2Sr-781, 2Sr-782)について、Sr原子の置換位置が結晶構造の変化に及ぼす影響を解析した(Fig.1)。

1)2Sr-771: スーパーセルの中央部に位置する、2個の7配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。置換した2個のSr-O多面体は4.661 Å離れていて、多面体の端部や面で接していない。このSr-O多面体に、1個の7配位Ca-O多面体、3個の8配位Ca-O多面体、及び2個のSi-O四面体が直接接している。

2)2Sr-772: スーパーセルの中央部に位置する、2個の7配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。置換した2個のSr-O多面体は、多面体の端部で接している。このSr-O多面体に、1個の7配位Ca-O多面体と3個の8配位Ca-O多面体が直接接している。

3)2Sr-781: スーパーセルの中央部に位置する、7配位Ca-O多面体と8配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。置換した2個のSr-O多面体は、多面体の端部で接している。1個の7配位Ca-O多面体が、7配位Sr-O多面体と端部で接し、1個の8配位Ca-O多面体とは面で接している。

4)2Sr-782: スーパーセルの中央部に位置する、7配位Ca-O多面体と8配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。置換した2個のSr-O多面体は、多面体の面で接している。2個の7配位Ca-O多面体が、2個のSr-O多面体と端部で接している。

Ca-Ca、Ca-Oの原子間結合距離を指標として、Belite(β -C₂S)の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。

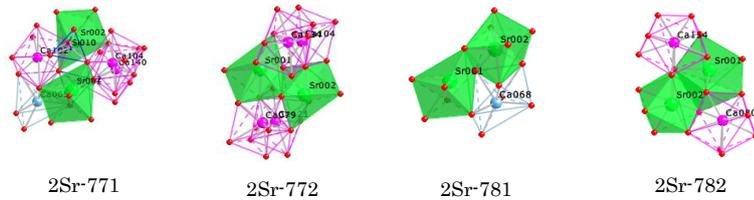


Fig.1 Ca-O 多面体における Sr 原子の置換位置

Table1 2 個の Sr 原子を置換した Belite の全エネルギーと Ca-Ca 平均原子間距離

Computational Model	Without substitution	2Sr-771 Sr(1)=7coord. Sr(2)=7coord.	2Sr-772 Sr(1)=7coord. Sr(2)=7coord.	2Sr-781 Sr(1)=7coord. Sr(2)=8coord.	2Sr-782 Sr(1)=7coord. Sr(2)=8coord.
	Total energy, eV	-3644.023	-3642.616	-3642.613	-3642.585
Ca-Ca bond length (<4 Å) before substitution, Å	3.5589	3.5589	3.5589	3.5589	3.5589
Ca-Ca bond length (<4 Å) after substitution, Å	3.5589	3.5579	3.5579	3.5588	3.5582

3. 研究成果

2個のCa原子をSr原子と置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772, 2Sr-781, 2Sr-782)の、全エネルギーとCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)をTable1に示す。Sr原子と置換しないBeliteの全エネルギーは、-3644.02eVであるのに対して、7配位のCa-O多面体のCa原子をSr原子で置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772)では、それぞれ-3642.62eV、-3642.61 eVとなる。一方、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換した2Sr-781は-3642.59eV、2Sr-782は-3642.61eVを示す。2Sr-771、2Sr-772と2Sr-782の置換ケースでは、全エネルギーに有意な差は認められない。2個のSr-O多面体が端部で接合している2Sr-781の結晶が、高い全エネルギーの値を示し、結晶構造的に最も不安定な構造を示すことが判明した。

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 Å、CaOでは3.40 Å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 Å、水和活性のない γ - C_2S では3.75 Åとなり、第一原理計算の結果はこれらの実験結果と適合している²⁾。

Table1より、7配位のCa-O多面体中のCa原子をSrと置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772)のCa-Ca平均原子間距離は3.5579Åであるのに対して、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換した2Sr-781と2Sr-782では、それぞれ3.5588Å、3.5582Åを示す。7配位のCa-O多面体をSr原子で置換したBeliteのCa-Ca平均原子間距離は、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換したBeliteより短くなる傾向にある。このCa-Ca平均原子間距離には、Sr原子の置換によるSr-O原子間距離の変化が関与している。7配位のCa-O多面体中のCa原子をSr原子で置換したBeliteのSr-O原子間距離は、置換前のCa-O原子間距離より3.6%長くなる。7配位と8配位のCa-O多面体中のCa原子をSr原子で置換したBeliteのSr-O原子間距離は、置換前のCa-O原子間距離より3.6~3.9%長くなる。一方、Sr原子の置換によりSi-O四面体のSi-O平均原子間距離は、8.8%~12.5%短くなる傾向にある。

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が、本研究でのSr原子の置換率は0.4%と小さいため、置換率を増加した場合についても追求が必要である。

4. まとめ

今後は、微量元素の置換率を増加させた場合の β - C_2S について、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 and Y.Kawazoe, First-Principles Study on Structural Properties of Beta-Form Belite, 35th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.29, pp.391-396, Singapore,2010
 [2]R. Sakurada, A. K. Singh and Y. Kawazoe, First-Principles Study on Crystal Structural Properties of Sr-doped Belite, 5th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Org., Oral-11, 2010
 参考文献 1) K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977
 2) R.Sakurada, A.K.Singh and Y.Kawazoe,34th Intn'l Conf. on OWICS, Vol.28, pp.297-304, Singapore,2009

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

研究代表者名

弘前大学・理工学部・古屋泰文

研究分担者名

弘前大学・大学院理工学研究科・上原篤詞、弘前大学・大学院理工学研究科・佐渡佑介、
弘前大学・大学院理工学研究科・知念タケオ、弘前大学・大学院理工学研究科・熊林和之、
弘前大学・大学院理工学研究科・堀秀輔、東北大学・金属材料研究所・横山雅紀

Keywords: Multiferroic effect, magnetic sensor, composite sensor, synergy effect, FeGa alloy, FeCo alloy, piezoelectricity, magnetostriction

Abstract: An advanced multi-ferroic composite sensor was made by PZT ceramics with high piezoelectric constant and magnetostriction thin film of Fe-20at%Ga and Fe-50at%Co with giant magnetostriction and large elastic property in Hirosaki University 2008. [1]. From the results of magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, properties of magnetostriction materials affect output properties of this composite type sensor. Output voltage increased with decrease of thickness in magnetostriction materials.

1. はじめに

磁歪材料と圧電材料は磁場、電場の印加により力と変位を生じ、その磁気・電気相互変換を組み合わせた ME 効果(Magnetolectric Effect)のために複合材料として期待されている。これらのマルチフェロイクス系要素材料を基盤とし、複合化プロセスにより機能発現させたものとして磁気センサが研究されている。2008年、我々の研究室では、大磁歪・高剛性をもつ Fe-20at%Ga・Fe-50at%Co 磁歪薄膜、圧電材料として高圧電定数をもつ PZT セラミックスを選択した場合の磁気センサの試作・評価が調査され、磁歪薄膜によるセンサの開発に成功した[1]。

本研究では、薄膜に比べてその質量のために発生エネルギーが大きいバルク磁歪材料($\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ ・ $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$)を作製後、圧電材料(PZT)と複合化し、マルチフェロイクス磁気センサの設計試作・検証を目的とする。そのため、磁歪材料と PZT との複合体を作製し、磁歪材料の種類、体積(板厚)の変化による出力特性を評価する。

2. 実験方法

試料作製は、磁歪材料は目標組成となるように各元素を秤量し、プラズマアーク溶解装置[TIG-400F : 東栄科学産業社製]を用い、母合金を作製した。その後、母合金から長さ 10~11mm×幅 5~6mm×厚さ 0.2、0.5、2.0mm の短冊形にそれぞれ切り出した。圧電材料として厚さ方向に分極した PZT セラミックス[富士セラミックス製;C-91(Ag 電極)、長さ 10mm×幅 20mm×厚さ 0.26mm]を選択した。複合化については磁歪材料の表面を 1000 番のサンドペーパーで研磨した後、シアノアクリレート系接着剤(ゲージセメント)[CC-3A : 共和電業製]を用いて圧電材料と接着した。

特性評価について、磁歪材料の定量分析は電子線マイクロアナライザ(EPMA)、結晶構造解析は X 線回折法(XRD)、磁歪は歪ゲージ法、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて分析・評価を行った。

センサ特性は、コイル、チャージアンプを用い、低磁場・低周波数域での出力電圧を評価した。交流磁場;0~13.6kA/m、発振周波数;1,5,10,20Hz、サンプリング周期;2ms(500Hz)、サンプリング数;1000 点、チャージゲイン;1.26mV/pC 条件下で、印加磁場方向は磁歪材料の長手方向とし、材料の種類・板厚による出力電圧を測定した。

3. 研究成果

磁化・磁歪測定の結果を Fig1(a),(b)に示す。磁気特性について飽和磁化(M_s)、保磁力(H_c)、磁化率(χ_m)の各値は $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ においては $M_s=184.6 (4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1})$ 、 $H_c=100 \text{ A/m}$ 、 $\chi_m=0.372$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ においては $M_s=241.7 (4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1})$ 、 $H_c=159 \text{ A/m}$ 、 $\chi_m=0.269$ であった。飽和磁歪(λ_s)は $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ で $\lambda_s=84\text{ppm} (10^{-6})$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ で $\lambda_s=67\text{ppm}$ であった。またヤング率(E)については $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ においては $E=138\text{GPa}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ においては $E=205\text{GPa}$ であった[2]。

測定した H_c の値より、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ と比較して低保磁力な $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ の磁化は、印加磁場に対して出力の立ち上がり早い。さらに、Fig.1(b)より低磁場での磁歪の増加は、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ よりも $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ の方が早いことが確認できた。駆動発振周波数;1Hz における磁歪材料 $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ の板厚変化による出力特性を Fig.2(a)と(b)に示す。 $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ ・ $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ の 2 種類の磁歪合金により作られたセンサは、板厚の薄化により出力電圧が増大した。また発振周波数を 5Hz,10Hz,20Hz に変化させた場合の出力特性の挙動は、どちらの合金に対しても差がほとんど見られなかった。反磁場係数の算出方法

については、円柱棒状の磁性体を長手方向に磁化する場合の寸法比 (=長さ/直径) を角柱形状として変換し算出した[3]。最大誘起電圧は板厚 2.0mm から 0.2mm の薄化することにより、 $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ では約 20 倍に、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ では約 10 倍に向上した。式(1),(2)は有効磁場と反磁場の関係を表したものである。有効磁場 H_{eff} 、外部磁場 H_{ex} 、反磁場 H_d である。反磁場 H_d は(2)より反磁場係数 N 、磁化 I 、透磁率 μ_0 から導出できる。 N は磁歪材料の形状に依存する値であり、板厚 0.2mm から 0.5mm の変化で 2.4 倍、0.2mm から 2.0mm の変化で 7.8 倍に増大した。

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - H_d \quad (1) \quad H_d = N \frac{I}{\mu_0} \quad (2)$$

これらより、板厚の増加(体積の増加)が反磁場の増大をもたらす有効磁場を減少させたため、出力電圧が増大したと考えられる。また、 $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ において板厚 2.0mm のものが 0.2mm の 13.6 kA/m における出力電圧は 20 倍も大きく顕著であった。即ち、板厚の薄化によって低磁場での電圧出力が可能になると考えられる。線形性については、板厚を変化させても向上しなかった。これは磁歪材料の体積が印加磁場に対して大きいため、低磁場での磁歪量が小さくなってしまい、立ち上がりが悪化したためだと考えられる。

4. まとめ

本研究において以下の知見を得た。

- 1) $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5 \cdot \text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ の磁気特性の結果より、磁歪材料の特性が複合型センサの出力特性に影響を与える。
- 2) 磁歪材料の板厚薄化により出力電圧は増大し、低磁場における出力電圧の向上が可能になる。

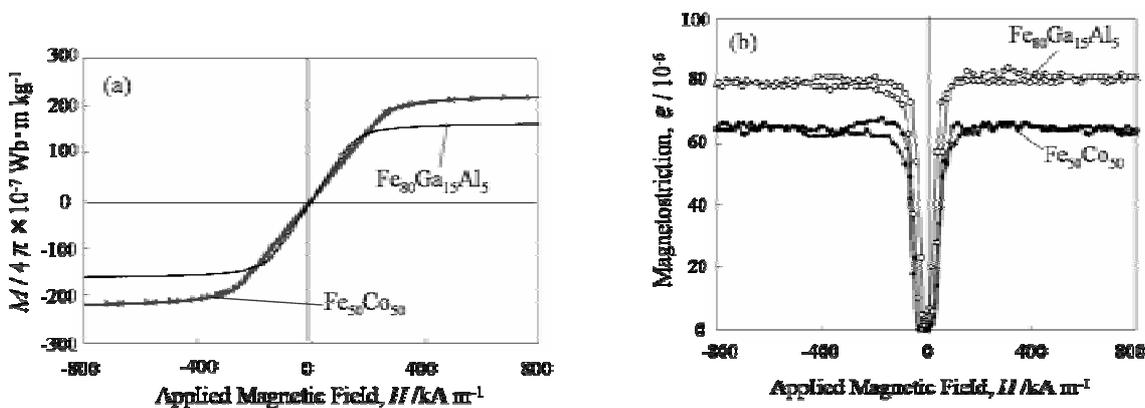


Fig.1 (a)Magnetization magnetic field loops (b)Magnetostriction curve for $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ alloys. Inset figure exhibits magnification of the curves in small magnetic fields.

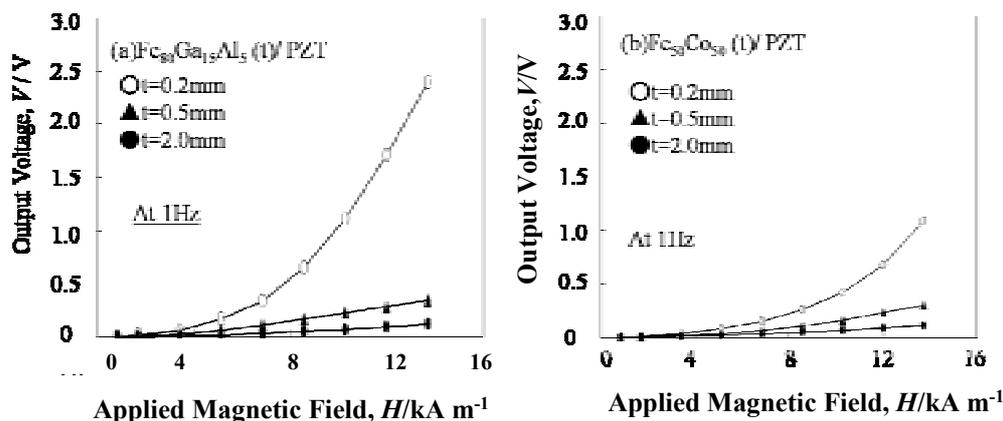


Fig.2 Dependence of output voltages V for (a) $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{15}\text{Al}_5/\text{PZT}$ (b) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{PZT}$ on thickness of magnetostrictive foils.

参考文献

- [1] Syunsuke Satou, Yoshiyuki Hayashi, T.Okazaki, Y.Furuya and C.Saito : Collected Abstracts of 2008 Autumn Meeting of The Japan Institute of Metals, p419
- [2] Mikiko Yamamoto : Phys. Rev. 59,768-768(1941)
- [3] Soshin Chikazumi : *PHYSICS OF FERROMAGNETISM*, Vol.1(Syokabou, Tokyo, 2001), pp14-16