

異種の微量元素を介在した Belite(β - C_2S)結晶の安定性とフォノン特性

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・水関博志

東北大学・未来科学技術共同研究センター・川添良幸

1. はじめに

セメントの主要なクリンカー化合物であるBelite(C_2S)は、水和反応熱が少ないため硬化後の乾燥収縮が小さく、長期にわたる強度発現による耐久性の向上に重要な役目を果たす。このうち β 相のBelite(β - C_2S)は、結晶配列が非対称で格子ひずみが大きいいため、水和反応性を有していてセメントの製造には必要不可欠なクリンカー化合物である。

この 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原子の一部が、微量原子と置換固溶し、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。また、実際のBeliteには、これら微量原子が混在していて、この場合の結晶構造の相違に加えて格子振動特性にも違いがあることが考えられる。本研究では、異種の微量原子としてSr原子を取り上げ、2個のSr原子を $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子と置換した場合の置換位置と $SrO_x(x=7,8)$ 多面体の結合形態が、 β - C_2S の結晶構造の変化と安定性に及ぼす影響を詳細に解析した。さらに、 $CaO_x(x=7,8)$ 多面体でのCa-O結合におけるCaイオンの原子価を算出し、 $SrO_x(x=7,8)$ 多面体からの距離によるCaイオンの原子価の変化について解析した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

β - C_2S を構成する $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子を、第1価の原子(Li, Na, K)1個と置換した場合、および第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。2個の $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子を2個のSr原子と置換した28全てのケースについて、Sr原子の置換位置が結晶構造の安定性に及ぼす影響を解析した。これら微量元素で置換したBeliteのCa-Ca, Ca-Oの原子間距離を指標として、Belite(β - C_2S)の水和反応性を解析した。

2.2 解析方法

β - C_2S ($a=5.502\text{\AA}$, $b=6.745\text{\AA}$, $c=9.297\text{\AA}$, $\beta=94.59^\circ$ ¹⁾, 単斜晶系)のスーパーセル(504atoms, $a\times 3$, $b\times 3$, $c\times 2$,)について密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、結晶構造の安定性を解析した。この中で、 $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子をSr原子と置換したことによる、元のCa-O原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)の変化を $CaO_x(x=7,8)$ 多面体を構成する全てのO原子($x=7,8$)毎に算出した。計算モデルとして、 $CaO_x(x=7,8)$ 多面体中のCa原子2個をSr原子と置換した次の4モデル(1)-(4)のスーパーセルについて計算を行った。

(1)77iso: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr(1)原子と置換した。置換した2個のSr(1) O_7 多面体は、 4.661\AA 離れている(iso)。 (2)77edge: スーパーセルの中央部に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr原子と置換した。Sr(1) O_7 多面体は、端部(edge)で接する。 (3)78edge: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体中の7配位のCa(1)原子1個と $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した。2個の SrO_x 多面体は、端部(edge)で接する。 (4)78face: スーパーセルの中央に位置する、 $Ca(1)O_7$ 多面体の7配位のCa(1)原子1個と $Ca(2)O_8$ 多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した。 SrO_x 多面体は、互いに面(face)で接する。Sr原子で置換した SrO_x 多面体に直接結合している CaO_x 多面体のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を、Brown-Altarmatt式²⁾より算出した。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。

3. 研究成果

β 相のBelite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原子のSiO₄四面体より構成されている。Ca(1)O₇多面体は、Ca(1)-O原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)の平均値が2.54Åで、歪んだ五角形を底面とする2つのピラミッドが結合した構造である。また、Ca(2)O₈多面体でのCa(2)-O原子間距離の平均値は2.58ÅでCa(1)-O原子間距離より長く、その構造は歪んだ直方体をなす。SiO₄四面体でのSi-O原子間距離の平均値は1.62Åである。

7配位のCaO_x多面体中のCa原子をSr原子で置換したBelite(77iso, 77edge)のSr-O平均原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)は、置換前のCa-O平均原子間距離($\leq 3\text{\AA}$)より3.53-3.93%長くなる。また、7配位と8配位のCaO_x多面体中のCa原子をSr原子で置換したBelite(78edge, 78face)の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2.25~2.94%長くなる。7配位のCa(1)を置換後のSr(1)-Oの原子間距離は、全モデルでピラミッド頂点でのSr(1)-O(3)の伸びが最も大きく、歪んだ五角形底辺でのSr(1)-O(5)の伸びが最も小さい(図-1)。また、置換前に一番長いCa-O原子間距離は、置換後の伸びが最も小さくなる。SrO_x多面体に直接結合しているCaO_x多面体でのCa-O結合距離の変化率は、-0.94%(伸長)から+0.06%(収縮)で、その変化率は最大でSr原子置換後のSrO_x多面体の1/4程度に減少する。さらに、SrO_x多面体より8Å以上離れた位置では、Ca-O原子間距離の変化率は0.07%以下で顕著な変化は認められない。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、0.06-0.12%短くなる傾向にある。

計算モデル78edgeにおいて、Sr(1)O₇多面体に接しているCaO_x多面体中のCa-O結合におけるCaイオンの原子価は、7配位のCa(1)イオンの原子価で1.88+, 8配位のCa(2)イオンで2.07+となる。SrO_x多面体から10Å以上離れたCa-O結合でのCaイオンの原子価は、7配位で1.91+, 8配位で2.07+となる。Sr原子の置換によって、Ca(1)イオンの原子価は、2.00+より小さくなる。

Ca(1)イオンの原子価が2+より小さいことは、電荷の不均衡を補償するかたちで、水和の初期には中間生成体としての[Ca(1)SiO₄]²⁻の共有結合を形成することが第一原理計算においても裏付けられ、K. Moriら³⁾の実験結果と一致した。

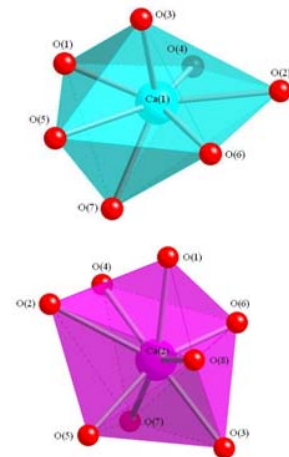


図-1 CaO_x(x=7,8)多面体

4. まとめ

本研究での基本特性を参考にして、Beliteの化学的安定性について追求していく。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。

著書・論文

- [1] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh and Yoshiyuki Kawazoe, “Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials”, CRC Press Taylor & Francis Group, U.S.A., 398 pages, 2012
- [2] Ryoji Sakurada, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, “First-Principles Study on Structural Stability of Ba-Doped Belite”, 37th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.31, pp.373-382, 2012, Singapore
- [3] Ryoji Sakurada, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, “Structural Stability of Sr-Doped Belite”, The Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, Oral-17, 2012.
- [4] 桜田良治, 水関博志, 川添良幸, Abhishek Kumar Singh, “第一原理計算による微量元素で置換したベライトの結晶構造特性の評価”, 平成24年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, V-29, 2013. 参考文献

1) K. H. Jost et al., Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977. 2) I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., B41, pp.244-247, 1985. 3) K. Mori et al., J. of Solid State Chem., 179, pp.3286-3294, 2006.

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・大学院理工学研究科・古屋泰文

研究分担者名

弘前大学・大学院理工学研究科・三上晃右、弘前大学・大学院理工学研究科・舘岡賢司、
弘前大学・大学院理工学研究科・遠藤直人、弘前大学・大学院理工学研究科・菅原健人、
弘前大学・大学院理工学研究科・牧野真也、東北大学・金属材料研究所・後藤孝

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 $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ ・ $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 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、単ロール液体急凝固法を用いて作製した $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯と特性の異なる 2 種類の圧電材料(PZT)を複合化したマルチフェロイクス磁気センサの特性を比較評価した。また、新たに結晶磁気異方性をもたなく優れた軟磁気特性をしめすアモルファス合金を磁歪材料とした磁気センサを作製し、従来の $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯を用いた磁気センサと特性を比較し、磁気センサとしての最適な材料を考察した。

2. 研究経過

$\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯試料と $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 薄帯試料は、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、単ロール急凝固法により磁歪薄帯を作製した。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]はソフト材 C-62(Ag 電極)、長さ 10mm×幅 20mm×厚さ 0.26mm とハード材 C-3(Ag 電極)、長さ 20mm×幅 8mm×0.26mm の 2 種類を選択した。複合化については磁歪材料と圧電材料をエポキシ樹脂系接着剤により接合した。

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、低磁場での出力電圧を評価した。駆動交流磁場;0.1Oe、発振周波数;1~80kHz、直流バイアス磁場;-200~+200Oe、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、駆動交流磁場と直流バイアス磁場を同時に印加し出力電圧を測定した。

3. 研究成果

Fig.1 は PZT 材の C-3 と C-62 を従来まで研究してきた $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯を用いたセンサの ME 出力特性の比較のグラフである。実験は PZT 両面に、 $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯(90 μm)を接合し試作したセンサに、それぞれの最適バイアス磁場 H_{bias} 下、駆動 AC 磁場 $\pm 0.1\text{Oe}$ を印加して行った。このグラフから共振周波数における最大 ME 出力電圧は C-62 が 147mV/Oe、C-3 が 680mV/Oe となり、C-3 を使用したセンサの方が優れた出力特性が得られた。

Fig.2 にアーク溶解法と単ロール急凝固法によって作製した $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (51 μm)の磁歪の測定結果を示す。単ロールとの接触(contact)面と非接触(free)面の平均を算出して平均の磁歪量をグラフとした。飽和磁歪量は約 40ppm と $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ の飽和磁歪量 100ppm と比較すると小さいが、0~50Oe の低磁場の範囲で高い磁歪感受率を示し、これからセンサの高感度化が目指せることが予想される。

次に、圧電材として C-3 を選択したときの $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯とアモルファス $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁歪薄帯の比較の結果を Fig.3 に示す。Fig.1 と同様にそれぞれの最適バイアス磁場 H_{bias} 下、駆動 AC 磁場 $\pm 0.1\text{Oe}$ を印加して行なった。 $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ (90 μm)磁歪薄帯とアモルファス $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (50 μm)磁歪薄帯を比較すると、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁歪薄帯を用いた ME 磁気センサは共振周波数 74kHz における最大 ME 出力電圧は約 1.8V/Oe を示し、従来までの $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ と比較すると 2 倍以上もの最大 ME 出力電圧を示した。この結果から $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯よりアモルファス $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁歪薄帯の方が優れた出力特性を示していることが確認できる。

4. まとめ

本研究において以下の知見を得た。

- 1) 磁歪・圧電複合型マルチフェロイクス磁気センサにおいて C-3 と C-62 比較するとハード材である C-3 の方がより優れた出力特性を得られた。
- 2) アモルファス $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁歪薄帯を用いたセンサは、従来までの $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄膜を用いたセンサと比較してより優れた ME 出力特性を示し、最大 ME 出力電圧においては約 2 倍以上の最大出力電圧を示した。

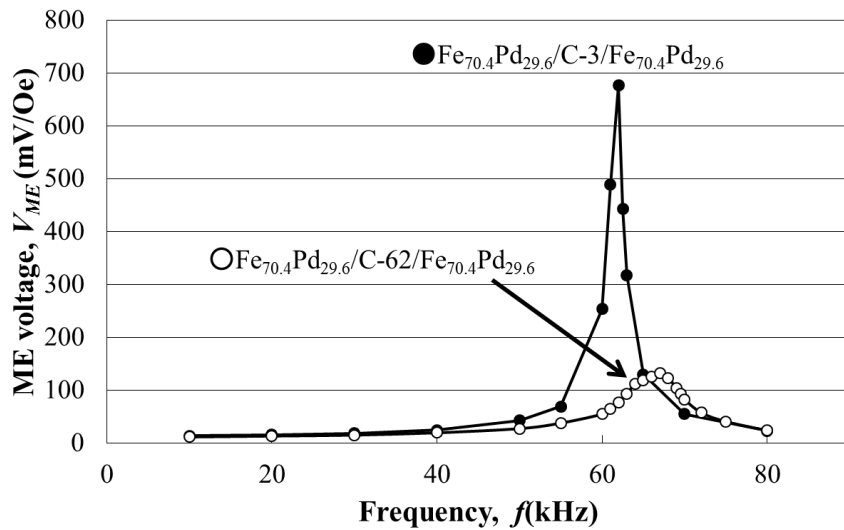


Fig.1 ME output voltage as a function of frequency for $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}/\text{C-62}/\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ and $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}/\text{C-3}/\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$.

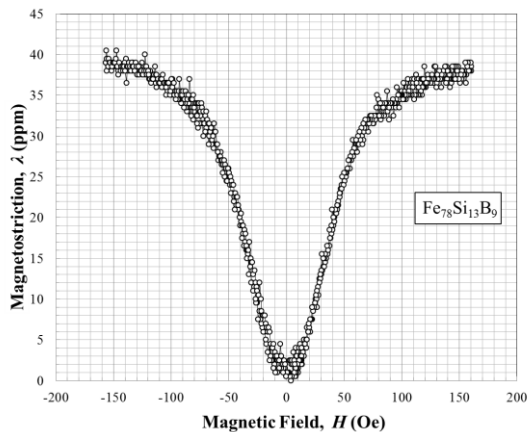


Fig.2 Magnetostriction, λ , as a function of applied magnetic field, H for rapidly solidified $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alloy ribbon.

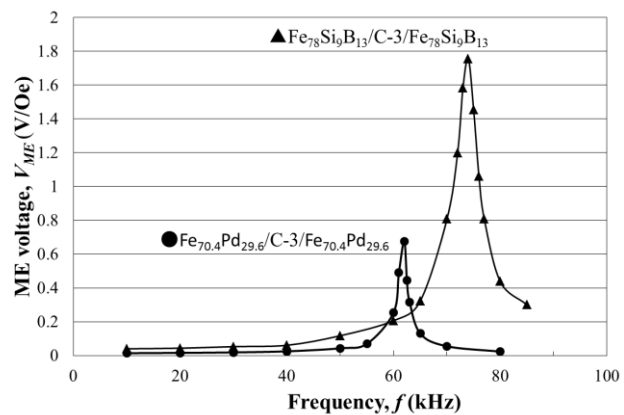


Fig.3 ME output voltage as a function of frequency for $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}/\text{C-3}/\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ and $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}/\text{C-3}/\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

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