

高温 in situ NMR技術

In Situ High Temperature NMR

金 橋 康 二*
Kaji KANEHASHI

抄 録

鉄鋼スラグやモールドフラックスは多成分系からなる無機酸化物材料であり、複雑な構造を有する。製造プロセスの管理や有効利用を促進するために、これらの化学構造を明らかにすることが重要であり、元素別の情報が得られる核磁気共鳴(NMR)法が有力な手法である。1500℃までin situで測定可能なNMRプローブを開発し、高温熔融状態の無機酸化物材料の構造やダイナミクスをその場観察する技術を確立した。その結果、(1)ガラス状態と比較して熔融状態ではAlの平均配位数が増加していること、(2)NMRから得られるミクロな運動性がマクロな流動である粘性を支配していることを明らかにした。

Abstract

It is important to analyze structure of slag and mold flux in the steel-making process with complicated multi-component systems from the viewpoint of appropriate management of the process and their effective use. Nuclear magnetic resonance (NMR), a nuclide specific method, is a powerful tool for structural analysis of slag with complicated structure. We have developed in situ high temperature NMR technique for analysis of melt structure and dynamics up to 1500 degrees Celsius and some information have been obtained: (1) an averaged coordination number around Al increases with elevating temperature and (2) atomic-scale motion is closely related to macroscopic viscous flow.

1. 緒 言

高炉スラグや製鋼スラグは、製鉄プロセスで大量に生じる副産物である。製鉄や製鋼プロセスを適正に管理し、再利用化を促進するためには、スラグの成分分析や構造解析を行うことが非常に重要である。また、連続铸造設備にて用いられるモールドフラックスについても、粘性等の物性をミクロな化学構造が支配していると考えられる。従って、これらの無機酸化物材料を従来行われてきた成分のみによって管理するのではなく、化学構造の観点から評価する方法も必要となるが、スラグやモールドフラックスの化学構造についての詳細な解析例は極めて少ない¹⁻⁵⁾。

徐冷したスラグは結晶相を多分に含むことから、晶出した鉱物相の同定にはX線回折(XRD)法が簡便な方法として有効である。一方、急冷したスラグについては、通常X線回折では広幅の回折パターンになり、詳細な化学構造情報を得るのは不可能である。急冷スラグのような非晶質材料の構造解析法としては、X線や中性子線を用いた動

径分布解析や、ラマン分光といった手法が挙げられる。ラマン分光ではSiO₄四面体ネットワークに関する有効な情報が得られるものの^{6,7)}、これらの手法は原則的に多成分系には向かないという欠点がある。

一方、核磁気共鳴(NMR)分光法は、特定の原子種のみ焦点を当てる解析法の1つであり、分子レベルの局所情報を反映するため、長周期構造を持たない非晶質材料の化学構造解析に対しても極めて有効である。原理的には、核スピンIを有する核種であれば測定は可能であり、周期律表の全元素の約80%を網羅する。スラグを構成する元素も例外ではなく、ほぼ全ての元素について多角的な化学構造情報を得られるのが大きな利点である。X線吸収分光法も同様に原子種ごとの解析が可能であるが、スラグを構成する軽元素を不得手とする。

このように、NMRはスラグのような多成分系材料の構造解析に有効な手法であるが、通常NMRプローブで測定できる最高温度は200℃以下であり、スラグの熔融状態を直接観測することは不可能であることから、高温で熔融

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2264

しているスラグの化学構造を知りたい場合には、高温熔融状態のスラグを急冷させてガラス化させたものを測定する。しかしながら、厳密にはこの方法ではガラス転移温度 (T_g) 付近の構造情報を得ていることになり、 T_g 以上の過冷却状態及び液化温度 (T_{liq}) 以上の安定液化状態の構造については T_g 付近のデータから類推することになる。また、冷却、固化したスラグでは、分子運動が凍結されてしまうため、熔融スラグの運動状態を評価することも不可能である。そのため、過冷却及び安定液化状態での挙動を直接観測できる解析技術が望まれていた。

以上のような現状を踏まえ、著者のグループでは新たに高温熔融状態のスラグをその場観察できるNMR技術を確立し、過冷却状態～熔融状態の無機酸化物材料のNMRスペクトルを直接観測することを目的とした。1500℃まで in-situ でNMR測定が可能なNMRプローブを開発し、無機酸化物の代表として、スラグやモールドフラックスの主要成分である CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの温度上昇に伴う Al の化学構造およびダイナミクスの変化を追跡し、スラグの粘性発現メカニズムについて検討した⁸⁾。

2. 本論

2.1 実験

2.1.1 測定試料

試薬の CaCO₃、 α -Al₂O₃ および SiO₂ を秤量し、よく混合した後、白金るつばに移し、空气中1500℃で1時間熔融した。白金るつばの底の部分を水に浸漬して急冷した試料を粉碎し、再熔融する作業を3回繰り返すことで、43.1 mol% CaO - 12.5 mol% Al₂O₃ - 44.4 mol% SiO₂ の組成を有する均一なガラス (CAS ガラス) を得た。この CAS ガラスの融点は約1265℃、ガラス転移温度は約810℃である⁹⁾。

2.1.2 NMR 測定

CAS ガラスの²⁷Al Magic Angle Spinning (MAS) NMR スペクトル測定には、Varian Inova 800 (18.8 T) および 600 (14.1 T) を用いた。²⁷Al核の共鳴周波数は、それぞれ208.4 MHz および 156.3 MHz である。パルスシーケンスは図1に示すようにシングルパルス法を用いた。3.2 mm 径の MAS プローブを用い、試料回転周波数を 20 kHz に設定し

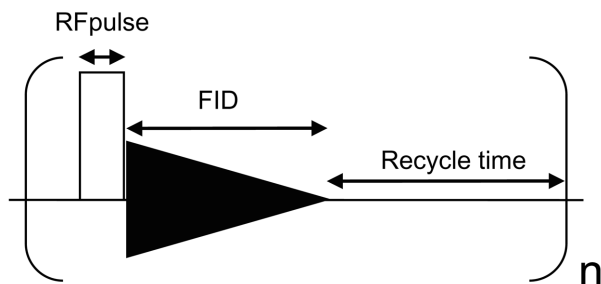


図1 ²⁷Al MASスペクトル測定で用いたパルスシーケンス
Pulse sequence of ²⁷Al MAS spectra

た。

CAS ガラスの高温 in situ ²⁷Al NMR スペクトルの測定には、Varian Infinity + 400 (9.4 T) を用いた。²⁷Al核の共鳴周波数は 104.2 MHz である。測定には自作の Static プローブを用いた¹⁰⁾。Radio Frequency (RF) コイルは Mo 線でソレノイド型とし、試料管は Mo コイルにフィットする Hexagonal Boron Nitride (*h*-BN) 製のものを製作した。高温時のプローブ内部の Mo コイルや試料管、ヒーターの酸化を防ぐために、98%-N₂/2%-H₂ 混合ガスをフローさせた。

また、分子運動の評価のために実施した縦緩和時間 T_1 測定には飽和回復法を用いた。

2.2 実験結果および考察

開発した高温 in situ NMR プローブ (測定可能温度: 室温~1500℃) を用いて、CAS ガラスの温度上昇に伴う Al の化学構造およびダイナミクスの変化を追跡し、スラグの粘性発現メカニズムについて検討した。

2.2.1 CAS ガラス中の Al の局所構造

図2に14.1 T および 18.8 T で測定された CAS ガラスの²⁷Al MAS スペクトルを示す。高磁場側に裾を引いた非対称なピークが観測された。静磁場強度の増加 (14.1 T → 18.8 T) によって、²⁷Al核の2次の核四極子相互作用に起因する線幅の広がりが低減されるため、ピークの半値幅が減少し、分解能が上がるのがわかる。その結果、18.8 T においては、4配位 Al の他に、わずかに存在している5配位 Al のピークが 30 ppm 付近に明瞭に観測された。

また、図2で示された2つのMASスペクトルのピークの重心値の違いから、下記の(1)および(2)式を用いて CAS ガラス中の²⁷Al核の等方性化学シフト値 δ_{iso} および核

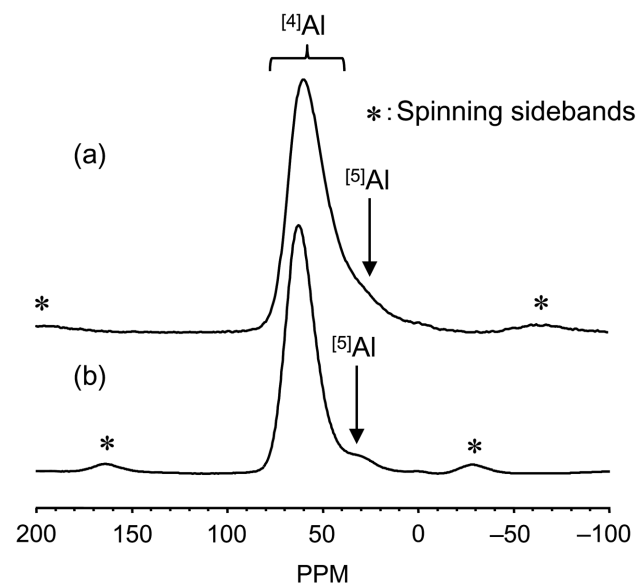


図2 14.1 T (a) および 18.8 T (b) で測定された CAS ガラスの²⁷Al MAS スペクトル
²⁷Al MAS spectra for the CAS glass at 14.1 T (a) and 18.8 T (b)

四極子結合定数 C_Q を算出した¹¹⁾。

$$C_Q \text{ (MHz)} = \left\{ (\delta_{cg(1)} - \delta_{cg(2)}) \left[\frac{\nu_{0(1)}^2 \nu_{0(2)}^2}{\nu_{0(1)}^2 - \nu_{0(2)}^2} \right] (1/6000)(1 + \eta^2/3)^{-1} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

$$\delta_{iso} \text{ (ppm)} = \delta_{cg(1)} + 6000 (C_Q / \nu_{0(1)})^2 (1 + \eta^2/3) \quad (2)$$

ここで、 $\delta_{cg(1)}$ および $\delta_{cg(2)}$ は異なる静磁場強度でのピークの重心値、 $\nu_{0(1)}$ および $\nu_{0(2)}$ は異なる静磁場強度での共鳴周波数、 η ($0 \leq \eta \leq 1$) は非対称因子である。 $\eta = 0$ と仮定し、 $\delta_{cg(1)} = 54.6$ ppm (14.1 T)、 $\delta_{cg(2)} = 60.2$ ppm (18.8 T) を (1) および (2) 式に代入すると、 $C_Q = 7.2$ MHz、 $\delta_{iso} = 67.4$ ppm と算出された。これらは、類似組成 (44 mol% CaO - 14 mol% Al₂O₃ - 42 mol% SiO₂) の 4 配位 Al の値 (C_Q (MHz) = 6.6 MHz、 δ_{iso} (ppm) = 68.9 ppm) に近い値であった¹²⁾。これらの値は、5 配位 Al のピークも考慮されているため、 δ_{iso} が若干低周波数側にシフトしていると考えられる。

2.2.2 温度上昇に伴う CAS ガラス融体の構造変化

25 ~ 1 400°C の温度範囲での CAS ガラス融体の ²⁷Al in situ Static スペクトルを図 3 に示す。室温から 850°C にかけては、ピークトップの位置および線形いずれもほとんど変化が見られないことから、Al の化学構造はほとんど変化していないことがわかった。但し、厳密には 25°C から 850°C にかけて、線幅が 960 Hz 程度減少していることから、局

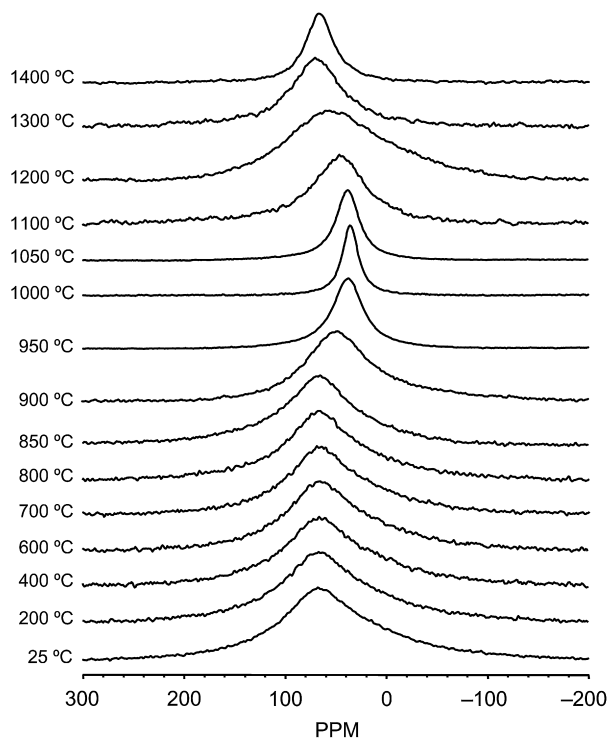


図 3 温度上昇に伴う CAS ガラス融体の ²⁷Al static スペクトルの変化

²⁷Al static spectra for the CAS glass and melt from 25 to 1 400°C

所的な分子運動によって ²⁷Al - ²⁷Al 間の双極子相互作用の一部あるいは全てが平均化されていると考えられる。

一方、850 ~ 1 000°C においては、ピークの様相が大幅に変化した。まず、約 30 ppm もの大幅なピークトップの低周波数側へのシフトが観測された。しかしながら、ピークの重心値は常温のガラス状態とほぼ等しく、この見かけのシフトは分子運動の増加に伴う中央遷移に由来するピークの線幅の減少によって、9.4 T における真の重心値に近づいていることを意味している。1 000°C におけるピークの重心値は 33.5 ppm であり、常温のガラス状態での重心値 (上記で求められたガラスの δ_{iso} および C_Q の値から、(2) 式を利用して 9.4 T の静磁場強度での重心値を計算した値) である 38.7 ppm よりも低周波数側にシフトしていることが明らかとなった。これは、1 000°C における過冷却液体状態においては、Al の平均配位数が若干増加していることを示唆している。

また、線幅が急減に減少し、1 000°C において最もピークが先鋭化した。この温度では、核四極子相互作用を完全に平均化できるほどの分子運動性を有していないため、この線幅の減少は Al - O 結合の開裂と再結合を伴った、隣接する Si⁴⁺ や Al³⁺ の交換反応に起因して、中央遷移のみが平均化されていく様子が捉えられていると考えられる。

1 000°C から 1 300°C にかけては、温度上昇とともにピークの重心値が高周波数側へとシフトしていく様子が観測され、1 300°C でのピークの重心値は 65.1 ppm であった。ここで、2 次の核四極子相互作用によるシフト量 $\delta_Q^{(2)}$ は以下の (3) 式にて与えられる。

$$\delta_Q^{(2)} \text{ (ppm)} = 6000 (C_Q / \nu_0)^2 (1 + \eta^2/3) \quad (3)$$

$\eta = 0$ 、1 000°C での C_Q の値を常温のガラス状態の値 ($C_Q = 7.2$ MHz) と等しいと仮定した場合、 $\delta_Q^{(2)} = 28.7$ ppm となり、これは 1 000°C から 1 400°C にかけてのピークの重心値の変化量 ($\Delta = 29.8$ ppm) とほぼ等しい。以上の結果から、1 000°C におけるピークの重心値は 4 配位 Al と微量の 5 配位 Al の 2 次の核四極子相互作用に起因していることがわかった。すなわち、1 000°C 以上においては、温度上昇に伴い 2 次の核四極子相互作用が徐々に平均化されていき、ピークの重心値が等方性化学シフト値に近づいていく。

一方、線幅に関しては、1 000°C から 1 200°C にかけて、温度が上昇するにしたがって広幅化していくという、奇妙な現象が見られたが、これも核四極子相互作用の効果の減少によって説明できる。分子運動性が向上することで、中央遷移に由来するピークは先鋭化していくが (850 ~ 1 000°C で観測された現象)、しだいにサテライト遷移が中央遷移に近づき、重ね合わさることで、見た目の線幅が増加すると理解できる。同様の現象は、²³Na 核 (核スピン $I = 3/2$) でも観測されている^{13, 14)}。

T_{liq} 以上の温度である1300°Cにおいて、ピークの重心値は65.1 ppmに達しており、これはガラス状態の δ_{iso} (67.4 ppm)と比較して若干低周波数側にシフトしていた。この温度では試料は完全に熔融状態であり、核四極子相互作用は完全に平均化されていることから、この重心値は2次の核四極子相互作用の影響を受けておらず、この温度での δ_{iso} に相当する。したがって、ガラス状態と比較して熔融状態では5配位Alの比率が僅かに増加していることが示唆された。この仮説を実証するために、冷却速度を変化させて合成したCASガラスの ^{27}Al MASスペクトルのピークを比較し、5配位Alの比率に変化が見られるかどうかを検証した。冷却速度を増加させることで、ガラスの仮想温度(T_f)を変化させることができる。 T_f は冷却速度から算出することができ¹⁵⁾、その値を表1にまとめた。

冷却速度を 10^{-1} K/s から 10^5 K/s まで6桁増加させることで、 T_f を75°Cだけ増加させることができ、これらのCASガラスの ^{27}Al MASスペクトルを図4に示した。なお、図4の強度は4配位Alのピーク強度で規格化してある。30 ppm付近の5配位Alに着目すると、 T_f の上昇に伴い、僅かではあるが明らかに5配位Alのピーク強度が増加していることがわかった¹⁶⁾。ピークを波形分離し、各ピークの積分強度比から求めた全Alに対する5配位Alの比率を表1に示した。

以上の結果から、過冷却状態においては、温度の上昇とともに5配位Alの比率が確かに増加していくことが実証された。 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ガラスにおいて、5配位SiがSi同士の交換反応の中間体として存在していることが提案されており¹⁷⁾、

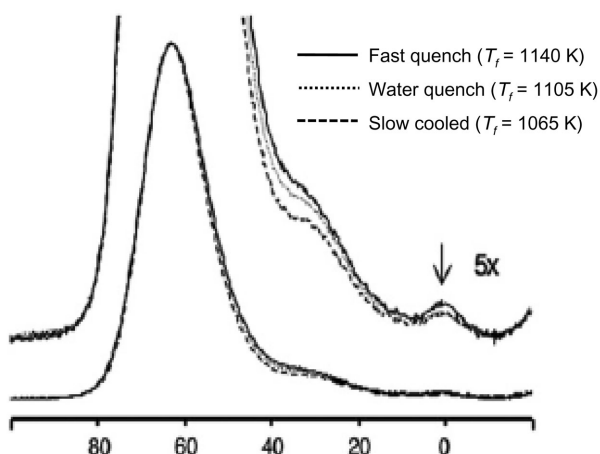


図4 18.8 Tで測定された異なる仮想温度(T_f)を持つCASガラスの ^{27}Al MASスペクトル
 ^{27}Al MAS spectra for the CAS glasses with different T_f

本研究の場合も同様に5配位Alが流動メカニズムの中間体として作用し、温度の上昇とともにその比率が増加することで、隣接するSiやAlとの交換反応が加速され、分子運動性が増加していくものと考えられる。このような5配位型の中間体を形成するためには、Al-Oの結合と開裂を繰り返す必要があるが、Al-O間の結合エネルギーはSi-O間のそれよりも小さいため、5配位Siよりも優先的に5配位Alが形成すると思われる。

1200°C以上では、ピークの線幅が再び減少していく様子が観測された。この温度領域では、 AlO_4 骨格中の Al^{3+} の局所運動の周波数が、サテライト遷移を含むスペクトルの全周波数よりも大きくなるため、核四極子相互作用を含めた全ての異方的相互作用が平均化される。したがって、 Al^{3+} の運動性が高くなるほど、ピークの線幅は減少していく。1300°Cおよび1400°Cにおいては、CASは液体状態(液化温度以上で完全に熔融した状態)であり、4配位Alと5配位Alの交換速度がそれらの化学シフトの差を大きく上回っており、1本のローレンツ型のピークとして観測されていると理解できる。

2.2.3 温度上昇に伴うCASガラス融体のダイナミクスの変化

NMRから得られる核スピンの緩和時間は、分子の運動状態に鋭敏であることが知られている。そこで、室温から1400°Cの温度範囲で T_1 および T_2^* を測定し、各温度領域における分子運動のメカニズムについて考察した。その結果を図5に示す。なお、 T_2^* に関しては、各温度で得られたピークの線幅($T_2^* = 1/\pi$ (FWHM))から求めた。 T_1 は ^{27}Al 核周囲の局所磁場や電場勾配の揺らぎによって引き起こされるため、100 MHzオーダーの非常に速い原子運動に関する情報を与える。 ^{27}Al 核のような $I = 1/2$ 以外の半整数スピン核において、分子運動が遅く $\omega_0 \tau_c < 1$ (ω_0 : ラーモア周波数, τ_c : NMR相関時間)の条件を満たさない場合、核四極子相互作用が存在し、 $(I + 1/2)$ 個の T_1 値を与える。実際、室温でのCASガラスの T_1 は1成分では説明できず、3成分でよくフィットする。しかしながら、本研究では考察を単純にするために全ての温度領域において T_1 を1成分と見なした。

200°C以下では T_1 はほぼ一定値をとっており、200°Cから1200°Cにかけて温度上昇に伴い T_1 は減少していく様子が観測された。特に800°C付近において、急激に T_1 が減少していくことがわかり、 T_g 付近で緩和のメカニズムが変化

表1 冷却速度を変化させて合成したCASガラスの仮想温度(T_f)および5配位Al($^{[5]}\text{Al}$)の比率
 Dependence of fictive temperature and five-coordinated Al concentrations as fractions of total Al on cooling rates

Cooling method	Cooling rate (K/s)	T_f (K)	$^{[5]}\text{Al}/\text{Al}_{\text{total}}$ (%)
Slow cooled	$1 \pm 0.03 \cdot 10^{-1}$	1065 ± 5	6.4 ± 1.0
Water quench	$1 \pm 0.5 \cdot 10^2$	1105 ± 10	7.2 ± 1.0
Fast quench	$1 \pm 0.5 \cdot 10^5$	1140 ± 20	7.6 ± 1.0

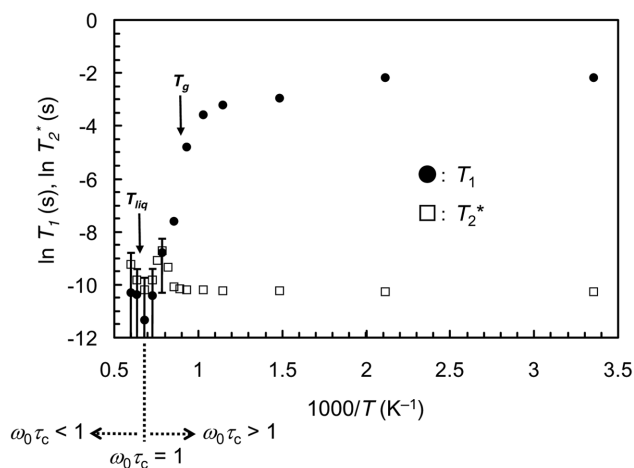


図5 温度上昇に伴うCASガラス融体の²⁷Alの縦緩和時間 T_1 および見かけの横緩和時間 T_2^* の変化
 T_1 and T_2^* for ²⁷Al in the CAS glass and melt from 25 to 1400°C

していることが示唆された。 T_1 は1200°C付近で最小値をとっており、この温度で $\omega_0\tau_c = 1$ となり、最も効率的に縦緩和が起こっていることが明らかとなった。1200°C以上になると、温度上昇に伴い T_1 は逆に増加した。

NMR理論によれば、分子運動が遅く、 τ_c が長い($\omega_0\tau_c > 1$)領域では、 T_1 は T_2^* よりも長い。一方、分子運動が速く、 τ_c が短い($\omega_0\tau_c < 1$)領域では、 T_1 と T_2^* は等しくなるはずである¹⁸⁾。25~1000°Cの比較的低温域においては、この関係を満たしている。しかしながら、1100°C以上になると測定された T_1 は T_2^* よりも短くなっており、上記の理論に矛盾する結果となった。これらの温度領域では、 T_1 が極端に短いため(例えば、1200°Cのとき12.1 μ s)、実験誤差が大きいことが原因であると考えられる。シリケートやアルミノシリケート融体中の²³Naの T_1 測定の過去の実験においては、 T_1 が最小値を与える温度以上では、 T_1 は T_2^* に比べて自然対数(ln)スケールで0.5程度長いことが報告されていることから¹³⁾、この値を本実験に当てはめたときの T_1 測定値の実験誤差(エラーバー)を図5中に記した。

続いて、アレニウスの関係から、各温度域における²⁷Al核の活性化エネルギー E_a を算出した。200~700°Cおよび800~1000°Cでの E_a はそれぞれ10 kJ/molおよび229 kJ/molであり、 T_g 以上ではそれ以下に比べて大幅に E_a が増加していた。

以上の実験結果から、各温度域での緩和メカニズムについて考察した。まず、 T_g 以下の低温域では縦緩和は局所的かつ微小な格子振動によって引き起こされると考えられる。このような振動は振幅の非常に小さく、頻度も少ない。 E_a (10 kJ/mol)も非常に小さいことから、 Al^{3+} は AlO_4 骨格内で局所的かつ微小な振動をしていると理解できる。 T_g 以下において、温度が上昇するに従い、電場勾配の揺らぎに起因する局所運動が速くなり、緩和がより効率的になるため、徐々に T_1 が短くなっていく。さらに温度

が上昇し、 T_g 付近に達すると、上記の局所運動に加え、並進運動が起こり始める。

この温度域での局所運動は、縦緩和を発現するには速くなりすぎており、並進運動が緩和の主原因となっていると考えられる。 T_g から T_1 が最小値を示す1200°Cにかけて、 E_a (229 kJ/mol)が急激に増加する事実も、並進運動の発現を支持している。すなわち、 Al^{3+} の交換反応を含む並進運動を起こすためには、高い活性化状態を経由する必要がある。

T_1 の緩和挙動が800°C付近で劇的に変化するのに対し、ピークの線幅から求められた T_2^* は、900°C付近まではほとんど変化しない。言い換えれば、 T_g 付近の運動性の変化に対しては、ピークの線幅よりも T_1 測定のほうがより敏感に反応していることがわかる。

2.2.4 ミクロな分子運動とマクロな粘性との関係

巨視的物性である粘性と、NMRから得られるミクロな分子運動に関する情報を比較するために、NMR緩和時間の測定結果から τ_c を求めた。非常に粘性の高い、固体状態に近い試料の場合、²⁷Al核のような四極子核の緩和挙動を理解するのは困難であるが、分子運動性が高く、 $\omega_0\tau_c \ll 1$ の条件を満たす領域においては、以下の(4)式にしたがって τ_c を求めることができる¹⁹⁾。

$$1/T_1 = (3/40)[(2I+3)/I^2(2I-1)](1+\eta^2/3)[e^2qQ/h]^2\tau_c \quad (4)$$

ここで、 $e^2qQ/h (=C_Q)$ の値はガラス状態と同じ7.2 MHzと仮定する。また、 T_1 が最小値をとる1200°C以上の温度では、 T_1 が T_2^* に等しく、 $\eta = 0$ と仮定した場合の τ_c の値を図6にプロットした。図6を見ると明らかのように、NMR緩和時間から求められた τ_c は、Vogel-Fulcher-Tamman式から求められた粘性値と非常に良く一致していることがわかった。以上の結果から、NMR緩和とずり緩

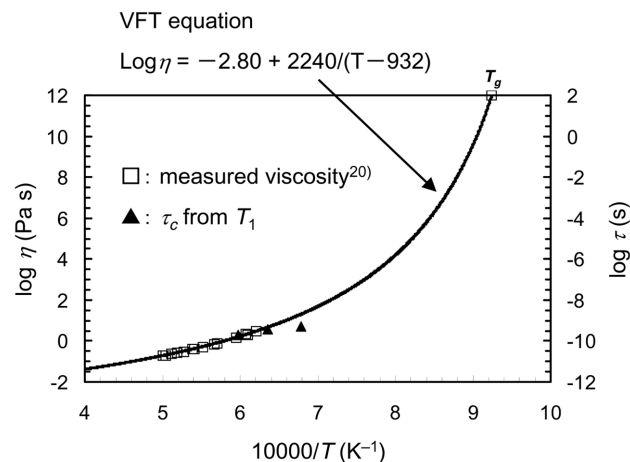


図6 粘性値と相関時間の温度依存性
Plot of \log_{10} of viscosity η , \log_{10} of shear relaxation time τ_s , and \log_{10} of NMR correlation time τ_c for the CAS glass and melt versus inverse temperature

和は同じタイプの原子運動によって支配されており、NMRから得られるミクロな運動は巨視的な運動である粘性と密接に関連していることが明らかとなった。

3. 結 言

本研究で、我々は新たに高温溶融状態のスラグをその場観察できるNMR技術を確立し、過冷却状態～溶融状態のCaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの温度上昇に伴うAlの化学構造およびダイナミクスの変化を追跡し、スラグの粘性発現メカニズムについて検討した。その結果、高温融体の関するいくつかの重要な知見を得た。

- (1) T_g 以下においては、Alの化学構造および分子運動性に大きな変化は見られない。
- (2) T_g 以上の温度では、5配位Alの割合が温度上昇とともに増加していく。 T_{liq} 以上においても配位数の増加が見られていることから、5配位Alが流動メカニズムの中間体として存在していると考えられる。
- (3) T_g 以上の温度では、分子運動のメカニズムにも変化が見られ、 T_g 以下で見られるAlO₄内の局所的な振動に加えて、Al³⁺の交換反応を含む並進運動が主要となる。
- (4) $\omega_0 \tau_c \ll 1$ の条件を満たす高温域においては、 τ_c と粘性値とが非常に良く一致しており、NMRから得られるミクロな運動性がマクロな流動である粘性を支配していることを明らかにした。

以上のように、高温 in situ NMRは急冷した試料の解析では得られない、高温溶融状態の化学構造や運動状態に関する知見を与える。しかしながら、 T_g 以下の温度域においては、分子運動がかなり拘束されているため、Staticスペクトルではピークの分解能が低くなり、有用な構造情報は得にくい。したがって、ガラス状態の詳細な構造情報を得るには、固体高分解能NMR法を用いた方が有効であり、これらの解析技術をうまく使い分けることがポイントであると考えられる。

謝 辞

本研究の高温 in situ NMR解析は、Stanford大学のStebbins教授のもとで行われた研究である。ここに感謝の

意を表す。

参考文献

- 1) Schneider, J., Cicotto, M. A., Panepucci, H.: Cem. Concr. Res. 31, 993(2001)
- 2) Wang, S.-D., Scrivener, K. L.: Cem. Concr. Res. 33, 769(2003)
- 3) Stamboulis, A., Hill, R. G., Law, R. V.: J. Non-Cryst. Solids. 333, 101(2004)
- 4) Hill, R. G., Da Costa, N., Law, R.V.: J. Non-Cryst. Solids. 351, 69(2005)
- 5) Kanehashi, K., Hatakeyama, M., Saito, K., Matsumiya, T.: Tetsu-to-Hagané. 89, 27(2003)
- 6) McMillan, P.: Am. Mineral. 69, 622(1984)
- 7) Frantz, J. D., Mysen, B. O.: Chem. Geol. 121, 155(1995)
- 8) Kanehashi, K., Stebbins, J. F.: J. Non-Cryst. Solids. 353, 4001(2007)
- 9) Gruener, G., De Sousa Meneses, D., Odier, P., Loup, J. P.: J. Non-Cryst. Solids. 281, 117(2001)
- 10) Stebbins, J. F.: Chem. Rev. 91, 1353(1991)
- 11) Mackenzie, K. J. D., Smith, M. E.: Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1st ed. Oxford, Pergamon, 2002, p.68
- 12) Neuville, D. R., Cormier, L., Massiot, D.: Chem. Geol. 229, 173(2006)
- 13) George, A. M., Stebbins, J. F.: Phys. Chem. Minerals. 23, 526(1996)
- 14) George, A. M., Sen, S., Stebbins, J. F.: Solid State Nucl. Magn. Reson. 10, 9(1997)
- 15) Toplis, M. J., Gottsmann, J., Knoche, R., Dingwell, D.: Geochim. Cosmochim. Acta. 65, 5169(2001)
- 16) Stebbins, J. F., Dubinsky, E. V., Kanehashi, K., Kelsey, K. E.: Geochim. Cosmochim. Acta. 72, 910(2008)
- 17) Farnan, I., Stebbins, J. F.: Science. 265, 1206(1994)
- 18) Mackenzie, K. J. D., Smith, M. E.: Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1st ed. Oxford, Pergamon, 2002, p.104
- 19) Abragam, A.: Principles of Nuclear Magnetism. 1st ed. Oxford, Clarendon Press, 1961
- 20) Urbain, G., Bottinga, Y., Richet, P.: Geochim. Cosmochim. Acta. 46, 1061(1982)



金橋康二 Koji KANEHASHI
先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2264