

千葉大学大学院工学研究科

修士論文

^1H NMR 多次元緩和相関法による
セメント材料中水分子の動的挙動解析

共生応用化学専攻
共生応用化学コース

古瀬 佑馬

平成 26 年 3 月提出

目次

第 1 章	序論	2
1.1	本研究の背景	2
1.2	本研究の目的	3
第 2 章	緩和時間解析の理論	4
2.1	緩和時間	4
第 3 章	2次元緩和相関法によるセメントペーストの解析	6
3.1	実験	6
第 4 章	2次元緩和相関法によるモルタルペーストの解析	7
4.1	実験	7
第 5 章	モルタル強度試験	8
5.1	実験	8
第 6 章	水分子ダイナミクスの考察	9
6.1	回転相関時間	9
第 7 章	結論	10
	参考文献	11

目次

1.1	Analytical methods and porous structural model	3
2.1	Inversion recovery pulse sequence	5
2.2	τ vs. $M(\tau)$ on inversion recovery sequence.	5

表目次

1.1	Oxide composition (Wt.%)	2
-----	------------------------------------	---

概要

T_1 や T_2 のようにマクロ良く使う数式はマクロを使うと読みやすいし、後で記号を変えるときに統一できます。

2次元 $T_1 - T_2$ 測定は磁場強度の異なる核磁気共鳴装置を用いて実施し、計測された T_1 値の比較により水和反応で形成される各種空隙を充填する水分子の回転相関時間を求めた。またモルタル試料中の水分を凍結させて $T_1 - T_2$ 測定を行い、Gibbs-Thomson 式から空隙径を算出した。モルタルペーストに対して実施した $T_2 - T_2$ 相関測定はキャピラリー空隙を満たす水分子と水和生成物であるエトリンガイト鉱物近傍に存在する水分子の間で交換が生じることを明らかにした。

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

化学式は mhchem パッケージを使うと良いです。文章中では “SiO₂” のように使います。化学式の場合は以下の用に使います。



複数の化学式は以下のようにします。芳香族がたくさんあるようなあまり難しい化学式は eps ファイルを作った方が良いと思います。



表の例は以下のとおりです。正直、latex で表は作りにくいです。excell で表を作って変換するのも良いかと思うと思います。

<http://www.vector.co.jp/soft/win95/writing/se091052.html>

Table1.1: Oxide composition (Wt.%)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
56	18	9	9	64.2	21.0	5.3	3.0	2.1

次のように表を参照します。

Table 1.1 の酸化物組成からもわかるように、セメントは多成分の酸化物材料であり一言にセメント水和反応と言っても複数の鉱物が寄与する複雑な反応機構である。代表して C₃S と C₂S の反応式を以下に示す。

図は以下のようにします。ページ幅の 0.8 倍のように相対値で指定すると紙に対するサイズが揃って良いです。また ps2epsi で eps ファイルの余計な margin を削ると良いです。なお eps ファイルの viewer は gv がおすすめです。cygwin で install できます。

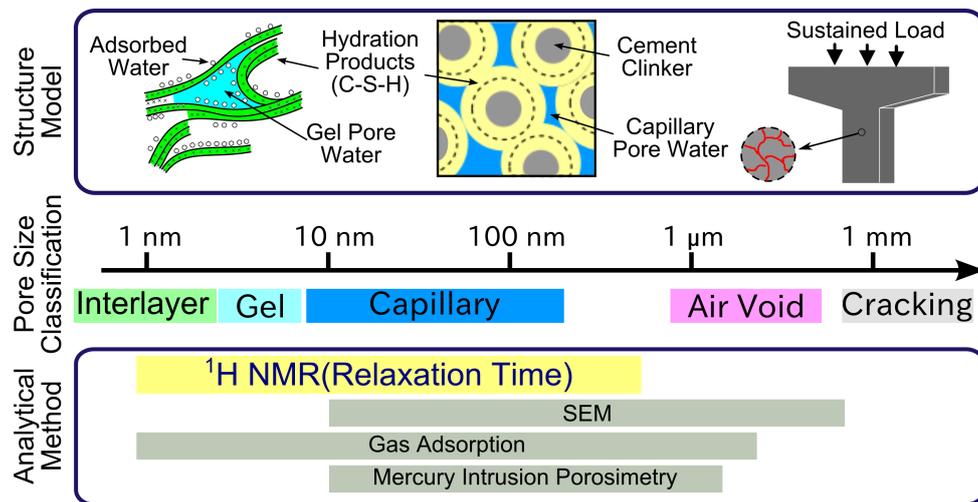


Figure1.1: Analytical methods and porous structural model

1.2 本研究の目的

NMR における多様な 2 次元相関法は 1 次元スペクトルで分解できない複雑な化学種を識別する手法として広く利用される。同様に緩和時間を軸として多次元に拡張してセメント水和反応の解析を行うことは、これまで不可能であったダイナミクスに基づく水分子の状態解析を可能にすると考えられる。そこで本研究は縦および横緩和時間 (T_1 , T_2) を 2 次元に拡張した 2 次元緩和相関法を利用してセメント材料中水分子の詳細なキャラクタリゼーションを行うことを目的とした。

第 2 章

緩和時間解析の理論

2.1 緩和時間

以下のように数式を定義して参照する。

$$f = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.1)$$

核磁気共鳴法 (NMR) は磁場中に置かれた原子核のエネルギー遷移を利用した分光法であり、有機、無機、高分子と材料を問わない構造解析手法として広く普及している。本節は NMR の原理と分子運動性を特徴付けるパラメーターである緩和時間 [1–3] について説明する。

2.1.1 磁気共鳴の原理と緩和時間

半整数の核スピン量子数を持つ原子核は磁場中に置かれると静磁場強度 (B_0) に比例した回転速度で歳差運動する。この時の回転周波数を Larmor 周波数と呼び、式 (2.1) で定義される。ここで γ は磁気回転比で、原子核に固有の値を持つ。

2.1.2 緩和時間測定

縦緩和時間 (T_1)

T_1 は Inversion Recovery(反転回復)法で計測される。Figure 2.1 は Inversion Recovery 法のパルスシーケンスを示す。 π は磁化を 180° 回転させるための励起パルス、同様に $\pi/2$ は磁化を 90° 回転させるためのパルスを表す。Fig. 2.1 で π パルスによって励起された磁化は時間の経過と共に平衡状態である静磁場方向に戻る。平衡状態に戻る途中で $\pi/2$ パルスをさらに印加することで τ の期間に回復した縦磁化強度を計測する。Fig. 2.2 は回復時間 τ に応じた縦磁化強度 $M(\tau)$ の変化を示す。

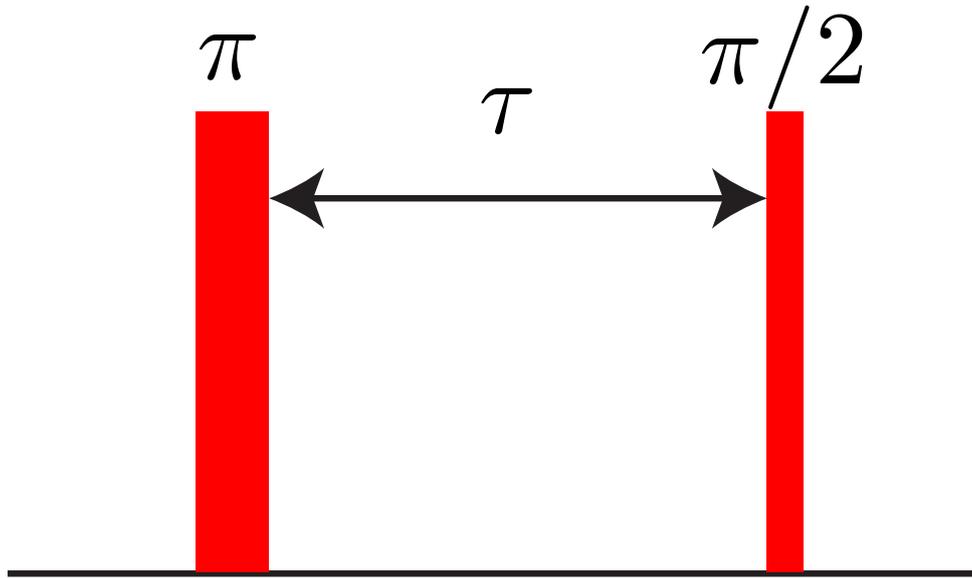


Figure2.1: Inversion recovery pulse sequence

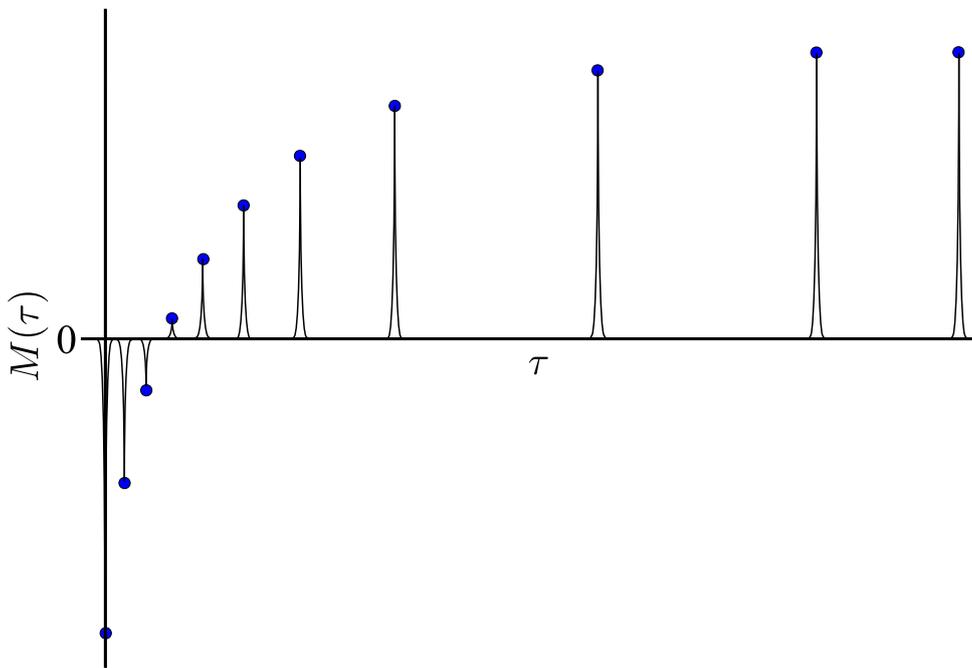


Figure2.2: τ vs. $M(\tau)$ on inversion recovery sequence.

2.1.3 2次元逆ラプラス変換

密度関数 $F(T_1, T_2)$ および $F(T_2, T_2)$ は

第 3 章

2次元緩和相関法によるセメントペーストの解析

本章は第 2 章で述べた 2 次元緩和相関測定の原理や緩和時間解析の理論を踏まえ、白色セメントペーストを対象に行った $T_1 - T_2$ 測定について記す。測定は磁場強度や測定温度をパラメーターとして行い、得られた 2 次元スペクトルから水分子のキャラクタリゼーションを考察した。

3.1 実験

3.1.1 試料調製

測定は白色セメント (太平洋セメント社製) とイオン交換水で調製されたセメ

第 4 章

2次元緩和相関法によるモルタルペーストの解析

本章はモルタルペーストを対象とした2次元緩和相関測定について記す。第3章に記したセメントペーストの解析に加え、養生温度が異なる試料の $T_1 - T_2$ 相関測定と $T_2 - T_2$ 相関測定を行い、空隙構造を充填する水分子の運動性を評価した。

4.1 実験

4.1.1 試料調製

測定はセメントペーストに砂を混練して得られるモルタルペーストにより行った。

第 5 章

モルタル強度試験

多孔質材料の強度は空隙率によって定まるという経験則があり、セメント硬化体については全空隙容積に占める C-S-H の体積 (ゲルスペース比) と圧縮強度の関係が広く知られている [4]

$$\text{ゲルスペース比} = \frac{V_{C-S-H} + V_{\text{ゲル空隙水}}}{V_{C-S-H} + V_{\text{ゲル空隙水}} + V_{\text{キャピラリー空隙}} + V_{\text{キャピラリー空隙水}}} \quad (5.1)$$

ここで V_{C-S-H} は C-S-H の体積, $V_{\text{ゲル空隙水}}$ はゲル空隙を充填する水分の体積, $V_{\text{キャピラリー空隙}}$ はキャピラリー空隙の体積, $V_{\text{キャピラリー空隙水}}$ はキャピラリー空隙を満たす水の体積をそれぞれ表す。

そこで $T_1 - T_2$ で算出されるゲル空隙水の存在比と圧縮強度の相関を調べるために、モルタル圧縮強度試験を行った。

5.1 実験

5.1.1 試料調製

圧縮強度試験用の試料は JIS R 5201 に準拠して調製した。まず、セメントと水をボウルに入れてモルタル混練用ミキサー (丸東製作所) で 30 秒間低速 (回転:140

第 6 章

水分子ダイナミクスの考察

2次元緩和相関測定の結果に基づき、細孔を充填する水分子の動的挙動について考察する。

6.1 回転相関時間

$T_1 - T_2$ スペクトルより、0.54 T と 11.7 T で計測されたキャピラリー空隙水の T_1 値の比は $T_{1,a}/T_{1,A} \simeq 3.75$ である。同様に、各静磁場強度で計測したゲル空隙水の T_1 値の比は $T_{1,b}/T_{1,B} \simeq 17.7$ である。よってキャピラリー空隙とゲル空隙を充填する水分子の τ_c はより、 1.3×10^{-9} および 2.5×10^{-9} s と求まる。

第7章

結論

セメント硬化体の微細構造に内包される水分子のキャラクタリゼーションを目的に、 ^1H NMR による $T_1 - T_2$ ならびに $T_2 - T_2$ の2次元緩和相関測定を行い、得られた2次元スペクトルから水和反応で形成される微細空隙構造と水分子の動的挙動について考察した。

参考文献

- [1] 山田順治, 有泉昌, わかりやすいセメントとコンクリートの知識, 鹿島出版会 (1982).
- [2] T. C. Powers, “Structure and physical properties of hardened portland cement paste”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 1–6 (1958).
- [3] 土木学会, “2007年制定コンクリート標準示方書 [設計編]”, (2007).
- [4] S. Brooks, J. Sharp, R. Mangabhai, *Calcium aluminat cements*, volume 8 (1990).

謝辞

本修士論文は千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻の極限環境材料化学研究室にて岩館泰彦教授，西山伸准教授，大窪貴洋助教のご指導の下に行った研究をまとめたものです。諸先生方には熱心なご指導，数多くの適切なアドバイスを賜りました。心から感謝申し上げます。