

X線回折法によるセメント材料の定量分析

—フリーライムと混合セメントの評価—

葛巻 貴大*, 大淵 敦司**, 笠利 実希*, 小澤 哲也***

X線回折装置は、セメント製造現場での工程・品質管理用途で広く利用されている。本稿では、X線回折法を用いた、クリンカー中のフリーライムの精確な定量法および混合セメント中の混合材の正確な定量法について述べる。

フリーライムの精確な定量法として、定量分析の精度を向上させるために部分積算測定を、正確度を向上させるためにスケール因子を検量線に適用した。検量線作成時とはマトリックス成分が異なる場合でも、ライムの定量値は仕込み添加量と非常に近く、そのばらつきも十分に小さかった。

混合セメント中の混合材の正確な定量法として、WPPF法による定量時に、ハローにRIR値を設定した。3成分系模擬混合セメントの評価を行った結果、混合剤の添加量と解析値は高い一致を示した。

1. はじめに

セメントは、コンクリートを作るための材料のひとつで、主成分であるクリンカーに石膏や混合剤などを加えて作られた灰色の粉末である。セメントの種類は、ポルトランドセメント(以下セメント)、混合セメント(高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント)、エコセメントなどがあり、目的に応じて利用されている。セメントの製造工程は、原料工程・焼成工程・仕上げ工程の3工程からなる⁽¹⁾。原料工程ではクリンカーの原料である石灰石、粘土、珪石、鉄原料などを調合・粉碎し、調合原料を作製する。焼成工程では、原料工程で作製された調合原料を焼成してクリンカーを製造する。仕上げ工程では、クリンカーに石膏、少量混合成分(石灰石、高炉スラグ、シリカ質混合剤、フライアッシュ)を加え、最終製品としてのセメントを作製する。これらの各工程においては、蛍光X線分析装置(XRF)を用いた元素組成分析による工程・品質管理が広く行われている。

セメントの特性は、セメントを構成する各鉱物の量比(鉱物組成)により決定する。従来、鉱物組成の管理は、元素分析の結果から理論計算にて算出(Bogue法⁽²⁾)されていたが、この方法では、セメント中の微量成分の影響やクリンカーの焼成状態などは考慮されていなかったため、実際の鉱物組成と差が生じる場合が多い。近年では、X線回折法(XRD)を用いた鉱物組成

の管理が重要視されており、特に焼成工程・仕上げ工程において、この管理が行われている。焼成工程では、クリンカーの主成分であるエーライト($C_3S: 3CaO \cdot SiO_2$)、ビーライト($C_2S: 2CaO \cdot SiO_2$)、アルミネート($C_3A: 3CaO \cdot Al_2O_3$)、フェライト($C_4AF: 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)に加え、微量成分であるフリーライム含有量の評価が特に重要視されている。フリーライムは、ロータリーキルンでの調合原料の焼成が不十分な場合に、セメントの主成分である二酸化ケイ素や酸化アルミニウムと十分に反応せずに残った遊離酸化カルシウム(f.CaO)であり、未反応石灰、遊離石灰とも呼ばれる。フリーライム含有量の評価は、キルンの燃焼条件をコントロールする上で非常に重要である。通常、フリーライムの含有量は概ね0.3–2.0%の間で管理されており、0.1%オーダーでの精確な評価が求められている。しかし、フリーライムは吸湿性を有し、空気中の水分との水和反応により短時間で水酸化カルシウムへと変化するため、迅速な評価が必要である。また、セメント中に残存したフリーライムが水和反応を起こすと、体積膨張によりコンクリートにひび割れが生じることがあり、クリンカーの品質管理としてフリーライムの定量は非常に重要である。仕上げ工程では、セメント鉱物の評価のみならず、非晶質成分である混合剤(高炉スラグ、シリカフェーム、フライアッシュ)の添加量の評価も重要である。近年、環境負荷軽減のために、産業廃棄物である高炉スラグ、シリカフェーム、フライアッシュを利用した混合セメントの使用量が増えている。例えば、高炉スラグを混合材と

* 株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

** Rigaku Americas Corporation

*** 株式会社リガク X線機器事業部

する高炉セメントは、普通セメントと比較して、水和熱が低い、化学抵抗性が大きい等の特長がある。この性質はスラグの分量により決まるため、非晶質成分の正確な評価は重要である。ここでは、XRDを用いたフリーライムと非晶質成分の定量分析について述べる。

2. フリーライム含有量の精確な評価

2.1. 実験内容

前述の通り、ロータリーキルンの管理や水和反応による体積膨張のために、焼成工程におけるフリーライム含有量は0.1%オーダーで精確な評価が必要とされている。フリーライムの定量分析法として多くのセメント工場では、ASTM InternationalのASTM C114-18⁽³⁾、日本セメント協会JCASI-01:1997⁽⁴⁾に記載されている滴定法が適用されている。しかし、滴定法は目視で溶液が変色する終点を見極める必要があるため、分析者によって分析値にばらつきが生じやすい手法である。

フリーライムは結晶性物質であることからX線回折法による分析が有効であり、例えばRietveld解析⁽⁵⁾により定量分析を行うことができる⁽⁶⁾。しかし、フリーライム含有量は概ね0.3–2.0%と少量であり、0.1%オーダーでの評価を行うためには、分析の精度と正確度を向上させる必要がある。ここでは、定量分析の精度向上のため、部分積算測定を適用した。また、正確度向上のため、Rietveld解析の結果から得られるスケール因子を用いたスケール因子検量線法を適用した。検量線用試料は、研究用セメント(セメント協会)に、CaO試薬(三津和化学社製、99.99%)をCaO濃度で0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0 mass%添加した。また、スケール因子検量線法によるフリーライムの定量分析の正確度を確認するため、蛍光X線分析用セメント標準物質601A-1, 601A-2に、CaO試薬を1.0 mass%添加した分析試料を作製した。CaO試薬は水酸化カルシウムや炭酸カルシウムへと変質している可能性があるため、予め1000°Cで加熱処理を行いCaO粉末とし実験に用いた。検量線用試料・分析試料の調製は、ヘキサソに浸しながらメノウ乳鉢を用いて混合した。X線回折分析は、高速1次元検出器D/teX Ultra2を搭載したデスクトップX線回折装置MiniFlex(リガク製)を用いて、ターゲットをCuK α 、管電圧を40 kV、管電流を15 mA (600 W)で測定を行った。解析には、X線分析統合ソフトウェアSmartLab Studio IIを用いた。

2.2. 部分積算測定を用いたRietveld解析による微量成分の定量精度向上

粉末X線回折法で一般的に用いられるWPPF(Whole Powder Pattern Fitting)法は、格子定数などから理論回折パターンを作成し、これを最小二乗法で実測の回折パターンにフィッティングする手法である。この時、

各回折ピークの積分強度を結晶構造モデルから算出したものをRietveld解析と呼ぶ。Rietveld解析では、最適化した構成結晶成分のスケール因子から、式(1)を用いて含有結晶成分を定量することができる。

$$X_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j} \quad (1)$$

ここで X_i は分析成分 i の質量分率、 s はスケール因子、 Z は単位胞中に含まれる化学式数、 M は式量、 V は単位胞の体積である。

フリーライムのように吸湿性が高い試料では、迅速な測定が求められているが⁽⁶⁾、Rietveld解析には全回折パターンが必要であるため(例えば $2\theta=10-90^\circ$)、測定時間は長くなりやすい。近年では、高速検出器を搭載した卓上型X線回折装置を用いることにより、従来の装置に比べ短時間で高強度なデータの取得が可能になってきたが、フリーライムのような微量成分の定量精度は、微量成分由来の回折ピークの S/N 比に依存するため、必ずしも十分ではない。Rietveld解析で微量成分の定量精度を向上させるには、ノイズが少ない(統計変動の影響が小さい)回折パターンが必要であり、回折パターン全体の強度を高くし S/N 比を大きくするためには、測定に長時間を要する。ここでは、全回折パターンの取得とは別に微量成分由来の回折ピークのみを別途数回測定して積算する「部分積算測定」を適用した。部分積算測定により微量成分由来の回折ピークの S/N 比を向上させることで、短時間での微量成分の分析精度向上が期待される。部分積算測定の模式図を図1に示す。

部分積算測定では、①全回折パターンを取得した後、②微量成分由来の回折ピークのみを繰り返し測定し、③その後①と②のデータを加算し、④測定時間で③のデータを規格化する。この測定により、微量成分由来の回折ピークの S/N 比を短時間で抑制することができる。

部分積算測定の効果を明らかにするため、同一試料に対して部分積算測定を実施しない場合(通常測定)と実施した場合におけるRietveld解析結果の定量精度を確認した。合計測定時間は8分間とし、通常測定では全回折パターンを8分間で、部分積算測定では全回折パターンを4分間、CaO(200)と(220)の回折ピークをさらに4分かけて測定した。両測定におけるフリーライムの定量精度の比較を表1に示す。それぞれの測定法で5回の単純繰り返し測定を行ったところ、部分積算測定の方が標準偏差は小さく、通常測定と比較して定量精度が向上した。このため、微量成分であるフリーライムの測定法として、部分積算測定が有効であることがわかる。

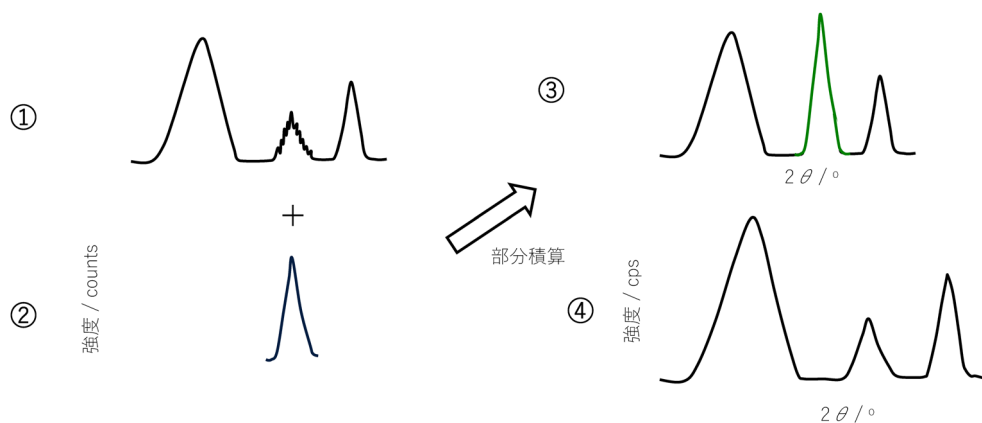


図1. 部分積分測定概念図.

表1. 通常測定と部分積分測定によるフリーライムの定量精度の比較.

測定手法	定量値1 (mass%)	定量値2 (mass%)	定量値3 (mass%)	定量値4 (mass%)	定量値5 (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (σ)	RSD (%)
通常測定	1.17	1.17	1.11	1.11	1.11	1.13	0.03	2.90
部分積分測定	1.16	1.14	1.16	1.12	1.11	1.14	0.02	2.00

2.3. スケール因子検量線法を用いたフリーライムの正確な定量分析

XRDを用いたフリーライムの正確な定量分析には、Rietveld解析および検量線法共に問題がある。Rietveld解析では、定量分析時に定量対象相の合計値を100%に規格化する。このことは、未同定の結晶成分・非晶質成分が存在する場合、定量結果の系統誤差の要因となる。この系統誤差は、特に微量成分の定量分析に影響を与えるため、セメント材料のように含有成分が多い物質の場合には、Rietveld解析を用いた微量成分の正確な定量分析は困難なことが多い。一方、微量成分の古典的定量分析法として、検量線法が使用されている。これは定量対象となる結晶相由来の回折ピークの積分強度と濃度が相関関係を持つことを前提に、検量線を作成して定量分析を行うものである。検量線法は特定の回折ピークのみを用いて一つの結晶成分の定量値を得る手法であるため、未同定の結晶成分・非晶質成分の存在による定量結果の系統誤差は生じない。単独ピークが得られれば、微量成分でもRietveld解析と比較してより正確な評価が可能である。しかし、フリーライムの場合、単独ピークが得られず、フリーライム由来の回折ピークがクリンカーの主成分由来の回折ピークと重なる。図2にフリーライムの最強線が出現する $2\theta=37^\circ$ 付近のX線回折パターンとセメントの主成分であるビーライト、アルミネートとライム(フリーライム)の計算データの重ね書きを示す。

特にビーライト由来の回折ピークはフリーライム由来の回折ピークと重なるため、単独のライム回折ピークを選択することができない。そのため、通常の積分

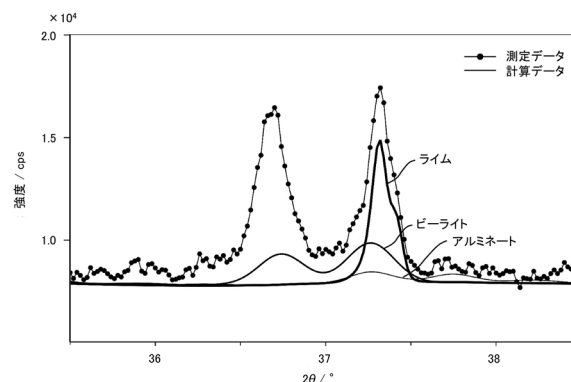


図2. フリーライム由来の回折ピークと他成分由来の回折ピークとの重なり.

強度を用いる検量線法では、ビーライト含有量の変化がフリーライムの回折強度の分離に影響を及ぼし、正確な評価が難しい。実際、CaO濃度と積分強度を用いて作成した検量線を用いて、検量線用試料とは異なるマトリックスビーライト含有量のマトリックスを持つ2種類のセメント試料中のフリーライムの定量分析を行ったところ、調製値1.00 mass%に対して解析値はそれぞれ1.16, 1.13 mass%であり、0.1 mass%オーダーでの正確な定量分析を行うことはできなかった(表2)。このような問題解決のため、回折ピークの積分強度ではなく、Rietveld解析で得られるスケール因子を検量線法に適用する方法を検討した。

スケール因子は、相対計算強度を絶対観測強度に合わせるためのパラメーターであるため、各結晶相の積分強度に比例して増減する。つまり、Rietveld解析により最適化されたスケール因子は、ピーク分離後の積

表2. 検量線法によるマトリックスが異なる2種類のセメント中フリーライムの定量分析結果.

ライムの添加量 (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (σ)	平均値-ライムの添加量 (mass%)
1.00	1.16	0.02	0.16
1.00	1.13	0.04	0.13

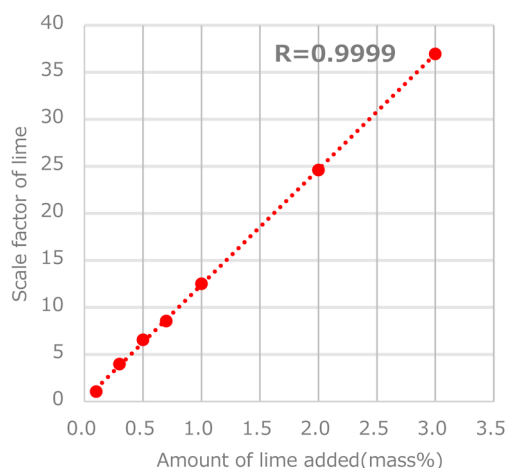


図3. スケール因子を用いたライムの検量線.

分強度とみなすことができる. スケール因子を検量線の積分強度の代わりに用いることで, 被検成分のピークが他の共存成分のピークと重なっている場合にも, 重なり補正をすることなく正確な定量値を求められる可能性が高い.

フリーライムの定量精度向上のため, 各試料の測定には, 部分積算測定を用いた. スケール因子を用いて作成したスケール因子検量線(図3)はCaO濃度0.1–3.0 mass%の間で良好な直線性を示した. 表3には, 図3の検量線を用いた, マトリックスが異なる2種類のセメント中のフリーライムの算出結果を示す. 各試料について, 5回の単純繰り返し測定を行ったところ, ライムの定量値は仕込み添加量と非常に近く, そのばらつきも十分に小さかった. 以上の結果から, 部分積算測定とスケール因子検量線法を組み合わせることで, フリーライムの精確な評価が可能であることがわかった.

3. 混合セメント中の非晶質成分量の正確な評価

3.1. 実験内容

コンクリート材料の中でセメントは用途に合わせて様々な種類があるが, その中でセメントの製造では焼成過程が必要であり, その時に最も二酸化炭素を排出する($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). 二酸化炭素排出量の抑制には, 単位コンクリート当たりのセメント量を減らすことが効果的である. 混合セメントはセメントと高炉スラグなどとの混合物であり, 高炉スラグは焼成が不要

表3. スケール因子検量線法によるマトリックスが異なる2種類のセメント中フリーライムの定量分析結果.

ライムの添加量 (mass%)	平均値 (mass%)	標準偏差 (σ)	平均値-ライムの添加量 (mass%)
1.00	1.03	0.02	0.03
1.00	1.02	0.03	0.02

なため, その混合量に比例してセメント製造時に発生する二酸化炭素を削減することができる. 混合セメントの利用拡大は, 非エネルギー起源二酸化炭素削減対策として効果が期待されている⁽⁷⁾. また, 混合セメントには, 普通セメントと比較すると様々な特長がある. 例えば, 混合セメントの中で最も使用されている高炉セメントの特長は, 普通セメントと比べて, 水和熱が低い, 化学抵抗性が大きいこと等であり, この性質は, 混合材の分量により変化する. 混合セメントの材料として使用される高炉スラグ, シリカフェーム, フライアッシュの主構成成分は非晶質であるため, 正確な非晶質成分の評価は極めて重要である.

Rietveld解析に内部標準法を組み合わせることで, 非晶質成分の定量分析を行うことができる⁽⁸⁾. 内部標準法では試料に既知量の内部標準物質を添加することで, 式(1)により算出される含有結晶相の質量分率 W_i と内部標準物質のRietveld解析値と添加量から, 非晶質濃度を計算することができる.

$$C_i = \frac{X_i \times 100}{C'_{\text{STD}}} \times C_{\text{STD}} \quad (2)$$

$$C_A = 100 - C_{\text{STD}} - \sum C'_i \quad (3)$$

式(2)と式(3)より, 非晶質濃度 C_A は非晶質成分を含む残分の濃度(mass%)として計算される. ここで C_{STD} は添加した内部標準物質の濃度(mass%), C'_{STD} はRietveld解析により得られた内標準物質の解析値(mass%), C_i は内部標準法により求めた結晶相 i の濃度(mass%)である. セメント材料に添加する内部標準物質として, コランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)が用いられることが多い⁽⁹⁾. コランダムは, 常温・常圧下で安定な物質であり, セメントを構成する結晶相ではなく, 混合による変質がほとんどないことがその理由として挙げられる. 内部標準法は従来より使用されてきた手法であるが, 内部標準物質をセメントに混合する必要があるが, 操作が煩雑となる.

SmartLab StudioIIでは試料の混合を伴わないスタンダードレスな非晶質定量法として, WPPF法による定量分析時に, 非晶質成分由来の回折パターン(以下ハロー)にRIR(Reference Intensity Ratio)値⁽¹⁰⁾を設定することにより非晶質成分の定量分析を行うことができる⁽¹¹⁾. X線回折法の定量分析法の一つであるRIR法は, 内部標準物質を添加することなく, また検量線を

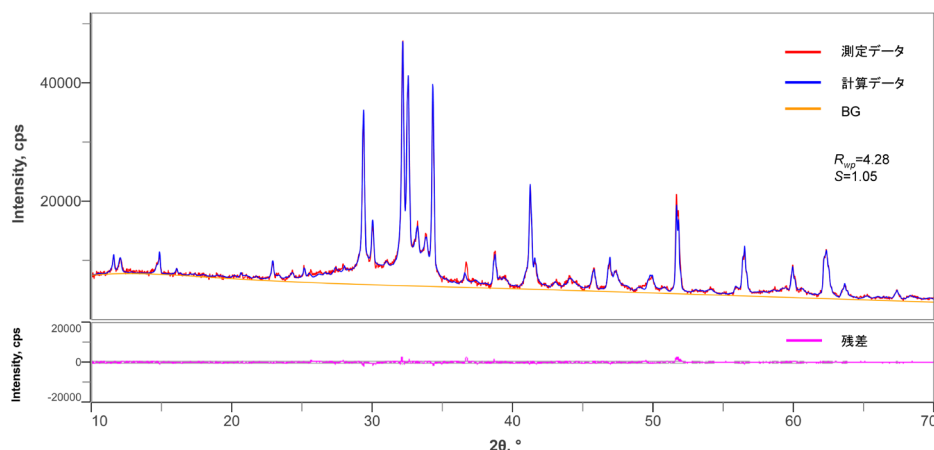


図4. 模擬高炉セメントのRietveld解析結果.

作成することなく、RIR値を用いて結晶成分と非晶質成分の定量分析を行うことができる。RIR値は、定量成分とコランダム等の等量混合物の強度比として表した数値であり、式(4)からRIR法により定量成分の質量分率を求めることができる。

$$W_i \propto \frac{I_i^{\max}}{R_i} \quad (4)$$

W_i は分析成分iの重量分率、 I_i^{\max} は最強線強度、 R_i はRIR値である。WPPF法による定量時に、ハローにRIR値を設定されていれば、非晶質成分は式(5)から定量することができる。

$$W_A = \frac{S_A/R_A}{\sum S_i/R_i} \quad (5)$$

W_A は非晶質の重量分率、 S_A はRietveld解析により求めたスケール因子、 R_A はRIR値である。

本手法を非晶質の定量分析に適用するための模擬高炉セメントは、マトリックスとしての研究用セメント(セメント協会)に高炉スラグを40.0, 42.5, 45.0 mass%とした添加したものを用いた。また、本手法の3成分系混合セメントへの適用検討のため、セメント：高炉スラグ：フライアッシュの割合を、4.5：4：1.5, 5：2：3とし

た2種類の模擬混合セメントを作成した。被検試料の混合条件、使用装置とその条件(ターゲット、管電圧、管電流)、使用ソフトウェアは2.1項と同様とした。

3.2. RIR値を用いたWPPF法による混合セメント中非晶質成分の定量分析の評価

高炉セメントは、高炉スラグ含有量が5–30%のものをA種、30–60%のものをB種、60–70%のものはC種と分類される。現在最も使用されている高炉セメントはB種であり、市販の高炉セメントB種のスラグ含有量は40–45%である。図4にスラグ含有量40.0–45.0%に調製した模擬高炉セメントのRietveld解析結果を、表4にRIR法/Rietveld解析による定量分析結果を示す。解析には、SmartLab Studio IIによるテンプレート機能を用いた。Rietveld解析では、得られる定量値は解析条件に依存するため、同じ測定データでも定量結果が異なることが多い。そこで、まずスラグ含有量40 mass%の解析を行い、その解析条件をテンプレートとして複数の試料に対して適用した。テンプレート機能を用いることで、同初期値および条件で解析を行うことができ、各試料のスラグ含有量とRietveld解析による定量値は非常によく一致した(表4)。

近年では、セメントと1種類の混合剤を用いた2成分系の混合セメントだけではなく、セメントに2種類の混合材を用いた3成分系の混合セメントの研究が行われている⁽¹²⁾。表5に3成分系混合セメントの解析結果を示す。なお、フライアッシュには非晶質成分以外に、結晶成分としてQuartzとMulliteが含まれているため、これらの値を合算してフライアッシュ量とした。高炉スラグとフライアッシュ中の非晶質成分にそ

表4. 模擬高炉セメントのRietveld定量結果.

高炉スラグの添加量 (mass%)	40.0	42.5	45.0
高炉スラグの定量値 (mass%)	40.3	42.5	45.4

表5. 模擬混合セメントのRietveld定量結果.

混合剤の添加量 (mass%)	高炉スラグ：フライアッシュ 15：40	高炉スラグ：フライアッシュ 30：20
混合剤の定量値 (mass%)	14.76：40.7	29.94：20.0

れぞれRIR値を設定し、テンプレート機能を用いて解析を行った結果、各試料中の高炉スラグおよびフライアッシュ含有量は、調製値と非常に高い一致を示した(表5)。このように、WPPF法による定量分析時に、ハローにRIR値を設定することにより、内部標準物質の混合や検量線の作成を行うことなく、簡便で正確な非晶質成分量の評価が可能である。さらに、テンプレート機能を用いることで、解析者に依存せずに誰でも同じ解析結果を得ることができる。

4. まとめ

X線回折法を用いたフリーライムおよび混合セメントの評価例を示した。部分積算測定とスケール因子検量線法を組み合わせることで、クリンカー中の微量成分であるフリーライムの精確な評価が可能である。さらにWPPF法による定量時に、ハローにRIR値を設定することにより、混合セメント中の混合剤(高炉スラグ、フライアッシュ)の正確な評価が可能である。このように、X線回折法はセメント材料の評価に非常に有効である。

参考文献

- (1) 一般社団法人セメント協会：セメントの常識(2016)。
- (2) R. H. Bogue: *Ind. Eng. Chem.*, **1** (1929), 192–197.
- (3) ASTM International: ASTM C-114-18, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*, (2018)。
- (4) セメント協会研究所：セメント協会標準試験方法, JCAS I-01, 「遊離酸化カルシウムの定量方法」, (1997)。
- (5) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969), 65.
- (6) 大淵敦司, 葛巻貴大, 笠利実希：リガクジャーナル, **51** (2020), 10–17.
- (7) 野畑健志：コンクリート工学, **48** (2010), 58–61.
- (8) 大淵敦司, 越智康太朗, 小池裕也, 野村貴美, 紺谷貴之, 山田康治郎, 藤縄 剛, 中村利廣：X線分析の進歩, **47** (2016), 225.
- (9) 佐川孝広, 名和豊春：セメント・コンクリート論文集, **68** (2014), 46–52.
- (10) F. H. Chung and R. W. Scott: *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 225–230.
- (11) 大淵敦司, 葛巻貴大, 中村利廣：分析化学, **68** (2019), 609–614.
- (12) 松家武樹, 鈴木康範, 堺 孝司, 福留和人：セメント・コンクリート論文集, **64** (2010), 295–302.